

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES



Faculté des sciences de l'ingénieur

Mémoire de Master

Présenté par :

DOUKARI Amine

KHERBACHI Oualid

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

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des polymères

Thème :

**Synthèse de résines de « polyester insaturé » à
base de produits de recyclage du PET**

Devant le jury composé de :

M^{me} TIMHADJELT	M.C.B	UMBB	President de jury
M^{me}H.BOUSSAK	M.C.B	UMBB	Examinatrice
M^{me} N.BELLOUL	M.C.B	UMBB	Promotrice
M^r S.DIOUANI	INGENIEUR		Co-Promoteur

Année Universitaire 2017/2018

Remerciement

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 leur soutien et leur patience

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 aussi tous les professeurs du département « Génie des procédés » de la faculté des sciences de l'Université de M'Hamed bougara

BOUMERDES qui ont contribué à notre formation.

Enfin nous remercions encore une fois nos collègues de la promotion Génie des procédés MPOLY16 qui nous ont rendu heureux par leur compagnie durant ce long cursus de formation.

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma famille.

Je dédie ce travail à mon binôme

b3aitouche

*Je salue aussi l'ensemble de nos
collègues de la promotion Génie des
procédés MPOLY16*

Amine

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à ma
chère famille merci pour votre
amour, soutien et encouragements.*

Je dédie ce travail à mon binôme

Amine DOUKARI

A mes chers amis « Sid-Ali »

« Zizou » et « Afrah »

Oualid

SOMMAIRE

Résumé	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iv
Introduction générale	1

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .

I. Introduction.....	3
I.1 Synthèse de la résine polyester insaturé à partir du PET	3
I.1.1 Dépolymérisation du PET	4
I.1.1.1 Polyéthylène téréphtalate	4
I.1.2 Hydrolyse.....	6
I.1.3 La méthanolyse	6
I.1.4 L'aminolyse	7
I.1.5 La glycolyse	7
I.2 Synthèse de la résine polyester	9
I.3 Réticulation des résines polyester insaturé	10
I.3.1 Système catalytique	11
I.3.2 Accélérateur	12
I.4 Propriétés mécaniques et chimiques des résines.....	12
I.5 Conclusion	12

Chapitre II : MATERIAUX ET MATERIELS.

II. Introduction :.....	13
II.1 Produits de base :.....	13
II.1.1 Polyéthylène téréphtalate (PET) :.....	13
II.1.2 Glycols :.....	15
II.1.3 Anhydrides :	17
II.1.4 Acétate de Zinc :.....	18

II.1.5 Hydroquinone :	19
II.1.6 Peroxyde De méthyléthylcétone (PMEC) :	20
II.1.7 Octoate de Cobalt :	20
II.1.8 Styène :	21
II.1.9 Triphénylphosphite (TPP) :	21
II.2 Synthèse du polyester insaturé :	22
II.2.1 Dépolymérisation par glycolyse :	22
II.2.2 Polycondensation :	24
II.2.3 la dilution :	26
II.3 Durcissement de la résine polyester insaturé :	27
II.4 Elaborations des éprouvettes de résines :	27
II.5 Caractérisation :	28
II.5.1 Détermination de l'indice acide.....	28
II.5.2 Analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier.....	29
II.5.3 Mesure de la réactivité :	30
II.5.4 Détermination de la viscosité :	31
II.5.5 Essais de traction	31
II.5.6 Essai de flexion trois points.....	32
II.5.7 Essai de choc :	33
II.5.8 Test extra-sec styène :	34

Chapitre III: RESULTATS ET DISCUSSION.

III. Introduction :	36
III.1. Observations visuelles.....	36
III.2.Caractérisations structurales :	37
III.2.1.Détermination de l'indice acide :	37

III.2.2. Analyses par Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :.....	39
III.3. Analyses rhéologiques :	41
III.3.1. Détermination de la viscosité	41
III.3.2 : Résultats des tests de réactivité :.....	42
III.4. Tests mécaniques :	45
III.4.1. Essais de traction :.....	45
III.4.2. Essais de flexion :.....	48
III.4.3. Essais de chocs Charpy:	50
Conclusion générale :.....	52
Référence :	54

Résumé

L'objectif du présent travail est la synthèse d'une résine polyester à base de produits de recyclage chimique par glycolyse du PET coloré et transparent.

Les résines de recyclage obtenues ont un aspect transparent. L'Analyse par Infrarouge à transformée de Fourier a montrée que tous les spectres des différentes formulations sont presque identiques et correspondent au spectre de la résine polyester standard. D'après l'ensemble des résultats mécaniques, une des formulations de l'étude présente des propriétés en traction et en flexion proche de celle de la résine standard mais avec plus de flexibilité. Les résistances au choc sont nettement meilleurs que celles de la standard.

Abstract:

The objective of the present work is the synthesis of a polyester resin based on chemical recycling products by glycolysis of colored and transparent PET.

The resulting recycling resins have a transparent appearance. Fourier transform infrared analysis showed that all the spectra of the different formulations are almost identical and correspond to the spectrum of the standard polyester resin. According to the set of mechanical results, one of the formulations of the study has tensile and flexural properties close to that of the standard resin but with more flexibility. The impact resistance is much better than that of the standard.

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو صناعة ممزوج البولي يستر على أساس منتجات إعادة التدوير الكيميائية للإيثيلان رباعي الفتلات الملون وكذلك الشفاف.

تتمتع المواد إعادة التدوير الناتجة بمظهر شفاف. أظهرت تحليل الأشعة تحت الحمراء أن جميع أطيف الصيغ المختلفة متطابقة تقريباً وتتطابق مع طيف ممزوج البولي أستر التجارية وفقاً لمجموعة من النتائج الميكانيكية، واحدة من تركيبات الدراسة لديها خصائص الشد و الجذب قريبة من ذلك من النتائج القياسية ولكن مع مزيد من المرونة. المقاومة تأثير أفضل بكثير من ذلك الممزوج التجاري.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

Figure 1 :	La réaction de réticulation du polyester insaturé avec le monomère styrène [5].	4
Figure 2 :	Réaction chimique entre l'éthylène glycol et d'acides téréphtaliques rendements BHET.	5
Figure 3 :	Formation du PET par polycondensation du BHET.	5
Figure 4 :	Différentes méthodes de solvolysé du PET [6].	6
Figure 5 :	Les réactions de la glycolyse du PET ((a) DEG et (b) MP Diol).	7
Figure 6 :	Réacteur de glycolyse de PET.	8
Figure 7 :	Obtention du polyester insaturé à partir d'un oligomère de PET.	10
Figure 8 :	Cycle de polymérisation d'une résine polyester pré-accélérée insaturé (a)et temps de gel (b). [13]	11
Figure 9 :	Molécules de catalyseur P MEC, sous forme de monomère (a) ou dimère (b).	12.

CHAPITRE II : MATERIAUX ET MATERIELS.

Figure 1 :	différents types de déchets en PET utilisé dans ce travail.....	14
Figure 2 :	Structure d'Anhydride Maléique.....	18
Figure 3 :	Structure d'anhydride phtalique.	18
Figure 4 :	Montage pour la réaction de dépolymérisation des déchets de PET.	24
Figure 5 :	La dépolymérisation des déchets de PET.	24
Figure 6 :	Montage de la réaction de polycondensation	25
Figure 7 :	Moule normalisé utilisé pour fabriquer les éprouvettes pour le test de traction et flexion.	28
Figure 8 :	Détermination de l'indice acide.	29
Figure 9 :	Appareillage de mesure Infrarouge à Transformée de Fourier.	30
Figure 10 :	Appareillage de mesure de la réactivité	30
Figure 11 :	Le viscosimètre modèle DV-III.....	31
Figure 12 :	Appareillage de mesure de la traction biaxiale.	32
Figure 13 :	Schéma d'une éprouvette de flexion 3 points.	33
Figure 14 :	Appareillage qui mesure Le choc.	34

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION.

Figure 1 : Aspect des résines polyesters (F2 à F8)..... 37

Figure 2 : les spectres IR des résines F8 et la résine standard..... 39

Figure 3 : Spectres IR des résines F4, F5, F6, F7..... 40

Figure 4 : Réactivité des différentes résines 43

Figure 5 : Différentes formulations après test de réactivité..... 45

Figure 6 : Courbes contrainte/déformation des résines à base de PET et la résine standard.46

Figure 7 : Courbes force/déplacement des résines à base de PET et la résine standard.. 49

Figure 8 : Courbes force/déplacement des résines à base de PET et la résine standard.. 50

Figure 9 : Charpy des différentes résines polyester insaturées..... 50

CHAPITRE II : MATERIAUX ET MATERIELS.

Tableau.1: Structure et propriétés de monoéthylène glycol.....	15
Tableau.2: Structure et propriétés de monoéthylène glycol.....	16
Tableau.3: Structure et propriétés de Monopropylène glycol.....	17
Tableau.4: Caractéristiques du catalyseur Acétate de Zinc.....	19
Tableau.5: Caractéristiques de l’hydroquinone.....	19
Tableau.6: Caractéristiques de l’amorceur PMEC.....	20
Tableau.7: Caractéristiques de l’accélérateur octoate de cobalt.....	20
Tableau.8: Caractéristiques du styrène.....	21
Tableau.9: Caractéristiques de l’antioxydant triphénylphosphite.....	22
Tableau.10: Conditions opératoires de la dépolymérisation du PET.....	23
Tableau.11: Conditions de la réaction de polycondensation.....	26
Tableau.12: calcul de l’extrait sec des différents résines.....	27

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION.

Tableau . 1 : Valeurs de l’indice d’acidité des résines.....	38
Tableau . 2 : les principales bandes infrarouges observées dans les différents spectres.....	41
Tableau . 3 : Valeurs des viscosités des résines F4 à F8.....	41
Tableau . 4 : Points de gélification des différentes résines.....	44
Tableau . 5 : Evolution des propriétés mécaniques en traction des différentes résines.....	47

Introduction générale :

De nos jours, le monde se trouve face un de grands défis pour la préservation de l'environnement, de la santé, et des sources naturelles de la terre. Un défi posé par la demande accrue des civilisations d'un mode de vie confortable basée sur une industrie polluante, générant des montagnes de déchets par ans et utilisant des énergies qui épuisent les sources fossiles.

Le secteur du plastique fait partie de ces menaces progressant vers de graves dégénérescences de tout l'écosystème terrestre et l'apparition d'épidémies incurables, poussant ainsi les gouvernements à mettre en place des plans d'action et des politiques pour la gestion de ce secteur de la phase de fabrication à celle de génération des déchets.

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.

En restant précisément sur l'idée du recyclage et dans un but d'encourager les industriels à s'intéresser à ce sujet, nous avons pensé à exploiter la piste du recyclage des déchets en polyéthylène téréphtalate, PET, une des plus grandes sources de déchets plastiques, et concevoir de la matière première exploitable dans le secteur des résines polyesters insaturés, l'une des résines les plus utilisées dans le domaine des composites polymériques.

Il s'agit de réaliser un recyclage chimique du PET par une glycolyse et d'injecter ce produit de recyclage avec des anhydrides, dans une réaction de polycondensation. Cela aboutira à de nouvelles générations de résines polyesters insaturés à base de déchets en PET coloré et transparent.

Pour ce faire, 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

INTRODUCTION GENERALE

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.

I. 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 déchets 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.1 Synthèse de la résine polyester insaturé à partir du PET :

Les résines polyester insaturées sont des mélanges composés de ce qu'on appelle un prépolymère polyester (oligomères polymérisable) et un monomère vinylique, le plus souvent du styrène en monomère.

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 insaturations sont susceptibles de réagir ultérieurement par copolymérisation radicalaire avec les doubles liaisons du prépolymère polyester [2,4].

