



HAL
open science

Evaluation de la connetivité et de l'excitabilité corticales par stimulations "single-pulse" et "paired-pulse" en SEEG - application aux épilepsies associées aux hétérotopies nodulaires

Sébastien Boulogne

► **To cite this version:**

Sébastien Boulogne. Evaluation de la connetivité et de l'excitabilité corticales par stimulations "single-pulse" et "paired-pulse" en SEEG - application aux épilepsies associées aux hétérotopies nodulaires. Neurosciences. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10204 . tel-04412343

HAL Id: tel-04412343

<https://theses.hal.science/tel-04412343>

Submitted on 23 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale N°34
Matériaux

Discipline : Physico-chimie des matériaux

Soutenue publiquement le 21/11/2022, par :
Félix Odet

Etude de l'aptitude au filage du « Polyéthylène téréphtalate opaque » et développement de stratégies d'amélioration pour son recyclage mécanique par extrusion-filage

Devant le jury composé de :

Fulchiron, René	Professeur des Universités,	Université Lyon 1	Président
Berzin, Françoise	Professeure des Universités,	Université de Reims	Rapporteure
Peuvrel-Disdier, Edith	Chargée de recherche CNRS,	MINES ParisTech	Rapporteure
Dagreou, Sylvie	Maître de conférences,	Université de Pau	Examinatrice
Brinkert, Luc	Business Regional Manager,	Freudenberg	Examineur
Cassagnau, Philippe	Professeur des Universités,	Université Lyon 1	Directeur de thèse
Ylla, Noëllie	Ingénieur d'étude CNRS	Université Lyon 1	Invité

CONFIDENTIEL

Université Claude Bernard – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric Fleury
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche En Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur : M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : M. Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique de Lyon	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physique et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Remerciements

Pour la réalisation et finalisation de ce travail, je souhaite remercier les membres du jury et notamment les rapporteuses Françoise Berzin et Edith Peuvrel-Disdier qui ont analysé et commenté ce travail, mais aussi Sylvie Dagréou et René Fulchiron pour leur rôle d'examineur. Merci à René pour l'aide apporté au cours du projet sur les problématiques de PET, de DRX ou DSC. Merci à Philippe Cassagnau et Noëllie Ylla pour leur encadrement académique, et Luc Brinkert, Véronique Giamberini et Jean-Marc Lossier pour l'encadrement industriel.

Un grand merci à toute l'équipe technique du laboratoire pour toute leur aide au quotidien. Merci particulièrement à Noëllie pour toutes les formations et le suivi régulier dans le projet, pour les discussions autour de l'extrudeuse et tout ce que tu essaie de transmettre ! Merci à Karim, toujours volontaire pour aider, et qui m'a permis de réaliser une campagne d'extrusion en urgence pour boucler le projet. Merci à Marion pour son aide dans la caractérisation du PET en solution, mais aussi pour m'avoir formé et donné accès au procédé pilote de PCS. Merci Olivier pour les conseils techniques, Agnès, Pierre, Kilian et Marius pour leur aide régulière.

Merci à Büsra et Euphrasie pour la cohabitation agréable durant ces trois années. Merci pour leur soutien consistant notamment à me prendre en photo durant mes siestes. Merci pour réchauffer le bureau aussi, je n'ai quasiment jamais été malade sauf pour donner le covid à Euphrasie avant sa campagne d'extrusion. Merci pour avoir fait les meilleurs gâteaux ainsi que d'avoir mangé les miens comme si c'était le cas. Merci pour avoir supporté mes running gags, bref merci pour la bonne ambiance du bureau (en particulier de 19h30 à 22h et les week-ends).

Un grand merci aux super collègues du 4^{ème} étage, mais aussi à ceux du 3^{ème} étage qui essaie de s'en inspirer ;). L'ambiance est incroyable, propice pour traverser un doctorat dans les meilleures conditions. J'ai pu y trouver de l'aide, du soutien, de l'écoute, des suggestions, des critiques ; que ce soit par les plus anciens (merci Manon, Kilian, Renaud, Mathilde, Clémentine, Charlotte, Fanny, Raph, Yoanh) ; les homologues (merci Büsra, Euphrasie, Olivier, Thomas, Alexane) ou les plus jeunes (merci Mathurin, Martin, Théo). Merci à tous pour l'ambiance, les moments de convivialité et d'échanges !

Pour finir, merci à mes amis et à ma famille qui m'ont supporté depuis bien longtemps, notamment durant la période de fin de thèse où votre aide fût précieuse. Merci à Marion de m'accompagner et partager tous ces moments pour les rendre meilleurs.

Table des matières

Introduction générale	6
1. Contexte	6
2. Le procédé spunbond	8
3. Le projet scientifique	9
Références.....	10
CHAPITRE I: Synthèse bibliographique.....	11
1. Généralités sur le PET et son recyclage	13
1.1. Composition chimique	13
1.2. Comportement thermique	14
1.3. Masse molaire du PET et sa détermination	15
1.4. Dégradations.....	16
1.5. PET chargé en particules inorganiques	20
1.6. Spécificités du PET recyclé	22
2. Influence des allongeurs de chaînes sur du PET	24
2.1. Nature des allongeurs de chaînes.....	24
2.2. Mécanisme de réaction et structure des chaînes	24
2.3. Impact des allongeurs de chaînes sur le PET	26
2.4. Allongeurs de chaînes linéaires	32
2.5. Bilan	32
3. Filage.....	33
3.1. Description générale du procédé.....	33
3.2. Procédé de filage : les différentes étapes.....	36
3.3. Structure et propriétés du filament	47
3.4. Filage à haute vitesse du PET chargé	51
4. Conclusion	53
Références.....	54
CHAPITRE II : Cartographie des matières premières	60
1. Introduction.....	62
2. Matériels et méthodes	63
2.1 Matériaux.....	63
2.2 Méthodes d'analyse.....	65
3. Résultats	72
3.1 Cartographie de la matière première brute	72
3.2 La matière première travaillée : Flakes transparents et opaques	74
3.3 Influence du TiO ₂ sur la dégradation du PET	88
3.4 Discussion	90
4. Conclusion	94
Références.....	96
Méthodologies pour les chapitres III et IV.....	99
1. Méthodes de mise en œuvre	99
1.1. Extrusion	99
1.2. Filage à haute vitesse.....	101
2. Méthodes de caractérisation.....	102

2.1	Essai de traction.....	102
2.2	Stabilité dimensionnelle	103
3.	Influence des paramètres de procédé sur les propriétés des filaments	105
4.	Conclusion	108
	Références.....	108
CHAPITRE III : Filage à échelle pilote des matières premières		110
Part A: Recyclability of Opaque PET from High-speed Melt Spinning: Determination of the Structures and Properties of Filaments.....		112
	Abstract	112
1.	Introduction.....	113
2.	Materials and Methods	114
2.1	Materials.....	114
2.2	Processing Methods.....	115
2.3	Characterization Methods	116
3.	Results and Discussion.....	121
3.1.	Raw Materials and Extruded Samples	121
3.2.	PET Melt-spun Filaments	124
4.	Conclusions.....	131
Part B: Impact of Particles-Matrix Interactions on High-speed Spinning Process		132
1.	Introduction.....	132
2.	Experimental section	133
2.1.	Materials.....	133
2.2.	Processing Methods.....	135
2.3.	Characterization Methods	135
3.	Results and discussion	136
3.1	Extruded blends.....	136
3.2	Melt-spun Filaments	136
3.3	Discussion	138
4.	Conclusion	140
References		141
CHAPITRE IV : Modification de la structure moléculaire du PET opaque pour le filage à haute vitesse		144
Part A: Influence of Chain Extenders on Standard and Opaque rPET Rheology and Melt-spun Filaments Properties.....		146
	Abstract	146
1.	Introduction.....	147
2.	Experimental Section.....	148
2.1.	Materials.....	148
2.2.	Processing Methods.....	150
2.3.	Characterization Methods	151
3.	Results and Discussion.....	155
3.1	Rheological Impact of Chain Extenders on rPET	155
3.2.	Impact of Chain Extenders on High-speed Spinning.....	163
4.	Conclusion	172
	Supporting information 1	173
	Supporting information 2	173
PART B: Impact of the Molar Mass Modification Without Additives on High-speed Spinning Process.....		174

1.	Introduction.....	174
2.	Experimental Section.....	175
2.1	Materials.....	175
2.2	Processing Methods.....	176
2.3	Characterization Methods.....	177
3.	Results and Discussion.....	178
3.1	Extruded Blends.....	178
3.2	Melt-spun Filaments.....	180
4.	Conclusion.....	185
	References.....	186
	CHAPITRE V : Changement d'échelle : Tests à l'échelle industrielle de production.....	191
1.	Introduction.....	193
2.	Matériels et méthodes.....	194
2.1	Matériaux.....	194
2.2	Méthodes de mise en forme.....	195
2.3	Méthodes d'analyse.....	198
3.	Résultats.....	200
3.1	PET opaque post-consommation.....	200
3.2	Passage à l'échelle industrielle.....	203
4.	Relations entre les propriétés de la matière première et la qualité du filament.....	215
4.1	Influence des charges.....	215
4.2	Influence de la matrice.....	216
5.	Conclusion.....	222
	Références.....	223
	Annexe 1.....	224
	Conclusion générale.....	225
	Aide-mémoire.....	229
	Détails des échantillons :.....	229
	Définition propre au domaine du textile :.....	229

Introduction générale

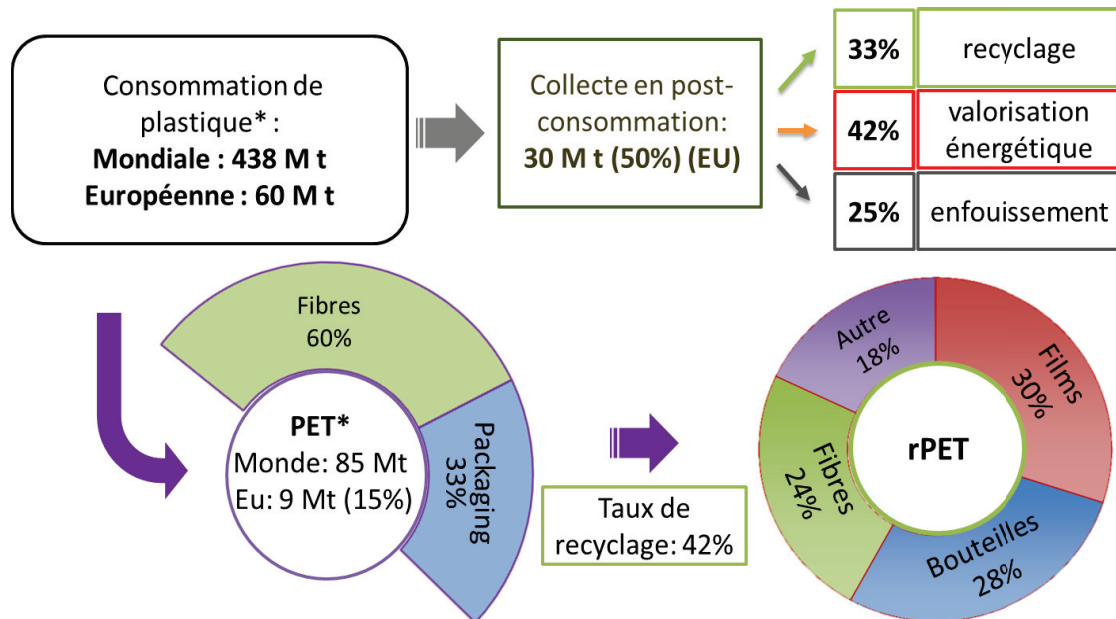
1. Contexte

Dans un contexte de transition écologique et de réduction des impacts environnementaux, le recyclage du plastique est un enjeu majeur de l'industrie. En particulier, de nombreux efforts sont réalisés dans le domaine de l'emballage. La Fig. 1 présente les chiffres clés de la production et de la fin de vie des plastiques communs. Des modifications de la stratégie de conception et de traitement de la fin de vie des emballages sont en fait induites par la loi « AGEC » (Anti-Gaspillage pour une Économie Circulaire) n°2020 –105 fixant des objectifs de recyclage par décret (3R : réduire, recycler, réutiliser) à différents horizons de temps. De ce fait, la composition des emballages est régulièrement modifiée pour respecter les nouvelles directives. Les recycleurs doivent alors s'adapter à ces nouvelles formulations modifiant la qualité de leur matière première. Par exemple, il peut être cité l'apparition du PET opaque il y a quelques années, avec plus récemment l'apparition sur le marché en 2022 de bouteilles de lait en PET recyclé entièrement grises. Par ailleurs, l'adoption de nouvelles politiques de tri et de valorisation des déchets peut aussi modifier les gisements disponibles pour les recycleurs. L'organisation du tri sélectif en France est effectuée par Citeo^{1*}, dont l'objectif est d'améliorer les taux de tri et de recyclage des emballages plastiques en France, respectivement de 55 % et 28 % en 2020 [3].

Le recyclage mécanique des bouteilles de PET constitue l'objet de ce projet de thèse. Le PET possède un taux de recyclage des plus élevés, principalement *via* des procédés de recyclage mécaniques de bouteilles, produisant de nouveaux emballages ou fibres (Fig. 1). Le recyclage mécanique du PET est confronté à de nombreux enjeux physico-chimiques, la matière post-consommation devenant à nouveau une matière première. Un des aspects majeurs est la présence de dégradations souvent irréversibles d'ordre thermomécanique et hydrolytique lors de la mise en œuvre et/ou en forme du PET. Ces dégradations engendrent des scissions de chaînes et autres modifications de la matrice polymérique, restreignant la fenêtre de processabilité du PET recyclé (rPET). Cet aspect est particulièrement présent dans le cas du procédé d'extrusion-filage,

¹ Citeo est une entreprise à missions accompagnant entreprises et collectivités locales sur les aspects d'éco-conception, de gestion de la fin de vie des produits avec notamment une activité forte concernant le tri sélectif et la revalorisation des emballages, et plus globalement de réduction de l'impact environnemental du cycle de vie des produits.

permettant de revaloriser des bouteilles en fibres textiles. En effet, ce procédé implique des temps de séjour long (de l'ordre de 10 min) sous des conditions de températures élevées (~280°C), et des vitesses de déformations en cisaillement et en élongation fortes.



*inclus, en plus des plastiques communs [1], les textiles synthétiques [2] ; soit 70 M t de plastique à l'échelle mondiale dont 55 M t de PET

Figure 1 : Infographie sur les chiffres clés sur la production et fin de vies des plastiques en générale et du PET spécifiquement.

Le PET opaque est un matériau « nouvellement » utilisé dans la fabrication de bouteilles de lait, anciennement en HDPE. Cette technologie écoconçue permet de diminuer l'empreinte carbone et énergétique de la bouteille de lait, en supprimant l'opercule en aluminium et en allégeant la quantité de matière plastique. Cependant, cette formulation requiert l'utilisation de particules de TiO₂ pouvant modifier leur recyclabilité, notamment en fibres textiles. Pour Citeo, il convient de déterminer comment et dans quelles proportions le PET opaque peut être recyclé afin d'adapter au mieux la gestion du tri des déchets et les recommandations aux producteurs d'emballages. Un moratoire a en effet été mis en place par Citeo de 2018 à 2021 sur le taux de charges dans les bouteilles de lait afin de diminuer l'impact de ces nouveaux emballages sur leur recyclage.

