

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES

Faculté des Sciences de L'ingénieur

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

**Elaboration et caractérisation de composites
hybrides : fibres de PET de recyclage-fibres de
verre/résine polyester insaturée**

Présenté et soutenu par

ABED Chaouki

DJOUAMAA Yasser

Devant les jurys :

M ^{me} H. BOUSSAK	M.C.B	UMBB	Président
M ^{me} L. TIMHADJELT	M.C.B	UMBB	Promotrice
M ^{me} N. BELLOUL	M.C.B	UMBB	Encadreur
M ^r A. ZERRIOUH	Doctorant	UFAS	Co-encadreur

Année universitaire : 2017/2018

Dédicace

*Je dédie de travail à ma très chère famille ainsi qu'à
mon binôme et ami Djouamaa Yasser*

*À mes amis et mes collègues : Ahmed Dia Eddine,
Hamza Deda, Khaledoua, Fouad le fou, Nabil,
Oussama, Soufiane, Krimou, Zaki, Didine, Tayeb,
Akrem, Aymen, Ahmed, Errouji, Fathi, Bourhane,
Tubex, Amine, Sid Ali et Walid*

Chaouki.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma chère mère, mon cher père,
mes frères (Mourad, Khaled et Djaber et toute ma famille.*

À mes amis et mes collègues : Radouane, Saber, Hichem,

Makhlouf, Fateh, Zaki, Didine, Tayeb,

Ali, Krimo, Soufiane, Yahia, Bourhan,

Fathi, Sid Ali, Amin, Walid, Mouhamed, Taher, Issam, Akram,

Hamza, Oussama, Chems Eldine, Farid et ma sœur et amie

d'enfance Karima

À tous mes camarades de MPOLY 16

À mes amis Hichem, Walid, Amin, Fathi et Ahmed

À mon cher ami et binôme Chiki

Yasser.

Remerciements

Il n'est de gratitude si elles ne débutent par exprimer notre gratitude à notre créateur le tout-puissant Allah, pour avoir accordé à ses humbles serviteurs la force d'accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'achèvement de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à :

- Nos familles respectives DJOUAMAA et ABED.
- Notre chère promotrice Mme BELLOU pour son aide inestimable et la patience dont elle a fait preuve à notre égard.

Sommaire

	Page
Liste des figures	I
Liste des tableaux et équations.....	III
Liste des abréviations utilisées.....	IV
<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Présentation du polyéthylène téréphtalate (PET).....	3
I.3. Propriétés physiques du PET.....	3
I.3.1 Viscosité	3
I.3.2 Cristallisation	4
I.3.3 Dégradation.....	4
I.3.3.1. Dégradation thermique.....	4
I.3.3.2. Dégradation thermo-oxydative.....	5
I.3.3.3. Dégradation hydrolytique.....	6
I.4. Recyclage et valorisation du PET	6
I.4.1. Les différents modes de recyclage ou valorisation.....	7
I.4.1.1. Le recyclage énergétique	7
I.4.1.2. Valorisation chimique	8
I.4.1.3. Le recyclage mécanique.....	8
I.5. Contaminants avant recyclage du PET et leurs problèmes.....	10
I.6. Valorisation mécanique des bouteilles en PET en fibres de polyester	10
I.6.1. Diagramme de valorisation du PET	10
I.6.2. Préparation des paillètes du PET (recyclage de PET).....	11
I.6.2.1 Collection	11
I.6.2.2 Déballage (ouverture des balles) et déchiquetage	12

I.6.2.3 Tri manuel des bouteilles.....	12
I.6.2.4 Prélavage des bouteilles	12
I.6.2.5 Broyage	12
I.6.2.6 Prélavage par friction	12
I.6.2.7 Première séparation par densité (flottation)	12
I.6.2.8 Lavage	13
I.6.2.9 Deuxième séparation par flottation	13
I.6.2.10 Rinçage.....	14
I.6.2.11 Essorage, tamisage et séchage	14
I.6.3 Propriétés nécessaires au PET recyclé.....	14
I.6.4 Transformation des paillettes du PET en fibres de polyester.....	15
I.6.4.1 Déshumidification (séchage).....	15
I.6.4.2 Extrusion (extrudeuse mono vis).....	16
I.6.4.3 Filage	16
I.6.4.4 Refroidissement sous filière	16
I.6.4.5 L'ensimage textile	17
I.6.4.6 Etirage	17
I.6.4.7 Frisage (Crêpage), séchage et coupe.....	18
I.6.4.8 Mise en balle	18
I.6.5. L'orientation des fibres par étirage.....	18
I.6.6 Caractéristiques et propriétés des fibres de PET.....	19
I.6.7 Applications industrielles des fibres de PET.....	19
I.6.8 Incorporation des fibres PET comme renfort pour matériaux composites	20
 I.7. Conclusion.....	 20

Chapitre II : matériau et techniques de caractérisation expérimentales

II.1. Introduction.....	21
II.2. Présentation des matériaux.....	21
II.2.1. La matrice.....	21
II.2.2. Le renfort.....	22
II.3.Elaboration des matériaux.....	22
II.3.1. Préparation des Mats.....	22
II.3.2.Préparation des éprouvettes composites.....	23
II.3.3.Préparation des films.....	25
II.4.Méthode de caractérisations.....	25
II.4.1. Analyse chimique par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	25
II.4.2. Essai mécanique de flexion trois points	26
II.4.3. Essai mécanique de choc type CHARPY	27
II.4.4 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)....	28

Chapitre III : Résultats et discisions

III.1. Introduction.....	29
III.2. Caractérisation des composites fibres PET/UPR par analyse IRTF	29
III.3. Essais de flexion trois points.....	31
III.5. Essais de choc Charpy.....	34
III.8. Morphologie des composite UPR/fibres PET.....	36
<i>Conclusion générale</i>	38
<i>Perspectives</i>	40

Référence bibliographie

Résumé

Liste des figures

Liste des figures

- Figure I.1** : Motif de répétition du PET.....
- Figure I.2** : Schéma de dégradation des polyesters saturés au cours de leur dégradation thermique
- Figure I.3** : Dégradation thermo-oxydative du PET.....
- Figure I.4** : Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu neutre et acide.....
- Figure I.5** : Schéma de principe de la valorisation.....
- Figure I.6** : Diagramme de valorisation mécanique du PET en fibre.....
- Figure I.7** : Stock de balles des bouteilles PET collectées.....
- Figure I.8** : Cuve de lavage
- Figure I.9** : Tank où se déroule le séchage
- Figure I.10** : Schéma de principe d'une extrudeuse monovis.....
- Figure I.11** : Processus de fabrication des fibres synthétiques (exemple du filage à l'état fondu du polyéthylène téréphtalate)
- Figure I.12** : dispositif de machine de frisage de fibre (Crimper).....
- Figure I.13** : Schématisation de l'effet de l'étirage sur la structure des chaînes d'un polymère semi-cristallin
- Figure II 1** : Les types des mats préparés par fibre de PET recyclé de masse surfacique.....
- Figure II.2** : Eprouvette d'essais en résine seule, (a) éprouvette de flexion avec $h=4\text{mm}$, (c) éprouvette de choc CHARPY avec $h=3\text{mm}$
- Figure II.3** : Eprouvette de composite à des fissures visuelles à l'œil nues.....

Liste des figures

- Figure II.4 :** Schéma d'essai de flexion par la machine Zwick/Roell Z050.....
- Figure III.1 :** Spectre IRTF de la fibre PETR.....
- Figure III.2 :** Spectre IRTF de la résine polyester insaturé.....
- Figure III.3 :** Spectres IRTF de : UPR, composite UPR/fibre PETR, fibre PET.....
- Figure III.4 :** Courbes charge-déplacement en flexion trois points du composite de type : CHB (a), FHB(b).....
- Figure III.5 :** Courbes charge-déplacement en flexion trois points du composite de type : C2400 (a), C1200 (b) et C600 (e).....
- Figure III.6 :** Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points des différentes types de composites: contrainte à la rupture (a), module d'élasticité en flexion (b), déformation de flexion (c).....
- Figure III.7 :** Evolution des résistances au choc.....
- Figure III.8:**Micrographies électroniques des composites fibres PETR/UPR : préparés à froid (a), préparés à chaud (b).....

Liste des tableaux

Liste des tableaux

- Tableau I.1** : Application du PET en fonction de sa viscosité
- Tableau I.2** : Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection
- Tableau I.3** : Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé
- Tableau II.1** : Caractéristiques de la résine SP 500.....
- Tableau II.2** : Caractéristiques de l'accélérateur
- Tableau II.3** : Caractéristiques du catalyseur PMEC 5.....
- Tableau II.4** : Les caractéristiques des plaques de composite.....
- Tableau III.1** : Valeurs des constantes de l'ingénieur obtenues par flexion trois points...
- Tableau III.2** : Les valeurs de résistance au choc de différentes éprouvettes.....

Liste des équations

- Equation II.1** : La force d'impact.....

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

PET	polyéthylène téréphtalate
T_g	la température de transition vitreuse
TPA	l'acide téréphtalique
DMT	diméthyle téréphtalate
MEG	monoéthylène glycol
PVC	chlorure de vinyle
UPR	résine polyester insaturée
UP	polyester insaturé
PEHD	polyéthylène haute densité
PP	Polyoléfines
PPM	partie par million
PETR	polyéthylène téréphtalate recyclé
μm	micro mètre
PMEC	Peroxyde de méthyléthylcétone
T_f	température de fusion
IRTF	infrarouge à transformée de Fourier
E	module de Young
σ_{rup}	contrainte maximale
ε_{rup}	déformation à la rupture
IS	Résistance aux chocs
θ	L'énergie d'impact
m₀	Masse initiale de l'échantillon.
m_t	Masse de l'échantillon après un temps t de vieillissement.
M_t	Prise en masse au temps t (en %).
MEB	microscopie électronique à balayage

Introduction général

Introduction général

Le recyclage est devenu au fil des ans une nécessité écologique et un enjeu économique important, parce que l'utilisation actuelle d'emballage alimentaire, entre autres, est en constante augmentation et qu'elle engendre la production d'une grande diversité de déchets [1]. Le développement de procédés de transformation de matériaux de grande consommation, comme les bouteilles alimentaires, permettra de pallier aux problèmes environnementaux de stockage des déchets.

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère semi-cristallin connu surtout pour son utilisation dans la fabrication de bouteilles de grande consommation. Son intérêt est qu'il présente de bonnes propriétés mécaniques et chimiques. Le recyclage de ce matériau par transformation à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses recherches, afin de limiter les processus de dégradation qui conduisent à une perte des propriétés macroscopiques du polymère. Malgré l'intérêt porté à ce matériau, sa reconversion dans le domaine de l'emballage alimentaire reste encore très limitée, puisque ses propriétés après mise en œuvre ne sont pas satisfaisantes pour ce type d'application, la législation régissant la production d'emballages alimentaires étant très stricte notamment pour des raisons de sécurité sanitaire puisque la migration de contaminants issus de la dégradation du matériau par exemple peut nuire à la qualité de l'aliment emballé [1]. C'est pourquoi, d'autres pistes d'exploitations du PET de décharges ont pu voir le jour spécialement sous forme de fibres.

L'Algérie accuse un retard énorme en matière de récupération des déchets. En chiffres, seuls 5% des 13,5 millions de tonnes de déchets produits annuellement sont recyclés, essentiellement pour récupérer du plastique, alors que 60% sont potentiellement recyclables [2].

Notre pays a mis en place une stratégie de préservation de l'environnement au début des années 2000, soutenue par une batterie de lois et de mesures coercitives. Mais, sur le terrain, ces mesures tardent à prendre forme. A cet effet, nous voulons, entant qu'universitaires, contribuer à la prise de conscience et le changement des cultures concernant la protection de l'environnement.

Dans la présente étude, nous voulons développer des matériaux composites à base de résine polyester insaturé synthétisée et de renforts issus du recyclage mécanique de bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) (l'un des plus grandes sources de déchets plastiques). En

Introduction général

sachant que, la résine polyester insaturé est l'une des résines les plus utilisées dans le domaine des composites en Algérie et il s'avère nécessaire d'offrir de nouvelles perspectives pour ce secteur et cela, du point de vue écologique, économique ou encore applications.

Ce travail comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on mettra l'accent sur la valorisation mécanique des bouteilles en PET en fibres de polyester. Et l'incorporation de ces fibres comme un renfort pour les matériaux composites à base de résine polyester insaturée.