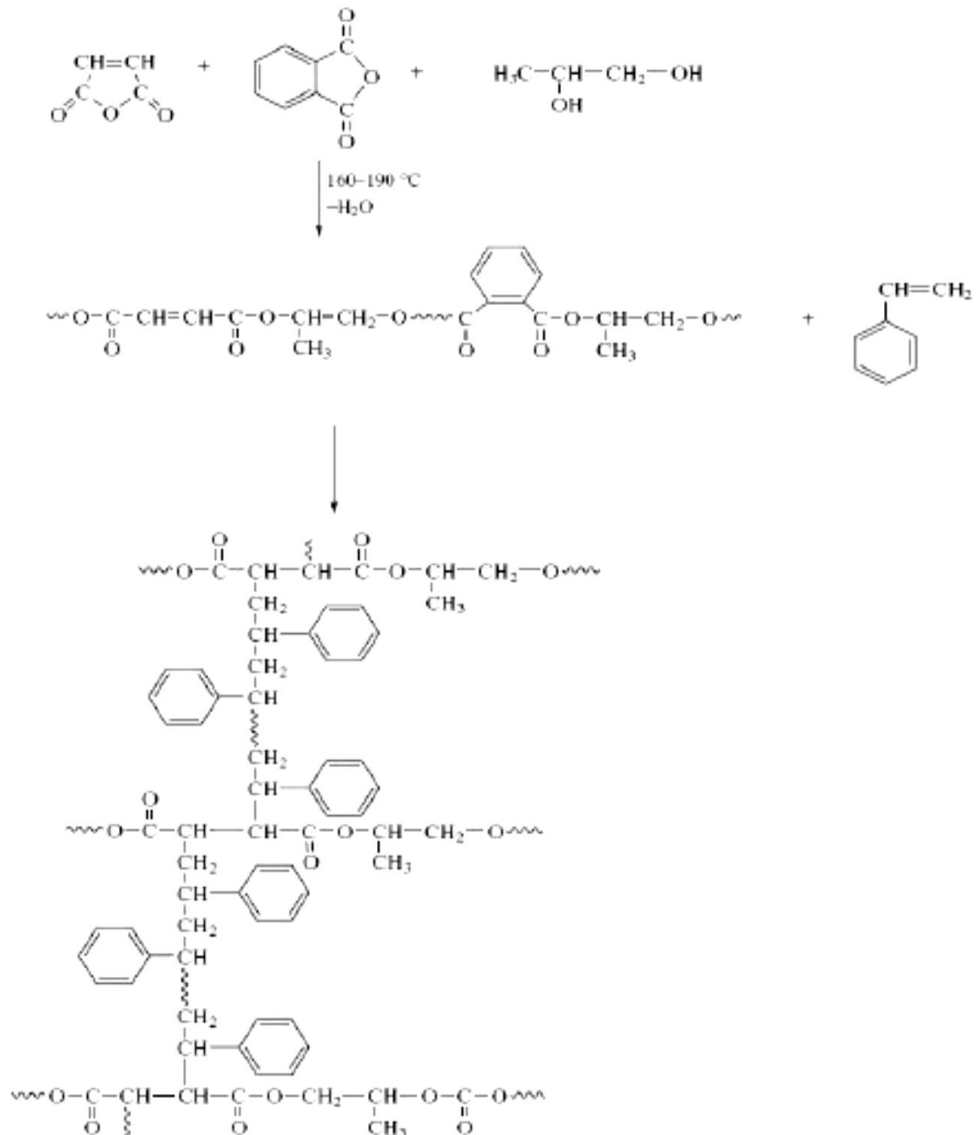


Figure 1 : La réaction de réticulation du polyester insaturé avec le monomère styrène [5].

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

I.1.1 Dépolymérisation du PET :

I.1.1.1 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.

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 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 3**) [6].

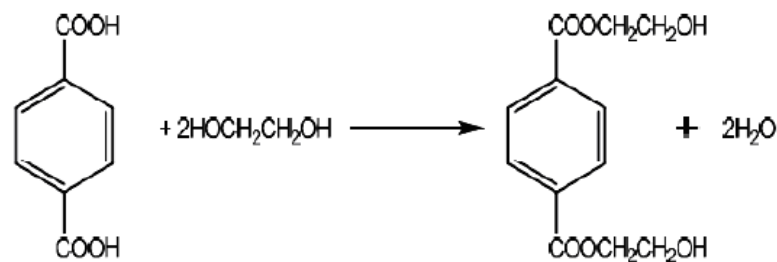


Figure 2 : Réaction chimique entre l'éthylène glycol et d'acides téréphtaliques rendements BHET.

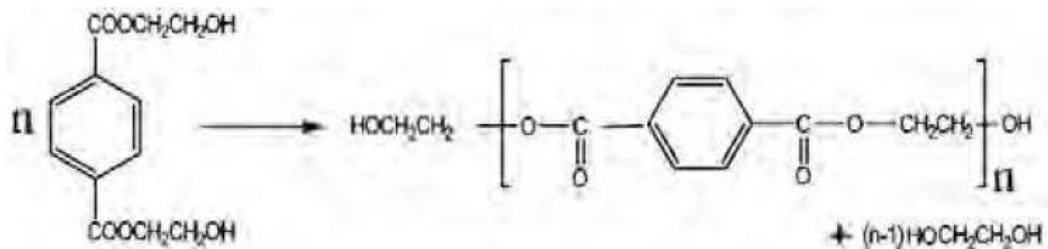


Figure 3 : Formation du PET par polycondensation du BHET.

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 4**.

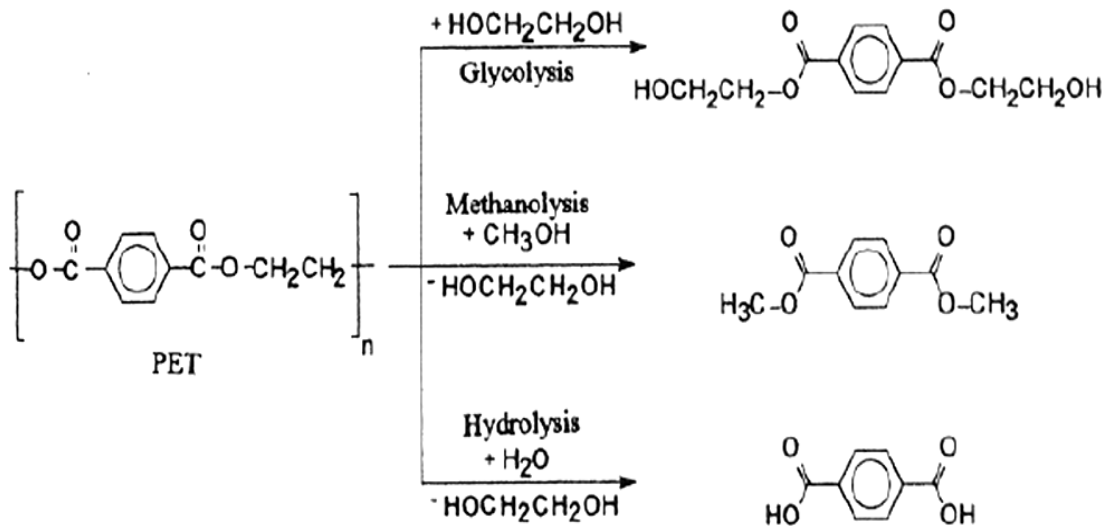


Figure 4 : Différentes méthodes de solvolyse du PET [6].

I.1.2 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.

I.1.3 La méthanolyse :

La méthanolyse utilise le méthanol sous forme vapeur (180à 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].

I.1.4 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].

I.1.5 La glycolyse :

La glycolyse consiste en fait en une alcoololyse par un diol de faible 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 5**. L'oligomère obtenue par cette dépolymérisation est un polyester diols à deux extrémités hydroxyles.

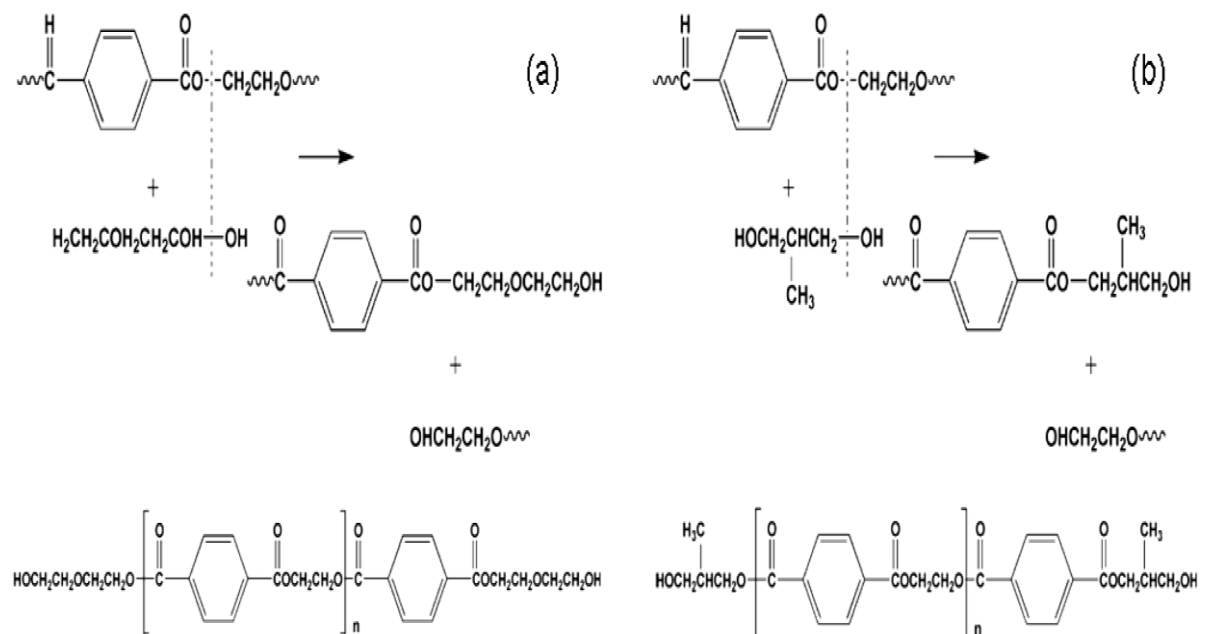


Figure 5 : Les réactions de la glycolyse du PET ((a) DEG et (b) MP Diol).

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 6** conjointement avec de l'éthylène glycol (MEG), 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 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.

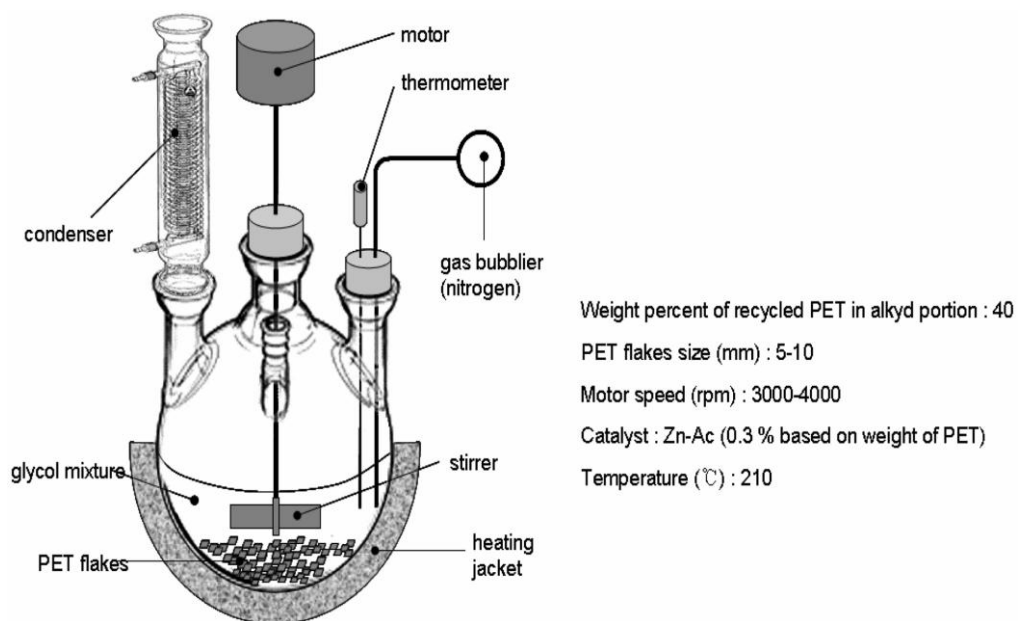


Figure 6 : Réacteur de glycolyse de PET.

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 . Synthèse de la résine polyester :

D'après la Figure 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 Chaeichian et al [11] qui ont rapportés la réaction de polymérisation comme suit (**Figure 7**) :

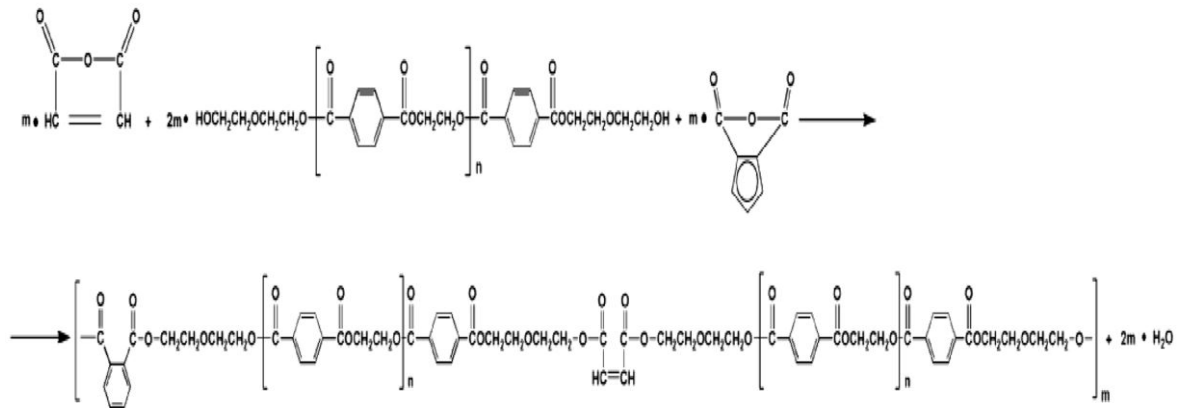


Figure 7 : Obtention du polyester insaturé à partir d'un oligomère de PET.

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 azeotropique. 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 8** présente l'évolution de la température de la réaction exothermique de la résine UP.