Pour la société Freudenberg (Freudenberg Performances Materials : FPM), il s'agit d'évaluer la capacité du PET opaque à être utilisé dans le procédé sans modifications du produit fini et de la stabilité du procédé. À l'heure actuelle, le PET opaque est incorporé à hauteur de 15 % au flux de matière première entrant dans le procédé « spunbond » voir Fig. 2. L'objectif est d'augmenter ce taux d'intégration. En effet, la disponibilité de ce gisement est susceptible d'augmenter dans les prochaines années, contrairement aux gisements de bouteilles

transparentes. En effet, les gisements de bouteilles post-consommation sont de plus en plus soumis à la concurrence, augmentant les prix et diminuant les quantités de cette matière première. Les emballages plus complexes à recycler tels que le PET opaque sont des gisements avec une demande moins élevée, constituant une source d’approvisionnement à privilégier pour FPM. La détermination des propriétés des matières premières impactant leur aptitude au filage est donc un aspect primordial pour garantir un approvisionnement fiable, où le compromis entre la qualité et la disponibilité est de plus en plus difficile à trouver. La compréhension des mécanismes physico-chimiques influant sur le comportement au filage de cette matière première est ainsi un enjeu primordial pour FPM.

2. Le procédé spunbond

Freudenberg Performances Materials est un groupe Allemand spécialisé dans les produits textiles non-tissés, possédant de nombreuses filiales dans tous les secteurs. La filiale Building, constituée de cinq usines, produit principalement des rouleaux de non-tissé en PET destinés au secteur du BTP. Ce produit constitue la structure des chapes bitumineuses d’étanchéité de toiture. Les non-tissés sont produits par un procédé d’extrusion-filage spécifique, dit « spunbond » schématisé en Fig. 2. Depuis 2006, l’usine de Colmar a substitué sa matière première, *i.e.* du PET vierge (grade spécifique au filage) par des bouteilles post-consommation. Cette matière première provient des centres de tri sélectif, et est majoritairement constituée de bouteilles alimentaires.

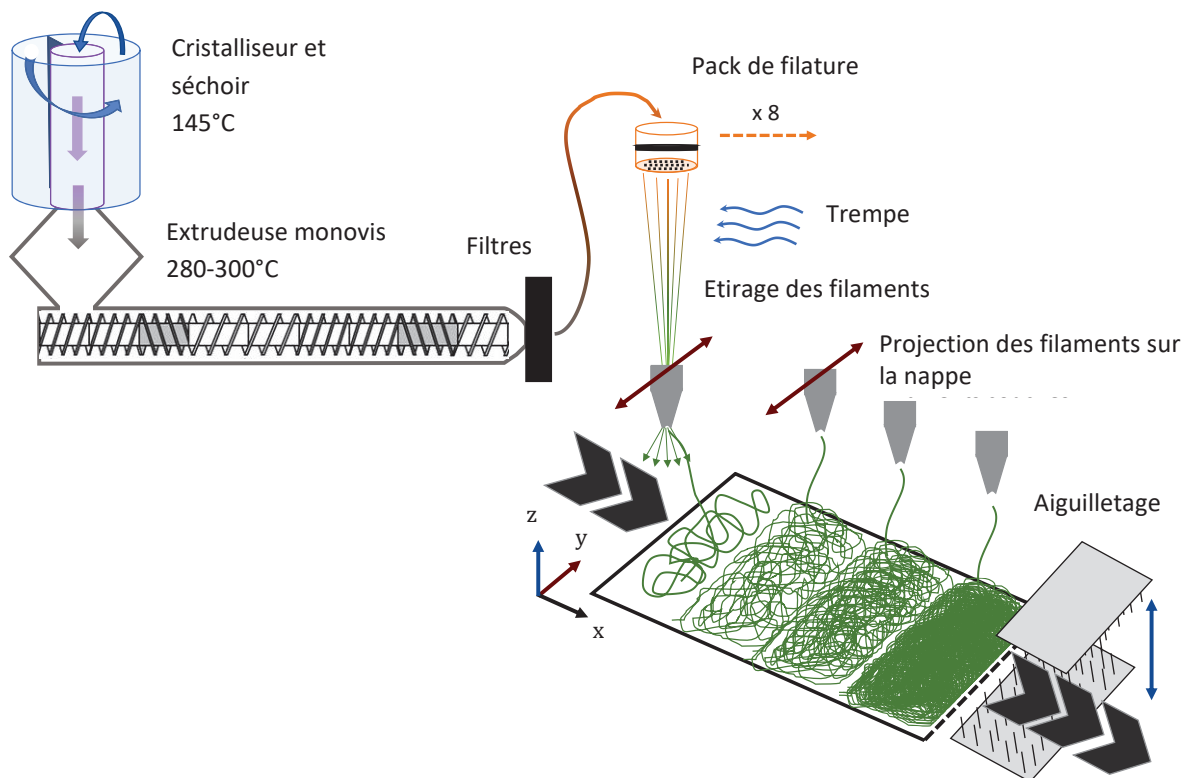


Figure 2 : Schéma du procédé filage spunbond de FPM, avec une partie extrusion-filage et une partie conception de nappe.

La plupart des produits de l'usine sont donc constitués à 99 % de PET recyclés (rPET). L'usine a développé une unité de sur-tri, permettant d'augmenter la pureté de la matière première. La pureté en PET de l'approvisionnement passe de 95 % (certifié par les fournisseurs) à 99,9 % après cette étape de sur-tri, ou une attention particulière a été portée vis-à-vis des polluants tels que le PVC, les polyoléfines, les métaux ou le papier.

3. Le projet scientifique

Ce projet traite donc du recyclage mécanique de bouteilles de PET de différentes qualités *via* un procédé bien précis qu'est l'extrusion-filage spunbond. L'enjeu est d'évaluer et d'améliorer l'aptitude au filage du PET opaque. Il convient ainsi de comprendre les liens entre ses caractéristiques de base et son aptitude au filage afin d'en dégager des relations structure-propriétés, extrapolables aux futures matières premières auxquelles FPM sera confronté. Au vu du procédé de FPM, il sera question d'études sur la viscosité en cisaillement, la dégradation et les variations de masses molaires, la viscosité élongationnelle, l'orientation moléculaire et la cristallisation induite, et enfin les propriétés mécaniques. L'application de FPM nécessite en effet le respect d'un cahier des charges spécifique en termes de propriétés mécaniques et notamment de résistance à la traction, ainsi que de stabilité dimensionnelle en température. Le PET opaque étant chargé en particules de TiO_2 , l'influence des charges du point de vue rhéologique, mais aussi mécanique sera étudiée. Ces problématiques sont propres au champ d'études physico-chimique des polymères, appliqué aux procédés de mise en forme en voie fondue.

Ce projet s'articule en cinq chapitres. Le chapitre I a pour objectif de présenter les principales connaissances tirées de la littérature concernant le PET, son recyclage, quelques stratégies d'amélioration du recyclage du PET, ainsi que le fonctionnement du procédé de filage à haute vitesse. L'influence des charges sur le PET et sur le filage sera aussi rapidement abordée.

Le chapitre II a pour objectif de cartographier au mieux les matières premières utilisées par FPM. Le PET opaque sera défini, caractérisé et comparé au PET transparent dit « standard » classiquement utilisé par FPM. Il a pour but d'émettre des hypothèses sur l'aptitude au filage du PET opaque, avant de le vérifier au chapitre III.

Le chapitre III est organisé en deux parties. De plus, un point méthodologique est présenté en amont afin de préciser la nouvelle démarche, consistant à produire et étudier le produit fini à base de PET opaque. La première partie se focalise sur le test de filage à échelle pilote du PET opaque, comparé au PET standard ainsi qu'au PET standard chargé en TiO_2 . Cette étude permet de déterminer l'influence du PET opaque et de la concentration de TiO_2 sur le filage du PET standard. La relation structure-propriétés des filaments sera aussi abordée. Cette partie a fait

l'objet d'une publication dans le journal *Polymers*. La seconde partie du chapitre III concerne l'influence du traitement de surface des charges sur le filage du PET chargé. Il aborde aussi l'effet de la modification des interactions particules-matrice *via* l'ajout d'un agent dispersant, marquant le début de la seconde phase du projet : Le développement de nouvelles formulations visant à améliorer l'aptitude au filage du PET opaque.

Le chapitre IV est également scindé en deux parties. La première partie étudie la modification de l'architecture moléculaire du PET *via* l'ajout d'allongeurs de chaînes poly- et bi-fonctionnels et son impact sur le filage du PET opaque. Cette partie fait aussi l'objet d'un article, soumis et accepté par le journal « *ACS Applied Polymer Materials* ». La seconde partie du chapitre IV explore les moyens d'augmenter la masse molaire sans modification à l'état fondu, notamment *via* le procédé de polycondensation à l'état solide.

Enfin, le chapitre V répète certaines études du chapitre III et IV à échelle industrielle. De plus, ce chapitre discute de liens entre les propriétés de la matière première et les propriétés du produit fini afin de préconiser un protocole de caractérisation à mettre en place par FPM permettant de mieux définir la qualité de la matière première.

Un aide-mémoire récapitulant les nom et compositions des différents échantillons de ce projet est disponible en fin de manuscrit.

Références

1. Plastics Europe. 2019-Plastics-the-Facts. 2021. Available online: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2019-Plastics-the-facts.pdf> (accessed on 11 December 2021).
2. Opperskalski, S.; Siew, S.; Tan, E.; Truscott, L. Preferred Fiber & Materials: Market Report 2019. 2019, 88. Available online: <https://store.textileexchange.org/product/2019-preferred-fiber-materials-report/>
3. Citeo. « Le recyclage des emballages en plastique progresse ». 2020. Available Online: <https://Www.Citeo.Com/Grand-Dossier/Le-Recyclage-Des-Emballages-En-Plastique-Progresse/>.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de répertorier les principales connaissances disponibles dans la littérature nécessaire à la réalisation du projet. Celui-ci repose sur des aspects très largement étudiés, tel que le PET, son recyclage, les moyens d'améliorer sa recyclabilité, l'influence de charges dans une matrice, ou encore le procédé de filage. En revanche, la combinaison de ces aspects est très peu disponible. Il ne sera pas question de réaliser un état de l'art détaillé de chacun de ces aspects, mais plutôt de les décrire dans leurs grandes lignes et points clés. Des généralités sur le PET seront abordées dans un premier temps, avec une attention particulière sur les caractéristiques les plus impactées par le recyclage mécanique. Dans un second temps, l'utilisation d'allongeurs de chaînes sur du PET et du rPET sera décrite. Enfin, le filage à haute vitesse sera détaillé, permettant de mettre en lumière les spécificités de ce procédé de mise en forme et leur traduction sur les propriétés obtenues.

Table des matières

CHAPITRE I	11
Synthèse bibliographique	11
1. Généralités sur le PET et son recyclage	13
1.1. Composition chimique	13
1.2. Comportement thermique	14
1.3. Masse molaire du PET et sa détermination	15
1.4. Dégradation	16
1.5. PET chargé en particules inorganiques	20
1.6. Spécificités du PET recyclé	22
2. Influence des allongeurs de chaînes sur du PET	24
2.1. Nature des allongeurs de chaînes.....	24
2.2. Mécanisme de réaction et structure des chaînes	24
2.3. Impact des allongeurs de chaînes sur le PET	26
2.4. Allongeurs de chaînes linéaires	32
2.5. Bilan	32
3. Filage.....	33
3.1. Description générale du procédé.....	33
3.2. Procédé de filage : les différentes étapes.....	36
3.3. Structure et propriétés du filament.....	47
3.4. Filage à haute vitesse du PET chargé	51
4. Conclusion	53
Références.....	54

1. Généralités sur le PET et son recyclage

Le PET est un des polymères des plus utilisés avec une production mondiale dépassant les 85 millions de tonnes en 2018 [1–3], avec comme application principale les fibres synthétiques et l’emballage, notamment sous forme de bouteilles. Les problématiques environnementales de plus en plus présentes incitent l’industrie à se tourner vers le recyclage afin de réduire son impact environnemental, devenant alors un aspect majeur de recherche. Nous verrons dans cette partie les généralités sur le PET et le PET recyclé (rPET).

1.1. Composition chimique

Le monomère du PET, présenté en Fig. 1a possède un groupe carboxylique et hydroxyle en fin de chaînes et un cycle aromatique phényle. Ce dernier est responsable du caractère peu flexible des chaînes du PET. De cette architecture rigide découle une mobilité des chaînes réduite, et notamment une température de transition vitreuse (T_g) et de fusion élevée, autour de 80°C et 250°C respectivement [4,5]. L’unité de répétition possède deux isomères de conformations, le groupement glycolique pouvant être de conformation trans ou gauche, comme illustré en Fig. 1b. La conformation trans, dite étendue, présente un zigzag planaire permettant de réduire les distances entre chaînes en comparaison avec la conformation gauche, dite relaxée. Seule la conformation trans peut permettre la cristallisation, tandis que la phase amorphe est composée d’un mélange aléatoire des deux conformations [6].

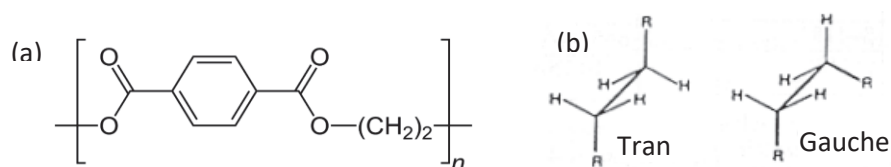


Figure 1 : (a) Unité de répétition du PET ; (b) Conformation trans et gauche du PET.

Les groupements de fin de chaînes du PET sont réactifs et peuvent modifier les propriétés du PET lors de la mise en forme du polymère. Les groupements carboxyliques sont notamment les marqueurs directs des dégradations hydrolytiques et thermiques dont ils sont les sous-produits, mais aussi les catalyseurs. Leur concentration peut alors être suivie, correspondant à une mesure de scission des chaînes plus précise que la mesure de la viscosité. En effet, cette dernière ne varie pas systématiquement, selon si la dégradation est accompagnée de recombinaisons de chaînes par branchements [6,7]. Plus la concentration de COOH à un temps donné est élevée, plus les mécanismes de dégradation sont actifs, comme illustré en Fig. 2 tirée de l’étude de Zimmerman *et al.* [7]. La stabilité thermique du PET dans le temps est obtenue en minimisant la concentration de groupements carboxyliques de départ [7,8]. De plus, il a été observé que le PET recyclé voit sa concentration de groupements carboxyliques augmenter plus rapidement que le PET vierge lors de la mise en forme [9].

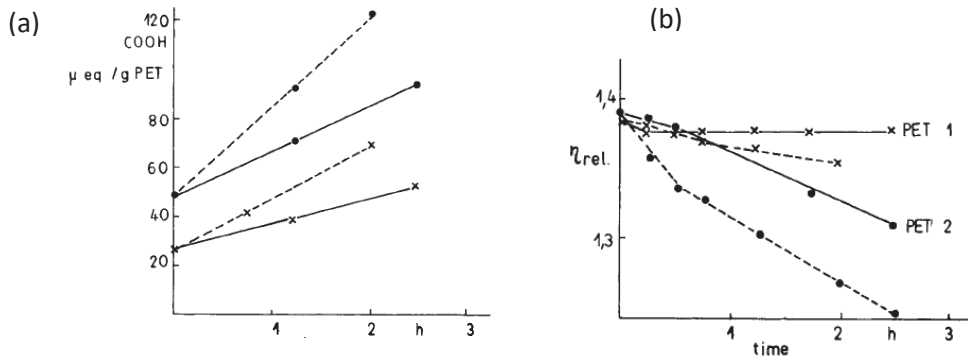


Figure 2 : (a) Quantité de groupements acides carboxyliques ; et (b) Viscosité relative ; en fonction du temps pour deux grades de PET 280°C (trait plein) et 290°C (trait pointillé) sous un flux d'azote, Figures tirées de l'étude de Zimmerman et al. [7].

1.2. Comportement thermique

La Tg du PET, dépendante notamment de son taux de cristallinité, se situe aux alentours de 70°C dans le cas d'un PET amorphe et 80°C dans le cas d'un PET semi-cristallin [10,11].