Dans le deuxième chapitre seront présentées les propriétés des matériaux, leur mode d'élaboration, ainsi que les différentes techniques de caractérisation et les moyens utilisés.

Quant au troisième chapitre, il sera consacré aux résultats d'essais expérimentaux. Il contiendra les résultats des essais préliminaires sur la résine et les charges pour arrêter le processus d'élaboration. Il contiendra, aussi, tous les autres résultats obtenus sur la résine et les matériaux composites correspondant ainsi que leur discussion.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives.

Partie bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre rassemble les éléments de la bibliographie nécessaire à la réalisation de ce travail, qui consiste à étudier des matériaux composites à base de résine polyester insaturé et de renforts (fibre de PET) synthétisée à partir du recyclage mécanique des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET).

La première partie de ce chapitre porte sur la présentation de PET et la valorisation mécanique des bouteilles en PET en fibres de polyester.

La deuxième partie est consacrée pour un rappel sur les matériaux composites et l'incorporation des fibres de polyéthylène téréphtalate recyclé (PETR) comme un renfort.

I.2. Présentation du polyéthylène téréphtalate (PET)

Le PET est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure suivante:

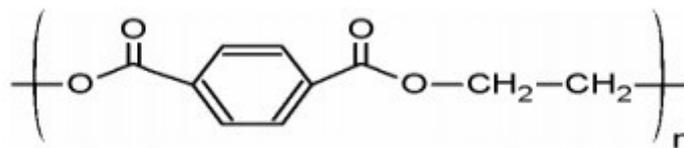


Figure I.1 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate [3].

Le PET est un polymère de grande diffusion utilisé dans de nombreuses applications. La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité [4-5].

I.3. Propriétés physiques du PET

I.3.1. Viscosité

Une des propriétés importante du PET est sa viscosité intrinsèque. Elle dépend de la longueur des chaînes de polymère. Plus les chaînes sont longues, plus le matériau est dur et donc sa viscosité augmente. Selon sa viscosité, le PET ne va pas être utilisé dans le même domaine. Le Tableau I.1 représente les applications du PET en fonction de sa viscosité.

Tableau I.1 : Application du PET en fonction de sa viscosité [6].

Application	Indice de viscosité (ml/g)
-------------	----------------------------

Partie bibliographique

Fibres	55-68
Films	57-66
Bouteilles	72-85
Fils industriels	80-90

I.3.2. Cristallisation

La cristallisation du PET est un autre facteur qui a son importance pour la fabrication de fibres. La température de cristallisation du PET est variable (160 – 180°C) et peut dépendre de certains facteurs [7]. Li a montré par exemple, que la température de cristallisation augmentait si le PET est branché, en comparaison avec un PET linéaire, et peut alors atteindre 190°C. D'autre part, les propriétés barrière du PET augmentent avec le taux de cristallinité. Il se situe en général autour de 20-50 %. Il est cependant possible d'obtenir des taux de cristallinité allant jusqu'à 90 % grâce à des traitements sous pression [8].

I.3.3. Dégradation

I.3.3.1. Dégradation thermique

La dégradation thermique du PET est supposée se produire à travers la rupture des chaînes macromoléculaires conduisant à des oligomères cycliques pouvant aller jusqu'à une taille de trois unités et à une scission de chaîne, conduisant à l'ester de vinyle et des groupements carboxyliques de bout de chaîne [9]. Le type de produits de cette dégradation est fonction du degré de la température dont laquelle le PET est traité.

Les principaux produits de dégradation thermique du PET sont : le dioxyde de carbone, l'acétaldéhyde, le benzoate de vinyle, l'acide téréphtalique, l'acide terephthaldehyde et des dimères linéaires [9]. Ainsi que des produits mineurs tels que le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthylène, le toluène, le benzaldéhyde, le divinyl téréphtalate, de l'acide benzoïque et des oligomères cycliques pouvant aller jusqu'à une taille de trois unités de monomères.

Partie bibliographique

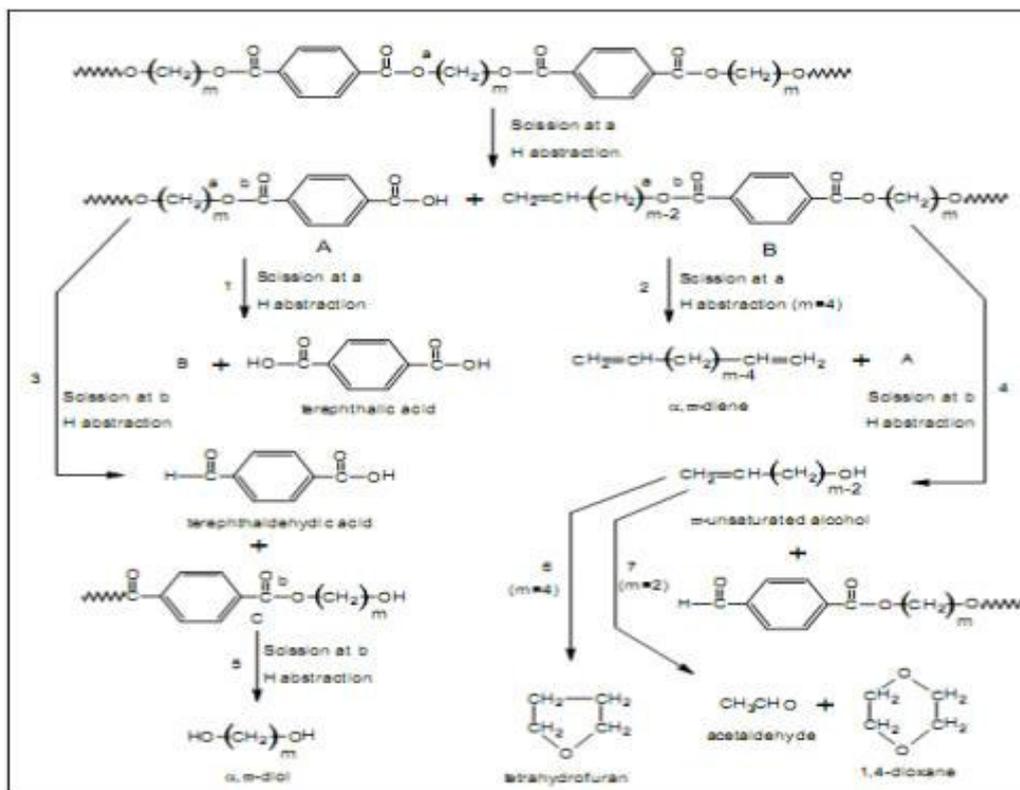


Figure I. 2 : Schéma de dégradation des polyesters saturés au cours de leur dégradation thermique [10].

I.3.3.2. Dégradation thermo-oxydative

Les réactions de dégradation thermo-oxydatives sont en outre compliquées par la participation de l'oxygène. Cette dégradation est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs (les hydro peroxydes). Zimmerman [11] et Mc Neil [12], ont suggérés que le processus commence par la formation d'un hydro peroxyde du groupement méthylène, suivie par une scission homolytique de la chaîne. Les hydro peroxydes jouent non seulement un rôle important dans l'induction de la dégradation thermique et thermo-oxydative du PET, mais ils sont également des intermédiaires importants dans ces réactions.

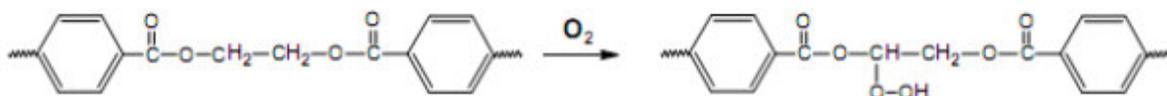


Figure I.3 : Dégradation thermo-oxydative du PET [13].

I.3.3.3. Dégradation hydrolytique

La présence d'eau dans la matrice PET lors de sa mise en œuvre peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes, et de ce fait, entraîner une chute plus ou moins importante de leurs propriétés et donc de leur durée de vie. Elles se caractérisent par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools (figure I.4).

Launay et al. [14] ont montré que, dans le cas du PET, c'est la dégradation chimique et plus précisément les phénomènes d'hydrolyse qui régissent la durabilité de ce matériau. L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaînes au niveau des fonctions esters. Ce type de dégradation est généralement très lent à température ambiante, du fait de la faible vitesse de l'acte chimique élémentaire et d'une diffusion lente de l'eau au sein de la matrice polymère. Cette diffusion de l'eau s'effectuait exclusivement dans les zones amorphes du PET et que, par conséquent, les zones cristallines sont insensibles à l'hydrolyse.

Par chromatographie d'exclusion sphérique, Launay et al. [14], ont ainsi étudié l'hydrolyse du PET amorphe dans de l'eau distillée à 100°C. Ils ont tout d'abord montré que ces matériaux cristallisent après 2 minutes d'immersion et ils ont évalué que la masse molaire moyenne en nombre du PET diminuait après 25 jours d'immersion.

Pour le taux de cristallinité qui peut évoluer au cours de l'hydrolyse, différentes études [15, 16], ont révélé que la cristallisation était favorisée par l'effet plastifiant de l'eau, la réduction de la masse moléculaire et la température. Ce phénomène est appelé « chemicrystallisation » [16]. Il résulterait d'une migration, puis d'une cristallisation au sein de la phase cristalline initiale de segments de chaînes amorphes libérés par scission, lors du processus d'hydrolyse.

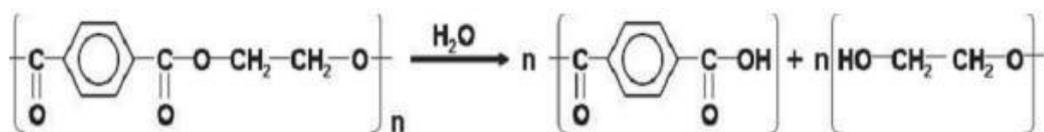


Figure I.4 : Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu neutre et acide [16]

I.4. Recyclage et valorisation du PET

Les matières plastiques constituent la catégorie de matériaux sur laquelle la pression pour augmenter le taux de recyclage est la plus forte. Des statistiques ont montrés que trois plastiques

Partie bibliographique

: le PET, les polyamides et le polystyrène; ont plus particulièrement fait l'objet de travaux de recherches dans le domaine de recyclage [17].

La valorisation des matières plastiques est devenue un enjeu à la fois écologique, puisque 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 [18], elle est aussi un enjeu industriel et économique important puisque le gisement des emballages ménagers mondial représente des millions de tonnes dans la partie majeure sont des bouteilles de plastiques à recycler.

La production de déchets étant en croissance constante, le traitement des matériaux plastiques est devenu une évidence. Que ce soit par élimination ou transformation, les techniques de valorisation font l'objet de nombreuses recherches.

En Europe par exemple, des lois précisent que les déchets plastiques doivent être valorisés par élimination ou recyclage, respectant ainsi un calendrier d'action déterminé. Chaque pays membre de l'Union Européenne doit rendre un bilan d'action tous les trois ans [19].

Le PET, grâce à son comportement technologique et à son importance quantitative sur le marché, est un bon candidat au recyclage. Actuellement le débouché principal du PET recyclé est le textile, mais cette industrie a presque atteint la quantité maximum qu'elle peut absorber. Les bouteilles pour boisson étant fabriquées essentiellement en PET, le recyclage des matériaux en PET destinés et utilisés pour le contact alimentaire permettrait d'accroître notablement la capacité de recyclage des emballages ménagers et d'une manière plus générale celui des emballages plastiques (ménagers, industriels et commerciaux) [20].

I.4.1. Les différents modes de recyclage ou valorisation

La valorisation des plastiques est possible par trois méthodes bien distinctes :

I.4.1.1. 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.

Partie bibliographique

Pour le cas du PET et étant donné qu'il est produit uniquement à partir de gaz naturel ou de pétrole, sa combustion complète (800 - 1000°C) a pour effet de produire de l'oxygène, de l'eau et du dioxyde de carbone. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET varie entre 13 MJ/Kg (déchets d'emballage) et 45 MJ/Kg (matériau pur), contre 44 MJ/Kg pour le fuel et 29 MJ/Kg pour le charbon. De nombreux pays ont adapté ce mode de valorisation car il constitue une solution à la valorisation de PET fortement contaminés. Mais cette technique est vivement critiquée car elle contribue à l'effet de serre par émission de dioxyde de carbone comme il a été mentionné, et génère des produits solides tels que des mâchefers (20 à 30 % en poids) et des cendres volantes (3 à 4 % en poids) [21].

