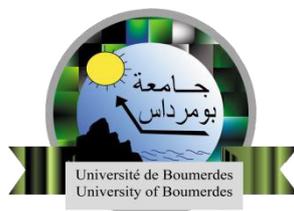


N° ordre...../FSI/UMBB/2016

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES



Faculté des Sciences de L'Ingénieur

Mémoire de Master

Présenté par :

MATASSIA Samer Souheib

DAHMANE Ali

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :

Filière : Génie des Procédés.

Option : Matériaux Polymères.

Thème :

**Synthèse de la résine à base de polyester insaturé à partir
du PET recyclé**

Devant le jury composé de :

AKSSAS	Hammouche	Chef de dpt	UMBB	Président
BELLOUL	Nabila	M/c	UMBB	Promotrice
DIOUANI	Sofiane	Ingénieur	LORN	Co-promoteur
KOUINI	BENALIA	M /C	UMBB	Examineur
BOUMERDASSI	Karima	M/C	UMBB	Examinatrice

Année Universitaire : 2016/2017

REMERCIEMENTS

Nous remercions, en premier lieu, notre dieu qui a bien voulu nous donner la force pour effectuer le présent travail.

Ensuite nos très chers parents pour leurs soutiens et leurs patiences.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur Madame Nabila BELLOUL pour son orientation et ses Précieux conseils et surtout pour sa patience et sa sobriété.

Nous remercions chaleureusement tous les professeurs du département génie des procédés de la faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université M'Hamed Bouguerra qui ont contribué à ma formation.

Enfin comment pourrions-nous oublier de saluer ici l'ensemble de nos collègues de la promotion Génie des procédés MPOLY 15 qui nous ont rendu heureux par leur compagnie durant ce long cursus de formation

DEDICACES

Je dédie ce travail à mes très chères parents qui ont été pour moi une source d'amour et d'encouragements durant toutes ces années d'études ainsi qu'à mes professeurs qu'ont été des guides précieux tout au long de ces années.

MATASSIA Souheib

DEDICACES

Je dédie ce travail à mes très chères parents qui ont été pour moi une source d'amour et d'encouragements durant toutes ces années d'études ainsi qu'à mes professeurs qu'ont été des guides précieux tout au long de ces années

DAHMANE Ali

Sommaire

SOMMAIRE

Sommaire

Résumé.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Synthèse de la résine polyester insaturée à partir du PET.....	3
I.2.1. Dépolymérisation du PET.....	4
a. Polyéthylènes téréphtalate.....	4
b. Hydrolyse.....	6
c. La méthanolyse.....	6
d. L'aminolyse.....	6
e. La glycolyse.....	7
I.2.2. Synthèse de la résine polyester.....	9
I.3. Réticulation des résines polyester insaturé.....	10
a. Système catalytique.....	11
b. Accélérateur.....	11
I.4. Propriétés mécaniques et chimiques des résines.....	11
I.5. Conclusion.....	12

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

II.1. Introduction.....	13
II.2. Produits de base.....	13
1. PET.....	13
2. Glycol.....	13
2.1 MEG.....	13
2.2 DEG.....	13

SOMMAIRE

2.3 MPG.....	13
3. Anhydrides.....	14
3.1 Anhydride maléique.....	14
3.2 Anhydride phtalique.....	14
4. Catalyseur : Acétate de Zinc.....	14
5. Hydroquinone.....	14
6. PMEC.....	14
7. Octoate de cobalt.....	15
8. Styrène.....	15
9. TPP, Agent anti-oxydent.....	15
II-3. Synthèse du polyester insaturé.....	16
II-4. Durcissement de la résine polyester insaturé.....	17
II-5. Elaborations des éprouvettes de résines.....	18
II.6. Caractérisation.....	18
II.6.1. Mesure de la réactivité.....	18
II.6.2. Détermination de l'indice acide.....	19
II.6.3. Détermination de la viscosité.....	19
II.6.4. Analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier.....	20
II.6.5. Essais de traction.....	20
II.6.6. Essai de flexion trois points.....	21

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	21
III.2. Observations visuelles.....	21
III.3. Analyse rhéologique.....	22

SOMMAIRE

III.3.1. Résultats des tests réactivité.....	22
III.3.2. Détermination de la viscosité	24
III.4. Analyse FTIR.....	24
III.5. Tests mécaniques.....	26
III.5.1. Essais de traction.....	26
III.5.2. Essais de flexion.....	27
III.6. Conclusion.....	28
Conclusion générale	29
Référence bibliographie.....	29

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Etude bibliographique

<i>Figure I.1 : La réaction de réticulation du polyester insaturé avec le monomère styrène....</i>	<i>4</i>
<i>Figure I.2 : Réaction chimique entre l'éthylène glycol et d'acides téréphtaliques rendements BHET.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.3 : Formation du PET par polycondensation du BHET.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.4 : différentes méthodes de solvolysé du PET.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.5 : Les réactions de la glycolyse du PET ((a) DEG et (b) MP Diol).....</i>	<i>7</i>
<i>Figure I.6 : Réacteur de glycolyse de PET.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure I.7 : Obtention du polyester insaturé à partir d'un oligomère de PET.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.8 : Cycle de polymérisation d'une résine polyester pré-accélérée insaturée(a) en temps de g(b).....</i>	<i>10</i>
<i>Figure I.9 : Molécules de catalyseur P MEC, sous forme de manomètre (a) ou de dimère (b).....</i>	<i>11</i>

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

<i>Figure II.1 : Réacteur de résine.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure II.2 : Moule normalisé utilisé pour fabriquer les éprouvettes pour le test de traction et flexion.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure II.3 : viscosimètre de type Brookfield modèle DV-III.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure II.4 : Machine de type Zwick/Z010 pour l'essai de traction.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure II.5. Machine de type Zwick/Roell Z2.5 pour l'essai de flexion trois points.....</i>	<i>22</i>

Chapitre III : Résultats et interprétations

<i>Figure III.1 : L'aspect des résines polyester F1, F2, F3.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure III.2 : Courbe de réactivité des résines F1, F2, F3.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure III.3 : Courbe de réactivité F1.....</i>	<i>23</i>

LISTE DES FIGURES

<i>Figure III.4 : Spectre Scopie de B résine non colorée.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure III.5 : Spectre Scopie de A résine colorée.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure III.6 : Spectre d'absorption</i>	<i>26</i>
<i>Figure III.7: Courbes contrainte/déformation en flexion trois points des résines.....</i>	<i>27</i>
<i>Figure III.8 : Courbe de résine colorée.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure III.9 : Courbe de résine standard.....</i>	<i>29</i>

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II : Matériaux et technique de caractérisations expérimentales

<i>Tableau II.1 : Caractéristiques du catalyseur P MEC 50.....</i>	<i>15</i>
<i>Tableau II.2 : Caractéristiques de l'accélérateur.....</i>	<i>15</i>
<i>Tableau II.3 : Caractéristiques du catalyseur P MEC 50.....</i>	<i>16</i>
<i>Tableau II.4 : Propriétés des fibres de verre de renforcement.....</i>	<i>17</i>
<i>Tableau II.5 types et pourcentages des charges dans le composite.....</i>	<i>18</i>
<i>Tableau III.1. Valeurs des viscosités des résines F1, F2, F3.....</i>	<i>25</i>

Résumé

RESUME

Résumé :

Notre étude a été fondamentalement consacrée à la synthèse et l'élaboration d'une résine à base de polyester insaturé et synthétisé sur fond de produits de recyclage chimique de PET coloré et non coloré

La synthèse s'est effectuée dans un laboratoire privé LORN Chemical sis à la gare Aomar dans la wilaya de Bouira. L'objectif visé est double, il est économique de part l'importance de la récupération et le recyclage une fois industrialisés pour la diversification de l'économie nationale ensuite technique car les résultats obtenus dans cette expérience montrent clairement que la résine obtenue par la synthèse en question et à partir du recyclage des déchets de PET dispose de toutes caractéristiques qu'aurait une résine standard. Il suffit uniquement d'approfondir cette étude en prenant le temps qu'il faudrait car le nôtre était trop court pour une déduction à caractère industriel.

Abstract :

Our study was basically devoted to the synthesis and the development of a basis of unsaturated polyester resin and synthesized on bottom of products of chemical recycling of PET without addition of charges of any nature whatsoever

The synthesis is performed in a private laboratory LORN Chemical sis to station Aomar in Bouira wilaya. The goal is double, it is economical to share the importance of recovery and recycling once industrialized for the diversification of the national economy then technical because the results obtained in this experiment clearly show that the resin obtained by synthesis in question and from PET waste recycling has all features that would be a standard resin. It is only enough for further study by taking the time that should be because ours was too short for a deduction of an industrial nature

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

La baisse des recettes dues à la chute du prix du baril de pétrole et celle de la production des vieux gisements qui pompent depuis le début des années 50, contraignent l'Algérie à la diversification de son économie si elle ne veut pas renouer avec l'endettement après l'assèchement de la totalité de ses réserves de change évaluées aujourd'hui à moins de 114 milliards de dollars. De nombreux créneaux sont à explorer. L'une des activités importante et à la portée de la main consiste en la récupération et le recyclage des déchets plastiques qui peut viser non seulement la création de l'emploi et la contribution à la diversification économique mais aussi sauvegarder un environnement sain pour une vie meilleure pour les citoyens. L'exemple de la Norvège est édifiant. Un grand pays producteur de pétrole et de gaz mais qui compte sur le traitement des déchets de toutes sortes pour diminuer la présence des énergies fossiles dans son bouquet énergétique. La Suède manque d'ordures au point de devoir en importer depuis ses voisins. L'information a de quoi surprendre alors que la limitation des déchets s'avère depuis de nombreuses années un enjeu dans les pays industrialisés. [1] C'est pourtant ce qu'on annoncé dernièrement les responsable de l'Agence suédoise de protection de l'environnement, au groupe de radio américain Public radio international, dans un article repéré par TERRA ECO. L'origine de cette histoire, c'est le grand succès du recyclage suédois. Seulement 1 % des ordures ménagères suédoises finissent dans des décharges, contre 38 % pour la moyenne des pays européens, selon les derniers chiffres d'Eurostat. Dans le détail, 36 % de ces déchets sont recyclés, 14 % compostés et surtout 49 % incinérés, soit le plus haut taux dans l'Union après le Danemark (54 %), loin devant la moyenne européenne (22 %). En Algérie par contre, moins de 5% des 13,5 millions de tonnes de déchets produits annuellement sont recyclés. La récupération est exclusivement réservée aux produits plastiques. Les études montrent que près de 60 % des déchets sont potentiellement recyclables mais non prise en compte dans les projets d'investissement [2]