La cinétique de cristallisation du PET est reconnue comme lente, un refroidissement rapide rend le PET quasiment amorphe et transparent, avec une cristallinité résiduelle de 5 % environ [12]. Néanmoins, le PET peut être semi-cristallin selon les conditions de mise en forme. La température du pic de cristallisation par refroidissement se situe entre 150°C et 180°C. Le taux de cristallinité est déterminé par l'enthalpie de cristallisation mesurée en DSC selon l'équation (1) :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

Avec ΔH_f l'enthalpie de fusion ; ΔH_{cf} l'enthalpie de cristallisation froide ; ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait de PET, égal à 119,8 J.g⁻¹ [10].

La température de fusion du PET, dépendante de nombreux paramètres tels que l'histoire thermique ou la composition chimique, se situe aux alentours de 250°C. Le PET présente souvent un double pic de fusion sur les thermogrammes, dont l'origine reste controversée. Certains auteurs estiment que ce double pic provient d'une fusion de certains cristaux s'étant reformés directement suite au premier pic de fusion, créant un double pic. Une autre hypothèse attribue le double pic à des différences de largeur de lamelles cristallines, et des différences de structure cristalline où les cristaux secondaires passent à l'état fondu avant les cristaux primaires, créant un double pic [4].

1.3. Masse molaire du PET et sa détermination

Le PET est constitué de chaînes macromoléculaires linéaires avec une masse molaire généralement comprise entre 25 000 et 100 000 g.mol⁻¹ et une polydispersité égale à 2 [10]. La viscosité intrinsèque, une mesure de viscosité en solution largement utilisée dans le milieu industriel, peut varier de 0,5 à 1,2 dL.g⁻¹ pour les PET commerciaux selon l'application souhaitée. Par exemple, elle vaut 0,65 dL.g⁻¹ environ pour la production de fibre, et 0,8 dL.g⁻¹ pour la production de bouteilles [4].

La viscosité intrinsèque est déterminée par une mesure du temps d'élution d'une solution contenant le polymère à très faible concentration dans un capillaire. Cette viscosité intrinsèque $[\eta]$ est défini selon l'équation (2) :

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} \quad (2)$$

Avec η_{sp} la viscosité spécifique, définie selon l'équation (3) :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \quad (3)$$

Où η est la viscosité de la solution et η_s la viscosité du solvant seul. De plus, cette analyse permet d'évaluer la masse molaire *via* l'équation de Mark Houwink :

$$IV = K \cdot M_w^\alpha \quad (4)$$

Ou K et α dépendent du solvant utilisé et de la température de l'analyse. Ces coefficients ne sont pas renseignés pour le solvant phénol/dichlobenzène, ne permettant pas de remonter aux masses molaires dans ce projet. De plus, cette relation entre IV et masse molaire n'est valide qu'avec des chaînes linéaires de PET vierge [10]. En effet, à masse molaire en masse équivalente, une molécule avec branchement aura une densité plus forte, et un rayon de giration plus faible qu'une molécule linéaire, et présentera donc un temps d'élution plus faible qu'une molécule linéaire de même masse molaire. Un polymère branché aura donc une viscosité intrinsèque plus faible qu'un polymère linéaire de masse molaire équivalente [13–15]. Le PET recyclé est susceptible de comporter des branchements du fait de dégradations et polycondensations successives, sa masse molaire peut donc être complexe à déterminer avec précision [9].

L'analyse SEC permet aussi d'observer la masse molaire, mais aussi sa distribution ainsi que les rayons hydrodynamiques et de giration des macromolécules. Cette analyse discrimine le volume hydrodynamique des macromolécules *via* leur temps d'élution dans des colonnes pour évaluer ces grandeurs. Cependant, la masse molaire n'est pas le seul paramètre impactant le volume hydrodynamique, l'architecture moléculaire, et notamment les branchements longs

modifient l'analyse. À masse molaire équivalente, le volume hydrodynamique est réduit en présence de branchements, le temps d'éluion est alors plus faible. Il peut donc y avoir co-élution de deux populations de molécules avec une masse molaire différente [13].

D'autre part, la masse molaire peut être déterminée indirectement par une mesure de la viscosité newtonienne, liée par l'équation 5 [16] :

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{3,4} \quad (5)$$

Où $K_{(280^\circ C)} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa. s. } \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)^{3,4}$ pour du PET recyclé selon Assadi *et al.* [9].

Une comparaison des différentes méthodes de détermination de la masse molaire est détaillée dans l'étude de Assadi *et al.* [9], illustrée par Nait-Ali *et al.* [17] en Fig. 3. La Fig. 3a présente la masse molaire mesurée par SEC et par rhéologie dynamique (selon l'équation (5)) en fonction du nombre de cycles d'extrusion subis par l'échantillon. La différence de mesure provient d'après les auteurs de la présence de branchements, suite à l'observation de gel dans l'extrudeuse. Le graphique de Mark Houwink présenté en Fig. 3.b conforte aussi cette hypothèse. En effet, ils observent que le coefficient α de la loi de Mark Houwink est différent entre PET vierge linéaire et PET recyclé. Avec l'augmentation des cycles d'extrusion, les points s'écartent de la droite du PET vierge avec une IV plus faible à même masse molaire, révélateur de branchements.

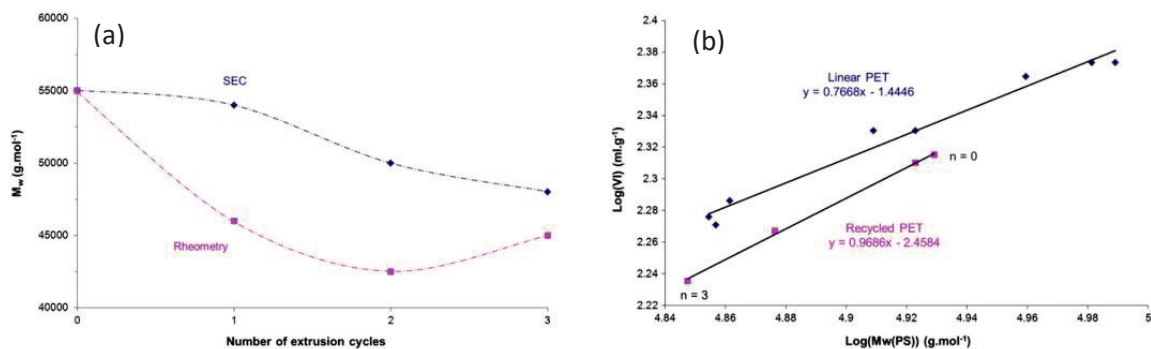


Figure 3 : Figure tirée de l'étude de Nait-Ali *et al.* [17] utilisant les résultats de Assadi *et al.* [9] afin de mettre en évidence les différences (a) de mesures de masse molaire en fonction du nombre de cycles d'extrusion par rhéométrie et par SEC ; (b) de coefficients de Mark Houwink entre du PET vierge linéaire et du PET recyclé comportant des branchements.

1.4. Dégradations

Le PET, du fait de ces groupements réactifs et du caractère réversible de la polycondensation, est sensible à son environnement et à la température, occasionnant des dégradations néfastes pour le maintien des propriétés mécaniques et de la processabilité lors du recyclage. Les principaux mécanismes réactionnels engendrant des dégradations sont décrits dans la partie ci-dessous.

1.4.1. La dégradation hydrolytique

À haute température ($> 240^{\circ}\text{C}$), la présence d'eau dans le matériau déclenche une réaction hydrolytique représentée en Fig. 4, similaire à la réaction de polycondensation, mais en sens opposé. Celle-ci engendre une scission des chaînes au niveau du groupement ester et crée des groupements de fin de chaîne carboxyliques et alcools. Cette réaction d'hydrolyse est autocatalysée par les groupements carboxyliques formés. La phase amorphe est principalement touchée par ces réactions, la phase cristalline n'est concernée que pour un degré d'avancement de dégradation élevé [6]. La masse molaire est fortement diminuée lorsque la dégradation hydrolytique est l'œuvre, comme illustré en Fig. 5a [18]. Le dosage des groupements carboxyliques permet d'obtenir un suivi de la dégradation hydrolytique, bien que ces groupements se forment aussi lors de dégradation thermique [6]. C'est pour cela que l'étude de la sensibilité hydrolytique est généralement effectuée sur un échantillon solide à faible température (100°C) et humidité contrôlée [6].



Figure 4 : Mécanisme de dégradation hydrolytique du PET, tiré de Nait-Ali et al. [6].

Afin d'éviter les dégradations hydrolytiques, le PET est généralement séché avant sa mise en forme, sous vide et à des températures comprises entre 100 et 130°C . L'objectif est de réduire la proportion d'eau à moins de 50 ppm pour la production de fibres [19], avec une limitation moins drastique autour de 100 ppm durant l'extrusion grâce aux zones de dégazage de l'extrudeuse [19]. Cependant, la reprise en eau du PET est rapide, notamment lorsque l'échantillon est sous forme de flakes comme illustré en Fig. 5b [20]. Les quantités d'eau maximales préconisées avant la mise en forme du PET sont atteintes en quelques minutes contre quelques dizaines de minutes pour les flakes et granulés respectivement. Le séchage du polymère avant sa mise en œuvre est donc une étape cruciale, en particulier dans le cas du recyclage.

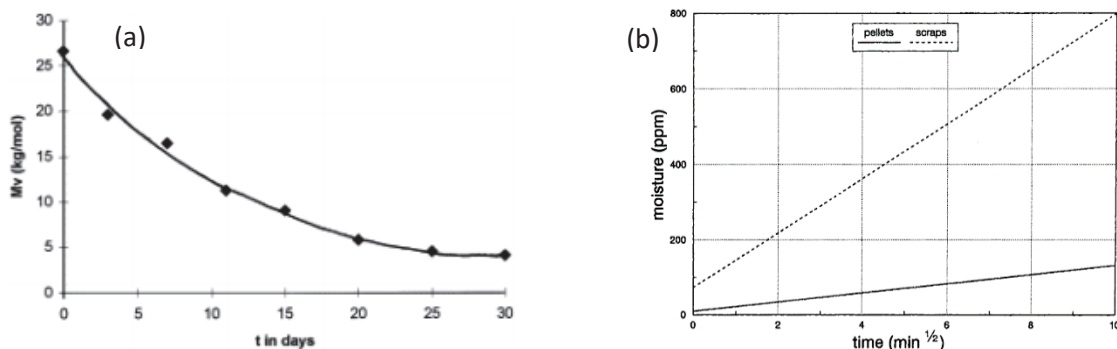


Figure 5 : (a) Masse molaire en fonction du temps passé dans l'eau à 100°C tirée de l'étude de Launay et al. [18] ; (b) Cinétique de reprise en eau d'échantillons de PET sous forme de flakes et de granulés à 28°C et 50% d'humidité relative.

1.4.2. Dégradation thermique

Il s'agit d'une scission de la chaîne similaire à la dégradation hydrolytique, au niveau des groupements esters, causant des fins de chaînes vinyl-esters et acides carboxyliques, comme illustré en Fig. 6 [6,17,21]. Ce type de dégradation génère de sous-produits, notamment des aldéhydes et des oligomères cycliques. Ces derniers peuvent constituer 3 % massique de la matrice de PET recyclé contre moins de 1 % pour du PET vierge [4].

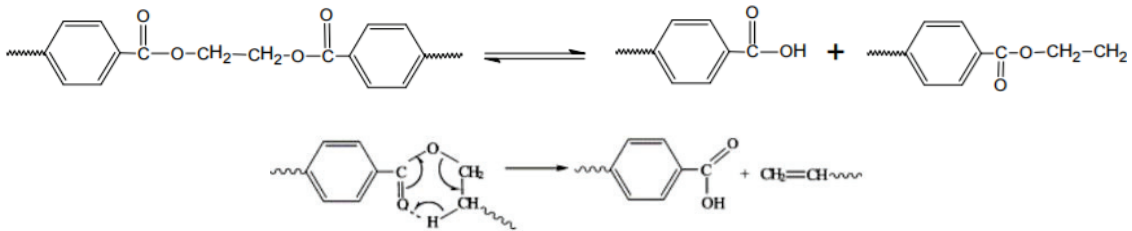


Figure 6 : Mécanisme de dégradation thermique du PET, tiré de l'étude de Nait-Ali *et al.* [6].

La dégradation thermique pure, étudiée sous atmosphère inerte, n'est pas le mécanisme le plus destructeur lors de la mise en forme du polymère, car contrebalancée par la réaction de polycondensation [6,9]. L'évolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps à 280°C sous azote, présentée en Fig. 7a tirée des travaux de Assadi *et al.* [9] passe en effet par une augmentation de la viscosité par polycondensation après une période stable de quelques minutes, puis une diminution après quasiment une heure de temps de séjour à haute température, la dégradation prenant l'avantage sur la polycondensation.

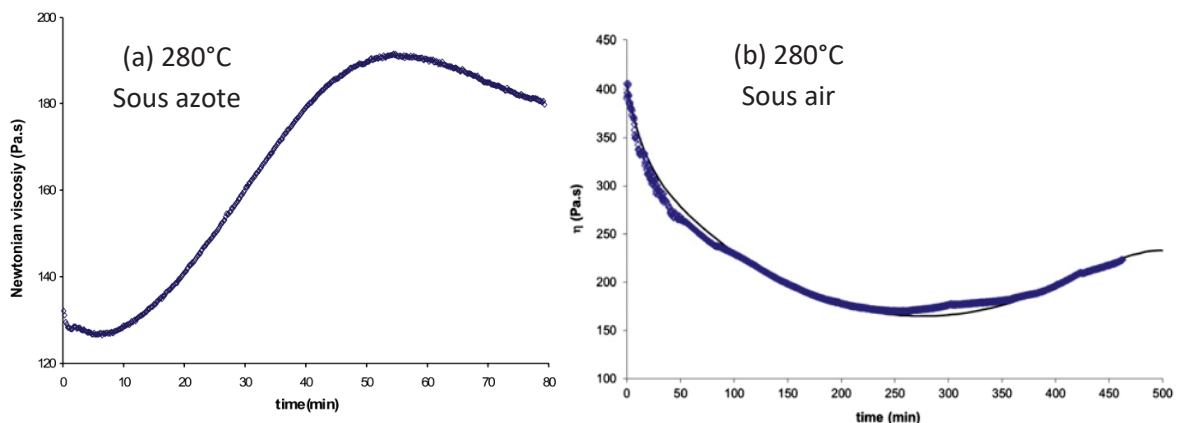


Figure 7 : Évolution dans le temps de la viscosité newtonienne à 280°C d'un échantillon de PET ayant subi 3 cycles d'extrusion. Mesures effectuées (a) sous azote et (b) sous air. Figures tirées de l'étude de Assadi *et al.* [9].

La mise en forme du PET est rarement réalisée sous atmosphère inerte et fait donc intervenir un autre type de dégradation, la dégradation thermo-oxydative présentée ci-après, dont l'impact conséquent est illustré en Fig. 7b à titre de comparaison avec les Fig. 7a (diminution drastique de la viscosité).

1.4.3. Dégradation thermo-oxydative

La dégradation thermo-oxydative est un processus irréversible, et constitue la principale cause de dégradation lors de la mise en forme du polymère, le PET étant préalablement séché pour éviter la dégradation hydrolytique [6]. Ce type de dégradation fait intervenir des mécanismes de scissions de chaînes homolytiques causés par des radicaux hydroperoxydes [6,22]. La cinétique de la réaction est au départ faible, puis s'accroît, car autocatalysée par les hydroperoxydes formés durant la dégradation [6]. Ce type de dégradation engendre soit des nœuds de branchements lorsque l'oxydation est faible, soit des scissions de chaînes rapides si l'oxydation est forte [6,9].

La compétition entre scission de chaîne et branchement est liée à la concentration en oxygène environnante comme illustré en Fig. 8 présentant l'évolution de la masse molaire (a) et de la viscosité newtonienne relative dans le temps (b) selon la concentration d'oxygène [9,17]. Ces études montrent que la viscosité évolue différemment selon la teneur en oxygène, avec une augmentation de masse molaire causée par la polycondensation sous atmosphère inerte et par branchement sous atmosphère légèrement oxydante. Le mécanisme de branchement est accentué lorsque le taux d'oxygène augmente jusqu'à un certain seuil au-delà duquel il rentre en compétition avec les mécanismes de dégradation, avec un seuil critique où cette dernière devient majoritaire résultant en une forte diminution de la viscosité dans le temps [9].