I.4.1.2. 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 monomères ou des oligomères par une dépolymérisation partielle ou complète du polymère. Ces produits de dégradation sont ensuite réutilisés pour la synthèse d'un nouveau PET ou d'autres polymères comme les polyuréthanes ou les polyesters insaturés.

Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés: l'hydrolyse, la méthanolyse, la glycolyse ou la diolyse [17, 22].

I.4.1.3. Recyclage mécanique

La valorisation des plastiques par voie fondue est une méthode simple, peu dommageable pour l'environnement et demandant peu d'investissements par rapport au recyclage chimique. Elle a pour but l'utilisation des matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet.

L'inconvénient majeur du recyclage mécanique du PET est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre, qui comme nous l'avant décrit auparavant engendre ou catalyse les réactions de dégradation responsables de la diminution de la masse molaire de la résine recyclée. Les scissions de chaînes sont responsables de la diminution de viscosité du matériau et donc de la perte de ses propriétés mécaniques (tableau I.2), de la production d'oligomères cycliques et linéaires, de l'augmentation du taux de cristallinité du polymère pour un même procédé de transformation, du jaunissement de la résine

Partie bibliographique

et parfois même du blocage de l'extrudeuse dû à l'oxydation en température des chaînes dans certaines conditions de mise en œuvre [18, 19].

Tableau I. 2 : Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection [23, 24].

Propriétés	PET vierge	PET recyclé
Module d'Young (MPa)	2140 – 1610	3000 – 1430
Contrainte à la rupture (MPa)	50-47	30 – 24
Allongement à la rupture (%)	40-32	270 – 57
Force à l'impact (J/m, ASTM D256)	90-12	20 – 15

Le processus du recyclage mécanique consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler, à les collecter et à les trier. Concernant les bouteilles en PET, elles sont regroupées en balles, puis transporter vers une usine de recyclage où elles sont broyées en paillettes. Les impuretés constituées de différents polymères, papiers, métaux et souillures (bagues sécurité de bouchons, étiquettes, colle, terre, ...) présentes avec les bouteilles sont éliminées par des lavages successifs à l'eau, par aimantation (métaux ferreux) et par différence de flottaison (polyoléfines...). En effet, le PET ayant une densité supérieure à 1,3 (amorphe) à 1,4 (cristallin), il pourra être séparé dans l'eau de polymères tels que les polyoléfines (densités inférieures à 1). La partie se trouvant sous l'eau est constituée en très grande partie de PET dans laquelle on peut trouver du PVC (densité 1,3 environ) en faible quantité. Ce PVC peut être écarté de la filière de recyclage par des buses pneumatiques après détection par des systèmes électroniques (détection de la couleur, RX...). Si cette quantité est inférieure à 1%, le PET collecté est généralement considéré comme apte au recyclage. Il est alors transformé en produits finis ou bien en granules ou billes ayant une qualité homogène et en fin commercialisés en concurrence avec les granulés de la résine vierge. Malheureusement cette valorisation a ses limites car le matériau concerné ne peut être indéfiniment recyclé à cause de sa dégradation accélérée par la présence de contaminants et perd progressivement ses propriétés [19].

Partie bibliographique

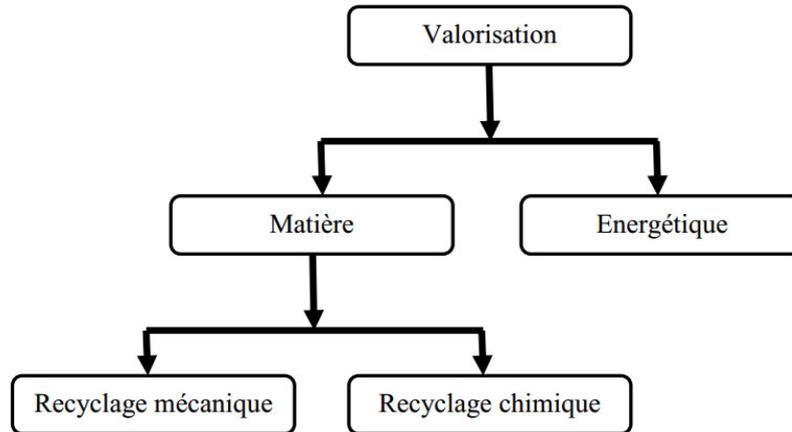


Figure 1.5 : Schéma de principe de la valorisation [20].

I.5. Contaminants avant recyclage du PET et leurs problèmes

Le problème de contamination constitue l'une des barrières à surmonter lors du recyclage du PET. En effet, la présence de contaminants tels que les traces de poly (chlorure de vinyle) (PVC), les colles, le papier, l'encre, les colorants, les traces des métaux (issus des catalyseurs de synthèse), l'acétaldéhyde et enfin les traces de détergents contribuent largement à la coloration, l'altération des propriétés et enfin à la génération de composés indésirables dans les produits recyclés [25].

I.6. Valorisation mécanique des bouteilles en PET en fibres de polyester

L'unité RETPLAST assure la valorisation des bouteilles en PET collectées en fibres de polyester, l'objet de cette partie est de décrire, le procédé et les différentes étapes de transformation du PET [26].

I.6.1. Diagramme de valorisation du PET

Le diagramme suivant représente les différentes étapes de procédé de transformation de PET en fibres de polyester.

Partie bibliographique

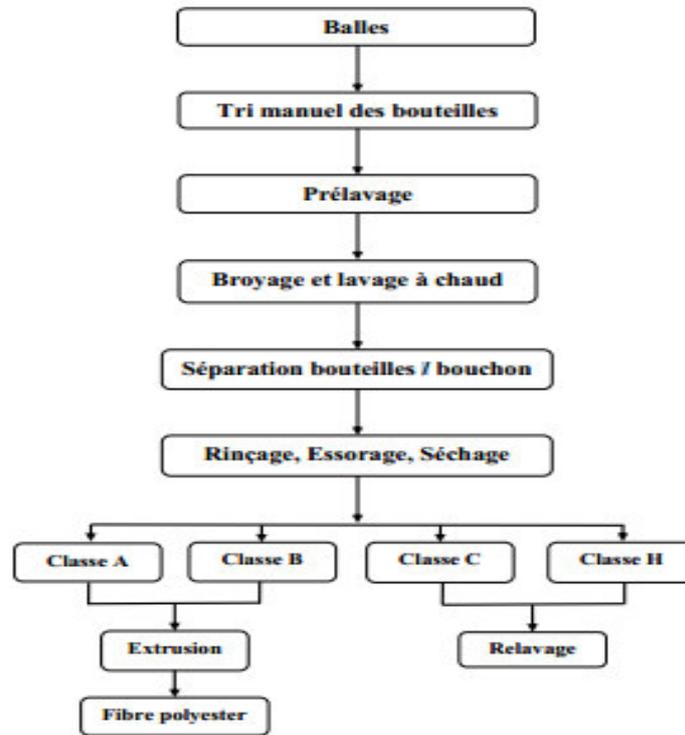


Figure I.6 : Diagramme de valorisation mécanique du PET en fibre [26].

I.6.2. Préparation des paillètes du PET (recyclage de PET)

I.6.2.1. Collection

Les bouteilles en plastique sont collectées de plusieurs endroits. Elles peuvent provenir des centres de collecte sélective, des chutes de production dans les industries et de points d'apports volontaires. Ces bouteilles en plastique sont rassemblées sous forme d'un grand cube compacté (balles).



Figure I.7 : Stock de balles des bouteilles PET collectées.

I.6.2.2. Déballage (ouverture des balles) et déchiquetage

Les bouteilles compactées sous forme des balles sont dissociées dans un déchiqueteur à vis ou dans un tambour de déballage. Lorsque les déchets sont de taille importante (grosses bouteilles), ils sont déchiquetés par des cisailles rotatives. À l'issue du déchiquetage, appelé aussi prébroyage.

I.6.2.3. Tri manuel des bouteilles

Étape clé dans une stratégie de recyclage du PET, la purification par tri dépend étroitement de la typologie du déchet rencontré et des impuretés et corps étrangers présents dans le flux de déchets. Cette étape s'opère avant le broyage, le tri s'effectue d'une manière manuelle, les impuretés rencontrées sont généralement : PVC, PEHD, les bouteilles huilées, les métaux, PET coloré, le papier.....etc.

I.6.2.4. Prélavage des bouteilles

Cette étape permet le nettoyage des bouteilles, en éliminant les souillures internes et externes (restes de liquide alimentaire, de détergent, de pollutions diverses, organiques et minérales...).

I.6.2.5. Broyage

Au cours de cette opération, le déchet va subir une réduction de taille (écailles) lui permettant d'accepter les traitements ultérieurs dans de bonnes conditions, les broyeurs les plus couramment rencontrés sont les broyeurs à couteaux. Plusieurs lames sont fixées sur un rotor.

I.6.2.6. Prélavage par friction

Le broyé (paillètes) issu de l'étape précédente, subit un lavage par l'eau ainsi, un système de friction à l'aide d'une brosse assure une élimination importante des impuretés non dégagées lors du lavage.

I.6.2.7. Première séparation par densité (flottation)

C'est une étape importante puisqu'elle sépare des paillettes du PET et d'autres impuretés par différence de densité, par exemple ; les bouteilles en PET d'eau ou de soda et les bouchons sont en PEHD ou PP (polyoléfines). Le PET et polyoléfines doivent être séparés car, ils sont de nature chimique différente, la présence de polyoléfines dans les paillettes du PET perturbent le procédé de recyclage, entraînant des défauts de qualité des déchets à traiter et voir même

Partie bibliographique

l'impossibilité de production des produits finis. RETPLAST possède un système de séparation qui se déroule dans un bassin d'eau, doté d'un racleur pour faire débarrasser les impuretés [27].

La séparation du PET et du PVC est très problématique, car ces deux matériaux ont des densités proches. M. PACI *et al* [28] ont ainsi démontré que la présence de 100 ppm de PVC dans un lot de PET recyclé peut entraîner une accélération de sa dégradation (thermique, hydrolytique), fragilité mécanique importante « points noirs de dégradation de PVC » et sa décoloration au cours de la transformation à l'état fondu. Cela explique pourquoi la séparation de ces deux polymères est une nécessité.

I.6.2.8. Lavage

Cette étape est cruciale de procédé, le lavage s'effectue dans une cuve pleine d'eau chaude contient de détergent, cette cuve est dotée d'un système d'agitation (vice), qui aide à débarrasser une portion importante des souillures, donc cette étape agit sur le degré de propreté des écailles. A noter que, lors du lavage les facteurs ; température de l'eau, concentration de détergent et le temps de séjour des paillètes dans la cuve influent sur la qualité des écailles, donc cette opération nécessite des conditions opératoires bien définies.



Figure 1.8 : Cuve de lavage.

I.6.2.9. Deuxième séparation par flottation

Cette étape a le même principe comme celle de la première, le but est d'assurer une bonne séparation et d'éliminer presque toutes les impuretés qui peuvent être échappées lors de la première séparation.

Partie bibliographique

I.6.2.10. Rinçage

Ce rinçage s'effectue dans un grand bassin contient une eau propre et un système de malaxage, l'objectif de cette opération est d'éliminer toutes traces d'impuretés restantes.

I.6.2.11. Essorage, tamisage et séchage

Le séchage, couplé à l'étape d'essorage, est le plus souvent pratiqué en flux d'air chaud des résistances électriques permettent la production d'air chaud. Les particules essorées sont agitées mécaniquement par brassage ou en lit fluidisé dans le courant d'air chaud dont la température est réglée en fonction de la nature du polymère traité et de la forme géométrique des particules.

L'étape de séchage est très importante car le PET ne doit pas contenir plus de 200 ppm d'humidité résiduelle [29] pour éviter toute dégradation hydrolytique catastrophique en cours de transformation.

Le but du tamisage est d'avoir des écailles de même taille (paillettes homogènes).

I.6.3. Propriétés nécessaires au PET recyclé

Le recyclage mécanique est quant à lui plus limité, parce que la dégradation du polymère pendant la mise en forme n'est pas encore maîtrisée, Le tableau I.3 précise les propriétés nécessaires au PET recyclé pour être transformé.