Depuis le tout début de ce vingtième siècle, les pouvoir publics ont inscrit dans tous leurs programmes d'action une préoccupation (car jusqu'à cette date négligée), sérieuse de la préservation de l'environnement. Dans ce cadre justement, il a été proclamé un arsenal juridique d'une extrême importance suivi de mesures très contraignantes et d'effet rigoureux. Il est évident que la tâche n'est pas aisée car ancrée dans la culture du citoyen Algérien de ne pas accorder une importance particulière à la protection de l'environnement. Cette volonté et détermination d'aller en avant a fait qu'en 2015 l'Algérie a été classée 42e pays dans le

INTRODUCTION GENERALE

monde en matière de protection de l'environnement, sur 153 pays étudiés. C'est le premier pays dans le monde arabe, et le 2e en Afrique, selon un classement établi par des chercheurs américains de l'environnement en s'appuyant sur des mesures comme la qualité de l'air, de l'eau, de la biodiversité, des contraintes sur les écosystèmes, des traitements des déchets et de la gouvernance de l'environnement. Il est donc encourageant de développer des idées autour de cet axe qui trouvent toutes les conditions favorables pour éclore. [3]

Notre étude justement rentre dans cette préoccupation majeure pour encourager des startapers à s'intéresser au sujet. Il s'agit en fait de développer des matériaux composites à base de résine polyester insaturée synthétisée à partir du recyclage chimique de bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) (l'une des plus grandes sources de déchets plastiques) et de renforts issus essentiellement des déchets du bois ou encore de sources naturelles comme le sable. En sachant que, la résine polyester insaturée est l'une des résines les plus utilisées dans le domaine des composites en Algérie et , partant offrir de nouvelles perspectives pour ce secteur notamment en matière de diverses applications d'ordre économique, écologique sans compter les débouchés qui pourraient être éventuellement créés.

Pour se faire, nous comptons, nous comptons dans un premier chapitre faire une revue bibliographique pour bien introduire le sujet et poser une base théorique probante qui nous permettra de préparer un canevas métrologique pour les analyses projetées. Nous consacrerons le second chapitre à la synthèse proprement dite de résines polyester insaturé à partir de produits de dépolymérisation d'un polyéthylène téréphtalate, issu de bouteilles colorés et transparents en déchets. Le troisième chapitre quant à lui sera réservé aux analyses dans un laboratoire spécialisé et l'interprétation des résultats. Nous concluons notre travail par des recommandations qui serviront certainement à approfondir le sujet et pourquoi lui donner un caractère industriel.

CHAPITRE I :
Etude bibliographique

I.1. Introduction :

Ce chapitre rassemble les éléments de la bibliographie nécessaire à la réalisation de ce travail, qui consiste à étudier la résine polyester insaturé synthétisée à partir du recyclage chimique de bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET)

La première partie de ce chapitre porte sur la présentation des résines polyester insaturés et leur synthèse à partir de la dépolymérisation du PET. Une présentation brève des méthodes de caractérisation de ces résines sera abordée.

La deuxième partie sera consacrée à la polymérisation d'anhydride phtalique et maléique avec styrène.

I.2. Synthèse de la résine polyester insaturé à partir du PET :

Les résines polyester insaturées sont des mélanges composés de ce qu'on appelle un pré polymère polyester (oligomères polymérisable) et un monomère vinylique, le plus souvent du styrène en monomère comme sur la figure 1.1.

Le prépolymère polycondensat d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs acides (et/ou anhydride de diacide), dont l'un au moins contient une double liaison éthylénique. Ce prépolymère est mis en solution dans un monomère insaturé, qui sert dans un premier temps de solvant et dont les instaurations sont susceptibles de réagir ultérieurement par copolymérisation radicalaire avec les doubles liaisons du prépolymère polyester [2,4] comme le montre la figure 1.1.

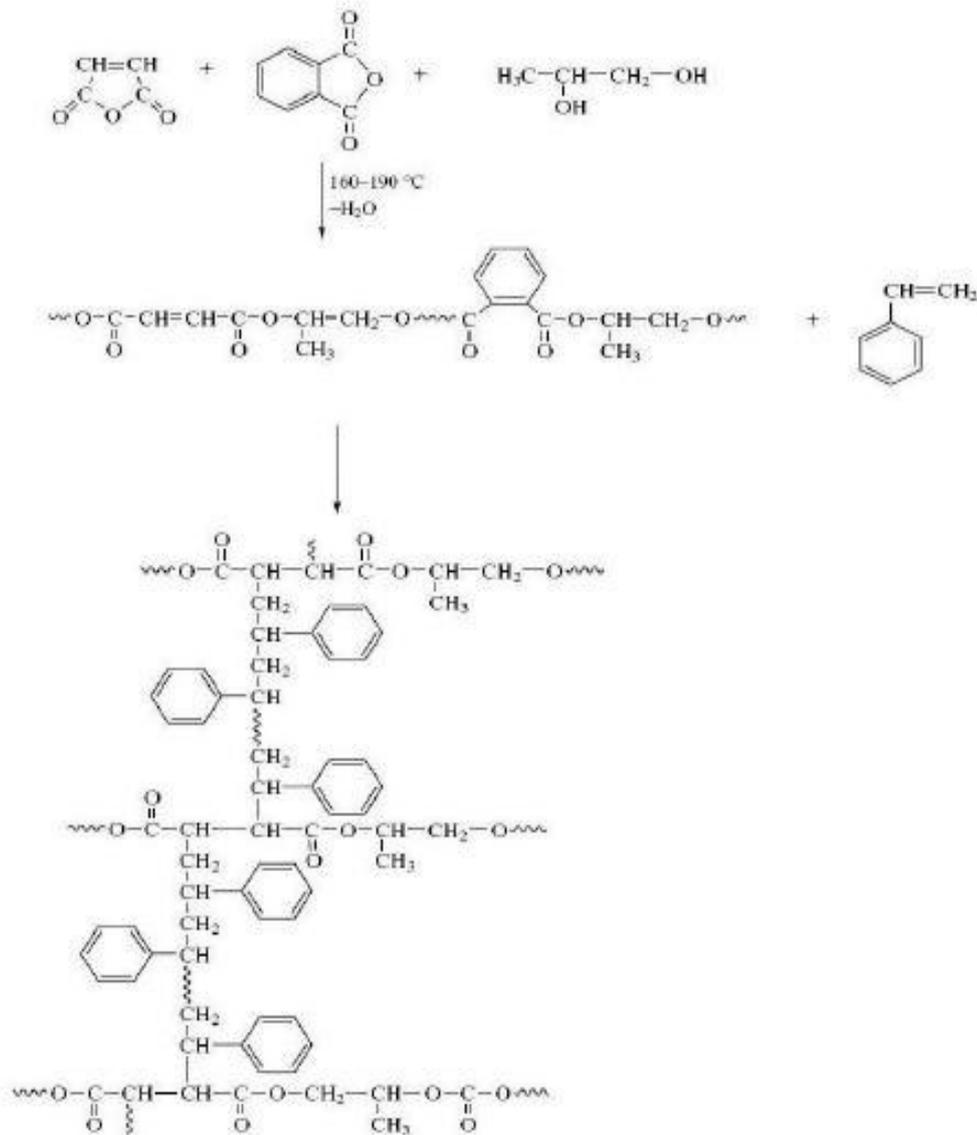


Figure1.1 : La réaction de réticulation du polyester insaturé avec le monomère styrène [5].

Dans la présente étude, nous allons nous intéresser aux glycols obtenus par dépolymérisation du PET de bouteilles de récupération.

I.2.1. Dépolymérisation du PET :

a. Polyéthylène téréphtalate :

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est une matière plastique utilisée presque essentiellement dans l'emballage, notamment pour fabriquer des gobelets et des bouteilles, les plus connus sont les bouteilles d'eau minérale de soda, mais transformé également sous forme de fibre textile. D'autres sont moins connus comme les manchons rétractables, films, tissus, manchons divers et bouteilles recyclées.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le PET fait partie de la famille des polyesters thermoplastiques (saturés). Son monomère, bis (2-hydroxyméthylène) téréphtalate (BHET) peut être synthétisé par la réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol avec de l'eau comme sous-produit, soit par réaction Trans-estérification entre l'éthylène glycol et le téréphtalate de diméthyle avec méthanol en tant que sous-produit (figure 1.2). La polymérisation se fait par une réaction de polycondensation des monomères (effectuée immédiatement après estérification/Trans-estérification) avec de l'eau comme sous-produit (figure 1.3) [6].

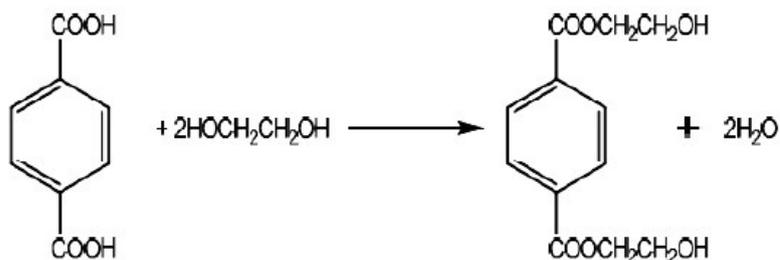


Figure 1.2 : Réaction chimique entre l'éthylène glycol et d'acides téréphtaliques rendements BHET.

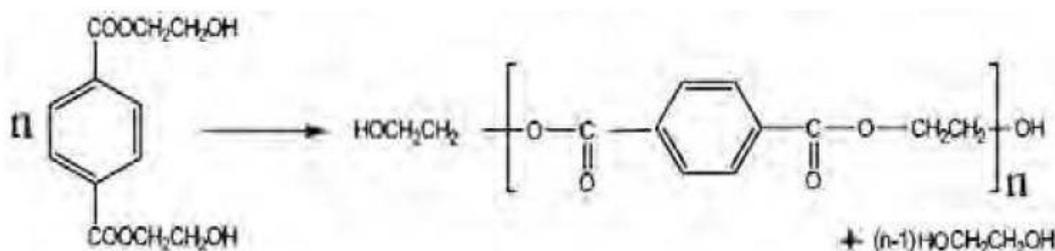


Figure 1.3 : Formation du PET par polycondensation du BHET.

Diverses méthodes chimiques de recyclage du PET existent, ce sont l'hydrolyse, la méthanolyse, l'aminolyse et la glycolyse. La différence entre ces méthodes de dépolymérisation est essentiellement située dans les réactifs utilisés et les produits résultants comme le montre la figure 1.4.