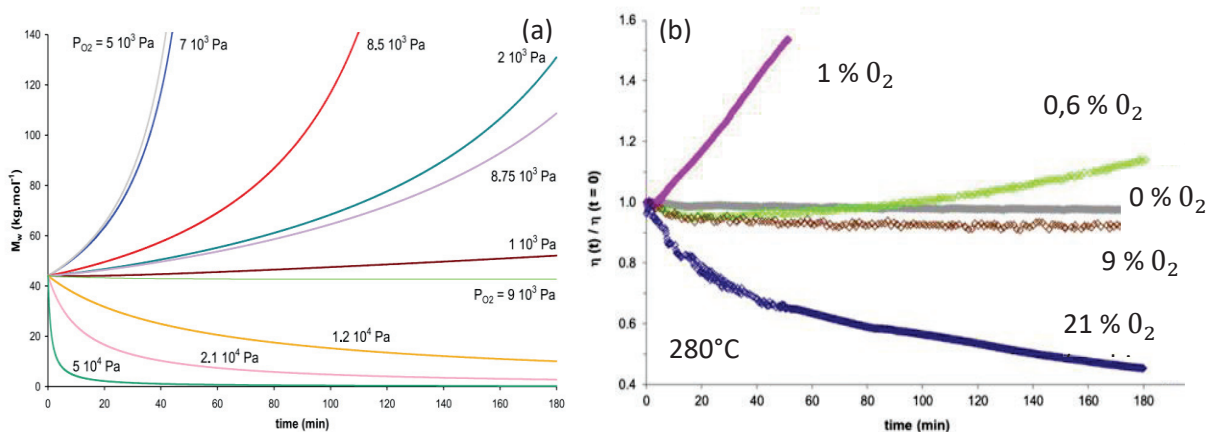


Figure 8 : (a) Courbes de l'évolution de la masse molaire en poids en fonction du temps à différentes pressions partielles d'oxygène, d'après les travaux de Assadi et al. [9] ; (b) : Courbes de l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps à différentes concentrations d'oxygène, d'après les travaux de Nait-Ali et al. [17].

Par ailleurs, la dégradation thermo-oxydative est à l'origine de la formation de sous-produits de réaction pouvant accélérer le processus de dégradation. Des groupements acides carboxyliques sont par exemple créés, catalysant la réaction hydrolytique et la dégradation thermo-oxydative, et renforçant les dégradations durant la mise en forme du PET [6]. Les produits volatiles comme l'acétaldéhyde, ou les phénols et cétoesters (responsables du jaunissement du matériau) sont aussi produits et doivent être évacués. En effet, l'acétaldéhyde, produit de

dégradation majoritaire sous atmosphère inerte ou oxydante, réagit pour former des aldéhydes et de l'eau dans le mélange, engendrant alors des réactions de dégradation hydrolytique, diminuant fortement la viscosité. La dégradation thermo-oxydative en milieu confiné serait trois fois plus élevée qu'en milieu aéré avec évacuation de l'acétaldéhyde [7].

1.5. PET chargé en particules inorganiques

La formulation de composites en intégrant des nanoparticules dans une matrice polymérique a montré d'innombrables intérêts depuis quelques décennies, grâce aux modifications et améliorations des propriétés apportées. Les nanocharges sont peu à peu devenues omniprésentes, le recyclage mécanique du plastique doit donc composer avec ces nouveaux éléments. La dispersion des particules et les interactions aux interfaces entre charges et matrice sont les éléments principaux amenant à une synergie dans le composite [23].

1.5.1. Influence des charges sur les propriétés du PET

1.5.1.1. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques d'un composite sont influencées par les charges, modifiant les températures de transition de phases dans un sens ou dans l'autre. Outre leur nature et leur quantité, leur intégration dans la matrice et leur dispersion jouent un rôle majeur dans cette modification.

La Tg et la cristallisation sont deux phénomènes des plus étudiés, car sensibles à l'impact des charges sur la matrice. La variation de la Tg vers de plus basses températures traduit une faible affinité entre charges et matrice, comme observé par Farhoodi *et al.* [24] lors de l'ajout de plus de 5 % de TiO₂ dans du PET. Au contraire, une augmentation de la Tg signifie une bonne affinité avec la matrice et une bonne dispersion, les charges réduisant la mobilité des chaînes polymériques de par leur simple présence *i.e.* interactions stériques, ou grâce à leurs affinités *i.e.* interactions interfaciales [25,26]. Ainsi, Lorenzo *et al.* [27] observent une augmentation de la Tg de 6°C avec l'ajout de 2 % de CaCO₃ dans du PET, et une augmentation de la Tg de 14°C lorsque ces charges sont traitées avec de l'acide stéarique, révélant une réduction de la mobilité des chaînes accrue lorsque les particules sont dispersées dans la matrice. Ces mécanismes étant bien documentés et connus, une augmentation de la Tg est souvent recherchée comme gage de qualité de dispersion et d'une modification de surface fonctionnelle [25]. Ces mécanismes ont aussi été observés avec la température de fusion [25,26].

La cristallisation est aussi beaucoup étudiée, les charges ayant des effets nucléants ou anti-nucléants selon leur intégration dans la matrice [28]. Ainsi, les deux phénomènes ont été observés pour des charges sphériques dans du PET. Lorenzo *et al.* [27] observent que 2 % de

CaCO₃ non traité conduisent à température de cristallisation plus faible lors d'une analyse DSC en refroidissement, tandis que du CaCO₃ traité à l'acide stéarique augmente la température de cristallisation. Dans le cas de particules traitées, les charges ont cette fois un rôle d'agent nucléant, facilitant la cristallisation [25,27].

Zhu *et al.* [28] différencient la température de début de cristallisation et la cinétique de cristallisation dans leur étude sur l'influence du TiO₂ dans du PET, car ils évoluent dans des sens opposés. Ils observent que la température de cristallisation est légèrement plus élevée en présence de charges *i.e.* un effet nucléant, mais ils observent aussi un ralentissement de la cinétique de cristallisation en présence de charges, d'autant plus si elles ne sont pas traitées.

1.5.1.2. Scission de chaînes

Les charges dans une matrice polymérique peuvent avoir un rôle stabilisant, mais aussi déstabilisant vis-à-vis de la stabilité thermique, selon les interactions en jeu et la nature de charges. En effet, les charges peuvent créer des radicaux libres venant attaquer les sites réactifs des chaînes moléculaires et ainsi créer des scissions de chaînes. Le TiO₂ par exemple, est un agent photosensible, conduisant à la formation de groupes réactifs (OH[•], O₂^{•+}) une fois excité par les ondes électromagnétiques, mais ce uniquement en présence d'eau dans la matrice [25]. Cependant, le TiO₂ et autres oxydes métalliques peuvent aussi être considérés comme stabilisateurs thermiques, retardant la dégradation. En effet, une matrice polymérique exposée aux rayons UV va être détériorée par des réactions de photo-oxydation délétère pour ses propriétés. La présence de charges réfléchissant les UV telles que le TiO₂ permet alors de réduire ce phénomène, et ainsi améliorer la stabilité de la matrice au cours du temps [25].

1.5.2. PET opaque

Le PET opaque, à l'origine de ce projet, est un grade de bouteille chargé en TiO₂ entre 2 % et 15 % en masse. La littérature sur le sujet ne fait pas état de différences majeures avec le PET transparent si ce n'est le taux de charges et une plus faible viscosité intrinsèque [29]. Cette formulation étant récente, la littérature sur le sujet est restreinte. Le nombre de publications disponible sur google scholar en indiquant les mots clefs « opaque PET » + « bottle » + « titanium » est présenté en Fig. 9. La première apparition date de 2011 dans un livre généraliste sur les polymères, puis quelques articles apparaissent à partir de 2017 et se base principalement sur des rapports techniques de la Cotrep (Centre de ressources et d'expertise sur la recyclabilité des emballages ménagers en plastique en France) pour définir le PET opaque. Ces rapports, datant de 2015, sous forme de « note préliminaire », font état de difficultés à recycler cette formulation sous forme de fibres, et de la nécessité de trouver d'autres débouchés. Les résultats de cette étude préliminaire ne sont cependant pas accessibles dans le détail.

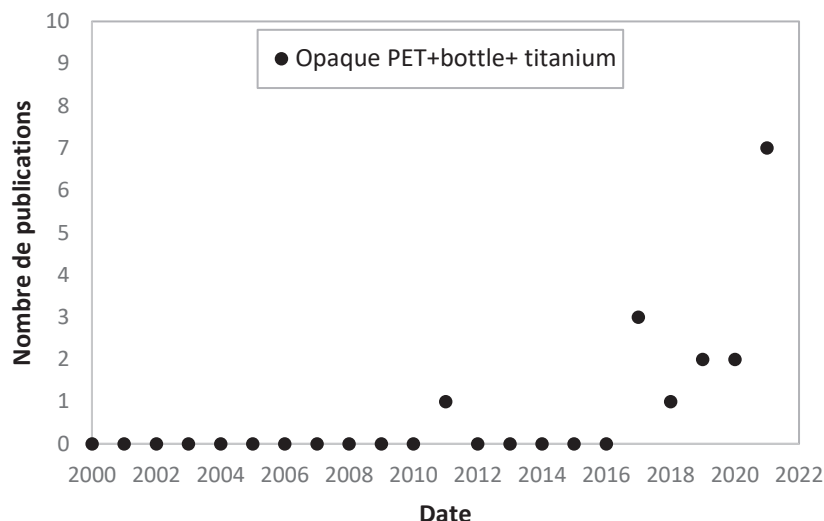


Figure 9 : Évolution du nombre de publications référencées sous les mots clefs « opaque PET+bottle+Titanium » des 20 dernières années.

Depuis le rapport de la Cotrep, différentes initiatives ont été réalisées, en parallèle de ce projet, pour trouver un moyen de valoriser le PET opaque. Des mélanges PET opaque/PET transparent sont souvent réalisés, mais aussi PET opaque/PP [29,30]. Certains ont vu la conservation voire l'amélioration de certaines propriétés telles que la résistance à la fatigue, le module d'Young, la résistance à la traction. Par ailleurs, d'autres auteurs ont réalisé de l'extrusion réactive en ajoutant 1 % d'allongeurs de chaînes au PET opaque. Ils observent une amélioration des propriétés rhéologiques et mécaniques d'éprouvettes injectées, mais une diminution du taux de cristallinité [31]. Cependant, l'impact du PET opaque sur le filage n'a pas été reporté dans des publications scientifiques. Seul Taniguchi *et al.* [32] ont étudié l'influence du TiO₂ sur du PET dans le cadre du filage, à ceci près que ce n'était pas du PET provenant de bouteilles post-consommations, mais du PET vierge grade de filage. Ces résultats seront brièvement rapportés plus loin.

1.6. Spécificités du PET recyclé

Le PET recyclé (rPET) possède les mêmes caractéristiques et généralités décrites plus haut, mais à cela s'ajoutent d'autres problématiques, succinctement évoquées ci-dessous.

1.6.1. Pureté du gisement

Le recyclage du PET nécessite une filière de récupération et de tri du PET en fin de vie concernant généralement les emballages alimentaires, une des plus grosses applications du PET. Le gisement récupéré doit alors acquérir un certain niveau de pureté pour être recyclé (en voie fondue tout du moins). En effet, la présence de contaminants tels que l'acide acétique, présent lors de la dégradation du PVC, initie de fortes dégradations durant la mise en forme. Les

concentrations d'impuretés tels que les métaux ne doivent pas excéder 25 ppm, 100 ppm pour le PVC, 150 ppm pour les élastomères et les polyoléfinés.

1.6.2. *Dégradations*

La mise en forme du PET lors de sa première vie a engendré des dégradations, majoritairement thermo-oxydatives, et augmenté sa concentration en fin de chaînes carboxyliques, réduisant sa stabilité en température. De plus, peuvent s'ajouter des dégradations d'origine photo-oxydative [21], créée par l'exposition aux UV. Lors de sa seconde mise en forme, le PET va alors subir de nouvelles dégradations pouvant perturber le procédé ou diminuer les propriétés du produit fini.

Limiter ou compenser les dégradations est alors un enjeu majeur du recyclage du PET. Pour ce faire, des agents stabilisateurs peuvent être incorporés durant sa mise en forme, limitant aussi les effets néfastes des contaminants, notamment le PVC [4]. La polycondensation à l'état solide (PCS) peut être employée pour augmenter la masse molaire du rPET avant sa mise en œuvre, bien qu'étant une étape lente et coûteuse en matériel [4,10]. L'utilisation d'allongeurs de chaînes est aussi un moyen courant de compenser les dégradations, et sera décrite dans la partie suivante.

2. Influence des allongeurs de chaînes sur du PET

Une solution largement employée pour compenser les dégradations et augmenter la masse molaire du PET est l'utilisation d'allongeurs de chaînes. De nombreuses études montrent qu'une augmentation de la masse molaire, de la polydispersité et des branchements sur le PET engendré par l'ajout d'un allongeur de chaînes améliore les propriétés du PET recyclé.

2.1. Nature des allongeurs de chaînes

Les allongeurs de chaînes sont des molécules de faibles masses molaires possédant plusieurs groupements fonctionnels qui vont réagir avec les groupements de fin de chaînes du PET. Ces réactions créent des extensions de chaînes et des branchements. La masse molaire moyenne, la distribution de masses molaires et la structure des chaînes sont alors modifiées [33]. Concernant le PET, les allongeurs de chaînes sont nombreux, comme les époxys et les phosphites utilisant la réactivité des groupements hydroxyliques et carboxyliques, les di/poly-isocyanates, oxazolines, et les di/poly-anhydrides [34]. Les allongeurs de chaînes bi-fonctionnels créant des extensions de chaînes linéaires sont moins utilisés, car plus coûteux. Ce sont généralement des molécules multifonctionnelles qui sont employés tels que le dianhydride pyromellitique (PMDA), et les époxydes tels que le Joncryl. Leur formule chimique est visible en Fig. 10. Le PMDA est un di-anhydride possédant quatre sites réactifs dus à ses deux groupes d'anhydride carboxylique. Il a une masse molaire de 218 g.mol^{-1} . Le Joncryl ADR 4400 (nommé JONCRYL par la suite) est un oligomère époxy avec une masse molaire de 5500 g.mol^{-1} , et un nombre de sites réactifs compris entre 10 et 25 selon le grade utilisé [35].

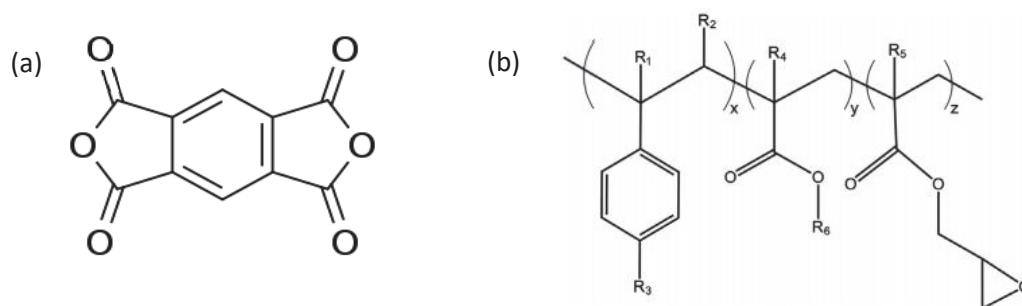


Figure 10 : (a) Molécule de PMDA ; (b) Structure chimique de l'oligomère époxy JONCRYL ADR 4400, où R1 jusqu'à R6 sont des groupements alkyles, et x, y et z valent entre 1 et 20. Schéma tiré de l'étude de Yang et al. [35].