Tableau I.3 : Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé [30].

Propriétés	Valeurs
Viscosité intrinsèque	> 0.7 dl/g
Température de fusion	> 230 °C
Taux d'humidité	< 0.02 % en poids
Taille des paillettes	0.4 < D < 8 mm
Quantité de colorants	< 10 ppm
Quantité de métaux	< 3 ppm

Partie bibliographique

Quantité de PVC	< 50 ppm
Quantité de Polyoléfines	< 10 ppm

I.6.4. Transformation des paillettes du PET en fibres de polyester

Après avoir classé les paillettes, les classes qui représentent un bon produit (A, B) vont subir une transformation en fibres de polyester, le processus de transformation passe par plusieurs étapes :

I.6.4.1. Déshumidification (séchage)

Les effets de l'humidité de l'air sur le PET sont connus. Ainsi, il est nécessaire de travailler avec des taux d'humidité inférieurs à 50 ppm pour tout procédé de mise en œuvre du PET. Si le matériau contient un taux supérieur, des phénomènes nuisibles apparaissent pendant la mise en œuvre telle qu'une diminution de la masse molaire entraînant une augmentation de la vitesse de cristallisation [31]. Pour cette raison, les écailles en PET doivent être séchées avant extrusion afin que le taux d'humidité soit inférieur ou égal à 0,005 % en masse. Le séchage des écailles en PET s'effectue dans une enceinte appelée tank à une température de 130°C-150°C, sachant que, l'opération s'effectue sous vide et le temps de séjour dans le sécheur est de 6 à 8 h.

Le tank est une citerne dotée d'un système d'agitation, chauffage et aspiration de la vapeur (sous vide) qui favorise des bonnes conditions de chauffage et de cristallisation des écailles, il a une capacité de 1 tonne et demi. La figure suivante montre un tank de l'unité de RETPLAST.



Figure I.9 : Tank ou se déroule le séchage.

I.6.4.2. Extrusion (extrudeuse mono vis)

L'extrusion monovis est un mode de mise en œuvre permettant de travailler sur le matériau à l'état fondu. L'appareil est constitué d'une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique réglé en température de 260°C (figure I.10). Le polymère (PET) à l'état solide (paillettes) issu de séchage est introduit par l'intermédiaire d'une trémie. La zone d'alimentation permet la plastification du polymère. Ensuite, le matériau va être comprimé dans la zone de compression. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La sortie de l'extrudeuse (filière) donnera la forme finale à l'extrudé. La vitesse de rotation des vis et le profil de température sont des paramètres très importants pour les matériaux extrudés [32].

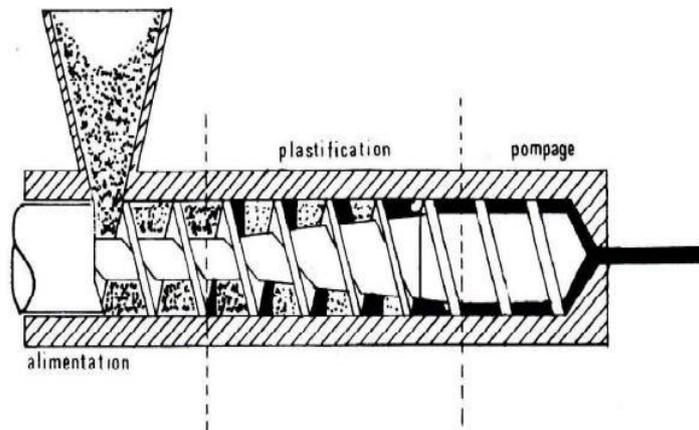


Figure I.10 : Schéma de principe d'une extrudeuse monovis [32].

I.6.4.3. Filage

Le filage se fait par fusion. Le polymère fondu va préalablement passer au travers de différents filtres qui ont pour but d'éliminer toutes les impuretés du polymère. Il est ensuite envoyé sous pression sur une plaque filière en inox qui comporte de 500 à plusieurs milliers d'orifices calibrés. Chacun d'entre eux est distant de ses voisins de quelques millimètres pour éviter les collages brins à brins lorsque le polymère n'est pas encore refroidi en surface.

I.6.4.4. Refroidissement sous filière

La solidification des filaments individuels est obtenue par une véritable trempe thermique, qui doit assurer une chute rapide de la température des filaments d'une amplitude de 200 °C environ, entre le point de sortie de l'orifice de la filière 260 °C environ et 80 °C (transition vitreuse T_g) sur une longueur de l'ordre du mètre, avant le point de convergence des filaments individuels en un fil qui sera enroulé dans des futs spéciaux. Ce refroidissement est assuré par

Partie bibliographique

une puissante soufflerie qui dirige un courant d'air à une température d'environ 20 °C selon une direction transversale par rapport au chemin de filage (c'est-à-dire horizontale).

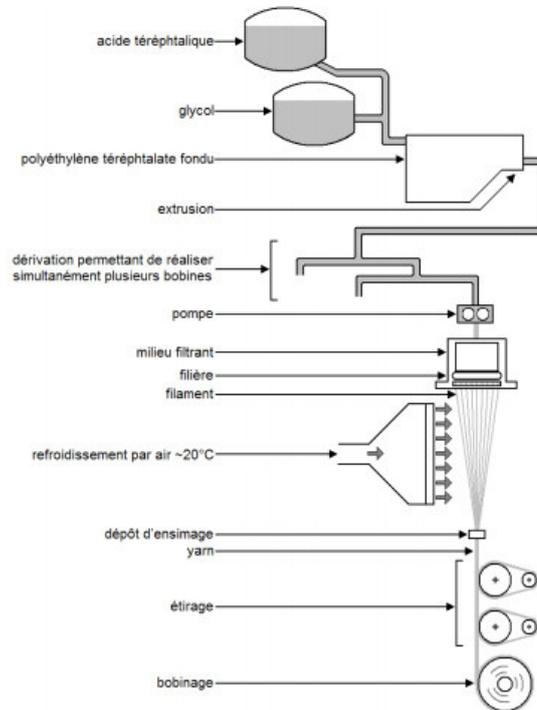


Schéma I.11 : Processus de fabrication des fibres synthétiques (exemple du filage à l'état fondu du polyéthylène téréphtalate) [26].

I.6.4.5. L'ensimage textile

L'ensimage textile est une opération qui permet de protéger les fils et fibres textiles, qui sont soumis durant toute leur élaboration et leur transformation à de multiples contraintes thermiques et / ou mécaniques.

Il consiste à déposer à la surface des fibres un produit complexe dont la fonction est triple : Anti-staticité, lubrification et cohésion inter-brins.

I.6.4.6. Etirage

Le processus d'étirage réduit le diamètre des filaments de 1 ou 2 mm à quelques microns. Il permet de modifier l'arrangement chaotique des molécules longues en une orientation ordonnée suivant l'axe des fibres. Ce changement de forme induit immédiatement des conséquences sur la résistance et le module d'Young des fibres. Le procédé implique le passage des fibres autour d'une série de bobines avec des vitesses de plus en plus élevées pour atteindre un certain taux d'étirage. Il est nécessaire de les étirer à une température supérieure à la température de

Partie bibliographique

transition vitreuse (Usuellement, situe dans la gamme de 90 à 100°C). Celle-ci est déterminée précisément en utilisant soit un manchon chauffant entre les bobines, soit une bobine chauffée.

I.6.4.7. Frisage (Crêpage), séchage et coupe

Pour pouvoir limiter l'aspect des fibres, une augmentation de « voluminosité » est nécessaire.

L'opération s'appelle le frisage ou la texturation. Celle-ci consiste à comprimer à chaud le câble pour fibres dans une « boîte friseuse ». Pour occuper tout le volume disponible, les brins se replient sur eux-mêmes, cette ondulation est fixée thermiquement. Le câble continu « frisé » est ensuite séché et coupé pour produire la fibre constituée de brins de quelques centimètres de long, la longueur des brins est ajustée selon l'utilisation finale de la fibre.

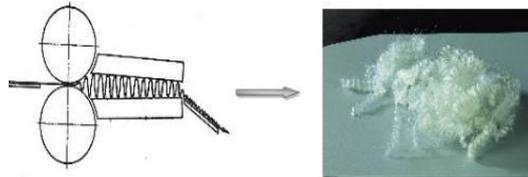


Figure I.12 : dispositif de machine de frisage de fibre (Crimper).

I.6.4.8. Mise en balle

Les fibres de polyester synthétisées durant ce procédé vont être mises en balles pour minimiser leurs volume et d'être vendues pour des industries de textiles.

I.6.5. L'orientation des fibres par étirage

Il est possible de développer la cristallisation par une orientation mécanique des chaînes de polymères [33]. Il résulte de cette orientation par étirage, une très nette amélioration des propriétés mécaniques, induisant une importance technique considérable. De plus, l'étirage de la matière provoque un accroissement très net du module de Young selon l'axe de la fibre alors que l'élongation à rupture est réduite dans les deux directions. Sur le plan structural, on peut considérer que l'étirage provoque une réorganisation de la structure sphérolitique du polymère semi-cristallin et conduit à une orientation privilégiée des chaînes et des lamelles cristallines (figure I.13) [33].

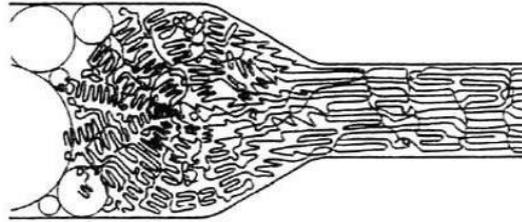


Figure I.13 : Schématisation de l'effet de l'étirage sur la structure des chaînes d'un polymère semi-cristallin [33].

I.6.6. Caractéristiques et propriétés des fibres de PET

La molécule de polyester contient des noyaux aromatiques la rendant moins flexible. La conséquence de cette rigidité moléculaire accrue est une augmentation du module des fibres du polyester [34].

- Le point de ramollissement des fibres PET est approximativement 260°C [35].
- À environ 180°C, la ténacité des fibres PET est d'environ la moitié de sa valeur à la température ambiante.
- Les fibres PET ont une excellente résistance à l'oxydation et à la réduction.
- Les fibres PET ont une haute résistance à la plupart des solvants organiques et hydrocarbures communs.
- La gamme de produits chimiques qui dissolvent les fibres PET aux températures normales ou modérées est limitée.
- Les fibres PET ont une résistance à l'humidité considérablement élevée, dû à leur faible absorption d'eau (0.5%).
- Les fibres PET présentent d'excellentes propriétés telles qu'une résistance à la rupture et un module élastique élevés, une résilience élastique modérée, une bonne résistance thermique et à la lumière [35].

I.6.7. Applications industrielles des fibres de PET

Les fibres PET sont bien connues comme fibres textiles [35]. Les matériaux textiles trouvent naturellement leur place dans la confection des matériaux composites. Au cours de ces dernières années, les fibres de polyester de haute résistance se sont fortement développées et sont de plus en plus utilisées dans les applications industrielles. Ces fibres sont largement employées pour renforcer le caoutchouc, constituant de base de l'industrie pneumatique [36]. On assiste

Partie bibliographique

aujourd'hui à une expansion sans précédent de l'utilisation des fibres synthétiques dans le domaine marin. Traditionnellement ces matériaux sont employés dans les domaines de la plaisance, la pêche et des bateaux de course [37].

I.6.8. Incorporation des fibres PET comme renfort pour matériaux composites

W.Dehas [26] a pu élaborer et caractériser des composites à base de UPR renforcés par fibres PETR courtes.

Wagner et al. [38] ont réalisé une étude visant à optimiser la résilience des composites à fibres courtes de PET en fonction du rapport diamètre/longueur de la fibre.

Kondo et al. [39] ont tenté de renforcer le caoutchouc naturel chargé de silice par des fibres PET modifiées par deux agents de couplage.

Ajji et al. [40] ont étudié la possibilité d'utiliser des mats de fibres de PET dans le domaine biomédical et plus particulièrement comme support de principe actif (pansement) pour la restauration des tissus.