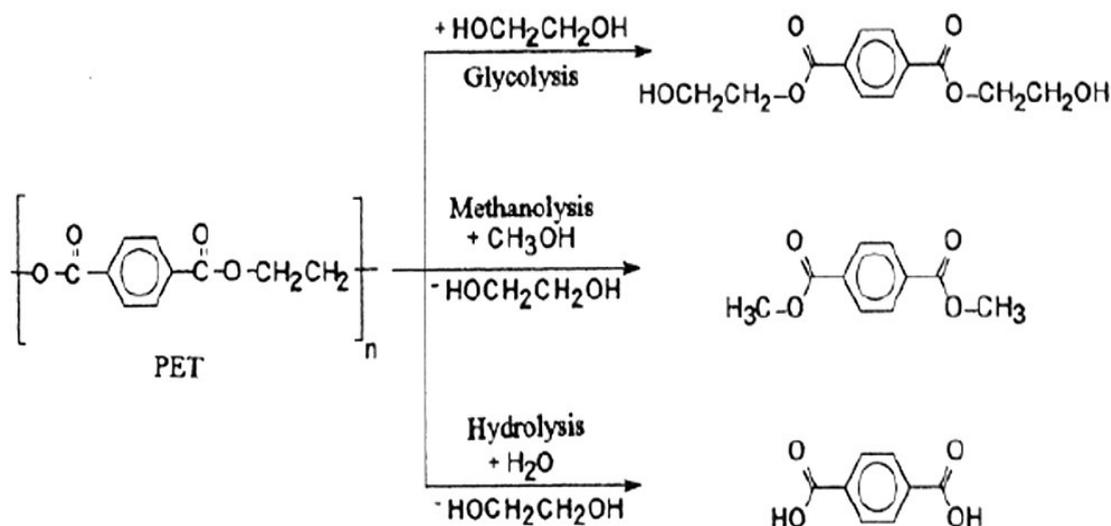


Figure 1.4 : Différentes méthodes de solvolyse du PET [6].

b. Hydrolyse :

L'hydrolyse est un procédé qui a suscité un grand intérêt chez les industriels et des brevets sur ce type de valorisation qui permet d'obtenir principalement de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycolont déposé. Ces hydrolyses s'effectuent en présence de vapeur d'eau et de catalyseurs mais également en milieux basiques ou acides forts, nécessitant des températures et pressions élevées, suivies de purifications successives pour obtenir un produit final satisfaisant [7].

Signalons toutefois que les mises en œuvre de ce type de procédé sont lourdes et délicates freinant leur développement.

c. La méthanolyse :

La méthanolyse utilise le méthanol sous forme vapeur (180 à 230°), soit dans un réacteur haute pression, soit dans un procédé de crackings à l'aide de catalyseurs de trans-estérification. Le procédé n'est pas simple et nous obtenons, après traitement, des produits de la réaction, du diméthyle téréphtalate [7]. Le procédé a tendance à être abandonné pour des raisons de rentabilité économique néanmoins, des études plus récentes ont développées une méthode de recyclage du PET par du méthanol supercritique plus efficace et prometteuse pour cette filière [7,8].

d. L'aminolyse :

Dans l'aminolyse, le PET est traité avec une amine en présence de catalyseurs (acides, acétate de zinc) pour conduire au téréphtalamide correspondant. Ce n'est guère un procédé

utilisé fréquemment et il concerne plutôt le domaine de la modification chimique des polyesters à applications textiles [7].

e. La glycolyse :

La glycolyse consiste en fait en une alcoolysé par un diol defaible poids moléculaire (éthylène glycol, diéthylène glycol, propylène glycol) en présence d'un catalyseur de transestérification à une température comprise entre 180 et 280°C [9]. On obtient, par ce procédé, des oligomères à extrémités hydroxyles dont les poids moléculaires dépendent fortement des conditions expérimentales à savoir : le temps de la réaction, la température de la réaction, la nature du catalyseur et son pourcentage... [7]. Ces produits peuvent être utilisés, notamment, comme précurseurs de polyuréthanes et encore de polyester.

Selon une étude menée par Kimet al [10] la glycolyse du PET avec du diéthylène glycol (DEG) et MP diol glycol se déroule selon la réaction de la figure 2.5. L'oligomère obtenue par cette dépolymérisation est un polyester diols à deux extrémités hydroxyles.

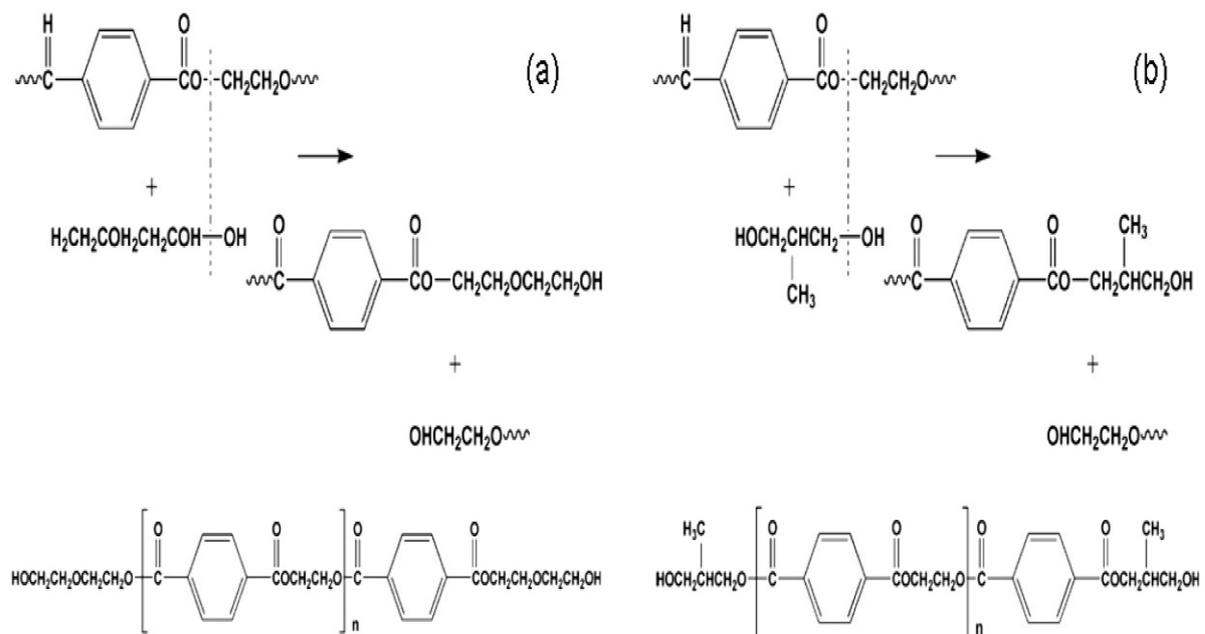


Figure 1.5 : Les réactions de la glycolyse du PET ((a) DEG et (b) MP Diol).

Cette

étude menée par Kim et al [10] nous a permis de mieux comprendre le déroulement des réactions de dépolymérisation. La glycolyse du PET consiste à mettre des flocons des déchets PET le réacteur de la figure 1.6 conjointement avec de l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol (DEG) et MP Diol glycol dans le cas des résines destinées à la production de béton de polymère et le diéthylène glycol (DEG) ont été omis dans le cas de

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

résines pour pultrusion. 0,3% d'acétate de zinc, par rapport au poids de PET, a été utilisé en tant que catalyseur de Trans-estérification. Les réactions de glycolyse ont été effectuées à 210 C° pendant 5 heures dans un ballon à fond rond équipé d'un système réflexe, des bulles de gaz, un thermomètre de contact, d'un agitateur mécanique et d'un système de commande de température et une minuterie dans une atmosphère d'azote. Après la réaction, le ballon a été refroidi au-dessous de 100 C° à la température ambiante.

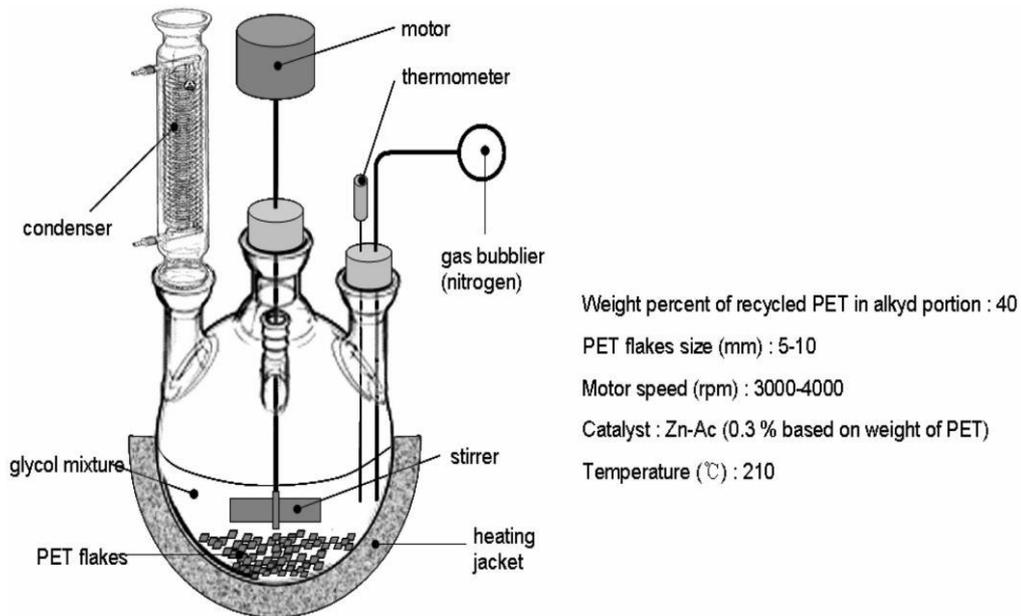


Figure 1.6 : Réacteur de glycolyse de PET.

Des études récentes ont indiqué que, la glycolyse peut mener à une température de réaction relativement basse, le temps de réaction et sous pression ou à la pression atmosphérique [7].