2.2. Mécanisme de réaction et structure des chaînes

2.2.1. PET modifié par le PMDA

Le mécanisme réactionnel entre PET et PMDA se décompose en deux étapes distinctes, illustrées en Fig. 11. La première étape fait intervenir les groupes hydroxyles de fin de chaînes du PET, qui viennent ouvrir la molécule de PMDA et réagissent avec les deux groupes carboxyliques.

La réaction assemble donc deux chaînes de PET, créant une extension de chaînes, et deux groupes carboxyliques sont formés. Cette première étape est rapide. La seconde étape est la réaction entre les groupements carboxyliques formés après la première étape, et les groupements hydroxyles de fin de chaînes du PET. C'est une réaction d'estérification, plus lente. Tous les groupes carboxyliques ne vont donc pas réagir, augmentant leur quantité dans le mélange [35,36]. Une réaction complète crée donc une structure en étoile, avec quatre chaînes de PET assemblées à une molécule de PMDA. La réaction peut ensuite coupler des systèmes déjà branchés, créant une structure avec de plus en plus de branchements (tree-like structure) [36,37].

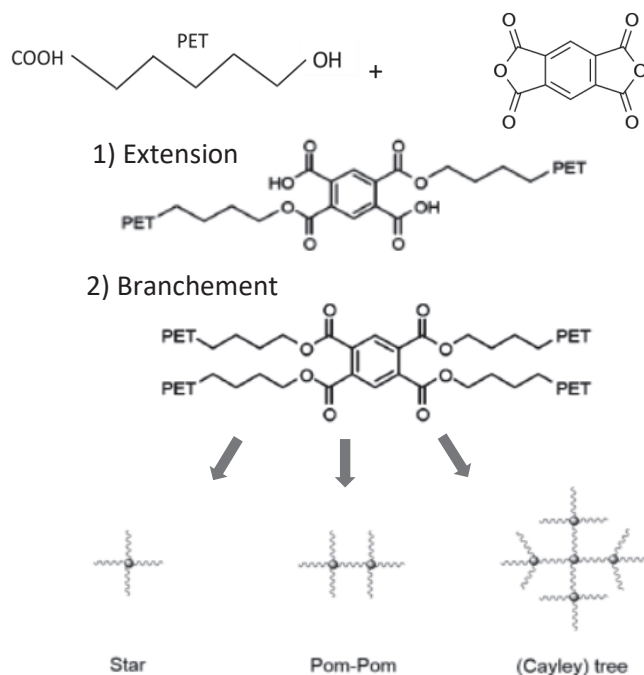


Figure 11 : Mécanisme réactionnel du PMDA avec le PET, selon Awaja et al. [36].

2.2.2. PET modifié par l'additif JONCRYL

Le JONCRYL fait partie des allongeurs de chaîne réagissant avec les groupements carboxyliques de fin de chaînes. En plus de créer des extensions de chaînes et branchements, cet additif permet la réduction de la quantité de groupements carboxyliques et donc de ralentir les dégradations thermo-oxydatives. Le JONCRYL est un oligomère contenant de nombreux sites

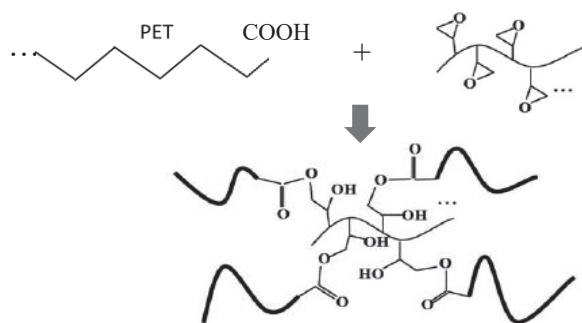


Figure 12 : Mécanisme réactionnel du Joncryl ADR 4400 avec le groupement carboxylique du PET [35].

réactifs, la cinétique de la réaction est donc plus rapide qu'avec le PMDA [35]. Le mécanisme réactionnel est représenté en Fig. 12. L'architecture moléculaire créée présente une forte quantité de branchements longs, dite de peigne « comb-like structure ». À forte concentration de JONCRYL, un réseau tridimensionnel peut se former, révélé par la présence de gel lors de la solubilisation, comme observé par différents auteurs [35].

2.2.3. Concentrations d'additifs

La concentration de l'additif est de toute évidence le paramètre le plus influant dans la structure obtenue. Le rapport stœchiométrique théorique visant à déterminer la quantité d'additif nécessaire pour réagir avec toutes les chaînes de PET a été étudié par Awaja *et al.* [36] selon l'équation (6) :

$$X = \left(\frac{M}{f}\right) \times Gr \times 10^{-4} \quad (6)$$

Où X est le pourcentage massique de l'additif, M et f la masse molaire et le nombre de sites réactifs de l'additif, et Gr est la quantité de groupements de fin de chaîne réagissant avec l'additif (mmol.kg^{-1}). Gr peut être directement mesuré dans le cas des groupements carboxyliques par dosage POHL [6], mais dans le cas des groupements hydroxyles il peut être calculé *via* l'équation de Berkowitz :

$$M_n = \frac{2\,000\,000}{(Gr_{OH} + GR_{COOH})} \quad (7)$$

Avec GR_{COOH} la quantité de groupes carboxyliques et Gr_{OH} la quantité de groupements hydroxyles.

De plus, une concentration trop importante engendre une réticulation et va générer un gel, modifiant les propriétés viscoélastiques du PET. Une analyse visuelle dans l'extrudeuse, puis une analyse du taux de gel contenu dans une quantité donnée d'extrudât permettent de définir la concentration limite de l'additif, généralement autour de 0,6 % pour le PMDA et 0,8 % pour le JONCRYL [33,35–38].

2.3. Impact des allongeurs de chaînes sur le PET

2.3.1. Influence des allongeurs de chaînes sur la masse molaire du PET

Comme vu dans les mécanismes réactionnels du PMDA et du JONCRYL, il y a une forte augmentation de la masse molaire en masse M_w et de la densité de branchements, ainsi qu'un fort élargissement de la distribution de masses molaires (*i.e.*, polydispersité = M_w/M_n) [37,38]. Härth

et al. [37] ont réalisé des analyses SEC pour étudier l'évolution de la distribution de masses molaires en présence de PMDA. Comparés au PET vierge, ils observent un élargissement de la distribution de masses molaires uniquement du côté des hautes masses molaires, avec un épaulement marqué. Cette différence augmente avec la concentration de PMDA. Ils observent que l'indice de polydispersité augmente de 1,8 à 11 avec 0,3 % de PMDA, M_w augmente drastiquement tandis que M_n reste constant. Incarnato *et al.* [33] ont obtenu des résultats similaires sur du PET recyclé.

2.3.2. Influence sur les propriétés rhéologiques en cisaillement

L'extension des chaînes et les branchements créés par le PMDA ou le JONCRYL vont causer des modifications du comportement rhéologique. L'augmentation de la viscosité complexe en cisaillement et le comportement rhéofluidifiant du PET branché sont observés par toutes les études [33–37,39,40]. Le comportement rhéofluidifiant permet à la viscosité du PET branché d'être similaire au PET vierge pour des cisaillements similaires à ceux subis lors d'un procédé d'extrusion.

Härth *et al.* [37] ont étudié la viscosité newtonienne d'échantillons de PET modifiés avec du PMDA en fonction de leurs masses molaires. Pour un PET linéaire, le rapport entre cette viscosité et la masse molaire est relié par l'équation (5) citée précédemment. Cette relation correspond à une droite (en échelle logarithmique) d'ordonnée à l'origine K et de pente 3,4, tracée en Fig. 13. En présence de branchements, cette loi n'est plus vérifiée, les points se situent en dessous de la droite. En effet, les branchements, diminuant le nombre d'enchevêtrements par chaîne, relaxent rapidement lors de sollicitations en cisaillement. Il en résulte une faible η_0 pour une même M_w , comparé à une structure linéaire.

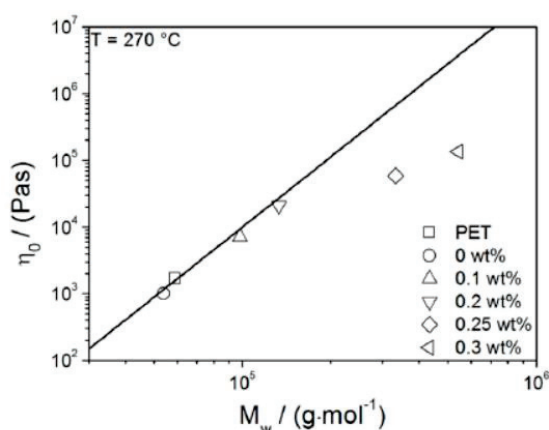


Figure 13 : η_0 en fonction de M_w pour des PET ayant réagi avec différents taux de PMDA, tirée de l'étude de Härth *et al.* [37].

Yang *et al.* [35] ont étudié l'impact du JONCRYL sur la structure moléculaire du PET via une analyse de rhéologie en cisaillement au moyen de la courbe de Van Gorp–Palmen (vGP)

proposée par Trinkle *et al.* [41] en 2001. Ils tracent le déphasage δ en fonction du module $|G^*|$ présenté en Fig. 14. Le déphasage d'un PET linéaire montrera un plateau à 90° dans les faibles modules. Les PET branchés ont un plateau plus court, voire inexistant, avec angle de phase inférieur à 90° et une diminution de l'angle lors de l'augmentation du module. Cela signifie une augmentation de la réponse élastique. Cette déviation est causée par de longues chaînes branchées ou un élargissement de la distribution des masses molaires. La variation de la distribution de M_w ne va pas changer l'allure de la courbe qui reste convexe, mais aura un plateau moins visible et des valeurs d'angle de phase plus basses. Les branchements en revanche changent aussi la forme de la courbe, passant de convexe à concave.

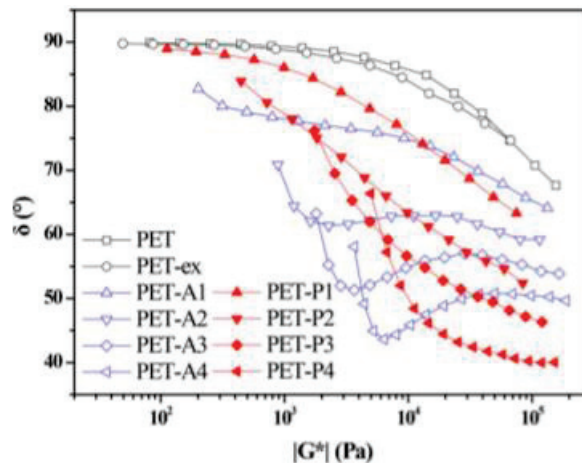


Figure 14 : Courbes vGP tirées de l'étude de Yang *et al.* [35], représentant des PET modifiés par du PMDA et par de l'ADR.

2.3.3. Influence sur les propriétés rhéologiques élongationnelles du PET

2.3.3.1. Rhéologie élongationnelle isotherme

En 1906, Trouton observe que la viscosité élongationnelle est trois fois supérieure à la viscosité en cisaillement, et définit alors le ratio de Trouton (T_R) : $\eta_E = 3\eta$, valable pour les matériaux Troutonnien et à faibles taux de déformation [42]. La viscosité élongationnelle a une dépendance au taux de déformation, on définit donc la viscosité comme la fonction $\eta_E(\dot{\epsilon}_{el})$ [43]. Pour certains matériaux, la viscosité élongationnelle n'évolue pas de manière linéaire selon la déformation ou la vitesse de déformation appliquée comme présenté en Fig. 15, avec notamment un phénomène de durcissement sous contrainte (strain hardening) lorsque celle-ci est supérieure au ratio de Trouton [44]. Généralement, ce comportement est observé pour des polymères branchés, ou dans une moindre mesure des polymères avec une distribution de taille de chaînes bimodales avec une faible proportion de grandes chaînes [44]. Contrairement à la rhéologie en cisaillement, le régime permanent (steady-state sur Fig. 15) n'est quasiment jamais atteint expérimentalement, $\eta_E(\dot{\epsilon}_{el})$ dépend donc aussi du temps, on définit alors la viscosité élongationnelle transitoire $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_{el})$ [43]. Les procédés de mise en œuvre appliquant une

déformation élongationnelle le font toujours dans des temps courts, donc en régime transitoire, ce qui rend la mesure de $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_{el})$ pertinente [43].

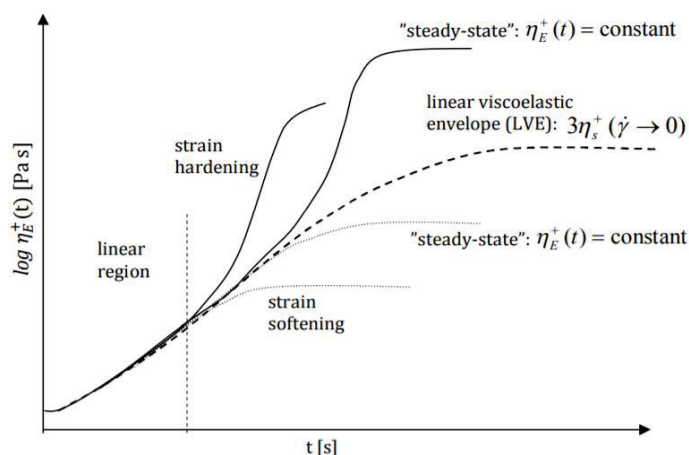


Figure 15 : Schéma des comportements et courbes types de la rhéologie élongationnelle, tiré de l'étude de Aho et al. [44].

Härth *et al.* [37] ont étudié le comportement rhéologique isotherme du PET branché par du PMDA. Le PET non branché et le PET avec un faible taux de PMDA n'ont pas pu être analysés. Ils ont mesuré la viscosité élongationnelle transitoire η_E^+ en fonction du temps, et ce à différents taux d'étirage, présenté en Fig. 16. Il peut être noté que le ratio de Trouton est respecté à un faible taux de déformation avec $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_{\rightarrow 0}) = 3\eta_0$. Par ailleurs, en plus d'une augmentation de η_E^+ avec la concentration de PMDA, ils observent un comportement de durcissement sous contrainte de plus en plus marqué avec la concentration de PMDA d'une part, et avec le taux d'étirage d'autre part. Ces comportements sont impactés par des branchements, et dans une moindre mesure par l'augmentation de la masse molaire du polymère, révélateur de la création d'une structure hyperbranchée.

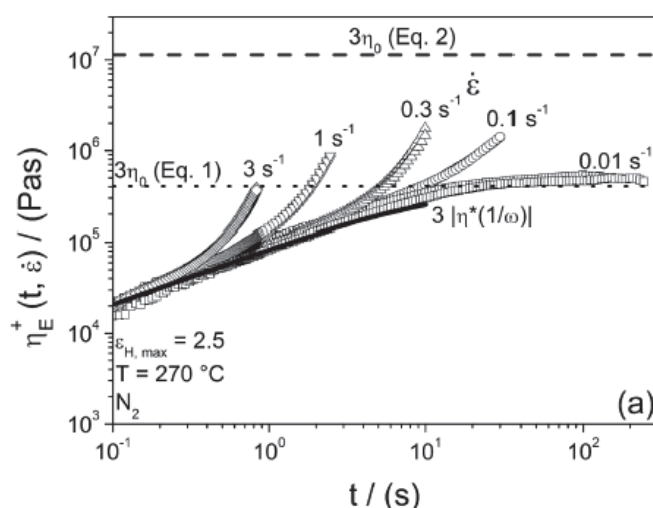


Figure 16 : Courbes de viscosité élongationnelle isotherme en fonction du temps/ de la déformation, et ce à différents taux de déformation pour un PET branché [37].

