

Elaboration de composites microfibrillés à partir de mélanges de PET opaque et PP recyclés

Microfibrillar composites obtained from opaque PET/PP recycled blends

**Kharghanian Mojtaba¹, Perchicot Romain¹, Dagréou Sylvie¹,
Grandchamp Fabienne¹, Léonardi Frédéric¹,
Cristina Yus Argon², Silvia Irusta²**

1 : Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux IPREM,
Université de Pau et des Pays de l'Adour
64000 Pau
mojtaba86@msn.com, romain.perchicot@gmail.com
sylvie.dagreou@univ-pau.fr, fabienne.grandchamp@univ-pau.fr,
frederic.leonardi@univ-pau.fr

2 : Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente,
INA – Instituto de Nanociencia de Aragón
Campus Río Ebro. Edificio I+D+i. C/ Mariano Esquillor, s/n
50018 Zaragoza – España
cyargon@gmail.com, sirusta@unizar.es

Recycler les déchets plastiques issus des emballages agroalimentaires afin de les exploiter comme matière première dans la fabrication de nouveaux produits est devenue une priorité pour de nombreux pays ; priorité renforcée depuis que la Chine a considérablement réduit son niveau d'importation de déchets plastiques européens. Or, si le polyéthylène téréphtalate (PET) a longtemps été utilisé pour l'emballage de boissons dans sa forme claire ou transparente, de nouvelles bouteilles de lait ou flacons cosmétiques en PET opaque (contenant des nanoparticules de dioxyde de titane) sont apparues sur le marché depuis quelques années. En raison du taux particulièrement élevé de TiO₂ présent dans le PET opaque (jusqu'à 15%), la chaîne de traitement de déchets conventionnels ne parvient plus à atteindre ses objectifs : le mélange du PET clair et opaque donnant lieu à un matériau non recyclable. Par ailleurs, le PET et le PP forment un mélange immiscible et la stabilisation de leur morphologie par le biais d'additifs représente un véritable défi. Quelques études sont consacrées aux mélanges PET/PP mais peu sont basées sur des plastiques issus des filières de recyclage : raison de l'existence et de l'originalité de ce travail



Figure 1. Echantillons de polymères recyclés avant extrusion pour le mélange PP 80 m% et PET opaque 20m%

Introduction

Depuis les années 1950, la consommation mondiale de plastique s'est considérablement accrue. A tel point qu'elle a atteint 396 millions de tonnes en 2016 - soit 53 kg pour chaque habitant de la planète - et entraîné des émissions de dioxyde de carbone d'environ deux milliards de tonnes (soit 6% du total annuel) selon un rapport de WWF paru en mars 2019. Cet accroissement s'est naturellement accompagné d'une augmentation substantielle du nombre de déchets plastiques : près de trois quarts de l'ensemble du plastique produit depuis 1950 peut aujourd'hui être considéré comme un déchet note d'ailleurs l'ONG.

Dans ce contexte, de nouvelles voies de recyclage ou de revalorisation ont émergé. Parmi les polymères dits de "commodités", le polypropylène (PP) ainsi que le polyéthylène téréphtalate (PET) font figure de fers de lance, en particulier dans le domaine de l'emballage. Seulement, du fait de l'importante quantité d'additifs utilisés et notamment les nanoparticules de dioxyde de titane, l'arrivée du PET opaque (OPET) sur le marché, ses dernières années, a charrié son lot de problématiques : pollution de la filière traditionnelle de recyclage et difficultés croissantes à innover en matière de revalorisation. Mais plusieurs voies ont été explorées. C'est par exemple le cas de la microfibrillation qui s'est, dans le cas du mélange PET/PP, présenté comme une alternative à des composites plus communs tels que le polypropylène chargé en fibres de verre.

La microfibrillation peut être définie comme la création de fibres micrométriques d'un polymère A au sein d'une matrice de polymère B. La phase de mise en œuvre est généralement constituée de deux étapes : le mélange des composés par extrusion bi-vis dans un premier temps, suivi de l'étirage à chaud du filament obtenu de façon à accroître le rapport l/d du polymère A.