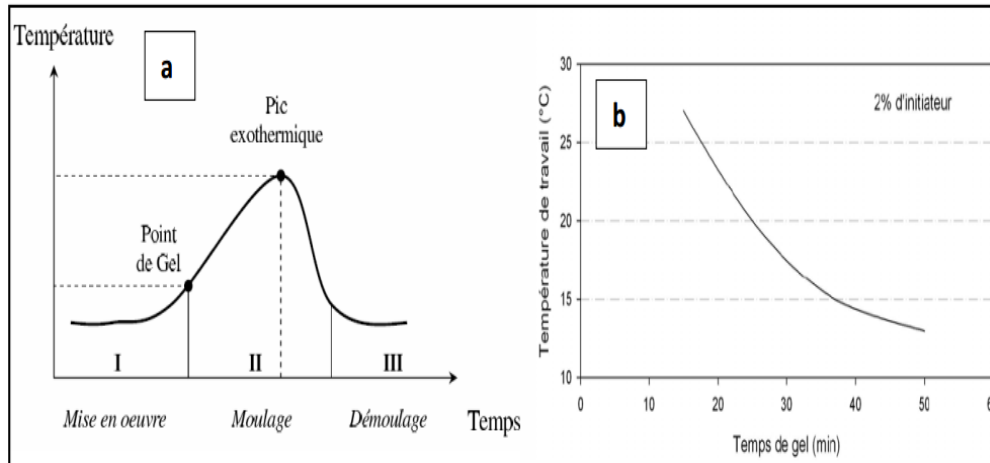


Figure 8 : Cycle de polymérisation d'une résine polyester pré-accélérée insaturé (a) et temps de gel (b). [13]

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.

I.3.1 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 9**).

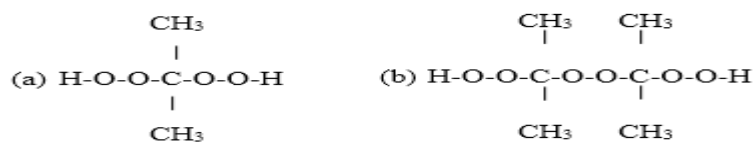


Figure 9 : Molécules de catalyseur PMEC, sous forme de monomère (a) ou dimère (b).

I.3.2 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 naphthénate 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.

II. 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 polyesters et leurs techniques de caractérisation.

Notons que les synthèses sont réalisées au niveau du laboratoire de revêtements, matériaux et environnement (LRME) de l'université de Boumerdès.

II.1 Produits de base :

L'ensemble des produits utilisés est fournis par LORN Chemicals, producteur de résines polyesters insaturés et résines alkydes, de la gare Aomar, wilaya de Bouira.

II.1.1 Polyéthylène téréphtalate (PET) :

La première série de déchet en PET a été collectées des déchets ménagers (des bouteilles transparentes), nettoyées de leur bouchons et papier, lavées et découpées en petit morceaux (figure 1a). Une deuxième série de déchets en PET a été également utilisée. Elle nous a été fournie par une entreprise de traitement de déchets en plastique située à Ras El-Maa, Sétif. Les déchets en PET sont des préforme broyé (figure 1b), des bouteilles transparentes et bleues broyées et traitées avec NaOH et rincées jusqu'au PH neutre (figure 1c) et des déchets en PET de couleur grise bleuâtre cumulés à la sortie de la filière de l'extrudeuse et broyés (figure 1d).



(a) Déchets de bouteille en PET transparente coupée à main



(b) Déchets de préforme transparente broyée



(c) Déchets de bouteilles transparentes et bleues broyées et traitées avec NaOH puis rincées jusqu'à le PH = 7



(d) Déchets en PET cumulés à la sortie de la filière de l'extrudeuse et broyés (gris bleuâtre)

Figure 1 : différents types de déchets en PET utilisé dans ce travail.

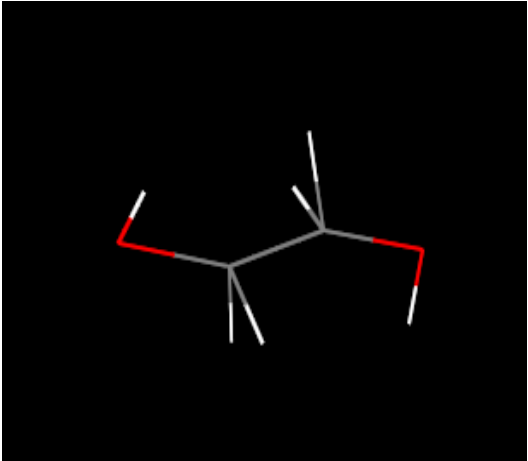
II.1.2 Glycols :

Les glycols utilisés dans ce travail sont des diols :

- **Monoéthylène Glycol (MEG) :**

La structure et les propriétés du monoéthylène glycol sont présentées dans le tableau 1.

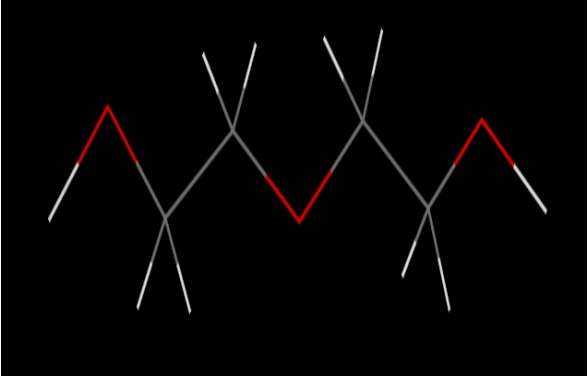
Tableau.1: Structure et propriétés de monoéthylène glycol

<p>Ethane-1,2-diol 1,2-Dihydroxyéthane HOCH₂CH₂OH Masse moléculaire: 62.1</p>													
<p>Aspect Physique : Liquide, incolore, visqueux, hygroscopique inodore ⁽¹⁾</p>	<p>Dangers Chimiques: Lors de sa combustion, il se forme des gaz toxiques. Réagit avec les oxydants forts et les bases fortes. ⁽¹⁾</p>												
<p>Propriétés Physiques :</p> <table border="0"> <tr> <td>Point d'ébullition : 198°C</td> <td>Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.00</td> </tr> <tr> <td>Point de fusion : -13°C</td> <td>Point d'éclair : 111°C c.f.</td> </tr> <tr> <td>Densité relative (eau = 1) : 1.1</td> <td>Température d'auto-inflammation : 398°C</td> </tr> <tr> <td>Solubilité dans l'eau : miscible</td> <td>Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 3.2-15.3 ⁽¹⁾</td> </tr> <tr> <td>Tension de vapeur à 20°C : 7 Pa</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Densité de vapeur relative (air = 1) : 2.1</td> <td></td> </tr> </table>		Point d'ébullition : 198°C	Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.00	Point de fusion : -13°C	Point d'éclair : 111°C c.f.	Densité relative (eau = 1) : 1.1	Température d'auto-inflammation : 398°C	Solubilité dans l'eau : miscible	Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 3.2-15.3 ⁽¹⁾	Tension de vapeur à 20°C : 7 Pa		Densité de vapeur relative (air = 1) : 2.1	
Point d'ébullition : 198°C	Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.00												
Point de fusion : -13°C	Point d'éclair : 111°C c.f.												
Densité relative (eau = 1) : 1.1	Température d'auto-inflammation : 398°C												
Solubilité dans l'eau : miscible	Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 3.2-15.3 ⁽¹⁾												
Tension de vapeur à 20°C : 7 Pa													
Densité de vapeur relative (air = 1) : 2.1													
<p>⁽¹⁾ National Institute for Occupational Safety and Health</p>													

• **Diéthylène Glycol (DEG) :**

La structure et les propriétés du diéthylène glycol sont présentées dans le tableau 2.

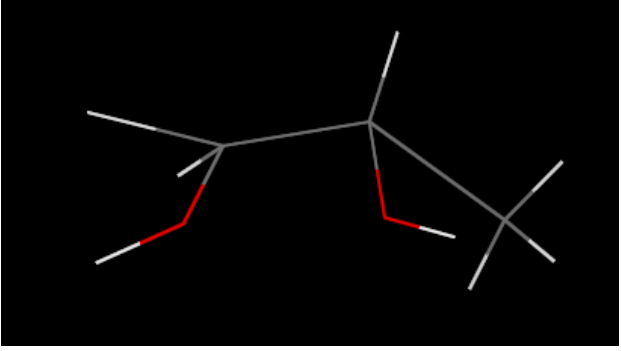
Tableau.2: Structure et propriétés de monoéthylène glycol

<p>Ethylène diglycol 2,2'-Dihydroxyethyl ether $C_4H_{10}O_3 / (CH_2CH_2OH)_2O$ Masse moléculaire: 106.1</p>											
<p>Aspect Physique : Liquide, incolore, visqueux, hygroscopique inodore ⁽¹⁾</p>	<p>Dangers Chimiques: Réagit violemment avec les oxydants forts en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. Attaque certaines formes de plastique ⁽¹⁾</p>										
<p>Propriétés Physiques :</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">Point d'ébullition: 245°C</td> <td style="width: 50%;">Densité de vapeur relative (air = 1) 3.7</td> </tr> <tr> <td>Point de fusion: -6.5°C</td> <td>Point d'éclair: 124°C c.c.</td> </tr> <tr> <td>Densité relative (eau = 1): 1.12</td> <td>Température d'auto-inflammation: 229°C</td> </tr> <tr> <td>Solubilité dans l'eau: miscible</td> <td>Limites d'explosivité en volume % dans l'air: 1.6-10.8</td> </tr> <tr> <td>Tension de vapeur à 20°C: 2.7</td> <td></td> </tr> </table>		Point d'ébullition: 245°C	Densité de vapeur relative (air = 1) 3.7	Point de fusion: -6.5°C	Point d'éclair: 124°C c.c.	Densité relative (eau = 1): 1.12	Température d'auto-inflammation: 229°C	Solubilité dans l'eau: miscible	Limites d'explosivité en volume % dans l'air: 1.6-10.8	Tension de vapeur à 20°C: 2.7	
Point d'ébullition: 245°C	Densité de vapeur relative (air = 1) 3.7										
Point de fusion: -6.5°C	Point d'éclair: 124°C c.c.										
Densité relative (eau = 1): 1.12	Température d'auto-inflammation: 229°C										
Solubilité dans l'eau: miscible	Limites d'explosivité en volume % dans l'air: 1.6-10.8										
Tension de vapeur à 20°C: 2.7											
<p>⁽¹⁾ National Institute for Occupational Safety and Health</p>											

• **Monopropylène Glycol (MPG) :**

La structure et les propriétés du monopropylène glycol sont présentées dans le tableau 3

Tableau.3: Structure et propriétés de Monopropylène glycol.

<p>1,2-Propanediol 1,2-Dihydroxypropane C₃H₈O₂ / CH₃CHOHCH₂OH Molecular mass: 76.09</p>											
<p>Aspect Physique : Liquide, incolore, visqueux, hygroscopique inodore⁽¹⁾.</p>	<p>Dangers Chimiques: Réagit avec les oxydants forts, en provoquant des risques d'incendie. ⁽¹⁾</p>										
<p>Propriétés Physiques :</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">Point d'ébullition: 188.2°C</td> <td style="width: 50%;">Densité de vapeur relative (air = 1) :2.6</td> </tr> <tr> <td>Point de fusion: -59°C</td> <td>Point d'éclair: 99°C c.c, 107°C c.c</td> </tr> <tr> <td>Densité relative (eau = 1): 1.07</td> <td>Température d'auto-inflammation: 371°C</td> </tr> <tr> <td>Solubilité dans l'eau: miscible</td> <td>Limites d'explosivité en volume % dans l'air: 2.6-12.6</td> </tr> <tr> <td>Tension de vapeur à 20°C: 10.6</td> <td></td> </tr> </table>		Point d'ébullition: 188.2°C	Densité de vapeur relative (air = 1) :2.6	Point de fusion: -59°C	Point d'éclair: 99°C c.c, 107°C c.c	Densité relative (eau = 1): 1.07	Température d'auto-inflammation: 371°C	Solubilité dans l'eau: miscible	Limites d'explosivité en volume % dans l'air: 2.6-12.6	Tension de vapeur à 20°C: 10.6	
Point d'ébullition: 188.2°C	Densité de vapeur relative (air = 1) :2.6										
Point de fusion: -59°C	Point d'éclair: 99°C c.c, 107°C c.c										
Densité relative (eau = 1): 1.07	Température d'auto-inflammation: 371°C										
Solubilité dans l'eau: miscible	Limites d'explosivité en volume % dans l'air: 2.6-12.6										
Tension de vapeur à 20°C: 10.6											
<p>⁽¹⁾ National Institute for Occupational Safety and Health</p>											

II.1.3 Anhydrides :

Les anhydrides utilisés dans ce travail sont :

• **Anhydride Maléique :**

De formule C₃H₈O₂ (figure 2). L'anhydride maléique est préparé par oxydation du benzène. C'est un excellent diénophile dans les réactions de Diels-Alder. Ce composé est utilisé pour

réticuler les résines polyesters. L'hydrolyse suivie d'hydrogénation fournit l'acide succinique comme indiqué par l'équation 1.

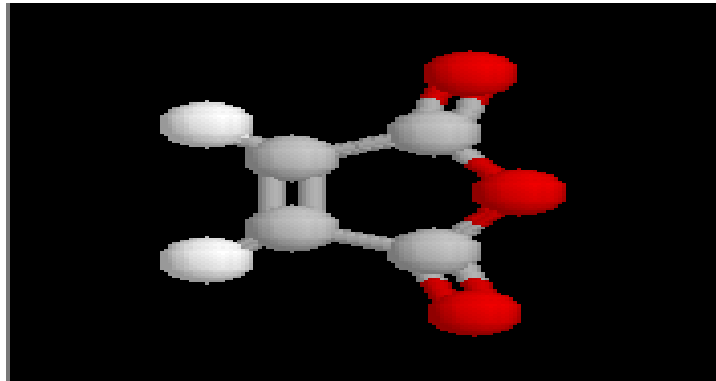
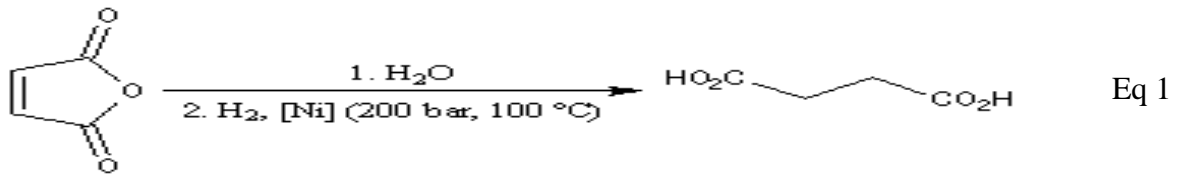


Figure 2 : Structure d'Anhydride Maléique



L'anhydride maléique se présente sous forme de cristaux transparents. Il possède plusieurs propriétés chimiques remarquables dues aux tontinons qu'il présente.