2.3.3.2. Rhéologie élongationnelle anisotherme

Un rhéomètre capillaire associé à un système de bobinage, schématisé en Fig. 17a, permet d'étudier le comportement du matériau à des déformations élongationnelles élevées dans un environnement non isotherme, similaire au procédé de mise en forme d'extrusion-filage. Ces analyses consistent à étier un jonc de matière de manière uni-axiale en sortie d'extrudeuse ou de rhéomètre dans un environnement à température ambiante, causant le refroidissement du matériau. Ce type de mesures permet d'étudier le comportement rhéologique de polymères de faible viscosité comme le PET à des déformations et des taux de déformation élevés [45]. En sortie de filière, le filament est étiré et donc soumis à une déformation élongationnelle importante. On définit les grandeurs suivantes [40,46–48] :

- Taux d'étirage ($\dot{\varepsilon}$) :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{L} \frac{d}{dt} = \frac{V_f - V_0}{L_f} \leq \dot{\varepsilon} = \frac{Q}{\pi R_0^2 L_f} \quad (8)$$

- Ratio d'Hencky (ε_H):

$$\varepsilon_H = \ln \frac{R_f^2}{R_0^2} = \ln \frac{V_f}{V_0} \quad (9)$$

- Ratio d'étirage (draw ratio, DR) :

$$DR = \frac{V_f}{V_0} \quad (10)$$

- Contrainte d'étirage (σ) :

$$\sigma = \frac{F \cdot V_f}{Q} \quad (11)$$

- Viscosité élongationnelle apparente ($\eta_{e\ app}$) :

$$\eta_{e\ app} = \frac{F \cdot L_f}{Q \cdot \varepsilon_H} \quad (12)$$

Avec L_f la longueur du segment de fil étiré, R_f le rayon final du fil et R_0 son rayon initial équivalent au rayon de la filière, F la force de tension en cN, V_f la vitesse linéaire au niveau de la poulie, V_0 la vitesse en sortie de filière, défini selon :

$$V_0 = \frac{(R_0 \cdot \dot{\gamma}_{app})}{4} = \frac{R_{piston}^2}{R_{filière}^2} \cdot v_{piston} \quad (13)$$

et Q le débit, avec :

$$Q = \pi R_{piston}^2 \cdot v_{piston} = \pi R_0^2 \cdot v_0 = \pi R_f^2 \cdot v_f \quad (14)$$

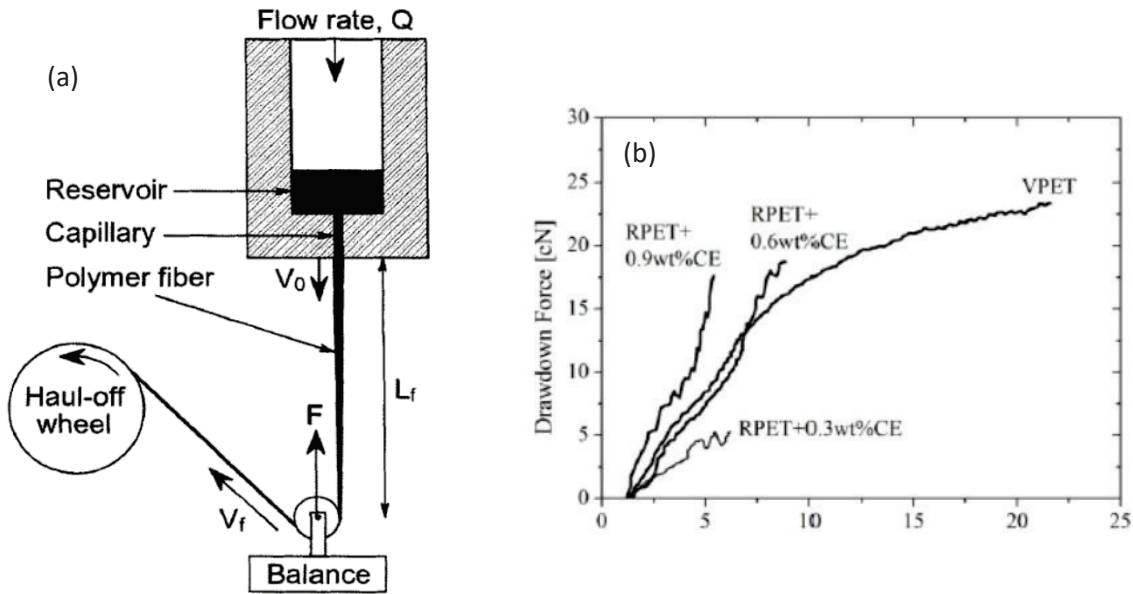


Figure 17 : (a) Schéma d'un montage expérimental de rhéologie élongationnelle anisotherme au moyen d'un rhéomètre capillaire [40] ; (b) force d'étirage en fonction du taux d'étirage, mesures réalisées par Makkam et al. [38] au moyen d'un montage expérimental similaire.

Les similarités avec les procédés de mise en forme en font un atout pour déterminer la capacité d'un matériau à être filé, mais constituent des obstacles quant à la caractérisation de la viscosité élongationnelle, qui ne peut être évaluée quantitativement. En effet, cette méthode de calcul de la viscosité élongationnelle néglige les effets de la gravité, de la tension de surface sur l'étirage du fil, et suppose le taux d'étirage $\dot{\epsilon}$ uniforme le long du segment étiré, ce qui n'est pourtant pas le cas [49]. Par ailleurs, l'influence de la cristallisation et du refroidissement du fil durant l'étirage ne sont pas pris en compte, responsables pourtant d'une augmentation de la viscosité élongationnelle [40,48]. Enfin, l'histoire thermomécanique engendrée par le passage dans la filière est négligée dans ce calcul alors qu'elle a une importance comme décrite par Macosko *et al.* [48]. En effet, l'utilisation d'une filière plus longue tend à minimiser la viscosité élongationnelle par rapport à une filière courte. Il en est de même pour la vitesse initiale, plus elle est élevée, plus la viscosité élongationnelle mesurée sera faible.

Du fait de ces complications, d'autres indicateurs sont privilégiés, tels que la force d'étirage défini par la force que subit le filament en voie fondue jusqu'à sa rupture, et le taux d'étirage ou ratio d'étirage à la rupture (BSR : breaking strain ratio) *i.e.* le rapport entre la vitesse du fil une fois étiré et la vitesse initiale en sortie de filière. Le ratio d'étirage maximal, a été étudié par Incarnato *et al.* [33] et Makkam *et al.* [38] sur du PET branché, dont la mesure de la force d'étirage est présentée en Fig. 17b. Ces auteurs ont observé qu'elle augmentait fortement avec la présence de PMDA. Ils remarquent qu'aux masses molaires en poids équivalent à du PET vierge « bottle grade », la force d'étirage du PET modifié par du PMDA est beaucoup plus élevée, permettant de hiérarchiser l'impact des branchements par rapport à l'extension des chaînes sur la force

d'étirage. En revanche, le taux d'étirage à la rupture est plus faible pour le PET branché que pour le PET vierge bottle grade, tout en étant supérieure au PET recyclé non branché. Cette constatation rejoint les travaux de Awaja *et al.* [36] qui observent qu'un trop fort branchement diminue la mobilité des chaînes en augmentant les points d'enchevêtrement. Par ailleurs, certains auteurs observent que si les propriétés à l'état fondu du PET recyclé branché redeviennent similaires au PET vierge, l'amélioration des propriétés à l'état solide est nettement moins présente. Cette différence est due d'après les auteurs au taux de cristallinité qui est moindre pour le PET branché [33,38].

2.4. Allongeurs de chaînes linéaires

Des allongeurs de chaînes avec seulement deux sites réactifs sont aussi utilisés pour modifier la masse molaire du PET. Ces molécules ne peuvent alors qu'effectuer des extensions de chaînes linéaires, sans branchements possibles. Les molécules de type oxazolynes sont les plus utilisées, avec notamment le PBO et le BOZ, 2,2'-(1,4-phenylene) bis(2-oxazoline) et 2,2'-bis(2-oxazoline) respectivement. Ces molécules, avec une masse molaire autour de 200 g.mol⁻¹, réagissent avec les groupements carboxyliques du PET pour former des groupements esteramides [20]. Il en résulte une augmentation de la masse molaire, avec une viscosité intrinsèque pouvant augmenter de 40 % [50] ainsi qu'une diminution des groupements carboxyliques dans le PET permettant de limiter les dégradations thermo-oxydatives [20,51]. Certains auteurs ont par ailleurs observé une diminution du taux de cristallinité suite à l'utilisation de ces allongeurs de chaînes [51].

2.5. Bilan

L'ajout d'allongeurs de chaînes modifie fortement la structure des chaînes macromoléculaires, et donc modifie le comportement rhéologique du PET. Des branchements peuvent être créés, avec une densité variant selon la concentration d'allongeurs de chaînes et le temps de séjour durant l'extrusion, la longueur des chaînes augmente, et la polydispersité augmente fortement. L'augmentation de la masse molaire en masse et la création de branchements sont deux types de structures différentes et pourtant difficiles à distinguer, les deux modifications résultent en un comportement rhéofluidifiant, une augmentation de l'IV et de la viscosité newtonienne. Cependant, des différences primordiales concernant le filage et notamment l'étirage peuvent être notées entre ces deux types de structure moléculaire. Les branchements causeraient une forte augmentation de la force d'étirage, mais une réduction du taux d'étirage que peut subir le PET, contrairement à l'augmentation de M_w qui n'impacte que faiblement ces propriétés. De plus, certains allongeurs de chaînes permettent de diminuer le nombre de fin de chaîne carboxyliques, et donc de réduire les cinétiques de dégradation.

3. Filage

Le filage est un procédé de mise en forme complexe reposant sur différents phénomènes, notamment le passage d'un matériau fondu à travers une filière puis son étirage et refroidissement brusque jusqu'à l'obtention d'un filament cristallisé et orienté de diamètre très faible. Seront présentés ici (i) une description du procédé de filage, (ii) les étapes de modification de la matière durant le filage, (iii) la mesure de l'orientation macromoléculaire dans un filament, et iv) la structure et les propriétés du filament.

3.1. Description générale du procédé

Au milieu de XX siècle, le procédé de « spunbond » a été développé, permettant la mise en forme de granulés de thermoplastiques jusqu'à la nappe de non-tissé en un seul procédé continu, comme schématisé dans l'introduction de ce manuscrit.

3.1.1. Principe

Le filage monoétape, spunbond ou non, engendre des modifications de la matière selon différentes étapes illustrées en Fig. 18. Après avoir été extrudé, le flux de matière passe dans des packs de filature où il est filtré avant d'entrer dans des filières contenant des capillaires inférieurs au millimètre de diamètre. La matière fondue subit ensuite un étirage en sortie de filière jusqu'à subir une vitesse finale comprise entre 1 000 et 8 000 m.min⁻¹, orientant plus ou moins les macromolécules. On parle de filaments partiellement orientés pour des vitesses supérieures à 4 000 m.min⁻¹ (POY), et de filage à haute vitesse pour des vitesses autour de 5 000-6 000 m.min⁻¹ [52]. S'il est suffisamment puissant (>4 000 m.min⁻¹ pour le PET), cet étirage initie le phénomène de cristallisation sous contrainte, formant des cristaux orientés dans le sens du flux. Enfin, l'élongation peut se poursuivre une fois le filament cristallisé, engendrant une déformation plastique, ce qui permet au filament d'augmenter sa ténacité et réduire son allongement à la rupture. Cette dernière étape d'étirage dit « à froid », c'est-à-dire à une température supérieure à la T_g mais inférieure à la température de cristallisation, est réalisée dans un second temps pour les procédés classiques de filage. Concernant le procédé « spunbond », réalisé en une seule partie et se concentrant sur l'étirage en voie fondue, l'étirage à froid est quasiment absent. Les filaments produits *via* ce procédé sont donc généralement moins orientés qu'un procédé en deux étapes. S'ensuivent de nombreuses étapes de formation et consolidation d'une nappe à partir des filaments que nous ne détaillerons pas ici, seule la formation du filament sera étudiée.

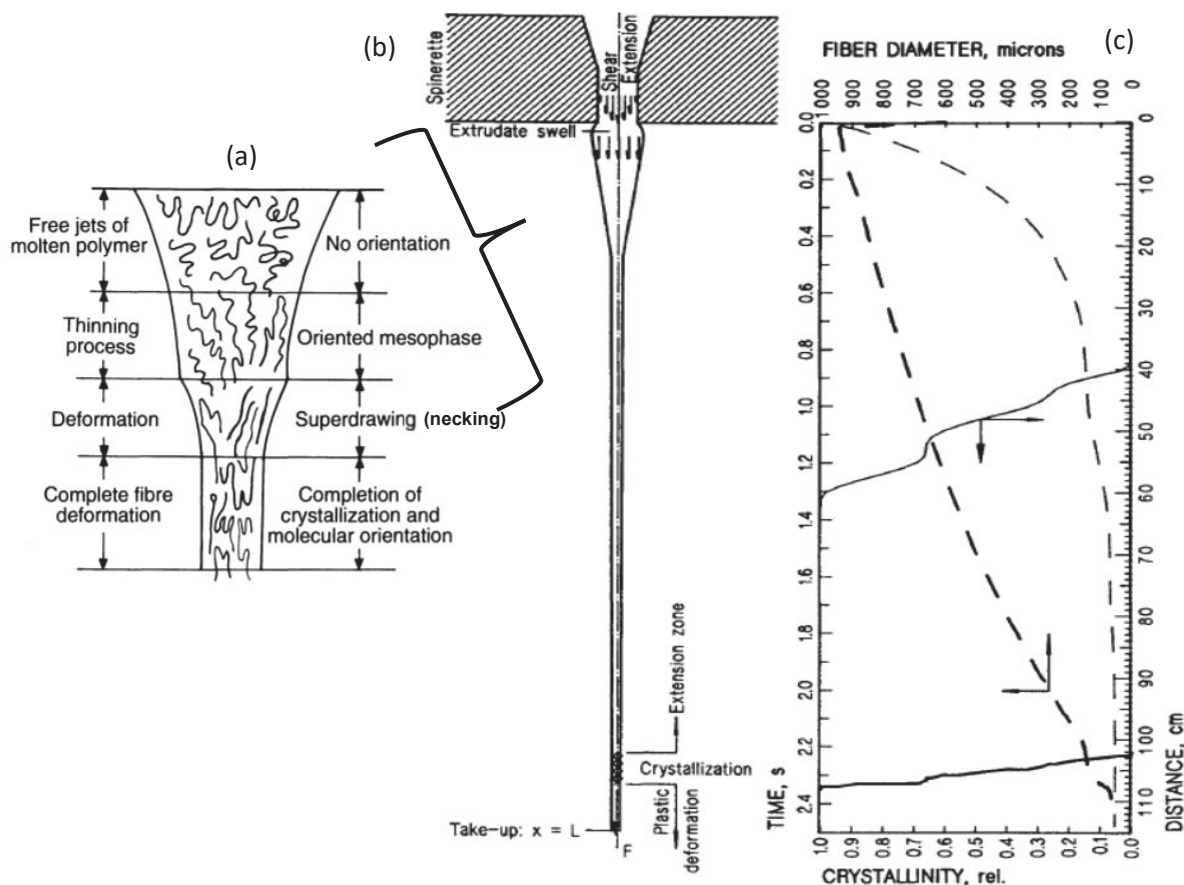


Figure 18 : Figures tiré des livres (a) de Gupta et al. [2] schématisant le flux d'un polymère lors du filage et son orientation moléculaire aux différentes étapes ; (b et c) de Ziabicki [53] représentant l'évolution du diamètre du filament (lignes pointillées) et de sa cristallinité (lignes pleines) en fonction du temps (trait épais) et de la distance (trait fin).

3.1.2. Aptitude au filage

La notion de filabilité est complexe, elle varie selon les auteurs et les tests sont difficiles à reproduire [53]. Un exemple de définition de la filabilité au sens large d'un matériau est donné en Fig. 19 [54]. Un consensus ressort sur la nécessité du polymère à posséder les meilleures capacités d'allongement définies par le ratio d'étirage avant rupture [55]. Il est aussi généralement mentionné que la force d'étirage à la rupture est importante, caractéristique de la résistance à l'étirage, permettant de stabiliser la ligne de filage et éviter la rupture du filament [56–58]. Certains estiment en revanche que le comportement élastique des polymères est à éviter, concentrant les contraintes sans pouvoir les relaxer, pouvant amener à la rupture du filament [54].