Le processus de glycolyse est très lent sans catalyseur. Par conséquent des travaux récents plus ciblés sur le développement de catalyseur [8]. L'utilisation de l'acétate de zinc conduit à un rendement plus élevé sur la dépolymérisation du PET. En dehors de cela il existe de nombreux autres sels de métaux qui ont été étudiés tels que l'acétate de cobalt, l'acétate de plomb. Leurs travaux ont montré que l'ordre de l'activité des catalyseurs augmente de zinc acétate au plomb. ($Zn^{+2} > Mn^{+2} > Co^{+2} > Pb^{+2}$). Certains chlorures de métaux tels que le chlorure de zinc, le chlorure de lithium, le chlorure de magnésium et le chlorure ferrique sont également avérés capables de catalyser le procédé.

Au cours des dernières années, les chercheurs sont d'avantage axés sur le développement de catalyseurs plus doux qui ne présentent aucun danger pour l'environnement comme les acides ioniques de Lewis à l'état liquide qui ont prouvés leur efficacité catalytique [8].

I.2.2. Synthèse de la résine polyester :

D'après la figure 1.1 du paragraphe 1.2, la synthèse d'une résine polyester insaturé standard nécessite l'utilisation d'un ou plusieurs glycols dont la nature chimique dépend des propriétés visées par le producteur ainsi que par le prix de revient de la synthèse.

Dans la présente étude, nous nous sommes fixés pour objectif l'usage des glycols issus d'un recyclage chimique du PET afin d'obtenir une résine polyester standard, c'est pourquoi, nous limitons ce paragraphe à une polycondensation utilisant des glycols de recyclage par glycolyse du PET en réaction avec de l'anhydride maléique et phtalique et présence du styrène comme solvant.

Il existe plusieurs travaux antérieurs qui ont abordés ce contexte, nous citons les travaux de Kim et al [10] et Chaiechian et al [11] qui ont rapportés la réaction de polymérisation comme suit (figure 1.7) :

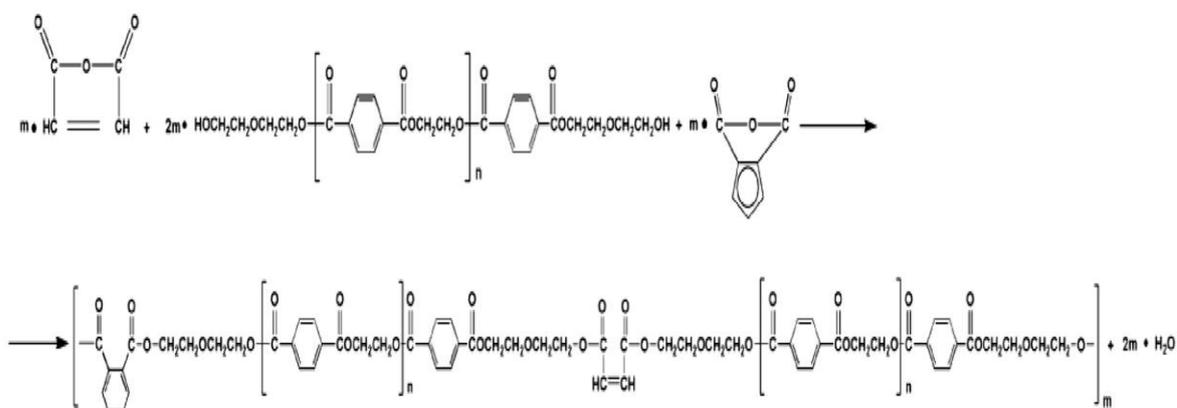


Figure 1.7 : Obtention du polyester insaturé à partir d'un oligomère de PET.

Les résines de polyesters insaturés peuvent être préparées par un procédé de fusion ou solvant. Dans le processus de fusion, un gaz inerte (généralement de l'azote) est utilisé pour éliminer l'eau qui est générée au cours du processus de production. Le processus par solvant utilise la distillation azéotropique. Les deux sont des procédés discontinus [11].

Les proportions d'anhydrides et de glycols sont prises selon les propriétés voulues de la résine et les domaines d'application.

Il faut noter que lors d'une synthèse ou dépolymérisation, une série de caractérisation chimique s'impose afin de vérifier la nature des produits obtenus. Nous citons : la détermination des indices hydroxy des glycols, les indices acides ou hydroxy de la résine polyester, la chromatographie par perméation de gel (GPC) et la résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène ($^1\text{H-RMN}$) afin de déterminer la nature et la proportion des produits de dépolymérisation et de polycondensation, de même, l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Nous citons également d'autres tests qui permettent la caractérisation de la résine polyester comme les tests rhéologiques et mécaniques, nécessaires à la détermination du domaine d'application du produit [11].

I.3. Réticulation des résines polyester insaturé :

Le durcissement de la résine polyester insaturé contenant un monomère insaturé (généralement le styrène) est réticulée à température ambiante par addition d'un catalyseur de type peroxyde organique et d'un accélérateur. Elle passe successivement de l'état liquide visqueux initial à l'état de gel, puis à l'état de solide infusible [12]. La réaction est exothermique et la température de la résine augmente progressivement depuis le gel jusqu'à un maximum pour redescendre ensuite lentement à la température ambiante. La figure I.8 présente l'évolution de la température de la réaction exothermique de la résine UP.

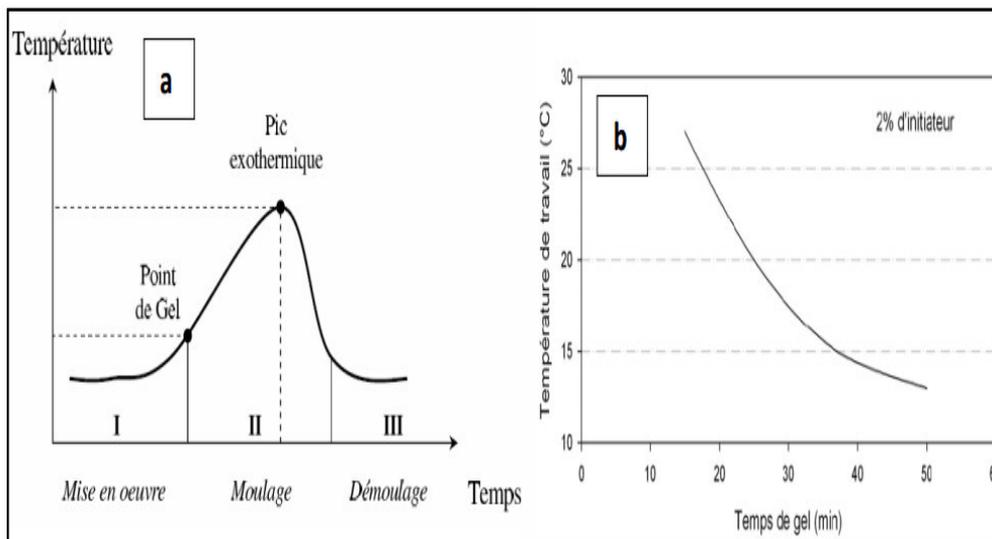


Figure I.8 : Cycle de polymérisation d'une résine polyester pré-accélérée insaturé (a) et temps de gel (b). [13]

Le durcissement sera d'autant plus rapide ou, si l'on préfère, le temps nécessaire dans le moule sera d'autant plus court que la courbe de température en fonction du temps se rapprochera d'avantage de la verticale. La réaction de durcissement dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (épaisseur, etc.), de la nature et du dosage du système catalytique.

a. Système catalytique :

Le système catalytique permet d'ajuster les temps de gel et de polymérisation en fonction de la taille et de l'épaisseur de la pièce ainsi que de la température moulage souhaitée (figure 1.9).

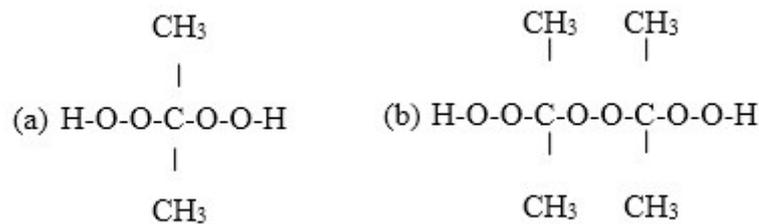


Figure 1.9 : Molécules de catalyseur PMEC, sous forme de monomère (a) ou dimère (b).

b. Accélérateur :

Pour obtenir un durcissement rapide à température ambiante, des accélérateurs de polymérisation sont utilisés. Cette substance est ajoutée en faible quantité au catalyseur pour augmenter l'activité [13]. Les accélérateurs sont principalement des sels métalliques comme l'octoate de cobalt ou la naphténate de cobalt. Ces composés réagissent avec le catalyseur à température ambiante libérant des radicaux libres qui initient la réaction de dépolymérisation.

I.4. Propriétés mécaniques et chimiques des résines :

Le principal avantage des résines de recyclage des déchets PET est le coût relativement faible des matériaux par rapport à différentes résines de polyester insaturé. Cependant si les résines à base de déchets de PET recyclé ont des propriétés physiques et chimiques plus faibles que les résines existantes, plusieurs industries du polyester insaturé cherchent à établir des formulations à base de ces déchets qui présentent de bonnes propriétés mécaniques surtout, après la hausse des prix du pétrole. Objectif qui est déjà atteint [14].

Il faut savoir que la résine polyester insaturé présente des propriétés médiocres si elle est utilisée seule, cependant, son assemblage à d'autres matériaux s'avérera plus intéressant et trouve d'ailleurs une multitude d'application de la vie courante.

I.5. Conclusion

D'après la recherche bibliographique réalisée sur la synthèse des résines polyesters insaturés à base du recyclage du PET, nous pouvons dire, qu'il existe plusieurs documents qui traitent ce sujet et cela, en détaillant bien les mécanismes réactionnels correspondant. Cependant, il existe peu de documents qui traitent de l' influence d'une utilisation de PET issu de déchets de bouteilles colorées. C'est pourquoi, nous allons consacrer le reste de ce manuscrit à l'étude de formulations de résines polyester insaturé à partir d'une incorporation d'un pourcentage important de glycols obtenus par dépolymérisation de PET coloré et transparent.

CHAPITRE II :

**Matériaux et techniques de
caractérisation expérimentales**

II.1. Introduction :

L'objectif que nous nous sommes fixé dans ce travail est la synthèse de résines polyester insaturé à partir de produits de dépolymérisation d'un polyéthylène téréphtalate. En plus de l'aspect économique, Cet objectif cible également à réduire aux maximum les déchets en PET en les exploitant sous forme coloré et transparent.

A cet effet, ce chapitre sera consacré à la présentation des différents produits utilisés pour la réalisation de cette étude ainsi qu'aux conditions de synthèse de nos différentes résines polyester et leurs techniques de caractérisation.

Notons que les synthèses sont réalisées au niveau de LORN Chemicals de la gare Aomar de Bouira sous le suivi d'un formulateur qualifié.