• **Anhydride Phtalique :**

De formule $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ (figure 3). L'anhydride phtalique est préparé par déshydratation de l'acide phtalique à $200 \text{ }^\circ\text{C}$. La réaction avec le glycérol permet la préparation de résines glycérophtaliques. Ces polymères tridimensionnels, entrent dans la composition des peintures et des vernis. Il se présente sous forme de cristaux blancs, brillons avec une odeur caractéristique.

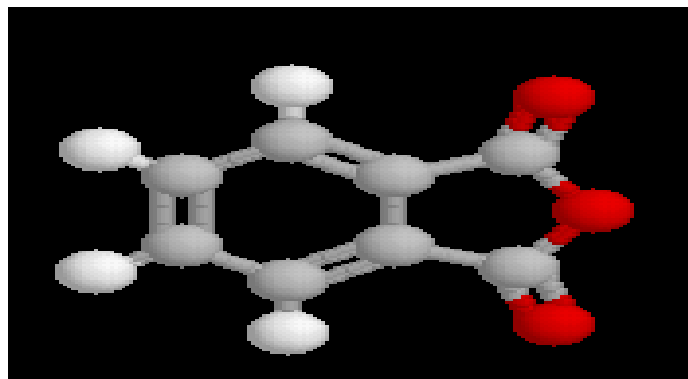
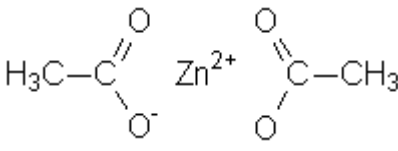


Figure 3 : Structure d'anhydride phtalique.

II.1.4 Acétate de Zinc :

De formule $C_4H_6O_4Zn_n$, il se trouve sous forme solide cristallisé, blanc, à faible odeur acétique. C'est un catalyseur de trans-estérification (tableau 4).


Tableau.4: Caractéristiques du catalyseur Acétate de Zinc.

La structure chimique	
Nom chimique	Acétate de zinc
Nom commercial ou semblable	Zinc acetate dihydrate.
Formule chimique	$(CH_3CO_2)_2Zn \cdot 2H_2O$
Poids moléculaire	219,5
Densité	1.840
Solubilité	Très soluble dans l'eau.

II.1.5 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 l'inhibiteur de la réaction de polymérisation (tableau 5).

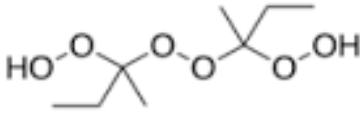
Tableau.5: Caractéristiques de l'hydroquinone.

La structure chimique	
Nom chimique	1,4-Benzènediol, p-Benzènediol
Nom commercial ou semblable	Hydroquinone.
Formule chimique	$C_6H_4(OH)_2$
Etat Physique	Solide
Poids moléculaire	110,11
Point de fusion	170 à 174 °C
Point d'ébullition	285 à 287 °C
Densité	1,358 à 20 °C
Température d'auto inflammation	499-515 °C

II.1.6 Peroxyde De méthyléthylcétone (PMEC) :

Cet amorceur de réaction de réticulation, est une solution de peroxyde, nommée PMECC 50 ; une solution à 50% par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif (tableau 6).

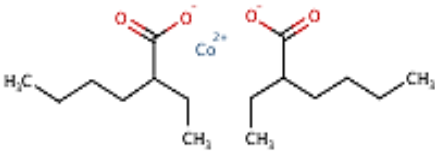
Tableau.6: Caractéristiques de l'amorceur PMECC .

La structure chimique	
Nom chimique	Peroxyde de 2-butanone
Nom commercial ou semblable	Peroxyde de méthyléthylcétone commercial
Formule chimique	$C_8H_{18}O_6$
Etat Physique	Liquide
Poids moléculaire	210,2249
Température de décomposition	<60 °C
Densité	1.01 à 20 °C
Hydro solubilité	Non miscible

II.1.7 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 7

Tableau.7: Caractéristiques de l'accélérateur octoate de cobalt.

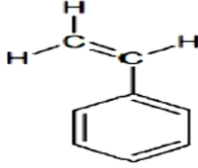
La structure chimique	
-----------------------	--

Nom chimique	Octoate de Cobalt
Formule chimique	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Poids moléculaire	219,5
Aspect	Liquide de très basse viscosité
Couleur	Violet
Point/Intervalle d'ébullition	<180°C
Densité relative	Approx. 0.89 g/cm ³ à 20 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau
Température d'auto-inflammabilité	> 230 °C

II.1.8 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 (tableau 8).

Tableau.8: Caractéristiques du styrène.

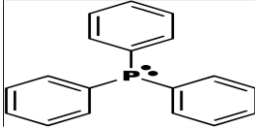
La structure chimique	
Nom chimique	Styrène
Nom commercial ou semblable	Styrène.
Formule chimique	C_8H_8
Etat Physique	Liquide
Poids moléculaire	104,15
Point de fusion	-30,6 °C
Point d'ébullition	145 à 146 °C
Densité	0.906
Solubilité	C'est un solvant pour la résine polyester .

II.1.9 Triphénylphosphite (TPP) :

C'est un composé organophosphoré de formule $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 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 (tableau 9).

Tableau.9: Caractéristiques de l'antioxydant triphénylphosphite.

La structure chimique	
Nom chimique	Triphenylphosphine
Nom commercial ou semblable	PPT
Formule chimique	$P(C_6H_5)_3$
Poids moléculaire	262,2855
Température de fusion	80°C
Température d'ébullition	377 °C
Densité	1.840
Solubilité	insoluble dans l'eau.

II.2 Synthèse du polyester insaturé :

Dans cette étude, nous allons synthétiser des résine polyester insaturé à base de produits de recyclage de bouteilles en PET colorées (bleu) et non colorées et un ensemble de déchets en PET fournis par l'entreprise de recyclage de Sétif. 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.

II.2.1 Dépolymérisation par glycolyse :

La glycolyse consiste à faire une alcoololyse 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 170 C° et 160 C° pendant une durée de temps après on augmente la température 200 et 220°C avec une agitation de 480 tr/min sous gaz inerte (azote) [13]. Par ce procédé, on obtient, des oligomères à extrémités hydroxyles dont les poids moléculaires dépendent fortement des conditions expérimentales [7,13,14]. Dans notre travail, les conditions adoptées pour la dépolymérisation du PET sont résumées dans le tableau 10.

Tableau.10: Conditions opératoires de la dépolymérisation du PET

Formulation	Déchets	rapport massique PET/glycols	Glycols			Temps de dépolymérisation
			PEG	DEG	MEG	
F1	PET bleu et transparent	50/50	100%	0%	0%	6 heures et 10 minutes
F2	PET ménager transparent	30/70	0%	63%	37%	5 heures et 50 minutes
F3	PET ménager transparent	30/70	0%	63%	37%	5 heures et 20 minutes
F4	Préforme	40/60	0%	63%	37%	5 heures et 25 minutes
F5	Préforme	30/70	60%	10%	30%	5 heures et 30 minutes
F6	PET cumulé à la filière	30/70	60%	10%	30%	5 heures et 10 minutes
F7	Préforme	70%	60%	10%	30%	5 heures et 20 minutes

Le montage réalisé pour les réactions de dépolymérisation est représenté par la figure 4. La figure 5 représente le déroulement de la réaction de dépolymérisation des déchets de PET.

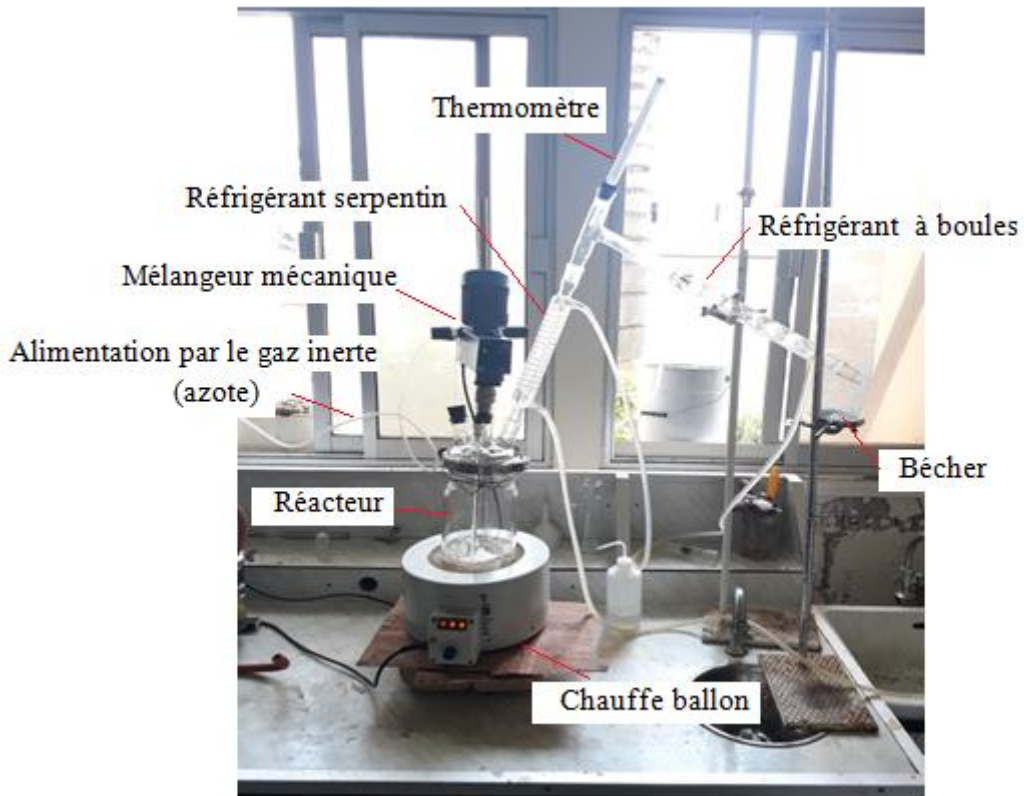


Figure 4 : Montage pour la réaction de dépolymérisation des déchets de PET.

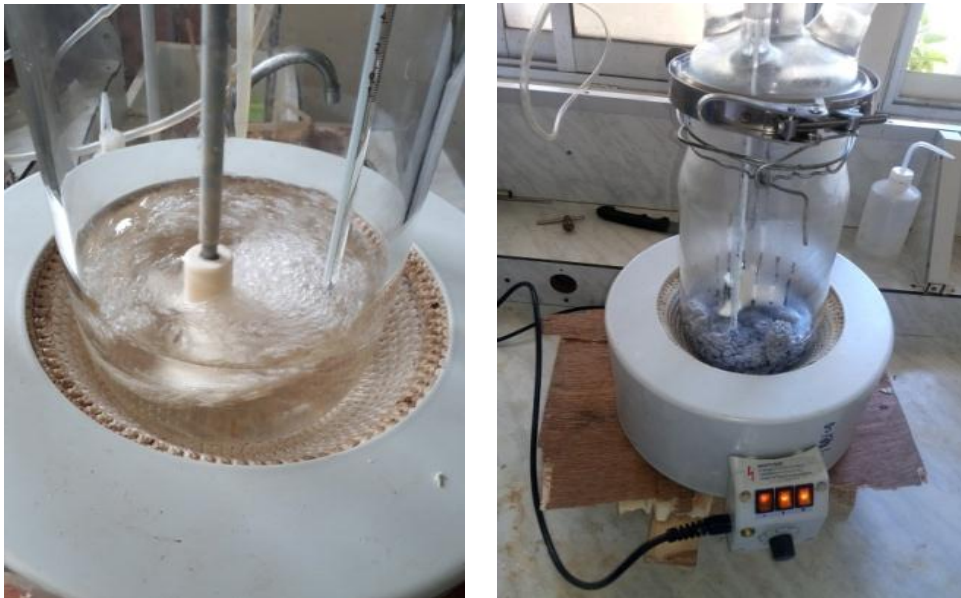


Figure 5 : La dépolymérisation des déchets de PET.

II.2.2 Polycondensation :

Comme deuxième étape, nous avons ajouté aux produits d'oligomères obtenus par glycolyse de l'anhydride maléique et de l'anhydride phtalique.

Afin d'obtenir sept types de résine polyester insaturé utilisés pour la fabrication de composite, nous avons travaillé, à une température comprise entre 190-220°C avec une agitation mécanique de 300 tr/min, dans un réacteur en verre avec réfrigérant comme le montre la figure 6.



Figure 6 : Montage de la réaction de polycondensation

Dans notre travail, les conditions adoptées pour la synthèse de la résine polyester en masse sont résumées dans le tableau 11.