Des approches plus théoriques sont disponibles dans la littérature, la plus commune consistant à décrire le bilan des forces en jeu durant la phase de déformation élongationnelle du polymère le long de la ligne de filage [59,60], représenté en Fig. 20a [60]. La tension d'étirage F_{Ligne} engendrant la déformation, aidée par la gravité, s'oppose aux forces de friction d'inertie et à la viscosité du polymère, selon l'équation (15) :

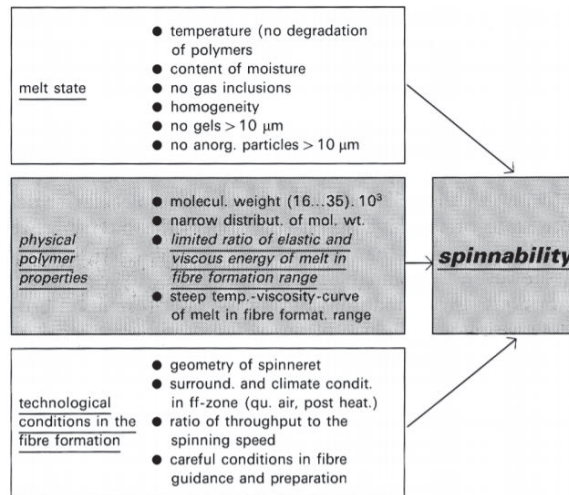


Figure 19 : Exemple de définition de l'aptitude au filage d'un matériau, tiré de l'étude de Beyreuther et Vogel [54].

$$F_{Ligne} + F_{gravité} = F_{rhéo} + F_{inertie} + F_{friction} \quad (15)$$

La résolution de cette équation permet, *via* des simulations numériques, de connaître la tension présente dans le filament pour une vitesse de filage fixée et ainsi anticiper les propriétés des filaments produits, la contrainte étant à l'origine de l'orientation moléculaire et de la cristallisation induite comme l'on verra plus en détail par la suite [49]. Cette méthode est complexe à résoudre surtout aux grandes vitesses d'étirage où la force viscoélastique devient moins importante face aux autres forces. Ces grandeurs dépendent avant tout de la vitesse de filage comme illustré par la Fig. 20b tirée de l'étude de Ziabicki *et al.* [59]. La modélisation nécessite l'utilisation de différents modèles viscoélastiques, transition de phase lors de la

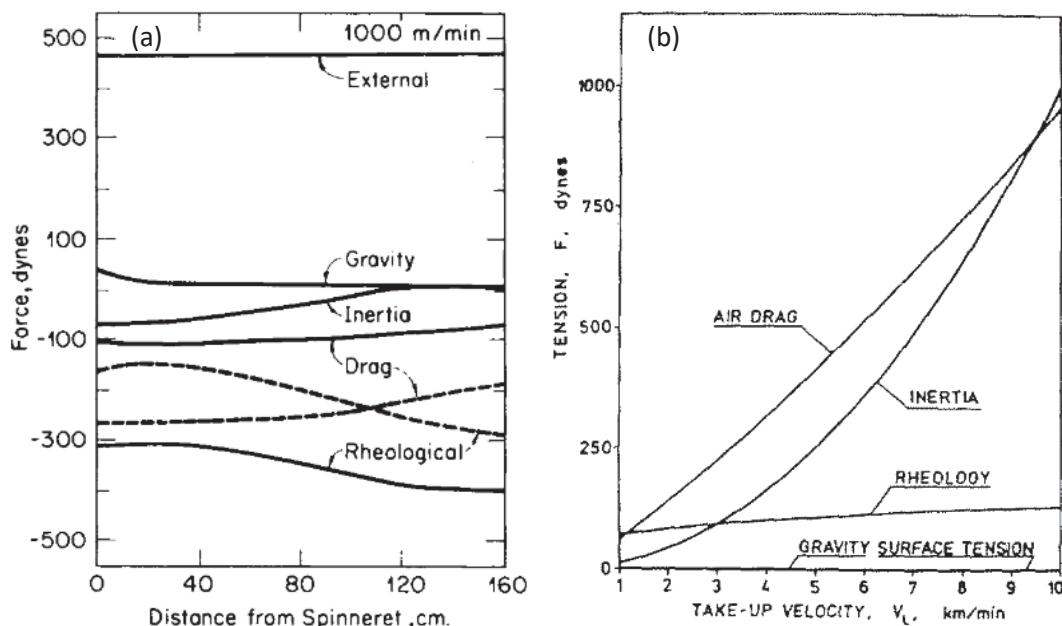


Figure 20 : Courbes des différentes composantes du bilan des forces en jeu durant le filage ; (a) le long de la ligne de filage, tiré de l'étude de Bankar *et al.* [60] ; (b) en fonction de la vitesse d'étirage, tiré de l'étude de Ziabicki *et al.* [59].

crystallisation, de conditions de procédé anisotherme, de conditions aux limites complexes, avec chacun leur domaine de validité et hypothèse, rendant l'exercice complexe [49].

3.2. Procédé de filage : les différentes étapes

3.2.1. Passage du flux dans la filière

Du point de vue de la modification de la matière durant le procédé de filage, l'histoire thermomécanique du matériau commence au moment où le flux arrive dans le cône formé par l'angle d'entrée de la filière. L'historique de cisaillement induit dans l'étape d'extrusion est effacé par le passage hautement cisailant dans les filtres et dans la filière [53]. Le passage du flux dans le capillaire de la filière engendre une convergence du flux et donc une déformation à la fois élongationnelle et en cisaillement, pouvant amener à des perturbations du flux. En effet, le PET étant un fluide viscoélastique, une partie de cette déformation est emmagasinée jusqu'à une valeur critique au-delà de laquelle une rupture se crée. La composante élongationnelle diminue ensuite dans le capillaire laissant place au cisaillement. Ce cisaillement et la contrainte associée induits par le diamètre de la filière et la longueur capillaire jouent un rôle important dans la conception des fibres d'après Ziabicki [53]. Ceux-ci, s'ils sont assez élevés pour induire une orientation des molécules (décrit par le nombre de Deborah et Weissenberger développé plus bas), vont influencer la future cristallisation (se déroulant lors de la seconde phase de déformations élongationnelle, aussi décrite plus bas) privilégiant le phénomène de nucléation à la croissance.

3.2.2. Gonflement en sortie de filière

En sortant du capillaire, le flux n'étant plus contraint par la paroi, l'énergie élastique emmagasinée au cours des déformations précédentes est restituée, créant un phénomène de gonflement en sortie de filière, induisant une désorientation des chaînes macromoléculaires [53], l'orientation est donc nulle en sortie de filière (cf Fig. 18a [52]).

Ce phénomène dépend fortement du rapport d'aspect de la filière (L/D), ainsi que du taux de cisaillement dans le capillaire, comme présenté en Fig. 21. L'augmentation du rapport d'aspect de la filière tend à diminuer le gonflement, alors que le taux de cisaillement tend à l'augmenter. Cogswell a observé que ce gonflement dépend aussi de la composante d'écoulement élongationnelle à l'entrée du capillaire, comme montré sur la même Fig. 21 [61]. En effet, il observe qu'un angle d'entrée de 60° engendre un gonflement plus important qu'un angle de 20° , sachant que la composante élongationnelle est plus élevée pour un angle d'entrée de 60° que 20° comme déterminé dans des travaux antérieurs [61]. Le gonflement en sortie de filière est donc lié à la partie élastique des déformations élongationnelles et de cisaillements, variant avec l'angle

d'entrée, le taux de cisaillement, ainsi que du processus de relaxation des chaînes qui varie selon la longueur du capillaire [46,52,53]. L'augmentation de la longueur du capillaire augmente le temps que le polymère a pour se relaxer, diminuant les contraintes élongationnelles ainsi que réduisant le gonflement en sortie de filière. Le gonflement cherche à être minimisé, car il

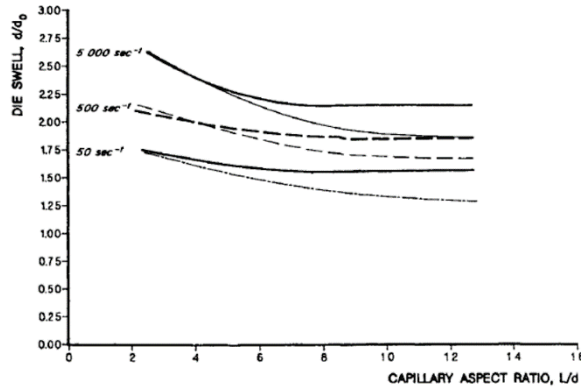


Figure 21 : Figure tirée du livre de Ziabicki [53] représentant le taux de gonflement en sortie de filière en fonction du rapport d'aspect des filières, du taux de cisaillement, et de l'angle d'entrée de la filière. Les lignes épaisses représentent un angle d'entrée 60° et les lignes fines un angle de 20°.

augmente d'une part le diamètre du filament [53], et il est révélateur d'autre part des contraintes induites lors du passage dans la filière. Ces contraintes peuvent modifier la capacité d'étirage du filament. Certains auteurs ont observé que plus le gonflement est important, moins l'allongement atteint sera élevé [47], et les probabilités de rupture du filament en fusion seront importantes.

3.2.3. Déformation élongationnelle après la filière : formation du filament

En sortie de filière et après le phénomène de gonflement, le matériau subit une déformation élongationnelle importante, affinant le diamètre du filament. De nombreux auteurs ont essayé de décrire le filage *via* la rhéologie élongationnelle [55,62,63]. Cependant, le haut taux de déformation induit par le filage, la rapidité du processus, les conditions anisothermes et la cristallisation apparaissant rapidement sont autant d'obstacles empêchant une parfaite description de ce procédé de mise en forme [64]. Le taux de déformation, en plus d'être bien supérieur à $1\,000\text{ s}^{-1}$ pour le filage à haute vitesse comme illustré en Fig. 22b, n'est pas constant le long de la ligne de filage (Fig. 22a), induisant une variation de la déformation élongationnelle [49]. L'étude de la viscosité élongationnelle en laboratoire est de plus généralement faite à de faibles taux de déformation, ce qui permet de supposer que la réponse du flux est majoritairement visqueuse. Cependant, à de tels taux de déformation, la réponse élastique devient non négligeable [52,59]. La Fig. 23, tirée de l'étude de Chen *et al.* [65] présente des résultats de l'évolution de la viscosité élongationnelle vraie et apparente en fonction du nombre adimensionnel de Weissenberg (défini ci-après) avec différents paramètres rhéologiques intrinsèques au matériau. Aux faibles déformations, un comportement Troutonien est observé pour toutes les courbes, mais lorsque le nombre de Weissenberg augmente, les comportements

varient brusquement, la viscosité élongationnelle vraie et apparente deviennent décorélées. La rhéologie élongationnelle classique est donc limitée quant à l'analyse des phénomènes en jeu en cours du filage [66].

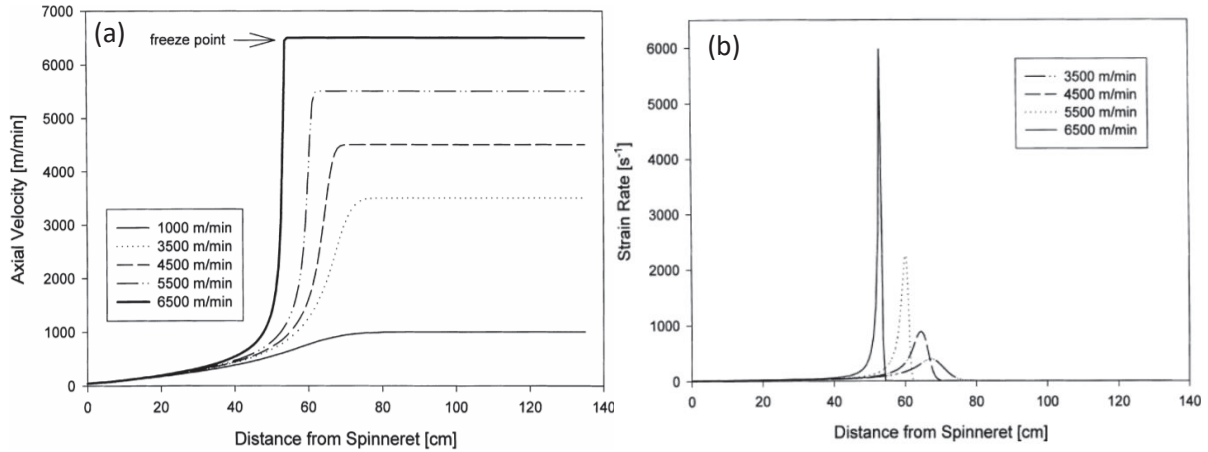


Figure 22 : Profil de vitesse (a) et de taux de déformation (b) le long de la ligne de filage, en fonction de la vitesse finale de filage. Figures tirées de l'étude de Doufas et al. [49], modélisant le procédé de filage du PET d'après leur simulation se basant sur les données de la littérature.

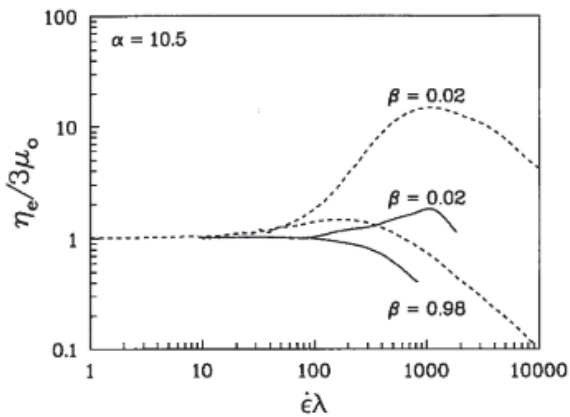


Figure 23 : Évolution de la viscosité élongationnelle vraie et apparente en fonction du nombre de Weissenberg de différents polymères, tirée de l'étude de Chen et al. [65].

Afin de mieux décrire les phénomènes en jeu durant le filage, le nombre de Weissenberg (We) ou Deborah (De) est communément utilisé, défini selon [46,48] :

$$We = \frac{\text{temps caractéristique du matériau } (\tau)}{\text{temps caractéristique de la déformation}} = \dot{\epsilon} \times \tau = De \quad (16)$$

Avec τ le temps de relaxation du polymère, et $\dot{\epsilon}$ le taux de déformation. Lorsque le temps caractéristique de la déformation (*i.e.* l'inverse de la vitesse de déformation) est élevé devant le temps caractéristique du matériau, les enchevêtrements entre chaînes polymères peuvent se défaire, le matériau peut relaxer les contraintes et présentera donc un comportement de type visqueux. Lorsque le temps caractéristique de la déformation est faible devant le temps caractéristique du matériau, les enchevêtrements peuvent être considérés comme les nœuds d'un

réseau tridimensionnel immuable, engendrant un comportement de type élastique. Plus We ou De augmente, plus le comportement du polymère s'apparente à un solide élastique [67]. Plus précisément, selon Cogswel *et al.* [46], si We est supérieur à 1, le procédé de mise en forme est dit principalement « élastique », tandis que s'il est inférieur à 1, il est principalement « visqueux ». Lorsque la déformation n'est plus un cisaillement simple, on utilise le nombre de Déborah, We n'étant défini qu'en cisaillement simple.

De plus, lorsque De est supérieur à 0,5, une drastique striction de la section du filament apparaît après quelques dizaines de centimètres sous la filière. Ce phénomène (« necking ») est aussi accompagné du phénomène de durcissement sous contrainte (strain hardening) permettant de stabiliser les procédés de filage, moussage, extrusion-soufflage [58]. Ces phénomènes nécessaires pour la formation d'un filament orienté apparaissent à des nombres de Déborah se rapprochant de 1, alors qu'il a été observé que les instabilités durant le filage et la rupture cohésive du filament sont de plus en plus probables au fur et à mesure que De approche ou dépasse 1 [53,68], limitant la fenêtre de mise en forme.