Fu et al. [41] ont étudié l'effet de l'incorporation de fibres de PET courtes et de nano-cristaux (whiskers) de wollastonite sur les propriétés de la résine poly (méthylvinyl siloxane)

I.7. Conclusion

L'étude bibliographique nous a permis de comprendre les notions nécessaires au recyclage du PET sous forme mécanique du PET sous forme de fibre et l'injection de ces dernières dans des matériaux composites cependant il existe peu de travaux qui traitent le comportement de ce genre de composite à matrice résine polyester insaturé (UPR), très abondante dans l'industrie de la construction de matériaux en Algérie, et également de nature proche de celle du PET.

C'est pourquoi, nous nous proposons d'étudier ces matériaux dans un objectif de remplacement de la fibre de verre par la fibre PET.

Partie expérimental

II.1. Introduction

L'objectif que nous nous sommes tracés dans ce travail est l'élaboration de matériaux composites à base de résine polyester insaturé (matrice) contenant des mats (renfort) préparées à partir de fibre PET recyclée et également des composite hybride à base de renfort fibre de verre et fibre PET toujours avec la résine polyester . Afin de vérifier la qualité et les propriétés du composite préparé.

A cet effet, ce chapitre sera consacré à la présentation des différents produits utilisés pour la réalisation de cette étude et le mode d'élaboration de composite ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation. Nous détaillerons pour chacune d'elle le principe de fonctionnement et l'intérêt qu'elle présente pour la détermination des propriétés du matériau élaboré selon des conditions expérimentales bien choisies.

II.2. Présentation des matériaux

II.2.1. La matrice

Le types de résine polyester insaturée utilisée comme matrice dans ce travail, est une résine orthophtalique non accélérée SP 500 de LORN Chemicals de Aomar. Le durcissement de cette résine nécessite l'ajout d'un accélérateur qui est l'Octoate de Cobalt et d'un amorceur qui est une solution de peroxyde, nommée PMEC 50 (solution à 50 % par masse de peroxyde de Méthyl éthyl cétone dans le diméthyle phtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif).

Les caractéristiques des produits utilisés sont résumées dans les tableaux II.1, II.2 et II.3

Tableau II.1 : Caractéristiques de la résine SP 500.

Aspect	Clair et limpide
Viscosité Brookfield (25°C)	400-600 cps
Extrait sec (35 min à 150°C)	64+/-1%
Indice d'acide	Max 35 mg KOH/g
Pic exothermique	150-165 °C
Densité à 20°C	1.10-1.20 g/cm ³
Temps de gel (20°C)	5-8 min

Partie expérimental

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 g/cm ³ à 25°C

Tableau II.3 : Caractéristiques du catalyseur PMEC 50.

Formule	$C_8H_{18}O_6$
Masse moléculaire	210,22 g/mol
Densité à 20°C	≈ 1,14 g/cm ³
Oxygène actif	9,0 - 9,2 (% massique)
Température de stockage	25 °C max
Couleur	Claire
Stockage	6 mois

II.2.2. Le renfort

Nous avons utilisé la fibre de PET de recyclage vendu sur le marché pour literie connu sous le nom de la ouate ainsi que de la fibre de verre E mat et roving.

II.3.Elaboration des matériaux

II.3.1. Préparation des Mats

Nous coupons la fibre de PET sous forme d'une surface bien limitée de 300 x250 mm² afin d'attribuer une masse surfacique au mats. Ces masses surfaciques sont de 600 gr/m² 1200 gr/m² et 2400 gr/m² choisies par analogie avec le travail initié l'année précédente.

Partie expérimental

Enfin, un séchage des différents mats a été réalisé dans le but d'éliminer le maximum d'humidité, après quoi, les mats sont prêts à l'emploi (figure 1).



Figure II 1 : Les différents types des mats préparés par fibre de PET recyclé de masse surfacique.

Les fibres de verre utilisé dans ce travail sont des mats 300 et des roving 800 gr/m².

II.3.2. Préparation des éprouvettes composites

Pour les renforts fibre PET, nous avons considéré des plaques composites à deux plis mats (30% de mat pour chaque pli).

Pour les renforts fibre de verre et PET, nous avons considéré des plaques composites à deux plis mats (30% de mat de PET pour chaque pli) et (45% de roving fibre de verre et 30% de mat PET)

Nous avons élaboré des types de plaques en composite fibre PETR (mat)/résine UP de dimensions (300×250) mm². Et également, nous avons élaboré des plaques composites hybride fibre de verre- fibre PET/ résine UP une à chaud l'autre à froid. Le procédé utilisé est le moulage au contact. (le processus à froid a été choisi juste pour l'hybride puisque il ne nous a pas permis d'obtenir d'amélioration de propriétés avec le composite PET/UP).

Trois plaques sont préparées à chaud (plis presser à chaud), une à plis mats de grammage 600 g/m² et le deuxième pli mat 1200 g/m² et un pli 2400 g/m². et une plaque hybride (résine + fibre PET + fibre de verre type de roving 800).

Partie expérimental

Ces plis sont pressés par moulage en compression dans une presse manuelle du type CARVER model 3856CE S/N 3856CE S/N120030 assambled in USA. Le processus de pressage des mats, a été effectué à une température de 230°C (T_f de PETR) et sous une pression égale à 8 KN/m² afin obtenir des mats plus fins que ceux obtenus à froid. Leurs épaisseurs sont comprises entre 1 à 2 mm. Le pressage a duré 2 minutes pour assurer une fusion de la surface de mat. A leur sortie de la presse, les mats sont directement empilés et imbibés de résine puis, compactés manuellement à l'aide d'un rouleau débulleur jusqu'à obtention de la séquence désirée.

Il faut signaler que le choix du taux de fibre PET dans le composite a été fait initialement par analogie avec le taux des fibres de verre dans dans le composite. Les caractéristiques des plaques de composite préparées sont résumées dans les tableaux II.4.les composites polyesters. Cependant, nous avons constaté une mauvaise mouillabilité de la fibre PET, ce qui nous a conduits à travailler à des taux supérieurs assurant une bonne répartition de la résine.

Tableau II.4 : Les caractéristiques des plaques de composite.

Nom de plaque	Méthode de préparation	Nombre des plis	Grammage des plis	Taux de fibres PETR
C 600	Chaud	1 pli	600 g/m ²	30 %
C 1200	Chaud	1 pli	1200 g/m ²	30 %
C 2400	Chaud	1 pli	2400 g/m ²	30 %
CHB	Chaud	2 plis	-	30 % PET 45% verre
FHB	Froid	2 plis	-	30 % PET 45% verre

Après, toutes les plaques composites élaborées sont conditionnées à température ambiante pendant 24 heures puis, démoulées et subissent par la suite une post cuisson à 40°C pendant 16 heures d'après l'étude de Perrot [42] 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.

A partir des plaques élaborées par le procédé à chaud et à froid, des éprouvettes normalisées sont découpées, à l'aide d'un disque diamanté sous un jet d'eau, selon les normes

Partie expérimental

ISO 178 pour la flexion trois points (figure II.2b) et le choc de type CHARPY (figure II.2c). Après la découpe, les éprouvettes sont ébavurées par un léger ponçage, puis nettoyées et séchées de nouveau.

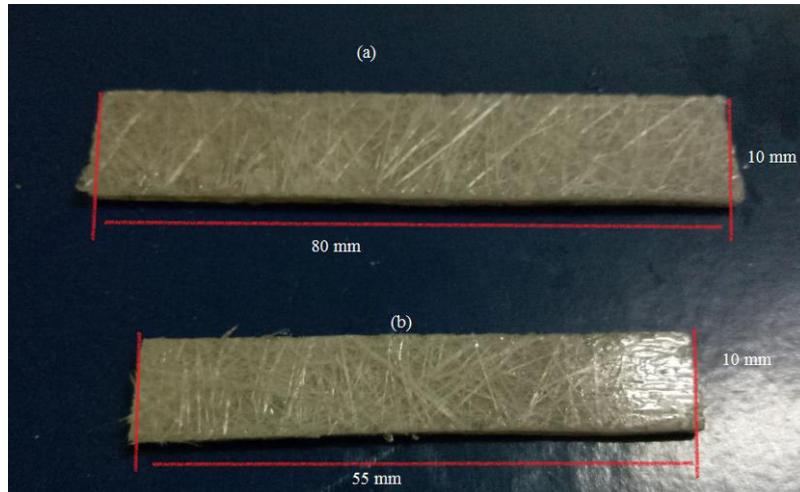


Figure II.2 : Epreuves d'essais en matériau composite (a) éprouvette de flexion et (b) éprouvette de choc CHARPY.

Il faut remarquer que l'ensemble des plaques élaborées, que ce soit à chaud ou à froid, présentent des défauts sous formes de vides ou des bulles d'air et cela est dû à la médiocrité de la méthode d'élaboration (moulage au contact).

La découpe de ces plaques par disque diamanté a engendré des défauts aux éprouvettes sous forme des fissures visuels qui vont certainement affectées les propriétés mécanique du composite, comme c'est présenté dans la figure II.3.



Figure II.3 : Epreuve de composite à des fissures visuelles à l'œil nues.

II.3.3. Préparation des films

Pour la préparation des films destinés à la spectroscopie infrarouge, on a utilisé la même méthode de préparation de composite mais avec une toute petite quantité de fibres PET mouillées de résine polyester et en pressant entre deux plaques.

II.4. Méthodes de caractérisation

II.4.1. Analyse chimique par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Des analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre infrarouge à double faisceaux et à transformé de Fourier du type Perkin Elmer 1000. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existant au sein du matériau. En effet, lorsque la fréquence de radiation est identique à la fréquence propre de la molécule, cette dernière change d'état et produit sur le spectre une bande d'absorption.

Ces spectres sont réalisés en transmission sur une gamme de nombres d'ondes comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Pour déterminer la nature chimique des interactions entre le renfort et la résine dans le composite, une analyse de ce dernier par FT-IR est réalisée avec une résolution de 8 cm^{-1} en absorbance. La méthode consiste à mettre un film fin de composite entre deux pastilles de KBr préparées à l'aide d'une presse manuelle et d'envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge.

Afin de vérifier les transformations chimiques produites lors de l'utilisation des mats chauds et des mats froids, les différents films élaborés sont analysés en absorbance avec la résolution citée précédemment.

II.4.2. Essai mécanique de flexion trois points

La flexion a été sélectionnée parce qu'en pratique ces composites étudiés sont sollicités, surtout, en flexion. Les essais de flexion sont menés sur la même machine Zwick/Roell Z050 presque comme celle utilisée en traction en changeant seulement le dispositif du montage d'essai. La distance entre appuis choisie assure un élancement égal à 17h. Ils sont réalisés dans les mêmes conditions (nombre d'éprouvettes, température d'essai et vitesse de charge) que les essais de traction et testées en mettant la panne centrale sur la face gelcoatée (lisse).



Figure II.4 : Schéma d'essai de flexion par la machine Zwick/Roell Z050.

II.4.3. Essai mécanique de choc type CHARPY

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse et à énergie élevée, engendrant la rupture de l'éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble de matériau-éprouvette, la fragilité résultant davantage du faible allongement que de la faible énergie de rupture. Le résultat dépend du processus de relaxation moléculaire associé au temps de rupture et à une température, ainsi que de la géométrie (entailles en U ou en V) et de l'hétérogénéité (défauts) qui engendrent des concentrations de contraintes dépendant, du type, de la forme et du pourcentage de renfort.

La résistance au choc a été déterminée à température ambiante (23°C) selon la procédure décrite dans la norme ASTM D-256 méthode (A). Les dimensions moyennes des échantillons sont 55 x 10 mm².

Des essais ont été effectués en utilisant une machine Zwick équipée d'un pendule 7,5 kg. Avant les tests, les échantillons ont été séchés.

La force d'impact est déterminée comme suit :

Partie expérimental

$$IS = \frac{\theta}{h \times b} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

IS : Résistance aux chocs (KJ/m²)

h : L'épaisseur de l'échantillon (m)

b : largeur de l'échantillon (m)

θ : L'énergie d'impact (KJ)

II.4.4. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons pour caractériser la microstructure de notre matériau et étudier l'effet de traction sur l'interface fibre/matrice des composites. Des photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type HITACHI S-4800 équipé d'une platine Peltier motorisée (-5°C + 55 °C), une caméra infrarouge, un micro injecteur et un micromanipulateur. Avant analyse, une étape de métallisation au carbone est nécessaire pour augmenter la conductivité et permettre d'acquérir les images. Les caractéristiques techniques sont les suivantes : résolution de 1 nm à 15 kV ; faible énergie permettant d'avoir un faisceau quasi monochromatique ; échantillons jusqu'à 50 mm de diamètre.