II.2. Produits de base :

L'ensemble des produits utilisés est fournis par LORN Chemicals.

II.2.1. Polyéthylène téréphtalate (PET) :

Les bouteilles en PET sont collectées des déchets ménagers et triées par couleurs (vert, bleu et transparent). Par la suite, elles étaient nettoyées de leur bouchons et papier, lavées et découpées en petit morceaux.

II.2.2. glycols :

- **Mono Ethylène Glycol (MEG)**

Sous sa forme pure, c'est un liquide inodore, incolore et sirop, à gout sucré il est produit à partir de l'éthylène, via l'oxyde d'éthylène intermédiaire. L'oxyde d'éthylène réagit avec de l'eau pour produire de l'éthylène glycol selon l'équation chimique :



- **Di Ethylène Glycol (DEG) :**

C'est un liquide incolore, à faible volatilité et faible viscosité.

- **Mono Propylène Glycol (MPG) :**

Egalement appelé propane 1,2 diol, c'est un liquide clair, incolore et visqueux avec une odeur caractéristique. Sa formule chimique est $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$. Il est soluble dans l'eau et à des propriétés hygroscopiques. Il est largement utilisé dans l'industrie car il présente une faible toxicité.

II.2.3. Anhydrides :

- **Anhydride Maléique :**

De formule $C_3H_4O_2$, il se présente sous forme de cristaux transparent. Il possède plusieurs propriétés chimiques remarquables dues aux tontinons qu'il présente. Il est utilisé pour obtenir l'acide maléique par hydratation. En utilisant à la place de l'eau un alcool, un ester peut être obtenu.

- **Anhydride Phtalique :**

De formule $C_8H_4O_3$, il se présente sous forme de cristaux blancs, brillants avec une odeur caractéristique.

II.2.4. Acétate de Zinc :

De formule $C_4H_6O_4Zn$, il se trouve sous forme solide cristallisé, blanc, à faible odeur acétique. C'est un catalyseur de trans-estérification.

II.2.5. Hydroquinone :

L'hydroquinone, aussi appelée benzène-1,4-diol, est un composé organique aromatique apparenté au phénol de formule suivante $C_6H_4(OH)_2$ et qui se présente sous une poudre solide dans les conditions normales de température et de pression. C'est un inhibiteur de réaction de polymérisation.

II.2.6. Peroxyde De méthyléthylcétone (PMEC) :

Cet amorceur de réaction de réticulation, est une solution de peroxyde, nommée PEMEC 50 ; une solution à 50% par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif (tableau II.1).

Tableau II.1 : Caractéristiques du catalyseur PEMEC 50.

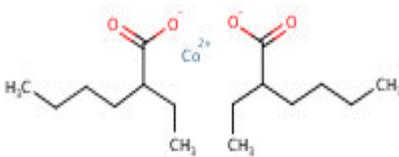
Caractéristiques du catalyseur	
Formule	$C_8H_{18}O_6$
Densité à 20 °C	$\approx 1,14 \text{ g/cm}^3$
Masse moléculaire	210,22 g/mol
Oxygène actif	9,0 - 9,2 (% massique)

Température de stockage	25°C max
Couleur	Claire
Stockage	6 mois

II.2.7. Octoate de Cobalt :

Le durcissement des résines nécessite l’adjonction d’une solution d’accélérateur octoate de cobalt, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.2,

Tableau II.2 : Caractéristiques de l’accélérateur.

Formule brute	$C_{16}H_{30}CoO_4$
Formule semi-développée	
Poids moléculaire	345,34 g/mol
Densité	1,013 à 25 °C

II.2.8. Styrène :

De formule chimique C_8H_8 , Le styrène est un composé benzénique sous forme d’un incolore facilement évaporé avec une forte odeur. Il est utilisé premièrement, entant qu’un solvant organique puis deuxièmement, comme agent de réticulation.

II.2.9. Triphénylphosphite (TPP) :

C’est un composé organophosphoré de formule $P(C_6H_5)_3$, parfois abrégé en PPh_3 ou Ph_3P . Il est largement utilisé dans la synthèse de composés organiques et d'organométalliques. C'est un composé relativement stable qui existe sous la forme d'un solide cristallin à température ambiante et qui se dissout dans les solvants non-polaire comme le benzène. Dans notre cas, il est ajouté à la fin de réaction de synthèse entant qu’agent antioxydant.

II.3. Synthèse du polyester insaturé :

Dans cette étude, nous avons choisi d’utiliser une résine polyester insaturé à base de produits de recyclage de bouteilles en PET colorées (vert, bleu et transparent) et non colorées. La procédure consiste en premier, à dépolymériser le PET par glycolyse puis de

greffer le produit de glycolyse sur de l'anhydride maléique et l'anhydride phtalique et ajouter le styrène comme solvant.

La glycolyse consiste à faire une alcoolise par un diol de faible poids moléculaire (éthylène glycol (MEG), di-éthylène glycol (DEG), propylène glycol (MPG)) en présence de 0,5 % d'acétate de zinc (catalyseur de trans-estérification) à une température comprise entre 200 et 220°C avec une agitation de 400 tr/min. Par ce procédé, on obtient, des oligomères à extrémités hydroxyles dont les poids moléculaires dépendent fortement des conditions expérimentales [15]. Pendant cette étape, une modification du temps de glycolyse est faite comme suit :

- Pour le PET coloré (F1) : le temps est de 2 heures et 30 minutes ;
- Pour le PET transparent (F2) : le temps est de 2 heures et 30 minutes ;
- Pour le PET transparent(F3) : le temps est de 5 heures

Le rapport entre les glycols utilisés pour la glycolyse a été réalisé par rapport à une quantité du PET correspondant à 40%. Les rapports glycols/PET utilisés sont de 30% pour le MEG, 50% pour le DEG et 20% pour le MPG.

Par la suite, nous avons ajouté aux produits d'oligomères obtenus par glycolyse de l'anhydride maléique et de l'anhydride phtalique (40% de glycols/60% d'anhydrides) afin d'obtenir trois types de résine polyester insaturé utilisés pour la fabrication de composite et cela, à une température comprise entre 190-220°C avec une agitation de 300 tr/min, dans un réacteur en verre avec réfrigérant comme le montre la figure ci-dessous Pendant cette étape, une modification du temps de copolymérisation est faite comme suit :

- Pour le PET coloré (F1) : le temps est de 4 heures 30 min ;
- Pour le PET transparent (F2) : le temps est de 3 heures ;
- Pour le PET transparent(F3) : le temps est de 6 heures

Enfin, un pourcentage de styrène est ajouté aux polyesters obtenus afin de les diluer. Ce pourcentage n'était fixe pour les trois formulations :

- Pour le PET coloré (F1) : 40% de styrène ;
- Pour le PET transparent (F2) :31% de styrène ;
- Pour le PET transparent(F3) : 22% de styrène

En fin de la réaction un agent anti oxydant a été ajouté aux différents mélanges avec un pourcentage fixe dans le but d'éviter des réactions secondaires en fin de copolymérisation.

Il faut noter que ce protocole a été choisi selon les travaux de Jinkyung Kim al [16] ainsi que sur les recommandations de l'industriel et la nature des produits chimiques disponibles.



Figure II-1 : Réacteur de résine

II.4. Durcissement de la résine polyester insaturé :

Les résines utilisées dans le cadre de cette étude sont celles citées dans le paragraphe précédent. Elles sont de couleur marron claire transparent et cette nuance varie légèrement entre les trois résines nommées F1, F2 et F3.

Le durcissement des résines synthétisées précédemment nécessite l'adjonction d'une solution d'accélérateur octoate de cobalt et de l'amorceur de la réaction de réticulation, PMEC 50, entre les insaturations des prépolymères polyester et celles du styrène.

Il faut signaler, que selon les recommandations du formulateur de LORN Chemicals, les taux considérés pour la réaction de réticulation, que ce soit pour la résine seule ou le composite, sont de 1% pour le PMEC et 0,5% pour l'accélérateur Octoate de Cobalt.

II.5. Elaborations des éprouvettes de résines :

L'élaboration des éprouvettes de résine a été faite à température ambiante en introduisant dans la résine 1% de P MEC et 0,5% de cobalt comme indiqué ci-haut. La transformation de la résine est effectuée par coulée dans des moules en silicone conçus selon les dimensions requises par les normes ISO 527 pour la traction (figure II.2), NF T 51-001 pour la flexion, et entre deux plaques pour l'élaboration des films. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les éprouvettes sont démoulées et subissent par la suite une post-cuisson à 40°C pendant 16 heures d'après l'étude de Perrot [16] qui a confirmé que l'utilisation d'un tel conditionnement permet d'obtenir un état de réticulation reproductible et représentatif de celui rencontré à l'échelle industriel.



Figure II.2 : Moule normalisé utilisé pour fabriquer les éprouvettes pour le test de traction et flexion.

II.6. Caractérisation :

II.6.1. Mesure de la réactivité :

La mesure de la réactivité de la résine est nécessaire pour déterminer la palette de temps de gel ; ce qui par la suite nous permet de limiter le temps de moulage. Les essais de réactivité ont été réalisés selon la norme ISO 2535. La procédure consiste à immerger un thermomètre dans un bécher contenant 50 g de résine catalysée à température ambiante. Le chronomètre est lancé immédiatement après ajout du catalyseur. Cette méthode permet de tracer les courbes de réactivité : température en fonction du temps. Il faut nécessairement recouvrir le thermomètre d'une cire de démoulage afin de le retirer facilement après durcissement de la résine.

II.6.2. Détermination de l'indice acide

L'indice acide correspond à la neutralisation de tous les groupements terminaux carboxyles ainsi que des acides libres et des anhydrides libres contenus dans la résine polyester.

La méthode de détermination de l'indice d'acide consiste à peser entre 1,5 à 2,5g de résine polyester dans un bécher de 50ml, diluer avec un mélange de toluène/alcool puis ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphtaline (indicateur coloré) et mettre sous agitation. Par la suite un titrage est réalisé avec du KOH de 0,5N jusqu'à un virage rose violet.

L'équation utilisée pour le calcul de l'indice acide est la suivante :

$$Ia = \frac{N_{KOH} * M_{KOH} * V_{KOH}}{M_{Extrait\ sec} * M_{Masse\ de\ la\ résine}}$$

Pour la résine colorée F1, nous n'avons pas pu calculer l'indice acide de la résine suite à l'impossibilité d'obtenir la masse de l'extrait sec suite à gélification dans la pot. Cependant nous avons constaté qu'après ajout d'environ 9ml de KOH le cirage a apparu ce qui implique une rapide consommation des groupe COOH dans la résine signe de formation de chaînes de copolymère polyester insaturé de masse importante

Pour les 2 résines non colorées F2 et F3, il a suffi juste d'ajouter l'indicateur coloré que la rase a apparu, le qui signifie probablement l'existence de groupement COOH et l'acide OH.