Compte tenu de l'écart relativement conséquent séparant les températures de fusion et de transition vitreuse des deux polymères (T_f entre 150 et 180°C pour le PP; entre 220 et 260°C pour le PET), la phase de mise en œuvre est facilitée - une température adéquate offre la faculté d'obtenir un PP à l'état fondu sans altération des fibres de PET - et un compromis intéressant se présente en terme de propriétés : la possibilité d'avoir des fibres rigides dans une matrice plus élastique.

Les premières expérimentations de microfibrillation de mélanges PET/PP, menées par *Friedrich (et al.)*, remontent aux années 1990 et mettent en exergue l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques de ces nouvelles formes de composites. Aucune étude n'a cependant, à ce jour, été conduite sur des mélanges de polymères entièrement recyclés.

Protocoles

Mise en œuvre par extrusion

Le mélange de r-OPET/rPP (PET opaque recyclé et PP recyclé) a été mis en œuvre par le biais d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Labtech. Le diamètre des vis est de 16 mm et celui de la filière de 3 mm. La vitesse de rotation des vis a été fixée à 150 rpm et le taux d'alimentation ajusté sur 1,5 kg/h. Le dispositif comprend dix zones de chauffage (Table 1).

Die Z (°C)	Z9 (°C)	Z8 (°C)	Z7 (°C)	Z6 (°C)	Z5 (°C)	Z4 (°C)	Z3 (°C)	Z2 (°C)	Z1 (°C)
265	265	275	275	275	275	275	265	200	150

Table 1. Profil de température de l'extrudeuse

Microfibrillation

Deux étapes ont été nécessaires afin de microfibriller le r-OPET. La première correspond au "compoundage" du mélange r-OPET/rPP par extrusion afin d'obtenir un filament dont le diamètre approche les 3mm.

A la sortie de l'extrudeuse, le jonc est refroidi dans un bain d'eau froide de sorte que les gouttelettes de r-OPET soient figées. Ensuite, le filament obtenu est étiré sur une machine de traction MTS équipée d'une étuve réglée à 80°C. La vitesse de tirage est de 100 mm/min. Le filament subit une réduction de section d'un coefficient égal à 10 (passant de 3 mm à 0,3 mm environ).

Rhéologie

Les analyses rhéologiques ont été menées sur un ARES (TA Instrument) en géométrie plan-plan (25 mm de diamètre, gap de 1,7 mm). Une première mesure en déformation (entre 0,1 et 10%) est réalisée afin de déterminer la zone de linéarité du matériau avant d'engager une analyse spectromécanique à 200° C. Cette température (inférieure à la Tf du r-OPET) permet de conserver la morphologie du matériau, *i.e.* la microfibrillation.

Analyse mécanique

L'analyse mécanique a été réalisée sur un Instron 5582 équipé d'un extensomètre vidéo pour la mesure du module, à température ambiante. Les vitesses de tirage sont de 1 mm/min et 100 mm/min respectivement avec et sans extensomètre. Le module d'Young a été calculé entre 0 et 0,5% de déformation.

Résultats

Au cours de cette étude, un double objectif était poursuivi. D'une part, la microfibrillation du r-OPET dans une matrice rPP. Mais également l'utilisation de la quantité la plus importante possible de r-OPET, de sorte que la méthode ait véritablement un dessein de revalorisation.

Dans le cas des mélanges de polymères, une séparation de phase apparaît dans la plupart des cas. Bémol, ce n'est pas une conformation adéquate pour parvenir à microfibriller.

L'une des options communément déployées pour obtenir des fibres à l'intérieur de la matrice d'un matériau repose sur l'obtention d'une morphologie goutte-matrice, correspondant, dans ce cas précis, à la dispersion de gouttelettes de r-OPET dans le rPP. L'avantage de cette structure est qu'elle permet d'accroître le ratio l/d lorsque l'échantillon est étiré.

Influence du taux de r-OPET

Trois différents taux massiques de r-OPET ont été étudiés en microscopie électronique à balayage : (10/90) r-OPET/rPP, (20/80) r-OPET/rPP et (30/70) r-OPET/rPP.

Les images obtenues révèlent que le meilleur compromis apparaît pour un taux de 20% en masse de r-OPET (*Figure 2*). Au-delà, le mélange tend vers un phénomène de co-continuité - du fait de l'apport de polymère solide. A l'inverse, lorsque quantité introduite est inférieure, le mélange présente bien la morphologie idoine, mais trop peu de r-OPET pour satisfaire à l'objectif de revalorisation.