III.1. Introduction

Les résultats obtenus à partir des différents tests effectués sur les composites fibres PET/UP et verre-PET/UP sont présentés et discutés dans ce chapitre. L'évolution des caractéristiques mécaniques, structurales, moléculaires, et morphologiques des composites est exprimée en fonction du nombre des plis et taux des fibres PETR.

III.2. Caractérisation des composites fibres PETR/UPR par analyse IRTF

Le spectre IRTF de la fibre PETR est représenté par la figure III.1. Il révèle la présence des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles entre 3600 et 3200 cm^{-1} ainsi que, celles des CH aromatique entre 3080 et 3000 cm^{-1} et symétrique et asymétrique des C-H du groupement $-\text{CH}_2$ aliphatiques à 2970 et 2830 cm^{-1} . D'autre part, on observe aussi une forte bande vers 1720 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle du PET et les bandes de vibration du cycle aromatique vers 1577 , 1504 et 1470 cm^{-1} . La bande se trouve à 1050 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation de la liaison C-O du polyester [43].

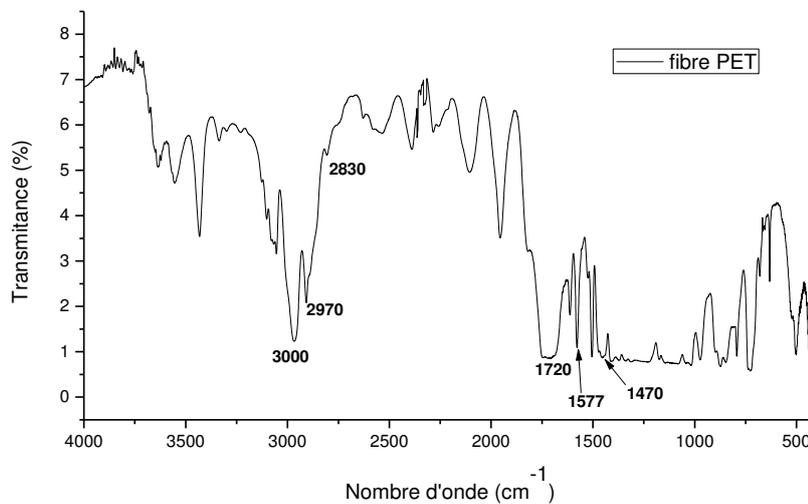


Figure III.1 : Spectre IRTF de la fibre PETR.

Le spectre IRTF de la résine polyester insaturé, représenté par la figure III.2, montre une large bande caractéristique des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles entre 3600 et 3200 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation des CH aromatiques sont observées entre 3090 et 3000 cm^{-1} , alors que celles des CH aliphatiques sont détectées entre 2990 et 2850 cm^{-1} , approximativement. D'autre part, une forte bande est observée vers 1720 cm^{-1} et est caractéristique du groupement carbonyle du polyester alors que les bandes de vibrations du

Résultats et Discussion III

cycle aromatique sont repérées vers 1600, 1504 et 1470 cm^{-1} . La région comprise entre 1400 et 1000 cm^{-1} est particulièrement complexe car elle est riche en bandes et contient la vibration de déformation de la liaison C-O du polyester [43].

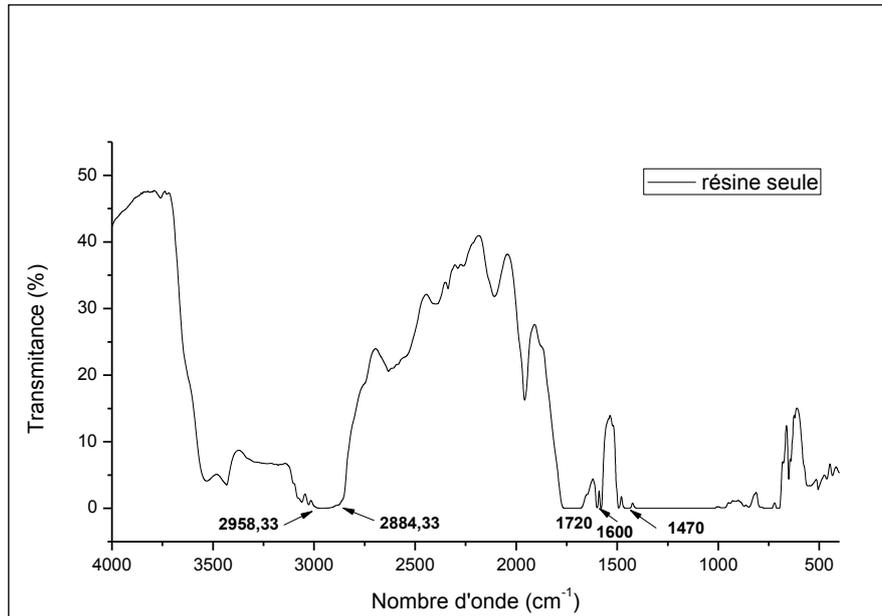


Figure III.2 : Spectre IRTF de la résine polyester insaturé.

Le spectre IRTF de composite fibre PETR/UPR est reporté sur la figure III.3, Il est parfaitement identique à ceux de la fibre PETR et de la résine polyester insaturés car il s'agit de la même structure chimique. La similitude de structure de la matrice UPR et la fibre PET permet d'anticiper l'existence d'interactions favorable à une bonne adhésion entre les deux constituants du composite, sans qu'il y ait nécessité d'un quelconque traitement des fibres.

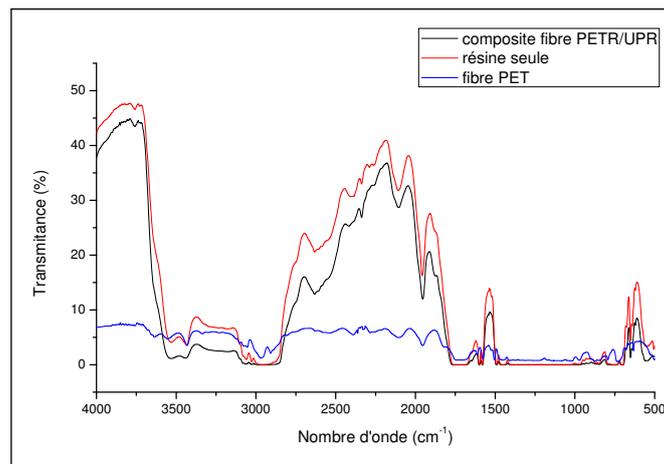


Figure III.3 : Spectres IRTF de : UPR, composite fibre PETR/UPR, fibre PETR.

III. 3. Essais de flexion trois points

Les résultats de la flexion trois points sur les éprouvettes des différents composites hybrides ou non, sont présentés dans la figure III.4 et III.5.

Pour ce qui est du comportement des composites hybrides sous flexion trois points, les courbes de charge/déplacement traduisent toutes trois phases : une première phase linéaire élastique en début de sollicitation, une deuxième phase non-linéaire jusqu'au sommet de la courbe, correspondant à la rupture progressive du pli. Quant à la troisième phase, elle se situe au-delà du sommet de la courbe. La chute brutale de la charge enregistrée pour les figures (III.4.a, III.4.b), juste après le sommet, correspond à la rupture du pli suivi d'une résistance moins importante correspondant à la présence des ponts de fibres mats assurant le maintien de la structure du composite. Pour les composites à base de fibre de PET, ils décrivent le même comportement que celui des hybrides mais sans la troisième phase (figures (III.5)).

Il faut noter que la chute brutale enregistrée pour les composites est plus accentuée pour ceux élaborés à froid par rapport à ce élaborés à chaud. Cela confirme la formation d'interaction entre la fibre et la résine polyester dans le cas du procédé à chaud évitant la rupture brutale du matériau.

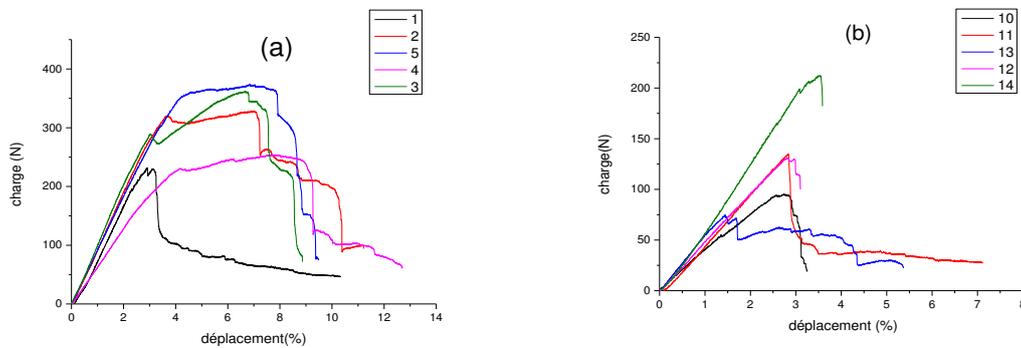


Figure III.4 : Courbes charge-déplacement en flexion trois points du composite de type : CHB (a), FHB(b).

Résultats et Discussion III

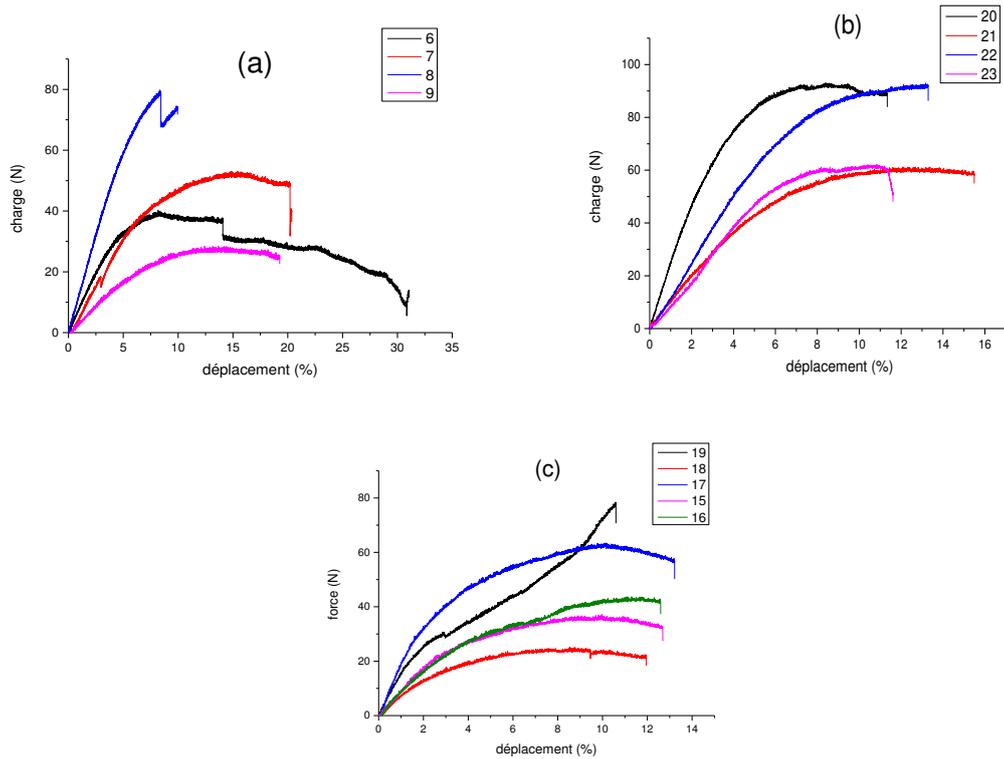
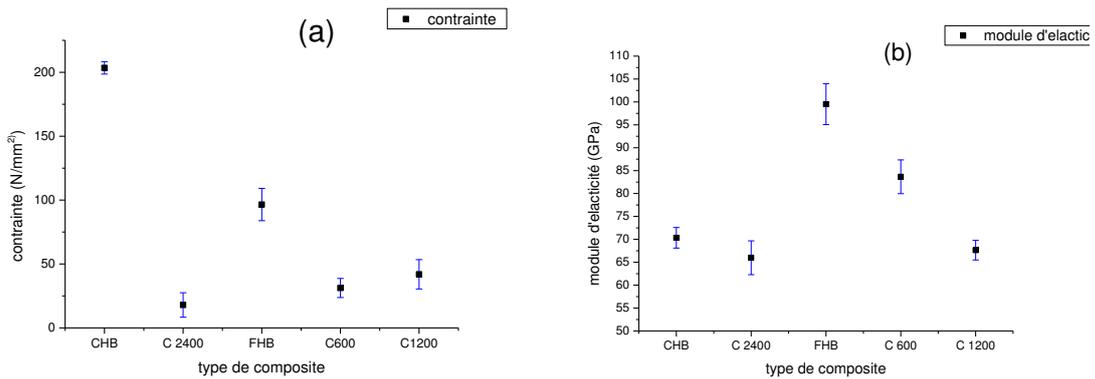


Figure III.5: Courbes charge-déplacement en flexion trois points du composite de type : C2400 (a), C1200 (b) et C600 (c).