Tableau.11: Conditions de la réaction de polycondensation.

Formulations	Déchets	rapport massique (glycolyse / anhydride)	Des Anhydrides		Temps de polymérisation
			Anhydride phtalique	Anhydride maléique	
F2	PET bleu et transparent	40/60	24 %	76 %	5h et 10min
F3	PET ménager transparent	63/37	00 %	100 %	5h et 50min
F4	PET ménager transparent	60/40	33 %	67 %	5h et 20 min
F5	Préforme	51/49	33 %	67 %	5h et 25 min
F6	Préforme	50.3/49.7	33 %	67 %	5h et 30 min
F7	PET cumulé à la filière	50.3/49.7	33 %	67 %	5h et 10 min
F8	Préforme	50.3/49.7	33 %	67 %	5h et 20 min

II.2.3 la dilution :

La troisième étape de ce travail, est la dilution par ajout d'un pourcentage de styrène aux polyesters obtenus dans l'étape précédente. Ce pourcentage était fixé pour les nos formulations à 35% en se rapportant à la littérature [15]. Etapes est réalisée après refroidissement de la résine à une température de 120°C en poursuivant l'agitation.

Après réalisation de cette étape, nous avons constaté une séparation de la phase polymérique de la phase solvant malgré la persistance dans l'agitation et cela pour les formulation (F2,F3,F4,F5). De ce fait, nous étions contraints d'enlever la couche de styrène superficielle et de déterminer les nouveaux pourcentages correspondant aux

formulations concernées par ce changement. La détermination du taux du styrène est faite par calcul de l'extrait sec.

Tableau.12: calcul de l'extrait sec des différents résines.

Les formulations	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Diluant (styrène) %	35%	-	8%	15%	35%	35%	35%

Il est à noter qu'un agent anti oxydant est ajouté, au début de la réaction de polycondensation, aux différents mélanges avec un pourcentage fixe, dans le but d'éviter des réactions secondaires.

Il est également à noter que ce protocole a été choisi selon des travaux antérieurs [10, 15, 17, 18] ainsi que sur les recommandations de LORN CHEMICALS et la nature des produits chimiques disponibles.

II.3 Durcissement de la résine polyester insaturé :

Les résines utilisées dans le cadre de cette étude sont celles qui présentent un aspect physique et rhéologique acceptables à savoir les résines F3, F4, F5, F6, F7 et F8.

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, P MEC 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 P MEC et 0.3% pour l'accélérateur Octoate de Cobalt.

II.4 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 0,3% 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 7) et NF T 51-001 pour la flexion. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les éprouvettes sont démoulées et mises en post-cuisson à 40°C pendant 16 heures [18].



Figure 7 : Moule normalisé utilisé pour fabriquer les éprouvettes pour le test de traction et flexion.

II.5 Caractérisation :

II.5.1 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 (figure 8). 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 :

$$Ia = \frac{n_{KOH} * M_{KOH} * 10^3}{n_{AG} * M_{AG}}$$

Avec : N : Pourcentage de la concentration KOH.

M : La masse molaire de KOH.

m : LA masse du Résine.

Mr : Le pourcentage de Résine sont styrène.

V : Le volume de KOH.



Figure 8 : Détermination de l'indice acide.

II.5.2 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 [16].

L'analyse spectrale des différentes formulations de résine préparées a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type Perkin Elmer 1000. Des gouttes de résine ont été disposées sur des pastilles en KBr. Les différents spectres obtenus seront en transmission avec une résolution de 8 cm^{-1} (Figure 9).



Figure 9 : Appareillage de mesure Infrarouge à Transformée de Fourier.

II.5.3 Mesure de la réactivité :

L'étude de la réactivité de la résine permet de déterminer le temps nécessaire l'imprégnation, le pourcentage massique en catalyseur à ajouter et la contrôle des températures d'élaboration. Les essais de réactivité ont été réalisés selon la norme ISO 2535. La procédure consiste à immerger un thermomètre dans un béccher contenant 50 g de résine 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 (figure 10).



Figure 10 : Appareillage de mesure de la réactivité .

II.5.4 Détermination de la viscosité :

Le viscosimètre utilisé dans ce travail est de marque Brookfield modèle Fungilab. Munie d'une broches de type LV, se fixent au-dessous de la tête (la figure 11). L'appareil permet

de mesurer la viscosité d'un fluide à diverses vitesses de cisaillement, tout en affichant la température et le couple appliqué.



Figure 11 : Le viscosimètre modèle DV-III.

La procédure consiste à immerger dans un bécher de 500ml contenant la résine la broche LV, sélectionnée selon les instructions du guide de l'appareil et de lancer la rotation à une vitesse à 100 tours par minute, à température ambiante, suivant la norme ISO 2535. L'immersion se fait avec précaution pour éviter l'impression des bulles d'air sous le disque de la broche. Les bonnes valeurs de la viscosité sont prises, juste, au moment de la stabilité des valeurs affichées dans l'écran. Les valeurs de la viscosité sont données en poises.

II.5.5 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.



Figure 12 : Appareillage de mesure de la traction biaxiale.

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 des formulations F4 à F8 et la résine standard 500RSE de LORN CHEMICALS. Les autres formulations ont été écartées suite à leur gélification dans le pot.

II.5.6 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, les éprouvettes testées sont celle des formulations F4 à F8 et la résine standard 500RSE de LORN CHEMICALS.

Le module d'élasticité E , la contrainte à la rupture σ_R et la déformation ϵ_R sont calculés par les relations ci-dessous:

$$E = \frac{3 \cdot P \cdot (L)}{2 \cdot b \cdot W^2} \quad \sigma_R = \frac{(L)^3}{4 \cdot b \cdot W^3} \cdot \frac{P}{\rho} \quad \epsilon_R = \frac{6 \cdot W \cdot (f)}{L^2}$$

Avec : P : force appliquée

L : distance entre appuis

W et b sont respectivement la hauteur et la largeur de l'éprouvette.

f : est la flèche correspondant à la charge P.



Figure 13 : Schéma d'une éprouvette de flexion 3 points.

II.5.7 Essai de choc :

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 associée 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 :

$$IS = \frac{\theta}{h * b}$$

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)



Figure 14 : Appareillage qui mesure Le choc.

II.5.8 Test extra-sec styrène :

Ce TEST consiste à étalonner une petite quantité sur une surface puis la peser avant de la mettre dans une étuve à 150 °C pendant 2 heures pour éliminer toute trace de styrène après avoir fait la peser pour la 2^{ème} fois déterminée comme suit :

$$E = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Avec :

E=la quantité de styrène volatile

m_i= la quantité initiale de résine

m_f= la quantité finale de résine

CHAPITRE III :
Résultats et discussion

III. 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 résines obtenues, puis de donner les résultats des essais, des résines polyester synthétisées, rhéologiques (réactivité et viscosimètre) puis chimiques (indice acide et FTIR) et enfin mécaniques (essai de traction et de flexion trois points).

III.1. Observations visuelles

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

Pour la formule F2, la résine avait un aspect huileux consistant avec une sorte de petits grains très fins (aspect boue) de couleur marron claire. Cet aspect est dû probablement à la présence d'un excès en anhydrides dans le mélange, raison pour laquelle elle a été écartée. Notons que l'aspect de la résine est un paramètre très important pour la commercialisation du produit.

Pour la formule F3, la résine avait un aspect huileux, consistant, marron claire et transparent. La gélification du produit s'est effectuée rapidement dans le pot. Cela est dû probablement à la présence d'un grand nombre de sites réactifs (doublets) susceptible de réticulés et assurés par la présence d'anhydride maléique (100%) et du styrène. D'où l'écartement de cette résine.

Pour les formulations de F4 à F8, les résines avait un aspect huileux, consistant, marron claire à très claire et transparent proche de celle des résines polyesters standards ou des résine à base de produits de recyclage du PET à 10% (figure 1) [17]. Là, apparait bien l'effet d'ajuster le taux des anhydrides avec ceux des glycols (un rapport proche des 50/50 avec un excès en glycols) et sans tenir compte du degré de dépolymérisation ou de la nature des constituants ajoutés dans les mélanges.

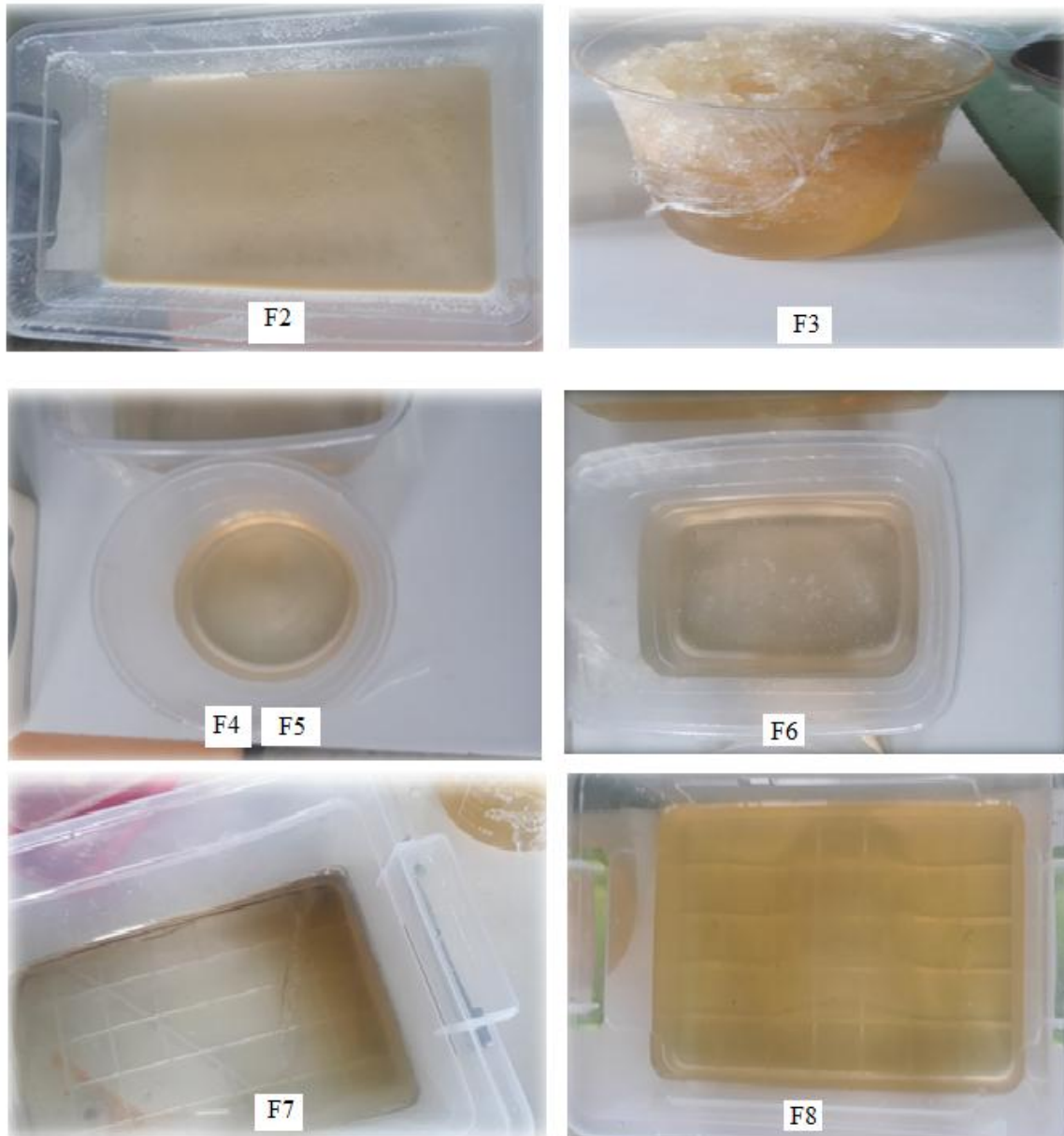


Figure 1 : Aspect des résines polyesters (F2 à F8).

Il est à remarquer qu'après durcissement des différentes résines de l'étude, nous constatons que les différents matériaux obtenus sont collant. Des tests complémentaires doivent être réalisés pour connaître la raison de cet aspect.

III.2.Caractérisations structurales :

III.2.1.Détermination de l'indice acide :

Rappelons que la détermination de l'indice acide est faite seulement pour les résines qui n'ont pas gélifiées dans le pot et qui présentent un bel aspect physique. Les résultats

obtenus après calcul de l'indice d'acidité sont présentés dans le tableau 1.

Tableau . 1 : Valeurs de l'indice d'acidité des résines.

Formulations	F4	F5	F6	F7	F8
Masse de Résine (g)	1.42	1.27	4.84	1.59	1.68
Volume de KOH (ml)	1.1	0.7	4.9	1.2	0.9
Indice d'acidité (%)	55.70	78.29	42.62	57.17	80.55

Nous constatons que les indices acides obtenus pour les différentes résines varient entre 42.62 à 80,55%.

En comparaison entre la formule F4 et F5 qui sont différentes dans le taux de PET/glycols (30/70 et 40/60 respectivement) utilisé ainsi que les rapports entre les glycols et les anhydrides (60/40 et 51/49 respectivement), nous pouvons conclure que la présence d'un taux important de PET dans la F5 a favorisé l'augmentation de l'indice acide, ce qui veut dire des groupements terminaux carboxyles plus importants indiquant soit la formation de chaînes polyesteres courtes ou encore des anhydrides libres contenus dans la résine. Dans ce cas et pour être plus précis dans les interprétations, il serait judicieux d'augmenter le taux des glycols dans le rapport glycols/anhydrides afin d'apprécier au mieux le degré de dépolymérisation ou encore le degré d'avancement de la réaction de polycondensation.