II.6.3. Détermination de la viscosité :

Le viscosimètre utilisé dans ce travail est de marque Brookfield modèle DV-III. Quatre broches avec écran de type LV, munies d'un bâti de protection, se fixent au-dessous de la tête en parallèle avec un thermomètre. L'appareil permet de mesurer la viscosité d'un fluide à diverses vitesses de cisaillement, tout en affichant la température et le couple appliqué.

Le principe de fonctionnement du viscosimètre est un mouvement de rotation d'une broche immergée dans le fluide à tester, par l'intermédiaire d'un ressort calibré. La résistance exercée (viscosité) par le fluide sur la broche se traduit par la déflexion du ressort et cette dernière se mesure par l'intermédiaire d'un capteur de rotation. La plage de mesure d'un DV-III est déterminée par la vitesse de rotation de la broche, par les cotes et la forme de cette dernière, ainsi que par le couple maximal du ressort. Un réglage de

l'appareil s'effectue obligatoirement avant la mise en marche de l'essai. Les résultats sont affichés directement sur le cadran de l'appareil ou sur ordinateur.

Pour des raisons de manque d'accessoires, nous avons réalisé nos essais en mode autonome (manuellement). La broche LV3, sélectionnée selon les instructions du guide de l'appareil, est immergée dans un bécher de 500ml contenant la résine. L'immersion se fait avec précaution pour éviter l'impression des bulles d'air sous le disque de la broche, ensuite, on la fixe sur la tête. Le test a été effectué à l'air libre, donc à température ambiante (25°C). Puis, avant de lancer le test, on fait entrer le code de la broche ainsi que la vitesse de rotation fixée à 50 tours par minute suivant la norme ISO 2535, de manière à avoir un torque suffisant ($\geq 10\%$) pour l'obtention des viscosités avec une erreur acceptable. En fait, les bonnes valeurs de la viscosité sont obtenues par un compromis entre la vitesse de rotation et le torque. Des vitesses importantes peuvent bien améliorer le torque, mais elles engendrent d'importantes erreurs sur la valeur de la viscosité qu'il faudra calculer. Les valeurs de la viscosité sont données en centpoises, le couple en % et la température en °C.

II.6.4. Analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier:

L'infrarouge à Transformée de Fourier est une technique d'analyse moléculaire basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies lors de l'émission de rayons infrarouges.

Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire. En analysant des matériaux avec cette technique on peut observer la présence de groupes fonctionnels par le mode de vibratoire de leurs liens, ce qui nous permet de comparer les spectres des échantillons.

Les échantillons du polyester utilisé sont sous forme de films ont été analysés en mode ATR. Il s'agit du film de la résine coloré F1 et celle non coloré F2. Les différents spectres seront obtenus en absorption avec une résolution de 8 cm^{-1} .

II.6.5. Essais de traction :

Les essais de traction ont été effectués sur une machine Zwick / Z010. La cellule de charge (dynamomètre) est reliée à une chaîne d'acquisition qui permet l'enregistrement simultané du temps, du déplacement, de la charge et de la déformation. Les informations sont stockées et traitées par ordinateur à l'aide du logiciel TestXpert.

Les éprouvettes de traction ont été testées avec une vitesse de 2mm/min. les dimensions des éprouvettes ont été mesurées avant l'essai et introduites dans le programme de mise en marche. Le logiciel de commande de la machine permet d'accéder directement au module de Young, à la contrainte et à la déformation.

Il faut signaler que les éprouvettes testées sont celle de la formule F3. Les formules F1 et F2 n'ont pas été testées suite à leur gélification dans le pot.

II.6.6. Essai de flexion trois points:

L'essai de flexion a été effectué sur une machine Zwick/Roell Z2.5, mais le principe est le même, seulement le dispositif de l'essai change. La distance entre les appuis a été choisie égale à 16. De même que pour le test de traction, c'est la formule F3 qui a été testée.

CHAPITRE III :

Résultats et Interprétation

Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des différents essais expérimentaux réalisés dans le cadre de la présente étude. Nous commençons tout d'abord par description de l'aspect des résine obtenues, puis de donner les résultats des essais, des trois résines polyester synthétisées, rhéologiques (réactivité et viscosimètre) puis chimiques (indice acide FTIR) et enfin mécaniques (essai de traction et de flexion trois points).

III.2. Observations visuelles

Après la synthèse de nos résines, différents aspects ont été observés :

- Pour la formule F1, la résine avait un aspect huileux consistant avec une sorte de petits grains très fins (aspect boue) de couleur verte.
- Pour la formule F2, la résine avait un aspect huileux consistant avec une sorte de petits grains très fins de couleur jaunâtre.
- Pour la formule F3, la résine avait un aspect huileux consistant plus homogène comparé à la résine F2 mais de même couleur (figure III.1)

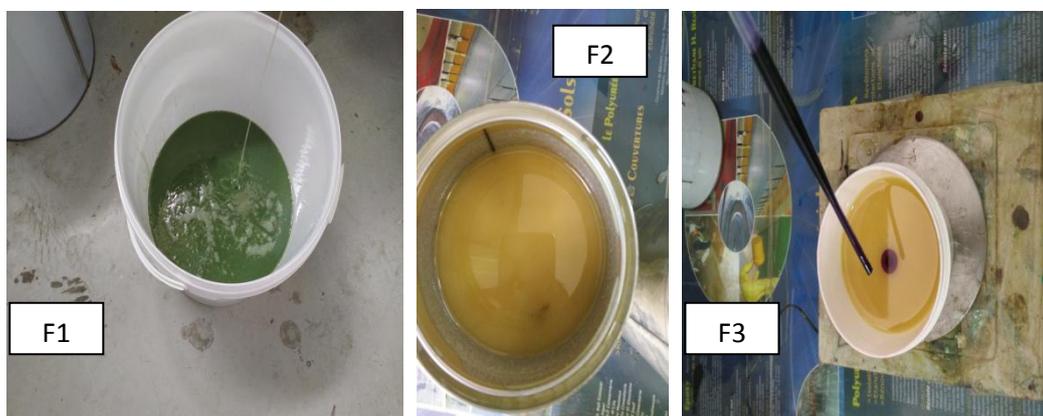


Figure III.1 : Aspect des résines polyesters F1, F2 et F3.

L'aspect de la résine est un paramètre très important pour la commercialisation du produit

En comparaison avec résine standard ou la résine a base de produits de recyclage du PET a 10% de la référence [17] qui ont un aspect huileux et transparent, nos résines ont un aspect opaque qui est du probablement a la quantité de produits de recyclage du PET ajoutée

Résultats et discussion

aux anhydrides qui est de 40% (valeur relativement importante) ainsi que la nature des oligomères qui se sont formé lors de la glycolyse.

Après durcissement des trois résines nous constatons que les différents matériaux obtenus sont collant excepté pour la formule F3.

III.3. Analyses rhéologiques :

III.3.1 : Résultats des tests de réactivité :

Les résultats du test de réactivité pour les trois résines polyester sont illustrés par la figure III.1.

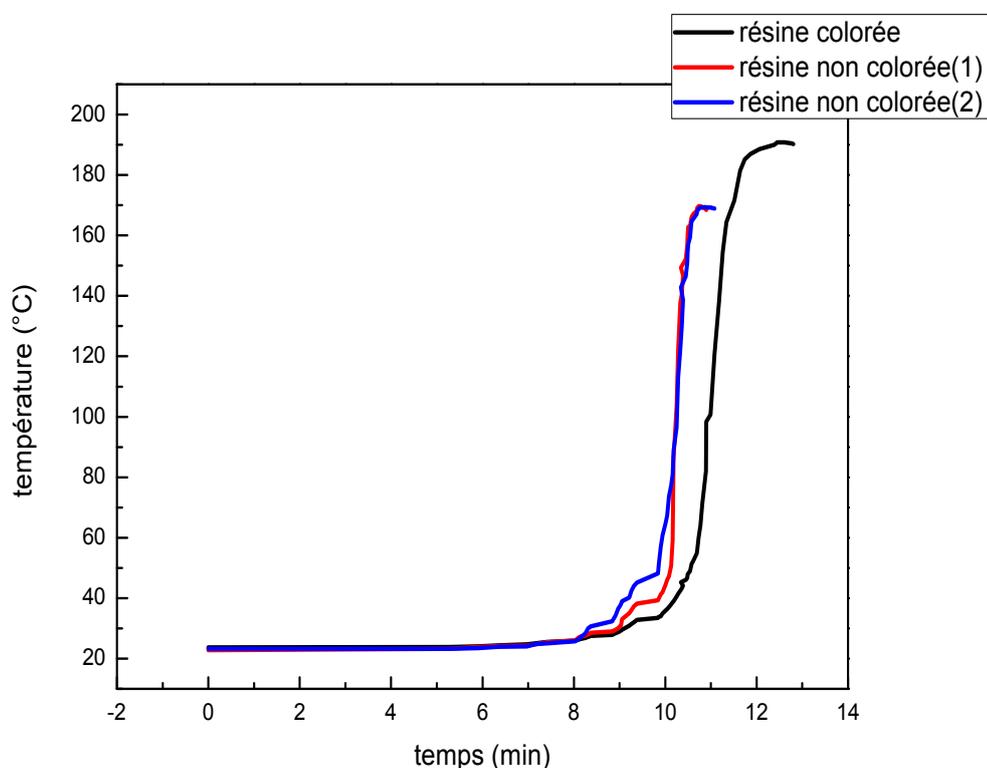


Figure III.2 : Courbes de réactivité des résines F1, F2 et F3.

L'ajout du peroxyde PMEC aux différentes résines polyester conduit à une réaction exothermique en passant successivement de l'état liquide visqueux à l'état solide infusible avec un état intermédiaire de gel. À titre illustratif, nous présentons dans la figure III.5 l'allure de la résine F1 afin de déterminer les différentes zones de la courbe de réactivité.