Nous avons pu illustrer par la figure III.6 l'évolution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la déformation à la rupture de différents types de composites de l'étude.



Résultats et Discussion III

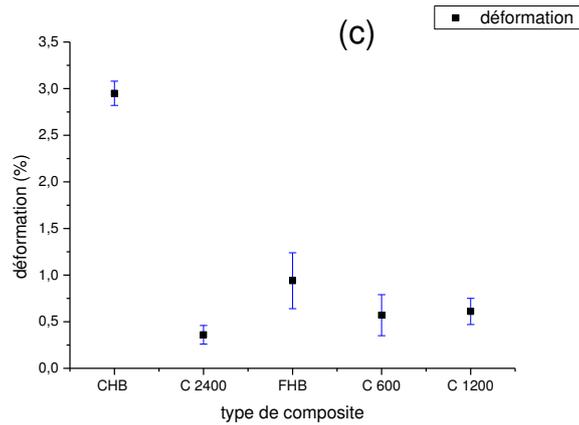


Figure III.6: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points des différents types de composites: contrainte à la rupture (a), module d'élasticité en flexion (b), déformation de flexion (c).

D'après la figure III.6, montre que les composite hybride CHB et FHB présente de meilleures résistances et des déformations nettement plus supérieures à celles des composites à fibres PET. De même pour le module d'élasticité ce qui montre l'influence positive de la présence de la fibre de verre. Cependant les composites hybrides élaborés à chaud ont les meilleures propriétés mécaniques ce qui confirme la formation de bonne liaison par le procès à chaud

Pour ce qui est des composite à fibre PET, ils ont enregistré une résistance et une déformation optimale pour le composite C1200. La même évolution a été enregistrée pour le module d'élasticité. Cela veut dire qu'il est judicieux de ne pas utiliser des plis de PET trop épais afin d'améliorer les propriétés du composite

Ces évolutions confirment les constatations rapportées sur la force des interactions formées par la procédure à chaud ainsi que l'influence du taux de la fibre sur les propriétés finales du matériau.

Nous constatons que les écarts entre les valeurs des constantes de l'ingénieur sont importants, et cela s'explique par la présence des défauts de la technique de mise en œuvre et la découpe.

Pour mieux quantifié les propriétés mécaniques en flexion trois points, l'ensemble des résultats obtenu pour les différents matériaux élaborés est résumé dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Valeurs des constantes de l'ingénieur obtenues par flexion trois points.

Résultats et Discussion III

CHB	Moyenne	Ecartype
contrainte de rupture (N/mm ²)	203.46	4.87
déformation de flexion (%)	2.95	0.13
module d'élasticité en flexion (GPa)	70.34	2.24
C 2400	Moyenne	Ecartype
contrainte de rupture (N/mm ²)	17.93	9.60
déformation de flexion (%)	0.36	0.10
module d'élasticité en flexion (GPa)	65.98	3.70
FHB	Moyenne	Ecartype
contrainte de rupture (N/mm ²)	96.54	12.61
déformation de flexion (%)	0.94	0.30
module d'élasticité en flexion (GPa)	99.51	4.46
C 600	Moyenne	Ecartype
contrainte de rupture (N/mm ²)	31.21	7.46
déformation de flexion (%)	0.57	0.22
module d'élasticité en flexion (GPa)	83.66	3.69
C 1200	Moyenne	Ecartype
contrainte de rupture (N/mm ²)	41.97	11.48
déformation de flexion (%)	0.61	0.14
module d'élasticité en flexion (GPa)	67.63	2.14

III.4. Essais de choc Charpy :

Les résultats du test de choc Charpy pour les différents types de composites de l'étude sont présentés dans la figure III.7. Nous tenons à signaler que lors des essais de choc, nous n'avons pas obtenu de rupture totale des éprouvettes testées mais juste des micro-fissures dans la résine, au droit de l'impact, pour celles élaborées à chaud et des fissures notables avec des ponts de fibres qui maintiennent la structure du matériau, dans le cas de celles élaborées à froid. Pour cela, les résultats que nous allons rapporter dans cette partie sont tributaires et nécessite d'être complété par un test de choc plus efficace.

Résultats et Discussion III

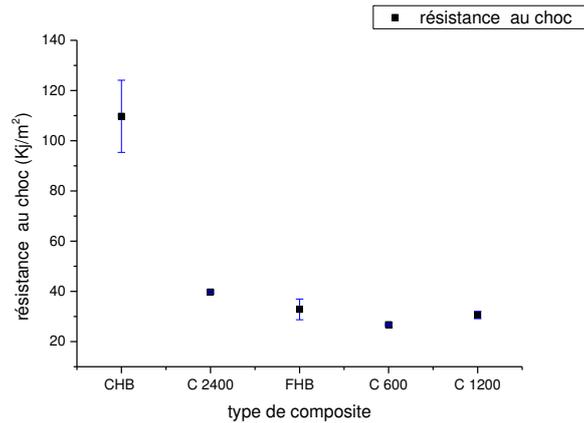


Figure III.7 : Evolution des résistances au choc.

Selon la figure III.7, le composite CHB enregistre la meilleure résistance au choc pour une valeur ($\approx 109.93 \text{ KJ/m}^2$) nettement supérieure à celles du composite FHB. Cela consolide l'efficacité du mode d'élaboration à chaud

Pour les différents composites à fibre PET élaboré à chaud, la résistance au choc du composite C 2400 ($\approx 39,74 \text{ KJ/m}^2$) est supérieure à celle du C 1200 et C 600 correspondant respectivement aux valeurs ≈ 32.82 et 30.59 et 26.73 KJ/m^2 . Cette résistance au choc dépend certainement au taux de fibre PET alors que le composite à taux de fibre élevé procure probablement une structure qui absorbe mieux le choc par rapport à celle de faible taux.

L'ensemble des résultats obtenu pour les différentes éprouvettes de matériaux élaborés pour le test de choc est résumé dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les valeurs de résistance au choc de différentes éprouvettes.

Eprouvette	1	2	3	4	5	Moyenne	Écartype
CHB	122.97	94.31	94.05	104.6	132.93	109.72	14.37
C 2400	41.24	32.66	41.66	42.33		39.74	0.54
FHB	26.32	41.28	27.66	33.21	35.65	32.82	4.13
C 600	28.09	22.46	25.78	28.81	28.52	26.73	0.36
C 1200	30.96	34.10	29.24	28.06		30.59	1.45

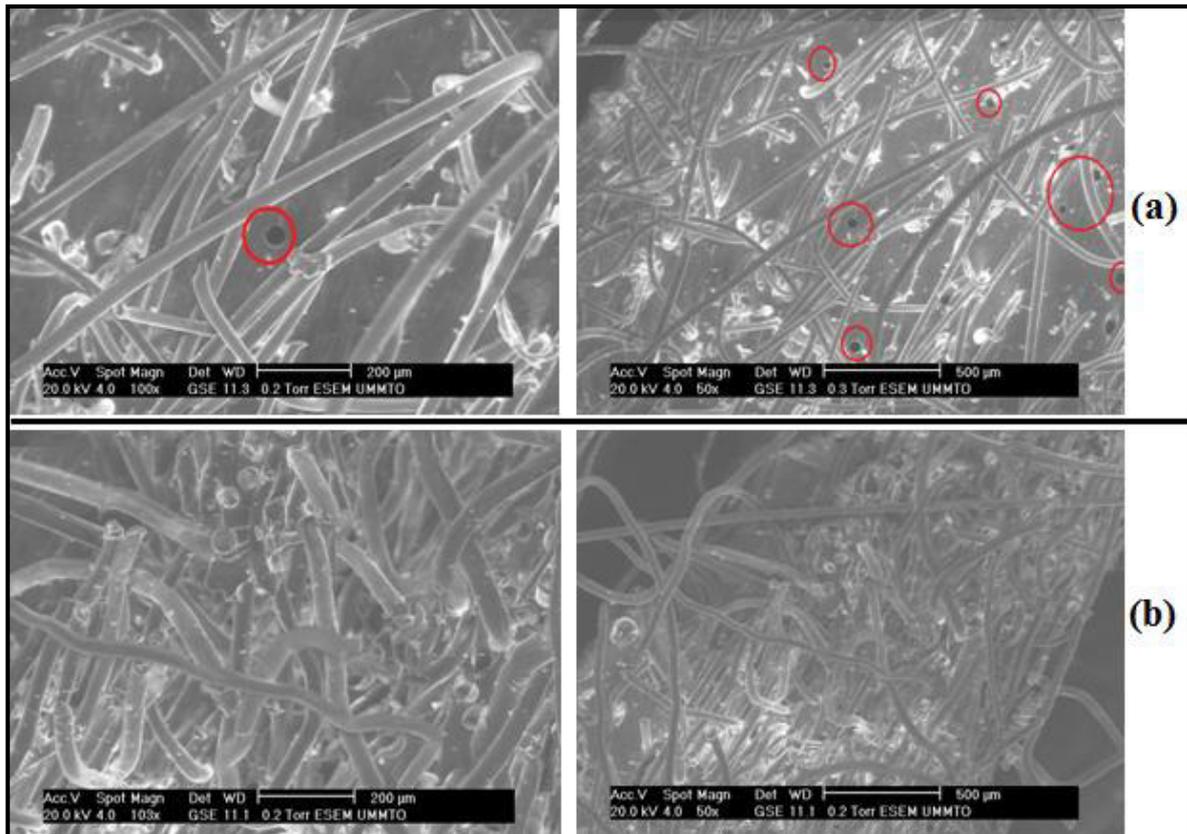
III.5. Morphologie des composites fibres PETR/UPR

La figure III.8, représentant la morphologie des composites à de fibres PETR, montre que les deux types de composites n'expriment presque aucune évidence d'arrachement de fibre et qu'après la rupture, les fragments des fibres rompues restent noyés dans la matrice, ce qui apporte la preuve indéniable sur la bonne adhésion des fibres PET à matrice UPR. De plus, la rupture des fibres résulte, à la fois, de leur contribution dans le processus de fracture des composites lors de la sollicitation mécanique et de leur capacité à supporter la charge appliquée qui leur est transférée à partir de la matrice. Ceci ne serait possible si l'adhésion de la fibre à la matrice n'était pas suffisamment forte.

Selon les micrographies (b), l'addition de fibres PET à la résine UP à chaud permet d'avoir une bonne dispersion dans la matrice UPR, ce qui rend possible la bonne mouillabilité des fibres par la résine. Ceci est à l'origine de fortes interactions interfaciales qui assurent une grande surface de contact, nécessaire pour un meilleur transfert de contraintes entre les deux phases du composite [44-45]. En outre, les micrographiques de ces composites présentent des évidences supplémentaire, à la fois, sur la bonne résistance à la rupture de ces matériaux et sur la contribution effective des fibres PETR dans leur ténacité globale, en raison de la déformation de la fibre et de la rugosité et de l'irrégularité de la surface de fracture, particulièrement dans le cas du composite.

Résultats et Discussion III

Cependant, la micrographie (a) du composite de fibres PETR préparé à froid, montre une mauvaise imprégnation des fibres par la résine, raison pour laquelle un transfert efficace de contraintes imprégnation des fibres par la résine, raison pour laquelle un transfert efficace de contraintes ne peut être assuré. Les défauts induits par la proximité des fibres PETR, et par conséquent leur mauvais mouillage par la matrice, peuvent agir comme initiateurs de la rupture fragile du composite.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif que nous nous sommes tracés dans ce travail est l'élaboration de matériaux composites à base de résine polyester insaturé contenant des renfort mats préparées à chaud partir de différent taux de fibre PET recyclée. Et également, l'élaboration des composite hybride à base de renfort fibre de verre et fibre PET et la résine polyester comme matrice et cela par une procédure à chaud et à froid afin de vérifier la qualité et les propriétés du composite préparé.