En comparaison entre la formule F6 et F8 qui ne sont différentes que dans le temps d'incorporation de l'agent anti oxydant, nous avons observé des variations importantes de l'indice acide. Cela nous laisse à revoir le temps d'incorporation de notre additif antioxydant.

En comparaison entre la formule F6 et F7 qui ne sont différentes que dans la couleur du déchet utilisé, nous avons observé des petites variations de l'indice acide indiquant que la couleur du PET avait peu d'effet sur la cinétique de polymérisation.

La valeur de l'indice acide admise pour les résines standards est comprise est d'environ 30% ce qui classe les formulations F4, F6 et F7 en bonne position.

III.2.2. Analyses par Infrarouge à transformer de Fourier (FTIR) :

L'interprétation des différentes bandes des spectres obtenus, lors de l'analyse par spectrométrie FT-IR des différentes résines, se fait à base des pics d'absorption caractéristique à chaque type de liaison chimique [15,19].

Au départ, nous avons choisis de comparer une de nos formulations à base du PET avec la résine standard afin de mettre en évidence la ressemblance notable entre les deux (figure 2).

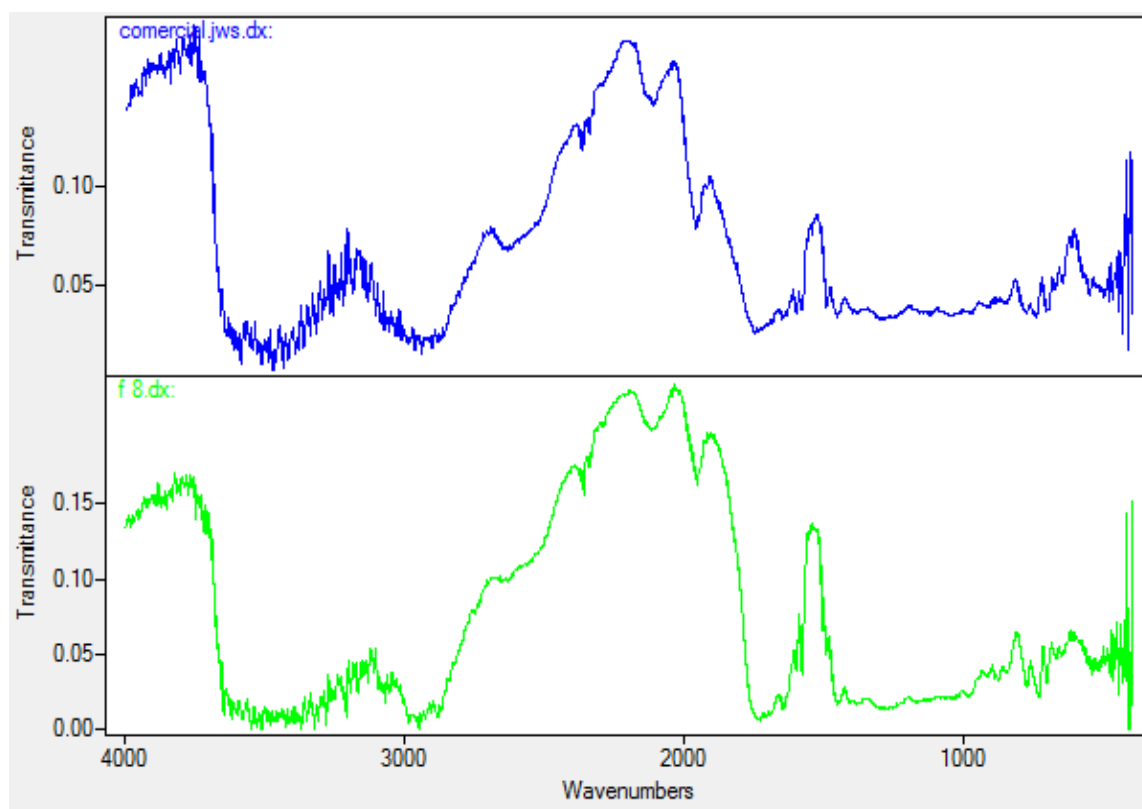


Figure 2 : les spectres IR des résines F8 et la résine standard.

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

La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est détectée aux environs des 1710cm^{-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 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} et celles propres à la fonction acide sont observées aux environs de 3200 cm^{-1} .

Les bandes de transmission situées à 982 cm^{-1} et 915 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation C=C du polyester et du styrène apparaissent discrètement sur les deux résines testées.

Il faut noter que, dans la limite de détection de la technique, les principales bandes des spectres des produits correspondent bien aux fonctions attendues. L'ensemble des bandes détectées pour les résines F8 et standard concorde bien avec la chimie d'un polyester insaturé.

Nous allons présenter dans la figure 3 les spectres obtenus pour les formulations de F4 à F7.

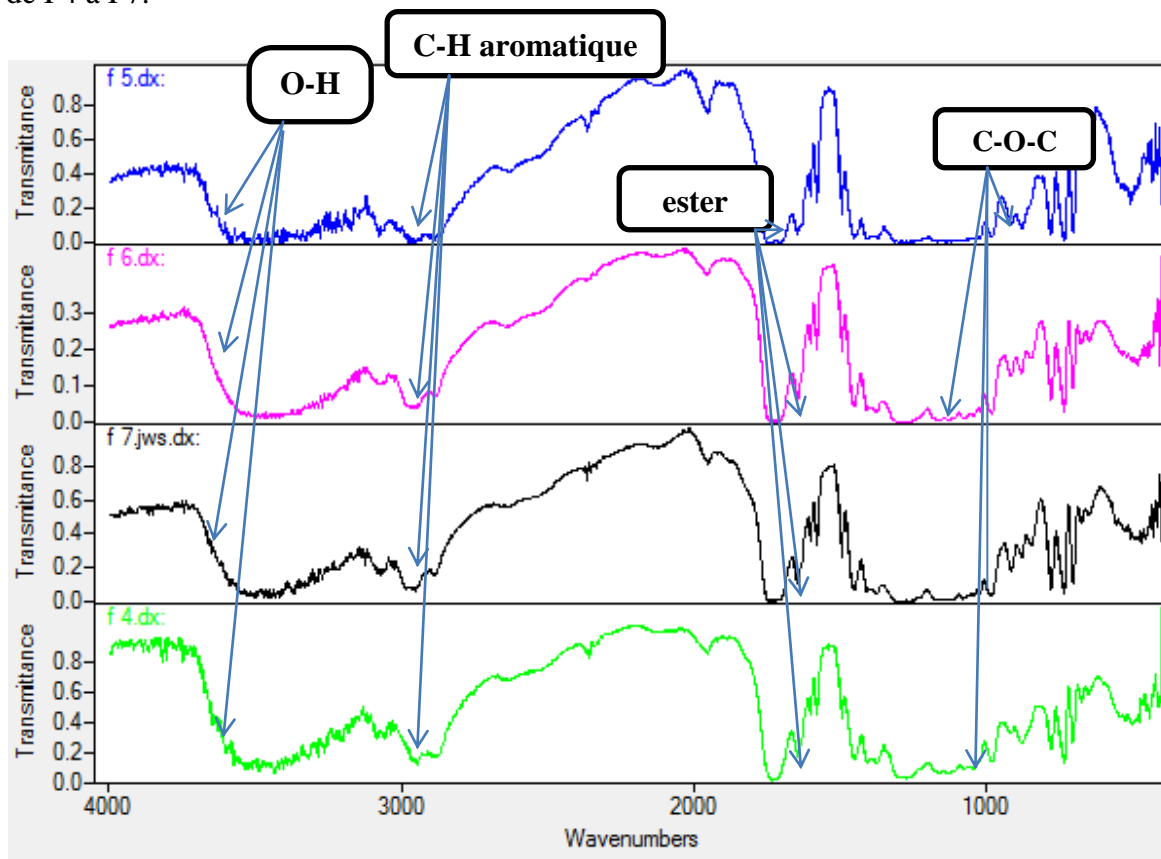


Figure 3 : Spectres IR des résines F4, F5, F6, F7.

Nous constatons que tous les spectres des différentes formulations sont presque identiques et correspondent au spectre de la résine standard.

Il faut juste mettre le point sur le fait que l'analyse FTIR ne nous a pas aidé à

identifier le degré de dépolymérisation du PET (lui-même de nature polyester) ainsi que la variation dans la structure chimique du prépolymère polyester suite à la variation des glycols et des anhydrides. Les principales bandes caractéristiques des résines polyesters sont résumées dans le tableau 2.

Tableau . 2 : les principales bandes infrarouges observées dans les différents spectres.

Le nombre d'onde (cm ⁻¹).	La liaison correspondante.
3080cm ⁻¹ et 3030 cm ⁻¹	C-H aromatique
1650cm ⁻¹ à 1450cm ⁻¹	cycle aromatique
1000 cm ⁻¹ et 1076 cm ⁻¹	C-O-C
3600 cm ⁻¹ et 3200 cm ⁻¹	Alcool (O-H)
3200 cm ⁻¹	Acide

III.3. Analyses rhéologiques :

III.3.1. Détermination de la viscosité

Rappelons que le test de viscosité a été effectué 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 3.

Tableau . 3 : Valeurs des viscosités des résines F4 à F8.

Formulations	F4	F5	F6	F7	F8
Viscosités (Poises)	5.66	4.61	2.25	2.21	1.54

D'après les résultats obtenus dans le tableau 3, pour une vitesse de rotation de 100 tours/min, les viscosités sont d'environ 6 poises et 4.5 poises pour la résine F4 et F5 respectivement et varient d'environ 2.25 poises à 1.5 poises allant de la résine F6 à F8. Les

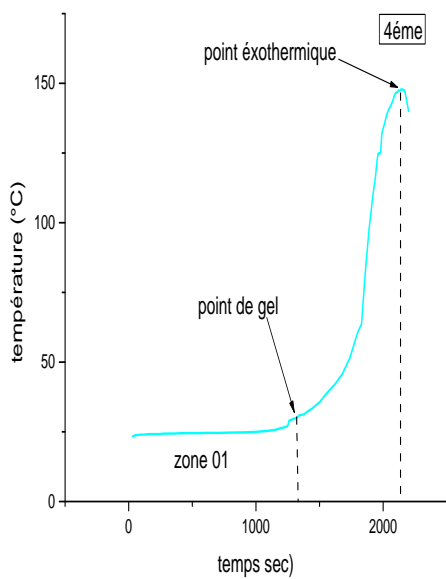
viscosités moyennes obtenues pour F4 et F5 correspondent aux viscosités demandées pour le procédé moulage au contact, prises généralement, entre 10 Poises et 5 Poises. En fait, ces limites (10 Poises et 5 Poises) correspondent, respectivement, à la difficulté d'étalement de la résine et à son écoulement sur des surfaces inclinées [17]. Les pourcentages du styrène pour la formulation F4 est estimé, par calcul de l'extrait sec, à 8% et 15% pour F5.

Les formulations de F6 à F8 peuvent être recommandées pour les procédures par injection ou bien faire des réajustements du taux de styrène de manière à les adopter au procédé moulage au contact la dilution est le premier paramètre qui gère la viscosité.

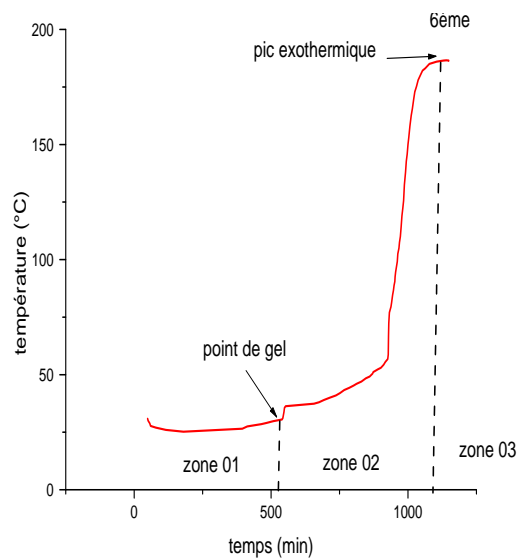
Il faut remarquer que les formulations F6 à F8 se distinguent de F4 et F5 par la nature et le taux des glycols utilisés pour la glycolyse. Cela peut contribuer à l'augmentation des masses moléculaires des chaînes polyester et les interactions interchaines influençant également la viscosité qui présente des variations très notables entre les deux séries.

III.3.2 : Résultats des tests de réactivité :

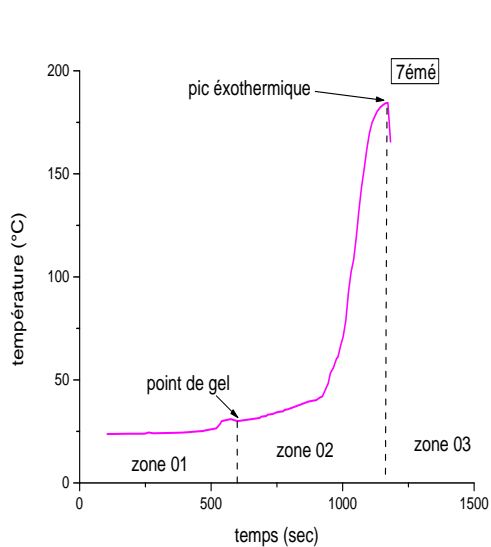
L'ajout du peroxyde P MEC aux différentes résines polyester conduit à une réaction exothermique en passant successivement de l'état liquide visqueux à l'état solide infusible avec un état intermédiaire de gel. Les courbes de la figure 4 représentent les allures des différentes résines de l'étude.