Résultats et discussion

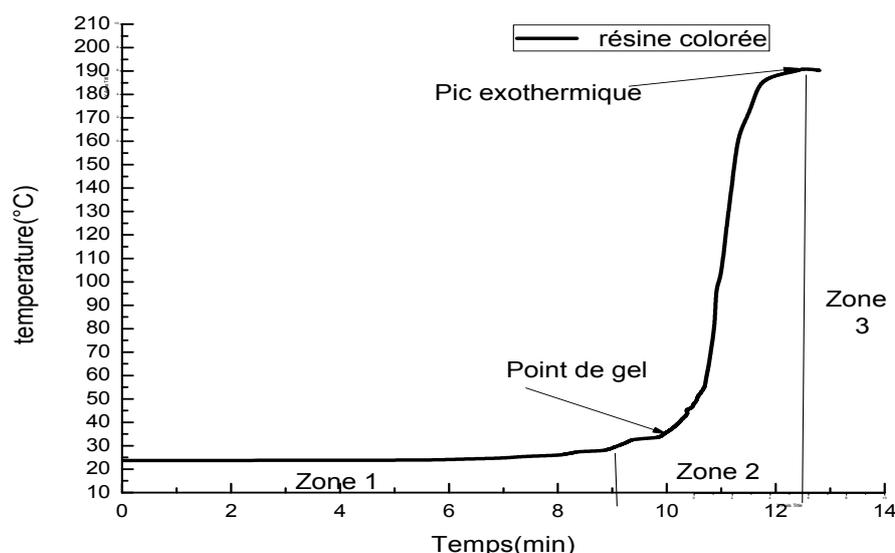


Figure III.3 : Courbe de réactivité de la résine F1.

D'après la Figure III.2, la courbe est composée de trois zones bien distinctes :

- **Zone 1** : correspond à la phase d'induction. La détermination de la fin de cette phase est primordiale, car elle nous permet de délimiter le temps de la mise en œuvre du matériau et de son moulage. Pour cette résine, le point d'inflexion (point de gel) est à 13 min. Il correspond à une température ambiante.
- **Zone 2** : C'est la partie où nous observons le passage de la résine d'un état liquide à un état vitreux, durant lequel la résine ne doit plus être manipulée, car ça engendrera une fragilisation du matériau. Cette phase traduit l'apparition progressive du phénomène de gélification.
- **Zone 3** : C'est la phase qui vient juste après la température maximale du pic exothermique (198°C). Ce point correspond au temps de fin de la réaction, après lequel le démoulage peut être effectué. Il est à préciser que le test peut-être poursuivi jusqu'à une température ambiante.

Pour les résines F2 et F3, les temps de gels correspondent respectivement à 8 et 9 minutes et les pics exothermiques sont respectivement de 169.3°C et 168°C.

Il faut remarquer que ces valeurs de temps de gélification sont assez courts comparativement aux résines standards ayant subi des traitements par ajout d'additifs retardateurs de la gélification estimés à environ 20 à 30 min [19]. Néanmoins, le temps de gélification n'est pas influencé d'une manière notable par la nature du PET utilisé ainsi que

Résultats et discussion

par le temps de synthèse.

Quant aux valeurs des pics exothermiques, ils nous renseignent sur la forte réactivité de nos résines. De même, ils sont peu influencés par la nature du PET utilisé et le temps de synthèse

III.3.2. Détermination de la viscosité :

Rappelons que les tests de viscosité a été effectués avec un viscosimètre Brookfield à température ambiante. La valeur de la viscosité retenue est la moyenne de trois tests réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats sont rapportés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Valeurs des viscosités des résines F1, F2 et F3.

Types de résine	F1	F2	F3
Viscosités (Poises)	520.7	819.3	715

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.1, les viscosités mesurées, à température ambiante pour une vitesse de rotation de 50 tours/min, montrent une différence dans les trois formulations (F1 résine coloré) et les résine non coloré (F2 et F3). Cependant les formulations F2 et F3 enregistrent une légère différence dans les valeurs de viscosité.

Ces différences dans les valeurs de viscosité sont dues, plus, à la différence du pourcentage de styrène incorporé dans les résine synthétisées. Cependant, nous ne pouvons pas voir l'influence de la nature du PET utilisé et le temps de synthèse sur la variation des viscosités.

III.4. Analyses par Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :

Les spectres FT-IR des deux résines polyester insaturés F1 et F2 après leur durcissement sont illustrés par la figure III.4.

Pour l'interprétation des différentes bandes de ces spectres, nous avons utilisé les tables de spectres infrarouges en s'inspirant, aussi, des études effectuées antérieurement sur le même matériau [11,18]. Nous constatons que les spectres obtenus sont presque identiques et les pics caractéristiques correspondent bien au motif du polyester insaturé.

Résultats et discussion

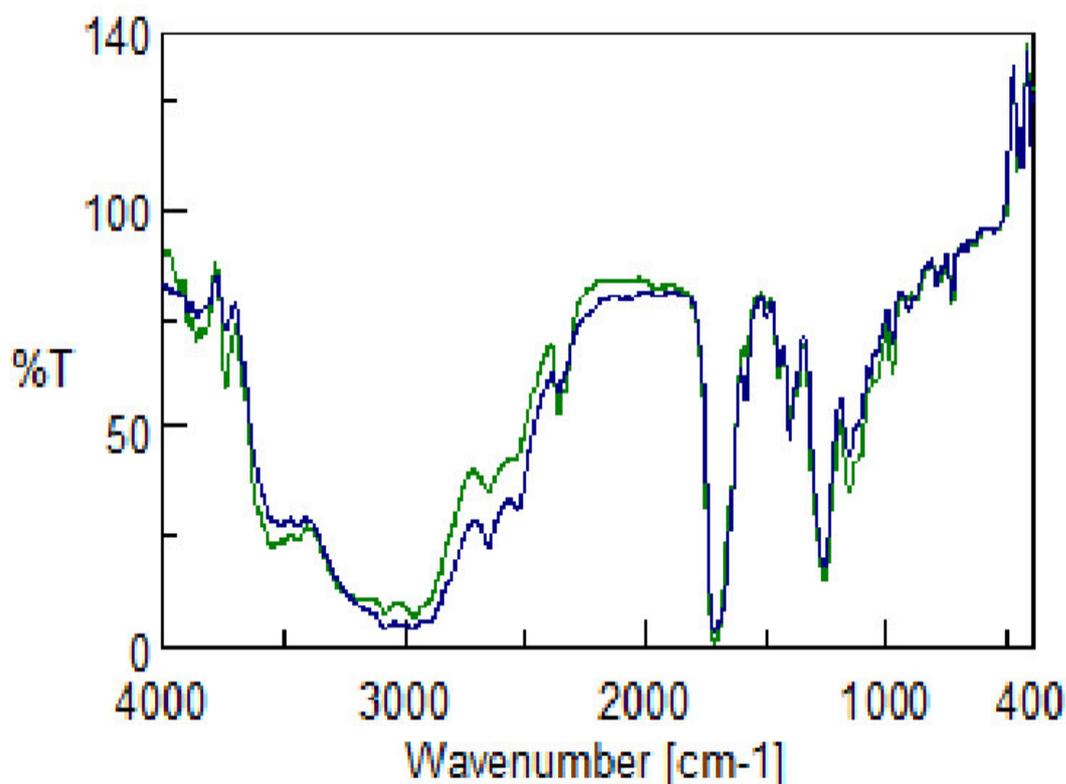


Figure III.4 : Spectre d'absorption IR de la résine F1 et F2

Nous observons des bandes entre 3080 cm^{-1} et 3030 cm^{-1} correspondants à la vibration d'élongation des C-H aromatiques, et des bandes d'absorption entre 1650 cm^{-1} à 1450 cm^{-1} indiquant la présence du cycle aromatique.

La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est détectée aux environs des 1710 cm^{-1} et la liaison C-O correspondante est détectée à 1240 cm^{-1} . Quant à la série des bandes entre 1000 cm^{-1} et 1076 cm^{-1} , elle correspond aux déformations symétriques de C-O-C.

Les bandes de vibration caractéristiques de la fonction alcool sont détectées entre 3600 et 3200 cm^{-1} et celles propres à la fonction acide sont observées aux environs de 3200 cm^{-1} .

En principe des bandes d'absorption situées à 982 cm^{-1} et à 915 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation C=C du polyester et du styrène doivent apparaître nettes sur l'ensemble des résines testées, cependant, ces deux bandes sont presque absentes surtout pour celle correspondante à l'instauration du polyester ce qui signifie que la réticulation a eu bien

Résultats et discussion

lieu après l'ajout de l'accélérateur et l'amorcer, et cela avec des conversions importantes.

Il faut noter que, dans la limite de détection de la technique, les principales bandes du spectre des produits correspondent bien aux fonctions attendues, et cela pour les deux formulations.

III.5. Tests mécaniques :

III.5.1. Essais de traction :

Les essais mécaniques en traction des différentes résines sont réalisés pour obtenir les valeurs des constantes de l'ingénieur à savoir, le module d'élasticité, la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture. Ces essais sont effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2mm/min à température ambiante.

La courbes III.6 forces/déplacement en traction de la résine non coloré a une évolution linéaire en début de chargement jusqu'à une contrainte maximale correspondant au domaine d'élasticité, suivi d'une évolution non linéaire jusqu'à rupture correspondant à un comportement ductile.

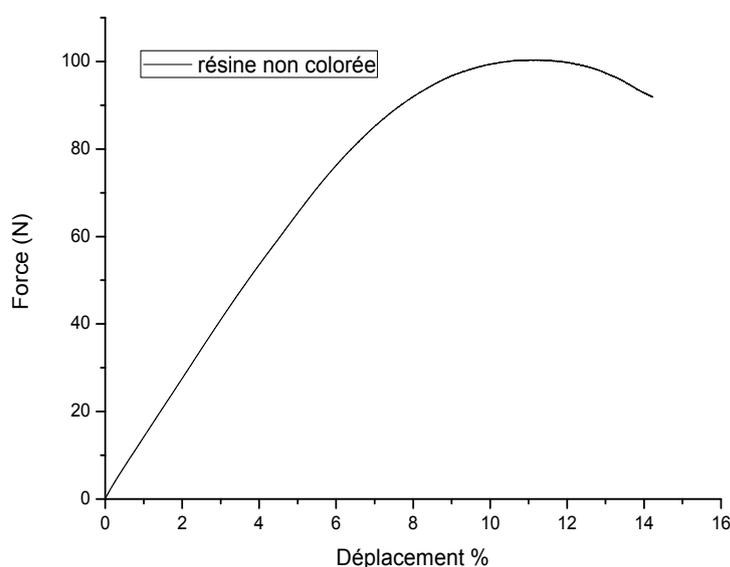


Figure III.6 : la force/déplacement en traction de résine non colorée

Cette allure est, habituellement, non enregistrée pour les résines polyesters insaturés

Résultats et discussion

standards qui présentent en général un comportement quasi fragile [19]. Cela signifie que l'apport de glycols à base de produits de recyclage du PET procure à la résine polyester insaturé une certaine ductilité donc plus de déformation.