Les résultats obtenus ont montré pour l'analyse infrarouge à transformée de Fourier une grande similitude dans la structure du PET recyclé et celle du polyester insaturé par l'apparition des principales bandes caractéristiques de chacun sans mettre en évidence, la formation de liaisons chimiques particulières entre la fibre et la matrice même après traitement thermique de la fibre.

Pour ce qui est du comportement des composites hybrides sous flexion trois points, les courbes de charge/déplacement traduisent toutes trois phases : une première phase linéaire élastique en début de sollicitation, une deuxième phase non-linéaire jusqu'au sommet de la courbe, correspondant à la rupture progressive des plis. Quant à la troisième phase, elle se situe au-delà du sommet de la courbe. Pour les composites à base de fibre de PET, ils décrivent le même comportement que celui des hybrides mais sans la troisième phase.

Il faut noter que la chute brutale enregistrée pour les composites est plus accentuée pour ceux élaborés à froid par rapport à ce élaborés à chaud. Cela confirme la formation d'interaction entre la fibre et la résine polyester dans le cas du procédé à chaud évitant la rupture brutale du matériau. Pour ce qui est des composite à fibre PET, ils ont enregistré une résistance et une déformation optimale pour le composite C1200. La même évolution a été enregistrée pour le module d'élasticité. Cela veut dire qu'il est judicieux de ne pas utiliser des plis de PET trop épais afin d'améliorer les propriétés du composite

Selon les tests de choc, le composite CHB enregistre la meilleure résistance au choc pour une valeur de $\approx 109.93 \text{ KJ/m}^2$ nettement supérieure à celles du composite FHB. Cela consolide l'efficacité du mode d'élaboration à chaud ainsi que l'adjonction d'un pli en fibre de verre dans la structure du composite.

Conclusion générale

Pour les différents composites à fibre PET élaboré à chaud, la résistance au choc du composite C 2400 ($\approx 39,74 \text{ KJ/m}^2$) est supérieure à celle du C 1200 et C 600 correspondant respectivement aux valeurs ≈ 32.82 et 30.59 et 26.73 KJ/m^2 . Cette résistance au choc dépend certainement du taux de fibre PET, donc le composite à taux de fibre élevé procure probablement une structure qui absorbe mieux le choc.

Selon les images MEB obtenu, il est clairement montré que l'addition de fibres PET à la résine UP à chaud permet d'avoir une bonne dispersion dans la matrice UPR, ce qui rend possible la bonne mouillabilité des fibres par la résine. Ceci est à l'origine de fortes interactions interfaciales qui assurent une grande surface de contact, nécessaire pour un meilleur transfert de contraintes entre les deux phases du composite. Cependant, la pour composite de fibres PETR préparé à froid, une mauvaise imprégnation des fibres par la résine est observée, raison pour laquelle un transfert efficace de contraintes ne peut être assuré. Les défauts induits à proximité des fibres PETR, et par conséquent leur mauvais mouillage par la matrice, peuvent agir comme initiateurs de la rupture fragile du composite. Ces observations appuient les constatations rapportées dans les essais mécaniques.

PERSPECTIVES

PERSPECTIVES

La substitution des renforts traditionnels tels que les fibres de verre, de carbone...etc. par les fibres organiques de PET est intéressante des points de vue économique et environnemental. Pour une poursuite potentielle de ce travail, plusieurs aspects méritent d'être développés. Pour cela, plusieurs peuvent être formulées et ce comme suit :

- Explorer plus judicieusement les concentrations optimales en fibres PET pour déterminer, avec exactitude, les compositions les plus performantes ;
- Réaliser des composites hybrides à matrice UPR renforcées, à la fois de fibre de verre et de fibres PET.
- Elaborer des composites renforcés avec des tissu orienté bidirectionnel ou tri directionnel de fibres PET.
- Incorporer les fibres PET à d'autres matrices thermoplastiques et thermodurcissables.

Référence bibliographique

- [1] K. L. Nait-Ali., “Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche Expérimentale et modélisation,” université Montpellier II, 2008. [1] !! Partie bibliographique
- [2] Aissa Bouziane, L’Algérie veut recycler 40% de ses déchets en 2016, Agence nationale des déchets, 2014.
- [3] : M. BORDIVAL. « Modélisation et optimisation numérique de l’étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles en PET par injection- soufflage ». Thèse de doctorat. Paris: Ecole Doctorale 364: Sciences Fondamentales et Appliquées. 2009, 196 p.
- [4] B. GANTILLON et R. SPITZ ; Mckenna, T.F Macromol. Mater.Eng, 289-88, (2004).
- [5] E. MARECHAL, P.H. GEIL, V.B. GUPTA et Z. BASHIR; Handbook of thermoplastic polyesters. Volume 1: Homopolymers and copolymers, Edité par Stoyko FAKIROV, WILEY-VCH, Allemagne, 753 p, (2002).
- [6] Techniques de l’ingénieur, PET ou Poly(éthylène téréphtalate).
- [7] G. LI, S.L. YANG, J.M. JIANG et C.X. WU ; *Polymer*, 46, 11142-11148, (2005).
- [8] U. KÖNCKE, G. ZACHMANN et F.J. BALTA-CALLEJA ; *Macromolécules*, 29, 6019-6022, (1996).
- [9] : B. J. HOLLAND et J. N. HAY. « The thermal degradation of PET and analogous Polyesters measured by thermal analysis Fourier Transform Infrared Spectroscopy».
- [10] : F. FRAISSE. « Etude du recyclage de mélanges PET/PC en vue de définir un procédé respectueux de l’environnement pour l’utilisation de profilés dans le bâtiment ». Thèse de Doctorat. Paris : Université Blaise Pascal. 2005, 205 P.
- [11] : H. ZIMMERMAN et N.T. KIM. « Investigation on thermal and hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate) ». *Polymer Engineering Science*, 1980, Vol. 20, P. 680-683.
- [12] : I. C. MC NEILL et M. BOUNEKHEL. « Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1- poly (alkylene terephthalate) ». *Polymer Degradation and Stability*, 1991, Vol. 34, P. 187-204.
- [13] : Y. MARCO, L. CHEVALIER et M. CHAOUICHE. « WAXD study of induced crystallization and orientation in poly (ethylene terephthalate) during biaxial elongation ». *Polymer*, 2002, Vol. 43, P. 569–6574.
- [14] : A. LAUNAY, F. THOMINETTE, et J. VERDU. « Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate): a kinetic study». *Polymer Degradation and Stability*, 1994, vol.46, p. 319-324

Référence bibliographique

- [15] : C. DUSTRIEZ. « Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécanique des polymères; influence de la température ». Thèse de Doctorat. Lyon : Ecole Doctorale des Matériaux. 2004, 164 p.
- [16] : A. LAUNAY, F. THOMINETTE et J. VERDU. « Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) a steric exclusion chromatography study ». Polymer Degradation and Stability, 1999, Vol. 63, P. 385-389
- [17] : ADEME. « Recyclage chimique des matières plastiques.» [en ligne]. Disponible sur : (Consulté le : 20/11/2010).
- [18] : B. SWOBODA. «Amélioration du comportement au feu de poly (éthylène téréphtalate) et d'alliages poly (éthylène téréphtalate)/polycarbonate recyclés». Thèse de Doctorat. Lyon : Université Montpellier II Science et Technique du Languedoc. 2007, 279 p.
- [19] : K. L. NAIT-ALI. « Le PET recyclé en emballage Alimentaires : approche expérimentale et modélisation ». Thèse de Doctorat. Lyon : Université Montpellier II Science et Technique du Languedoc. 2008, 220 p.
- [20] : AFSSA. « Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson». [en ligne]. Disponible sur : (Consulté le : 20/10 /2012).
- [21] : ECOEMBALLAGES. « Etude des perspectives d'évolution du tri par couleur du verre d'emballage en France ». [en ligne]. Disponible sur: < www.ecoemballages.fr >. (Consulté le : 05 /09/2013).
- [22] : AMCORE PET Packaging. « Technologies dans le monde de l'environnement ». [en ligne]. Disponible sur: (Consulté le: 20/09/2010).
- [23] : A. J. MULLER et al. « The calorimetric and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) from beverage bottles ». Polymer Engineering and Science, 1987, Vol. 27, P. 796-803
- [24]:J. C. RIFFIN. « Evaluation of PET and recycled PET as replacements for a PETG packaging tray ». Journal of Plastic Film and Sheeting, 1996, Vol. 12, p.139-148.
- [25] N. Bellili, «Etude des effets du recyclage sur les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques du PET », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbes- Sétif, 2006, 72 p.

Référence bibliographique

- [26] W. Déchas, "Elaboration et caractérisation de composites à base de résines insaturées et de renforts d'origine minérales et organiques" université Ferhat Abbas Sétif -1-, Mars 2017.
- [27] Comité technique de recyclage des emballages plastiques ; Concevoir une bouteille ou un flacon, (2004).
- [28] M. PACI, F.P. LA MANTIA, « Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethylene terephthalate », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 63, 1999, pp. 11-14.
- [29] J. SCHEIRS, *Polymer Recycling : Science, Technology and Application*, Ed. John WILEY & SONS (WILEY series in Polymer Science), 1998, England, chapitre 4, pp. 120-182.
- [30] F. AWAJA et D. PAVEL ; « Recycling of PET », in *European Polymer Journal*, volume 41, pp. 1453-1477, (2005).
- [31] L.A. UTRACKI et M.R.KAMAL ; *Polym. Eng. Sci.*, 22, 96, (1982).
- [32] M. Le Baillif et K.Oksman; The influence of the extrusion process on bleached pulp fiber and its composites. Proc. Progress in Wood & Biofibre Plastic Composites conference, Toronto, ON, Canada, (2006).
- [33] M. Fontanille, Y. Gnanou, « Structure moléculaire et morphologie des polymères », Vol. A 3042, *Techniques de l'ingénieur*, Paris, 1994, pp. 5-7.
- [34] K. Kato, V.N. Vasilets, M.N. Fursa, M. Meguro, Y. Ikada, K. Nakamae, « Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation », *Journal of Polymer Science*, Vol. 37, 1999, pp. 357 - 361.
- [35] X.C. Hu, H.H. Yang, « Polyamide and polyester fibers », In: *Comprehensive Composite Materials*, Ed. A. Kelly, Amsterdam, Vol. 1, 2000, pages multiples.
- [36] A.R. Bunsell, « Reinforcing fibers », In: *Encyclopedia of Applied Physics*, VCH Publishers, New York, 1996, pages multiples.
- [37] M. Carrega, « Matériaux industriels matériaux polymères », Ed. Dunod, Paris, 2000, pages multiples.
- [38] H. D. Wagner, A. Lustiger, « Optimized toughness of short fiber-based composites: The effect of fiber diameter », *Composites Science and Technology*, Vol. 69, 2009, pp. 1323–132.
- [39] C. Duval, « Matières plastiques et environnement : Recyclage, valorisation, biodégradabilité, éco-conception », Ed. Dunod, Paris, 2004, pages multiples.

Référence bibliographique

- [40] A. Ajji, A. Hadjizadeh, M. N. Bureau, « Preparation and characterization of NaOH treated micro-fibrous polyethylene terephthalate nonwovens for biomedical application », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 3, 2010, pp. 574-583.
- [41] S. Fu, P. Wu, Z. Han, «Tensile strength and rupture energy of hybrid poly (methylvinylsiloxane) composites reinforced with short PET fibers and wollastonite whiskers », *Composites Science and Technology*, Vol. 62, 2002, pp. 3–8.
- [42] Y. Perrot, Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites, thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud. Nov. 2006
- [43] R.M.Silverstein, F .X. Webster et D .J .Kiemle, « Identification spectrométrique de composés organiques », 7^{ème} édition De Boeck, Université Bruxelles (2007).
- [44] M. Alexander and P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and use of a new class of material. *Materials Science and Engineering C*, vol. 28, 1, (2000).
- [45] B. Mortaigne, S.Bourbigot, M. Le Bras, G.Cordellier, A.Baudry and J.Dufay. fire behaviour related to the thermal degradation of unsaturated polyesters. *Polymer degradation and Stability*, Vol. 64,443,(1999).