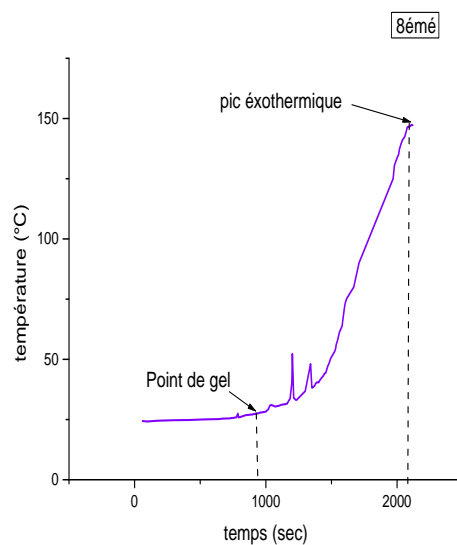
(a) F4.



(b) F7.



(c) F7.



(d) F8.

Figure 4 : Réactivité des différentes résines

L'ensemble des courbes 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 Il correspond à une température ambiante.

Le tableau suivant représente le temps de gélification de chaque résine :

Tableau . 4 : Points de gélification des différentes résines.

Formulations	F3	F4	F5	F6	F7
Temp de gel (min)	21	50	15	10	15
Température de gélification(C)°	28.72	-	30.42	29.33	27.4

Il faut remarquer que ces valeurs de temps de gélification sont presque identiques aux résines standards ayant subi des traitements par ajout d'additifs retardateur de la gélification estimé à environs 20 à 30 min [15]. Néanmoins, le temps de gélification n'est pas influencé d'une manière notable par la nature du PET, la proportion des glycols et des anhydrides dans les différentes formulations.

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. Ce point correspond au temps de fin de la réaction, après lequel le démoulage peut être effectué (Figure 4). Il est à préciser que le test peut-être poursuivi jusqu'à une température ambiante. Le tableau suivant représente la température maximale de pic exothermique de chaque résine :

Tableau 4 : Différentes pic exothermique (°C) et le temp de durcissement (min).

Formulations	F4	F5	F6	F7	F8
Pic exothermique (°C)	154	-	189	184	148
Temp de durcissement (min)	36	75	19	19	30

Les valeurs des pics exothermiques présentées dans le tableau 4, nous renseignent sur la forte réactivité de nos résines. Des valeurs des pics exothermiques variant entre 148 et 189°C est justifié par la présence d'un nombre important de sites réactifs de nature double liaisons.

De même que pour la gélification, les pics exothermiques sont peu influencés par la

nature du PET, la proportion des glycols et des anhydrides dans les différentes formulations.

Dans la figure 5 nous présentons les différentes résines après gélification.

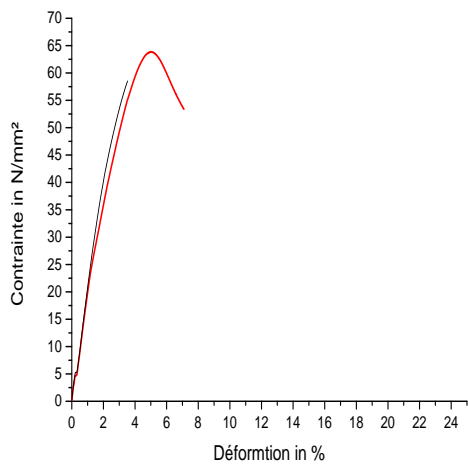


Figure 5 : Différentes formulations après test de réactivité.

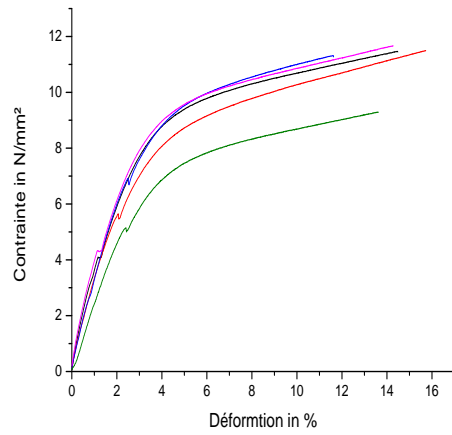
III.4. Tests mécaniques :

III.4.1. Essais de traction :

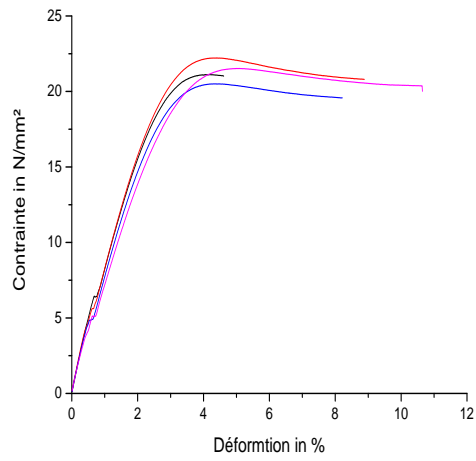
Les essais mécaniques en traction des différentes résines sont réalisés pour obtenir les valeurs des constantes de l'ingénieur à savoir, la contrainte à la rupture et la déformation maximale. Ces essais sont effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2mm/min à température ambiante. Le comportement des résines de l'étude est représenté dans la figure 6.



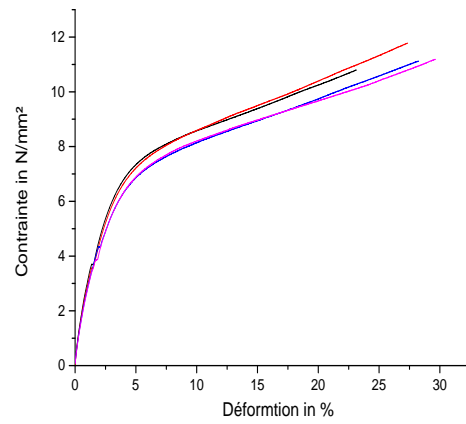
(a) Résine standard



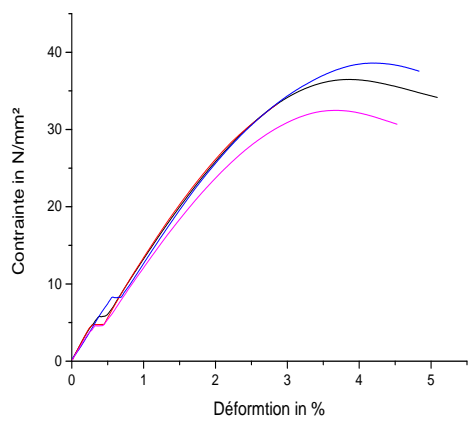
(b) F4



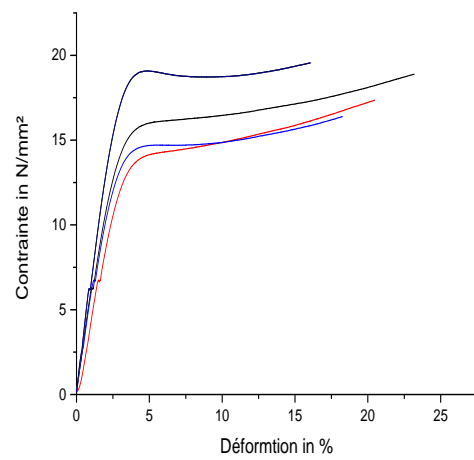
(c) F5



(d) F6



(e) F7



(f) F8

Figure 6 : Courbes contrainte/déformation des résines à base de PET et la résine standard

Les courbes contrainte/déformation de la résine standard présentées dans la figure 6 traduisent tous un comportement quasi-linéaire et une rupture quasi-fragile, Tandis que l'allure générale des courbes obtenues pour les différentes résines traduit deux phases bien distinctes de comportement : la première est linéaire et traduit le comportement global de la résine avant toute apparition d'endommagement. Quant à la seconde phase, non linéaire, elle traduit la fissuration transversale progressive et un comportement ductile remarquable en fin de chargement.

Cette allure n'est habituellement pas enregistrée pour les résines polyester insaturé standard qui présente eu général un comportement quasi Fragile [15] cela signifie que l'apport de glycols à base de produits de recyclage du PET apport à la résine polyester insaturé certaine ductilité donc plus de déformation. Cependant l'influence la nature et la proportion des glycols et des anhydrides dans les différentes formulations n'apparaît nettement sur les propriétés mécaniques.

Les valeurs des constantes de l'ingénieur (σ_R : contrainte à la rupture et ε : déformation à la rupture) des différentes résines sont résumées dans le tableau 5.

Tableau . 5 : Evolution des propriétés mécaniques en traction des différentes résines.

	$\sigma_{\max}(\text{N/mm}^2)$	$\sigma_{\text{rupt}}(\text{N/mm}^2)$	$\varepsilon \text{ max}(\%)$
F4	11	10.96	15.03± 1.33
F5	10.845	10.84	28.4± 1.14
F6	21.34	21.34	4.31± 0.10
F7	41.24	36.15	3.81± 0.15
F8	18.05	18.04	16.12± 2.09
Résine standard	46	21.33	4.39± 0.77

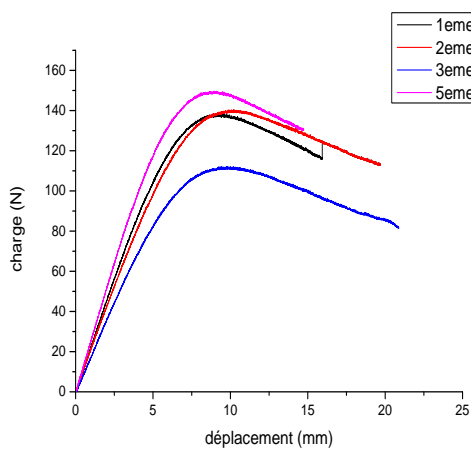
D'après les résultats du tableau 5, c'est la formule F7 qui présente des résistances en traction et des déformations proches de celle de la résine standard mais avec plus de flexibilité atteignant 25% de déformation. Rappelons que cette résine est synthétisée à

partir des déchets en PET de couleur grise cumulée à la sortie de la filière lors de son extrusion et à partir d'une formulation contenant tous les glycols et tous les anhydrides. Cela nous permet de conclure que la coloration du PET n'est pas un paramètre qui influence directement la qualité des résines polyester issues de déchets PET

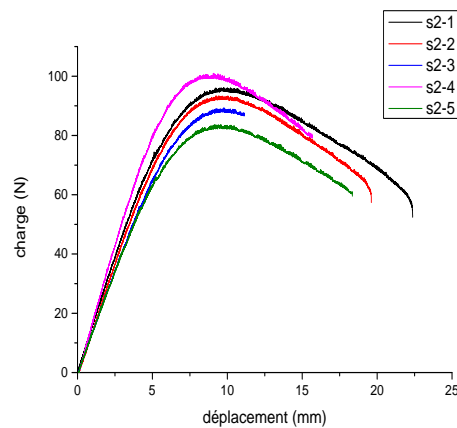
III.4.2. Essais de flexion :

Pour ce qui est des résultats de la flexion trois-points sur les éprouvettes des différentes résines polyester et celle standard, leur comportement est similaire à celui enregistré en test de traction. L'allure générale des courbes obtenues, pour les différentes résines et compris la résine standard, traduit deux phases bien distinctes de comportement : la première est linéaire et traduit le comportement global de la résine avant toute apparition d'endommagement. Quant à la seconde phase, non linéaire, elle traduit un comportement ductile remarquable en fin de chargement.

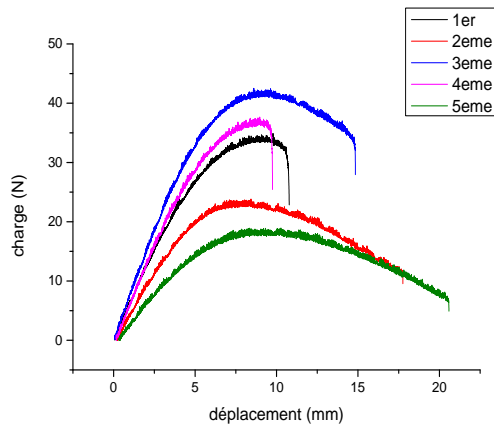
Nous présentons par les courbes de la figure 7 les allures des courbes force/déplacement de l'ensemble des résines étudiées.