A partir des résultats du test de traction pour les quatre éprouvettes résines, nous pouvons calculer la valeur du module d'élasticité, contrainte à la rupture et déformation à la rupture.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau.III.2.Valeurs des constantes de l'ingénieur de la résine F3 en traction.

	E(MPa)	δ (MPa)	\mathcal{E} (%)
Résine F3	2006 \pm 408.54	31.77 \pm 5.19	2.77 \pm 0.57

En comparaison avec les résultats mécaniques d'une résine polyester synthétisée à base de produits de recyclage du PET [20], nous avons obtenu des valeurs qui sont proches.

III.5.2. Essais de flexion :

Pour ce qui est des résultats de la flexion trois-points sur les éprouvettes de la résine F3, son comportement est similaire à celui enregistré en test de traction. Elle présente un comportement quasi linéaire en début de chargement jusqu'à la rupture, montrant un comportement quasi fragile de la résine. À titre illustratif, nous présentons les courbes contraintes/déformations d'une seule éprouvette (figure III.8).

Résultats et discussion

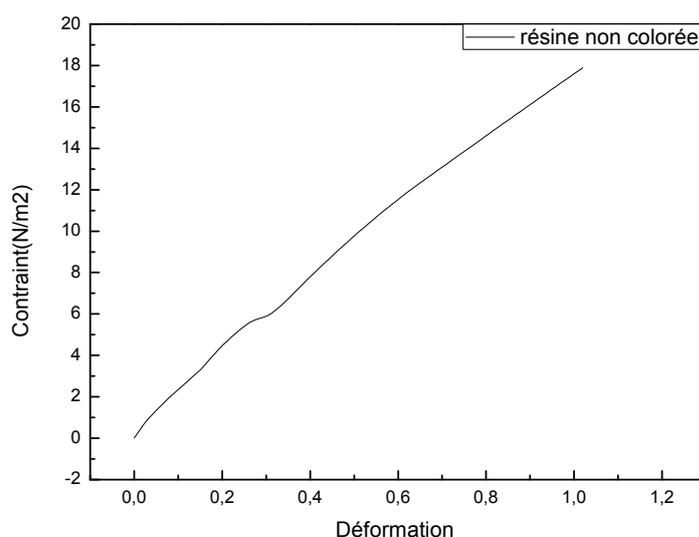


Figure III.7: Courbes contraintes/déformation en traction de résine non colorée.

A partir des résultats du test de flexion trois points pour les quatre éprouvettes en résines, nous pouvons calculer la valeur moyenne de la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau.III.3.Valeurs des constantes de l'ingénieur de la résine F3 en flexion.

	F (N)	ϵ (mm)
Résine F3	2.11 ± 78.84	0.335 ± 9.218

En comparaison avec les résultats mécaniques d'une résine polyester synthétisée à base de produits de recyclage du PET [21], nous avons obtenu des valeurs qui sont proches.

III.6. Conclusion :

L'objectif que nous nous sommes tracé dans ce travail est la synthèse de résines polyester insaturé à partir de produits de recyclage chimique du PET et ne contenant aucune charge de quelque nature que soit.

Les résultats rhéologiques (réactivité et viscosité) montrent une possibilité de maîtrise

Résultats et discussion

de l'aspect liquide de la résine ainsi que le durcissement.

Les résultats obtenus par FTIR montrent une bonne concordance des pics caractéristiques avec ceux de la résine polyester insaturée standard. Nous avons constaté que les spectres obtenus sont presque identiques et les pics caractéristiques correspondent bien au motif du polyester insaturé.

En ce qui concerne les essais mécaniques aussi au niveau de traction que celui de la flexion, la résine F3 présente des valeurs des constantes de l'ingénieur proches à celles d'une résine de recyclage synthétisé antérieurement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre tentative visée dans ce travail est sans doute la synthèse d'une résine à produits de recyclage chimique par glycolyse du PET et ne contenant aucune charge de quelque nature que ce soit. La glycolyse est réalisée en variant la nature du PET (coloré et non coloré) ainsi que le temps de synthèse.

Il faut par ailleurs signaler que le laboratoire privé dans lequel nous avons effectué la synthèse, nous a fourni tous les produits nécessaires à notre synthèse pour l'obtention des résines polyester qui sont pour rappel des résines insaturées à thermo fixation qui nécessitent l'ajout d'un accélérateur pour engendrer la réaction chimique durcissant la résine. LORN Chemicals a mis à notre disposition le réacteur en plus des appareils pour les essais rhéologique et chimiques.

La résine ainsi obtenu après la synthèse de nos résines a permis de déceler visuellement ce qui suit :

- Pour la formule F1, la résine avait un aspect huileux consistant avec une sorte de petits grains très fins (aspect boue) de couleur verte.
- Pour la formule F2, la résine avait un aspect huileux consistant avec une sorte de petits grains très fins de couleur jaunâtre.
- Pour la formule F3, la résine avait un aspect huileux consistant plus homogène comparé à la résine F2 mais de même couleur.

En ce qui concerne l'analyse infrarouge (FTIR), elle devait montrer que les différentes bandes des ces spectres concordent avec ceux d'une résine standard. Il faut dire que sur la base des études effectuées antérieurement sur le même matériau, nous avons constaté que les spectres obtenus sont presque identiques et les pics caractéristiques correspondent bien au motif du polyester insaturé.

Pour la valeur de la viscosité de la résine F1, elle est presque identique à celle d'une résine polyester standard destinée à la fabrication de la composite par le procédé moulage au contact et que les valeurs des viscosités des différentes résines sont fonction du taux de styrène.

Les valeurs de temps de gélification sont assez courts comparativement au résines

Conclusion générale

standards ayant subi des traitements par ajout d'additifs retardateur de la gélification estimé à environs 20 à 30 min. Néanmoins, le temps de gélification n'est pas influencé d'une manière notable par la nature du PET utilisé ainsi que par le temps de synthèse. Quant aux valeurs des pics exothermiques, ils nous renseignent sur la forte réactivité de nos résines. De même, ils sont peu influencés par la nature du PET utilisé et le temps de synthèse

La courbes forces/déplacement en traction de la résine non coloré a une évolution linéaire en début de chargement jusqu'à une contrainte maximale correspondant au domaine d'élasticité, suivi d'une évolution non linéaire jusqu'à rupture correspondant à un comportement ductile.

Pour ce qui est des résultats de la flexion trois-points sur les éprouvettes de résine F3, son comportement est similaire à celui enregistré en test de traction. Elle présente un comportement quasi linéaire en début de chargement jusqu'à la rupture, montrant un comportement quasi fragile de la résine.

En comparaison avec les résultats mécaniques d'une résine polyester synthétisée à base de produits de recyclage du PET, nous avons obtenu des valeurs qui sont proches.

A l'avenir, nous recommandons aux étudiants qui viennent après nous une attention plus approfondie qui prendra un peu plus de temps, ce qui nous a malheureusement manqué durant notre stage.

Une adaptation de cette résine a été prévue également pour prendre en compte et conceptualiser des composites à base d'additif afin de vérifier la qualité de la résine de recyclage à celle non recyclée et classiquement utilisée.

Référence bibliographie

- [1] Aissa Bouziane, L'Algérie veut recycler 40 % de ses déchets en 2016, Agence nationale des déchets, 2014.
- [2] P. Dubois, Plastique moderne, Masson et cie, Paris, 1963.
- [3] Jean Claude Jannel, Polyester insaturé UP, Technique de l'ingénieur, Traité plastique et composite.
- [4] G. Chrétien, D. Hatat, Initiation aux plastiques et aux composites, Techniques et documentation, Lavoisier, 2^e édition, 1990.
- [6] Leian Bartolome, Muhammad Imran, Bong Gyoo Cho, Waheed A. A-Masry and Do Hyun Kim, Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, Material Recycling—Trends and Perspectives, 2012
- [7]. André Sideris — Yves Pietrasanta, Recyclage du Poly (EthyleneTerephthalate) par Glycolyse, École nationale supérieure de chimie
- [8] Motonobu Goto, Minoru Genta, Tomoko Iwaya, Tsutomu Hirose, Depolymerization Scheme of Polyethylene Terephthalate in Supercritical Methanol, Kumamoto University, Japan.
- [9] Irena Vitkauskienė, Ričardas Makuška, Glycolysis of industrial poly (ethylene terephthalate) waste directed to bis (hydroxyethylene) terephthalate and aromatic polyester polyols, chemija. 2008. vol. 19. No. 2. P. 29–34
- [10] Jinkyung Kim, Dookyo Jeong, Chang ho Son, Younghee Lee, Eunyong Kim and Il Moon, Synthesis and applications of unsaturated polyester resins based on PET waste, Korean J. Chem. Eng., **24** (6), 1076–1083 (2007)
- [11] Sina Chaichian, Saeed Pourmahdian and Faramarz Afshar Taromi, Synthesis of Unsaturated Polyester Resins from PETWastes: Effect of a Novel Co-catalytic System on Glycolysis and Polyesterification Reactions, Designed Monomers and Polymers 11 (2008) 187–199
- [12]. N. A. Mills, A. Golubovié, “Studies in Organic Peroxides. XXV Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Methyl Ethyl Ketone and Hydrogen Peroxide,” Journal of the American Chemical Society, vol. 81, pp. 5824–5826, 1959.
- [13] J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. vermeersch, G. Ieloup. (2005, Réisnes composite)
- [14] J.M.BERTHELOT, « matériaux composites » : comportement mécanique et analyse des structures, 3e édition, Masson, Paris, 1992.

Référence bibliographie

- [15]. GLOSSAIRE DES MATÉRIAUX COMPOSITES — CARMA — Actualisation décembre 2004
- [16] Y. Perrot, Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites, thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud. Nov. 2006
- [17] A Zaammoum , Mémoire de Mester , Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, Université de Boumerdès, 2016.
- [18] N. Belloul. «Procédé de fabrication de structures en composite verre ». Mémoire de Magister, Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, Université de Boumerdès, 2007.
- [19] A Zaammoum , Mémoire de Mester , Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, Université de Boumerdès, 2016.
- [20] N. Belloul. «Procédé de fabrication de structures en composite verre ». Mémoire de Magister, Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, Université de Boumerdès, 2007.