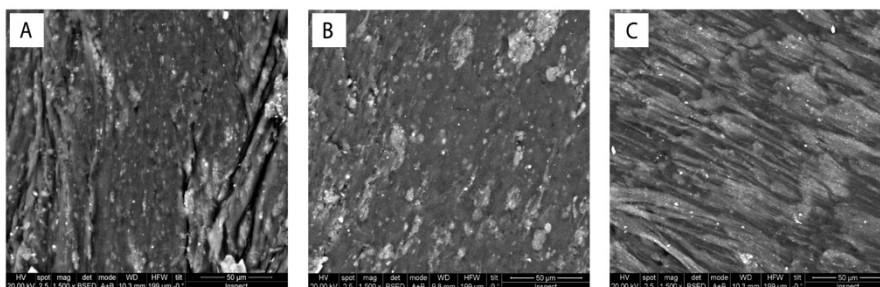


Figure 2. Images MEB de mélanges r-OPET/rPP pour différents taux massiques de r-OPET : (A) (10/90) (r-OPET/rPP), (B) (20/80) (r-OPET/rPP), (C) (30/70) (r-OPET/rPP)

Par ailleurs, l'étude rhéologique des trois échantillons corrobore les observations microscopiques : si l'influence de l'ajout de seulement 10% de r-OPET n'est que négligeable, un comportement de solide viscoélastique apparaît à 30%. Ce n'est qu'à 20% que le matériau présente le meilleur compromis avec un double cross-over (*Figure 3*).

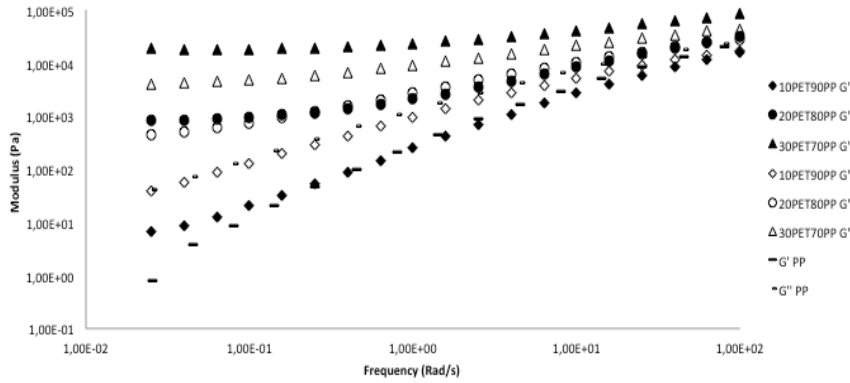


Figure 3. Superposition de G' et G'' (à 200°C) pour les différents taux massiques de r-OPET

Comportement rhéologique

Contrairement à son équivalent non microfibrillé, le mélange (20/80) r-OPET/rPP microfibrillé présente le comportement d'un solide viscoélastique ($G' > G''$). L'analyse rhéologique permet également de mettre en lumière la signature de la microfibrillation, en particulier aux basses fréquences, avec l'augmentation du caractère viscoélastique à l'état fondu (Figure 4.1) conjuguée à l'augmentation du module qui accompagne la présence de fibres.

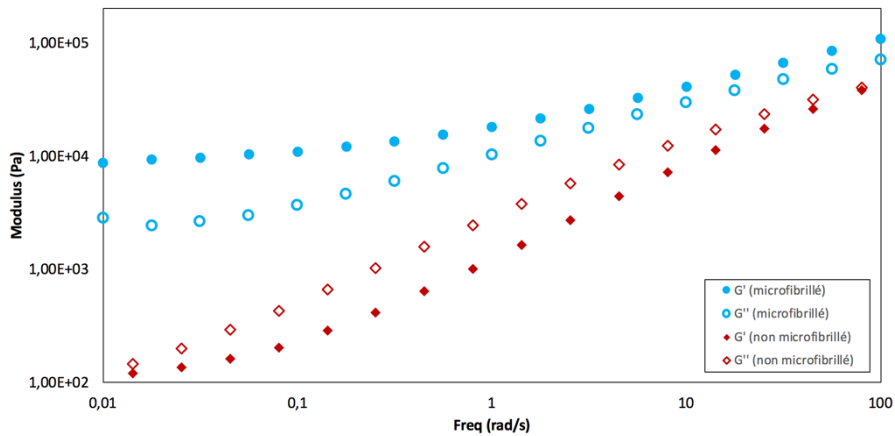


Figure 4.1. Superposition de G' et G'' (à 200°C) pour le mélange (20/80) (w/w) rOPET/rPP microfibrillé ou non microfibrillé