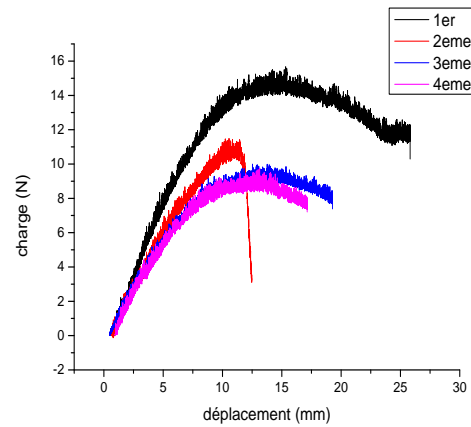
(a) Courbe $\sigma=f(\varepsilon)$ de Fcom



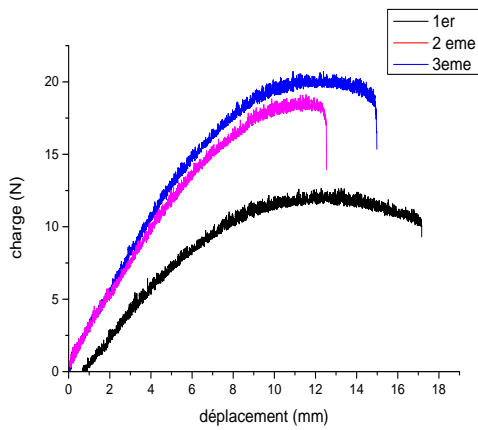
(b) Courbe $\sigma=f(\varepsilon)$ de F7



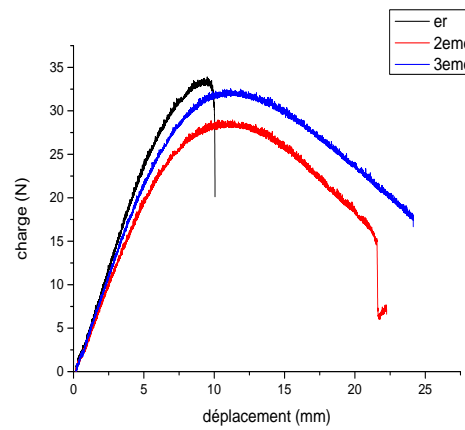
(c) Courbe $\sigma=f(\epsilon)$ de F6



(d) Courbe $\sigma=f(\epsilon)$ de F5



(e) Courbe $\sigma=f(\epsilon)$ de F4.



(f) Courbe $\sigma=f(\epsilon)$ de F8

Figure 7 : Courbes force/déplacement des résines à base de PET et la résine standard

A partir des résultats du test de flexion pour les éprouvettes résines standards et à base de PET, nous avons tracé la valeur de la contrainte à la rupture et déformation à la rupture en fonction de la formulation (figure8).

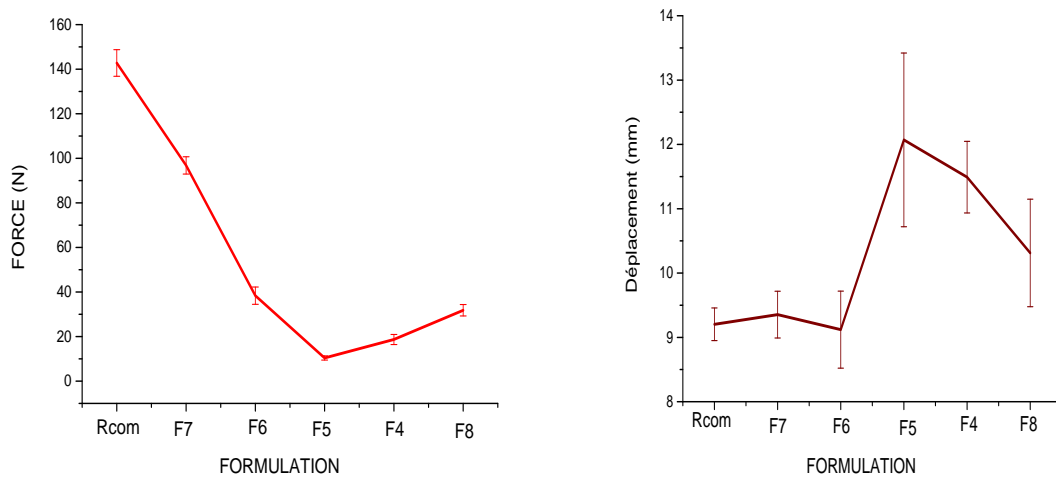


Figure 8 : Courbes force/déplacement des résines à base de PET et la résine standard.

D'après les résultats de la figure 8, c'est également la formule F7 qui présente des résistances en traction et des déformations la proche de celle de la résine standard mais avec plus de flexibilité comme le montre la figure 9. Cela confirme la conclusion faite dans le test de traction.

III.4.3. Essais de chocs Charpy:

Les résultats du test de choc Charpy, pour les différentes résines de l'étude ainsi que la résine standard, sont présentés sous la forme d'histogrammes de la figure 10.

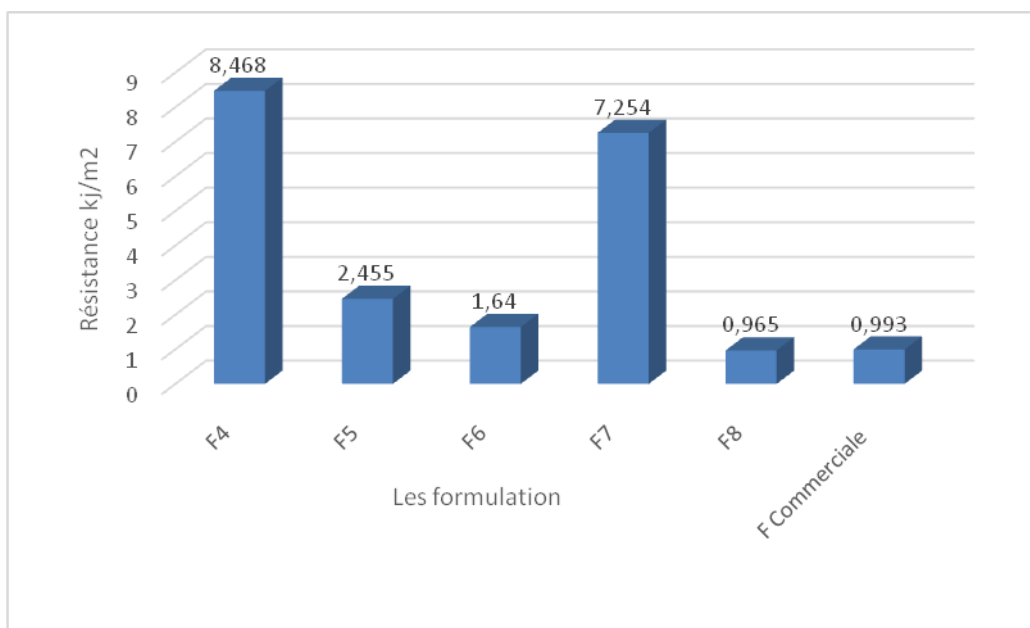


Figure 9 : Charpy des différentes résines polyester insaturées.

Selon la figure 10, les formulations F4 et F7 enregistrent la meilleure résistance au choc pour une valeur ($\approx 8,5$ et $7,25 \text{ KJ/m}^2$) nettement supérieure à celles de la résine standard ayant une valeur de $\approx 1 \text{ KJ/m}^2$). Ces résultats confirment que la présence de produits de glycolyse du PET dans les différentes formulations a procuré au polymère une certaine ductilité qui améliore la résistance au choc de la matière thermodurcissable.

Il faut signaler qu'il y a des écarts dans l'ensemble des valeurs trouvées dans les tests mécaniques et cela est dû, en partie, aux défauts préexistants dans les éprouvettes testées.

Conclusion générale

L'objectif que nous nous sommes tracé dans ce travail est la synthèse d'une résine polyester à base de produits de recyclage chimique par glycolyse du PET coloré et transparent. Les formulations réalisées sont choisies selon des travaux antérieurs et sur la nature des produits disponibles.

Globalement, les résines de formulations de F3 à F8 avait un aspect huileux, consistant, marron claire à très claire et transparent proche de celle des résines polyesters standards ou des résine à base de produits de recyclage du PET à 10%. Après durcissement des différentes résines de l'étude, nous constatons que les différents matériaux obtenus sont collant.

Les valeurs de l'indice acide, obtenus pour les différentes résines varient entre 42,62 à 80,55%. Des valeurs plus élevé que celles des résines polyesters standards estimées à moins de 30%. Cela s'explique par l'existence de groupements terminaux carboxyles plus important dans les résines de recyclage soit par la formation de chaines polyesters courtes ou encore par la présence des anhydrides libres contenus dans la résine.

L'Analyse par Infrarouge à transformée de Fourier a montrée que tous les spectres des différentes formulations sont presque identiques et correspondent au spectre de la résine polyester standard. Cette technique n'a pas permis d'identifier le degré de dépolymérisation du PET (lui-même de nature polyester) ainsi que la variation dans la structure chimique du prépolymère polyester suite à la variation des glycols et des anhydrides.

La détermination de la valeur de la viscosité délimite le domaine d'application de la résine polyester. Les formulations établies peuvent être recommandées pour les procédures par moulage au contact ou par injection et cela par des réajustements du taux de styrène dans la résine. La viscosité peut être affectée par la nature des glycols utilisés dans la synthèse à travers l'augmentation des masses moléculaires des chaines polyester et la formation d'interactions interchaines.

Les valeurs de temps de gélification des résines de recyclage sont presque identiques aux résines standards ayant subit 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, la proportion des glycols et des

anhydrides dans les différentes formulations.

Les valeurs des pics exothermiques, variant entre 148 et 189°C, montrent la forte réactivité des résines de recyclage suite à la présence d'un nombre important de sites réactifs de nature double liaisons. De même que pour la gélification, les pics exothermiques sont peu influencés par la nature du PET, la proportion des glycols et des anhydrides dans les différentes formulations.

Les courbes contrainte/déformation de la résine standard traduisent tous un comportement quasi-linéaire et une rupture quasi-fragile, Tandis que l'allure générale des courbes obtenues pour les différentes résines traduit deux phases bien distinctes de comportement : la première est linéaire et traduit le comportement global de la résine avant toute apparition d'endommagement. Quant à la seconde phase, non linéaire, elle traduit la fissuration transversale progressive et un comportement ductile remarquable en fin de chargement. Cela signifié que l'apport de glycols à base de produits de recyclage du PET apport à la résine polyester insaturé certaine ductilité donc plus de déformation.

Pour ce qui est des résultats de la flexion trois-points sur les éprouvettes des différentes résines polyester et celle standard, leur comportement est similaire à celui enregistré en test de traction (deux phase).

Les formulations F4 et F7 enregistrent la meilleure résistance au choc pour une valeur ($\approx 8,5$ et $7,25 \text{ KJ/m}^2$) nettement supérieure à celles de la résine standard ayant une valeur de $\approx 1 \text{ KJ/m}^2$). Ces résultats confirment que la présence de produits de glycolyse du PET dans les différentes formulations a procuré au polymère une certaine ductilité qui améliore la résistance au choc de la matière therm durcissable.

D'après l'ensemble des résultats mécaniques, c'est la formule F7 qui présente des propriétés en traction et en flexion proche de celle de la résine standard mais avec plus de flexibilité. Pour les résistances au choc, ils sont nettement meilleurs que celles de la standard.

Comme perspectives, nous recommandons une étude plus approfondie sur les produits obtenus par glycolyse ainsi que l'élaboration de composites polyesters insaturés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] « Zasko O.C., Goodman S.H. Unsaturated polyester and vinyl ester resins. *Handbook of thermoset plastics, second edition*, Westwood (New Jersey) : Noyes Publications, **1998** »
- [02] « P. Dubois, *Plastique moderne*, Masson et cie, Paris, 1963. »
- [03] « G. Chrétien, D. Hatat, *Initiation aux plastiques et aux composites*, Techniques et documentation, Lavoisier, 2e édition, 1990. »
- [04] « B.D. Davis, J.P. Chalifoux, *Polym Eng. Sci.*, 20, 1591 (1987) »
- [05] « 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 »
- [06]. « André Sideris — Yves Pietrasanta, *Recyclage du Poly (EthyleneTerephthalate) par Glycolyse*, École nationale supérieure de chimie »
- [07] « 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) »
- [08] « Motonobu Goto, Minoru Genta, Tomoko Iwaya, Tsutomu Hirose, *Depolymerization Scheme of Polyethylene Terephthalate in Supercritical Methanol*, Kumamoto University, Japan. »
- [09] « Sina Chaeichian, 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 »
- [10]. « N. A. Mills, A. Golubovič, “*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. »
- [11] « J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Ieloup. (2005, Réisnes composite) »
- [12] « J.M.BERTHELOT, « *matériaux composites* » : comportement mécanique et analyse des structures, 3e édition, Masson, Paris, 1992. »

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [13] « D.J. Suha et all, The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions, 1999, Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, thèse »
- [14] «Ling-na Zhang et all, From Aminolysis Product of PET Waste to Value-added Products of Polymer and Assistants, 2014, College of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, thèse ».
- [15]. « MATASSIA Samer souheib,AKSSAS Hammouche ,BELLOULE Nabila,Elaboration de matériaux composites à base de résine polyester insaturée de recyclage,2017,UNIVERSITY M’HAMED BOUGARA-BOUMERDES,Mémoire de Master ».
- [16] « chalal Sid Ali, Etude des propriétés mécaniques d’un composite PHBD à base d’une charge en céramique modifiée, Mme Ouslimani, mémoire de master, universite M’'hamed bougara de boumerdes, 2017 ».
- [17]. « ZAMOUM Mohamed Amine,SERIER Aicha,BELLOULE Nabila,Elaboration de matériaux composites à BOUMERDES,Mémoire de Master » .
- [18] « y.perrot, Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matriaux composites , thèse de doctorat, Université de Bretatagne sud , Nov 2006. »
- [19] « Thidarat LIMPITI1 and Pranut POTIYARAJ1,2, Mechanical Property Improvement of UPE Resin from Glycolyzed PET with Commercial UPE Resin,2009, 2National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, these »