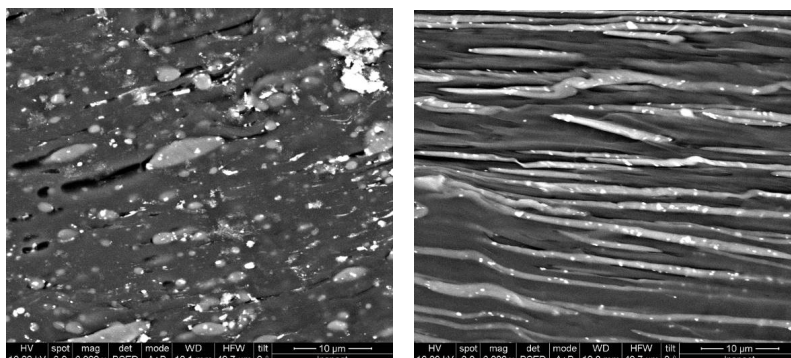


Figure 4.2. Images MEB correspondant aux échantillons non microfibrillé (à gauche) et microfibrillé (à droite) des analyses rhéologiques (cf Figure 4.1)

Tests mécaniques

Du fait de leur mauvaise homogénéité ainsi que de la présence de nanoparticules, la déformation à la rupture des polymères recyclés est relativement faible et les écart-types conséquents. Il en va de même pour le mélange non microfibrillé. Toutefois, les résultats de l'analyse mécanique concordent avec la rhéologie.

L'effet le plus notable concerne certainement le module d'Young. En effet, si le mélange r-OPET/rPP permet dans un premier temps d'améliorer la résistance mécanique du polypropylène, la microfibrillation engendre une augmentation tout à fait notable du module, s'approchant de celui du r-OPET seul.

Bien que cet accroissement s'accompagne d'une diminution de la déformation à la rupture, la résistance à la traction, elle, ne subit quasiment aucune modification entre le rPP seul et le (20/80) microfibrillé.

Matériau	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)
r-OPET	62±8	2288±594	15±15
rPP	31±1	1266±71	40±15
(20/80) (w/w) rOPET/rPP non microfibrillé	26±1	1535±77	28±14
(20/80) (w/w) rOPET/rPP microfibrillé	32±1	2005±215	10±2

Table 2. Résultats des test mécaniques

Conclusion

Du fait de leurs températures de fusion relativement éloignées, les mélanges à base de PET et de PP sont des candidats tout désignés pour développer une méthode de microfibrillation.

Les analyses rhéologiques et la microscopie électronique ont permis de déterminer la proportion appropriée de r-OPET à intégrer dans la matrice de rPP.

Les mélanges de (20/80) r-OPET/rPP ont été préparés par l'intermédiaire d'une extrudeuse bi-vis avant d'être étirés avec une machine de traction à 80°C. Les analyses rhéologique et mécanique ont permis de mettre en exergue la signature de la microfibrillation : augmentation du caractère viscoélastique à l'état fondu, augmentation du module d'Young, réduction de l'allongement à la rupture.

Cependant, ce comportement particulier est versatile : si le mélange est mis en œuvre à la température de fusion du PET (vers 260°C), la morphologie obtenue est alors perdue.

Remerciements

Ce travail est réalisé dans le cadre du projet transfrontalier «REVALPET» avec l'Espagne cofinancé par le FEDER (<https://revalpet.org/>).

Références

[1] K. Friedrich, M. Evstatiev, S. Fakirov, O. Evstatiev, M. Ishiic, M. Harrassa « Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties », Composites Science and Technology, pp.107-116 (2005)

[2] X. D. Lin, W. L. Cheung « Study on PET/PP microfibrillar composites. I. Morphological development in melt extrusion », Applied Polymer Science, pp. 3100-3109 (2003)

[3] J. Karingamanna , T. Sabu, J. Kuruvilla « In situ microfibrillar blends and composites of polypropylene and poly (ethylene terephthalate): Morphology and thermal properties », Journal of Polymer Research, pp. 1-11 (2011)