3.2.4. Affinage du filament et « necking »

Le court temps de relaxation moyen du PET en voie fondue tend à minimiser le nombre de Déborah, rendant l'étirage peu efficace dans un premier temps en termes d'orientation macromoléculaire [69]. Cependant, un point de striction (necking) se forme à quelques dizaines de centimètres de la filière à haute vitesse de filage. Ce phénomène a été longuement étudié, mais ne bénéficie pas de consensus sur sa formation [70]. Il est supposé que la température du filament diminuant, les chaînes les plus longues ne peuvent plus relaxer, les points d'enchevêtrement agissant comme des points d'accroche [71]. Cela cause une forte orientation des molécules dans le sens du flux, réduisant brusquement le diamètre du filament. Cette orientation de chaînes conduit ensuite au début du phénomène de cristallisation selon la majorité de la littérature, on parle de cristallisation induite [72]. Le début de cristallisation et l'orientation des chaînes seraient simultanés pour d'autres auteurs, avec une boucle de rétroaction sur ces deux phénomènes. L'orientation de quelques chaînes induirait le début de la cristallisation qui causerait une plus grande orientation et ainsi de suite [71]. En revanche, il y a un consensus sur le fait que le phénomène de « necking » est principalement responsable de l'orientation des chaînes, il est donc nécessaire d'appliquer les paramètres de procédé favorisant son apparition, notamment la vitesse de filage, tout en évitant les instabilités et la rupture du filament.

3.2.5. Instabilité et rupture du filament

Les mécanismes d'instabilité et de rupture du filament sont aussi révélateurs de l'aptitude au filage d'un matériau, de ce fait ils ont été longuement étudiés [52,73]. Ces instabilités sont en

effet les facteurs limitants de la vitesse d'étirage et du ratio d'étirage du procédé d'extrusion-filage, et donc des propriétés finales du filament [52]. Les instabilités au filage ne menant pas à la rupture sont communément regroupées sous le terme de « draw resonance », impactant la stabilité du diamètre du filament et son orientation moléculaire. Cette instabilité peut être créée par une oscillation de la tension de la ligne de filage, et donc du taux de déformation élongationnelle. Dans le cas extrême, les « draw resonance » peuvent engendrer une rupture ductile par « necking » [46]. D'après Cogswell *et al.* [46], une modification du taux de déformation à la baisse ou à la hausse peut permettre de réduire ces instabilités, comme illustré en Fig. 24. Ces instabilités interviendraient lors de la transition entre un comportement visqueux ($We \ll 1$) et un

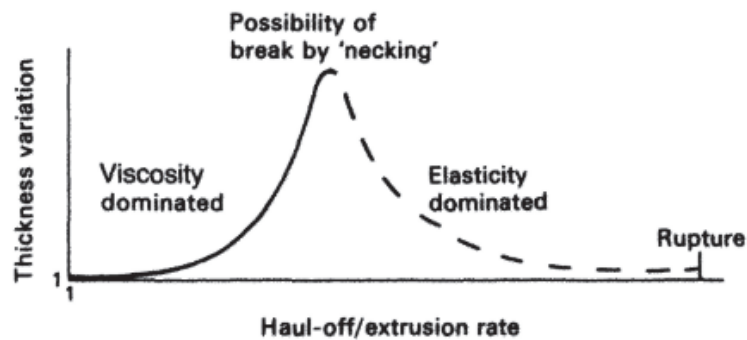


Figure 24 : Schéma de l'évolution des instabilités de diamètre du filament en fonction du taux de déformation, tiré de l'étude de Cogswell *et al.* [46].

comportement élastique ($We \gg 1$). Cet auteur préconise d'augmenter le taux de déformation pour atteindre le domaine élastique plutôt que de le réduire. La fenêtre de procédé se situe donc entre les instabilités de draw resonance d'une part, et la rupture dite cohésive, causée par un comportement à dominante élastique d'autre part.

Par ailleurs, Il ressort de la littérature trois types de rupture dans le cadre du filage, par capillarité pour les polymères de faible viscosité, par rupture cohésive et par rupture ductile [57,74]. La rupture cohésive ou fragile, illustrée en Fig. 25a, a les mêmes causes que le gonflement en sortie de filière, à savoir par une quantité d'énergie élastique trop importante dans le filament, emmagasinée durant le cisaillement à travers la filière. Une relaxation insuffisante de l'énergie élastique du flux, causée par une température trop faible, une longueur de capillaire trop faible, ou une déformation trop importante, mène à la rupture du filament. Il a été établi que le

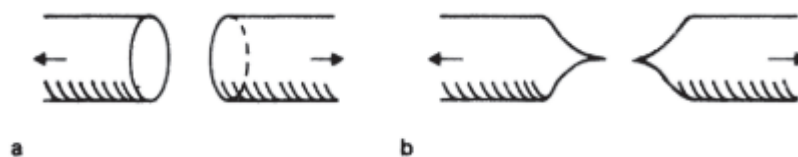


Figure 25 : (a) Rupture fragile ou cohésive et (b) rupture par striction (necking) ; tiré de l'étude de Cogswell *et al.* [46].

nombre de Weisseberg est un paramètre clé de la filabilité, une accumulation d'énergie élastique non relaxée est à l'origine de la rupture du filament [52].

Les polymères de faible viscosité sont sujets à des perturbations liées à leur tension de surface trop élevée. Une trop faible vitesse d'étirage peut aussi être responsable de cette instabilité [73]. Des vaguelettes se forment alors avec les fluctuations de pression en sortie de filière. L'amplitude des vaguelettes augmente lors de leur propagation le long du filament pouvant conduire à sa rupture [52]. Cette instabilité requiert cependant une très faible viscosité ou une faible vitesse d'étirage, peu courant dans les procédés de filage à grande vitesse [75].

Enfin, les ruptures ductiles sont généralement présentes pour des polymères de hautes masses molaires [52]. Elles peuvent aussi être le résultat de draw resonance trop importante, comme dit précédemment. Lorsque la contrainte est trop élevée, le filament s'affine et casse, comme illustré dans le schéma de la Fig. 25b. Le phénomène de cristallisation induite par la déformation peut cependant stabiliser le filament, car la viscosité augmente brusquement et la contrainte subie devient inférieure au seuil critique de rupture [57]. Il en résulte une striction du filament « necking », sans rupture, provoquant une orientation des chaînes nécessaires au procédé de filage, qui seront décrites ci-dessous.

3.2.6. Orientation moléculaire durant le filage

L'orientation de chaînes macromoléculaires dans un filament est une association d'orientation due au flux du polymère en voie fondue et d'une déformation plastique une fois le filament cristallisé, deux mécanismes distincts et n'ayant pas la même importance selon le procédé étudié [52,69]. La déformation plastique est contrôlée par le ratio d'étirage, *i.e.* la déformation au sens de Hencky, tandis que l'orientation en voie fondue dépend essentiellement du taux de déformation et donc de la vitesse de filage, comme présenté en Fig. 26 tirée de l'étude de Ziabicki *et al.* [69]. Le procédé classique de filage en deux étapes utilisant l'étirage à froid

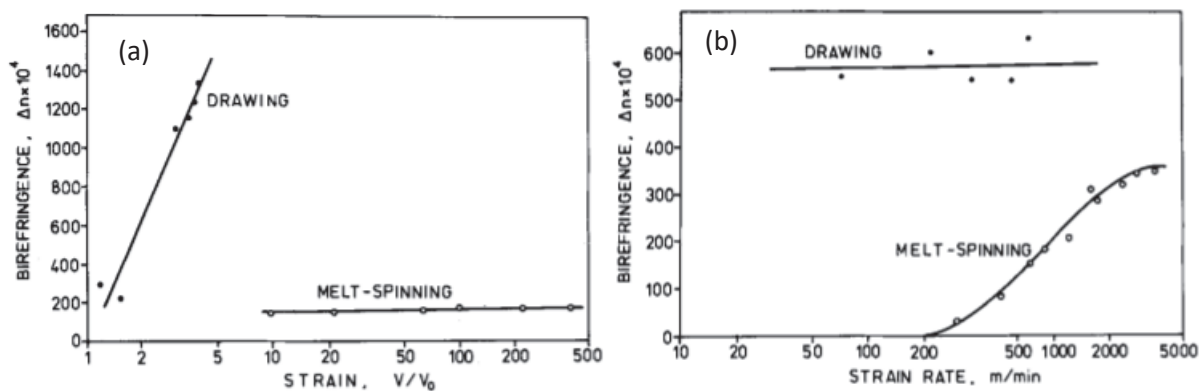


Figure 26 : Figures tirées de l'étude de Ziabicki [69], comparant les phénomènes d'orientation par déformation plastique à « froid » (drawing), et à en voie fondu (melt spinning) de filaments de PET en traçant (a) la biréfringence en fonction du ratio d'étirage (taux d'étirage constant et (b) la biréfringence en fonction du taux d'étirage (ratio d'étirage constant).

(« drawing » sur la Fig. 26), donc une déformation plastique, voit son orientation augmenter drastiquement en fonction de la déformation, mais reste invariant en fonction du taux de déformation. Le procédé de filage à haute vitesse (melt-spinning) voit à l'inverse son orientation augmenter en fonction du taux d'étirage et quasiment stagner en fonction du ratio d'étirage.

Cette différence de comportement suggère que concernant le filage en voie fondue, l'orientation des chaînes se déroule principalement en amont et pendant le phénomène de necking, avec une forte influence du taux de déformation, mais peu en déformation plastique [69]. Elle traduit aussi la difficulté d'obtenir un filament orienté en une seule étape par rapport aux méthodes classiques. En effet, un fort taux d'étirage est nécessaire pour le mécanisme d'orientation en voie fondue, impliquant une forte contrainte au risque de casser le filament, tandis que la valeur du taux d'étirage n'a pas d'influence sur le phénomène d'orientation par déformation plastique, dont l'étirage est généralement mené à faible taux de déformation ne créant qu'une faible contrainte. Il en résulte que bien que l'allongement, la contrainte appliquée, et le taux d'étirage soient moindres dans le procédé en deux temps, l'orientation macromoléculaire est plus élevée [69].

L'orientation des chaînes dans le procédé de filage à haute vitesse en une étape est donc dépendante du nombre de Deborah, d'une part avec le taux de déformation, contrôlée industriellement par la vitesse de filage, et d'autre part avec le temps de relaxation des chaînes [52], que l'on peut faire varier notamment avec la taille des chaînes ou la température. En effet, un transfert thermique rapide permet d'augmenter le temps de relaxation des chaînes qui vont s'orienter plus efficacement, de même qu'une masse molaire élevée augmente le taux d'enchevêtrement par chaînes, augmentant le temps de relaxation [52].

3.2.7. Cristallisation induite

Il est connu que la cristallisation peut être induite par le cisaillement ou la déformation élongationnelle, favorisant la nucléation du fait de l'orientation et l'étirement des chaînes [76]. Dans le cas du filage, la cristallisation induite par l'orientation moléculaire n'apparaît que pour des vitesses d'étirage supérieures à 4 000 m.min⁻¹ et peut atteindre 40 % environ pour du PET, comme illustré en Fig. 27 [78]. La cristallisation est en effet liée à la contrainte appliquée sur le

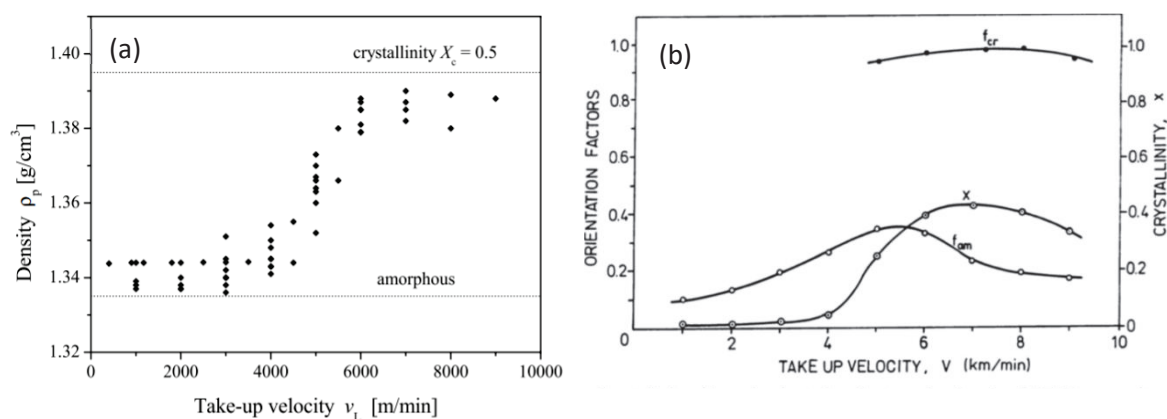


Figure 27 : (a) compilation de la densité du PET en fonction de la vitesse de filage de nombreuses études ; (b) Évolution des facteurs d'orientation des phases amorphes et cristallines en fonction de la vitesse d'étirage ; tirées de l'étude de Ziabicki et al. [78].

filament devant dépasser une valeur seuil principalement contrôlée par le taux de déformation, et donc la vitesse de filage. La contrainte appliquée provoquerait une orientation des chaînes réduisant l'entropie de conformation des chaînes, résultant en une forte augmentation de la cinétique de cristallisation permettant au filament de cristalliser malgré sa vitesse de refroidissement rapide [78,79].

Les chaînes les plus orientées cristallisant plus facilement que les autres, la cristallisation a une orientation préférentielle dans le sens de l'étirage [71]. Certains auteurs observent ainsi que l'orientation de la phase amorphe définie par le facteur d'orientation f_{am} diminue lorsque la cristallisation débute, les chaînes les plus orientées devenant des cristallites et passant donc en phase cristalline (f_{cr}), comme présenté en Fig. 27b [78]. Par ailleurs, le taux de cristallinité peut atteindre un maximum puis diminuer légèrement en fonction de la vitesse de filage, comme observé par certains auteurs [80,81]. Ziabicki propose que ce phénomène résulte de la compétition entre cristallisation et trempe causée par la vitesse de refroidissement [78]. L'augmentation de la vitesse de filage augmente la contrainte et donc la cinétique de cristallisation, mais diminue le temps passé à haute température. À une certaine vitesse, l'augmentation de la contrainte n'est pas suffisante pour compenser la réduction du temps à haute température, créant une diminution de la cristallinité [78,81].

De plus, certains auteurs ont étudié l'influence de la masse molaire sur la cristallisation [72,80,82]. L'augmentation de la masse molaire permet la cristallisation à des vitesses de filage moindres, mais le taux de cristallinité maximal semble être inchangé. Les auteurs ont observé que l'augmentation de la taille des chaînes résulte en une augmentation de la contrainte dans la ligne de filage, induisant une cristallisation à moindre vitesse. Ils observent par ailleurs que l'orientation des chaînes augmente aussi avec la masse molaire [72].

La vitesse de filage semble être le paramètre clé permettant la cristallisation du filament, avec d'autres critères à influences plus légères tels que la masse molaire, avec l'idée que c'est la variation de contrainte qui contrôle la cristallisation [80]. Certains auteurs [83] préfèrent donc considérer que seule la contrainte le long de la ligne de filage et plus particulièrement au « freeze point » (*i.e.* point où la vitesse de filage appliquée est atteinte [49]) est le paramètre responsable de la cristallisation, indépendamment de la vitesse de filage, du diamètre du filament ou de la masse molaire du polymère [80]. En effet, la Fig. 28 tirée de l'étude de Garg *et al.* [83] décrit une dépendance de la cristallinité en fonction de la vitesse de filage différente selon le diamètre du filament (Fig. 28a), tandis que l'évolution de la cristallinité en fonction de la contrainte au « freeze point » semble être la même quel que soit le diamètre du fil (Fig. 28b). Cette figure conforte aussi la nécessité de dépasser une contrainte seuil pour cristalliser, ici autour de $0,1 \text{ g.denier}^{-1}$ (10 MPa).

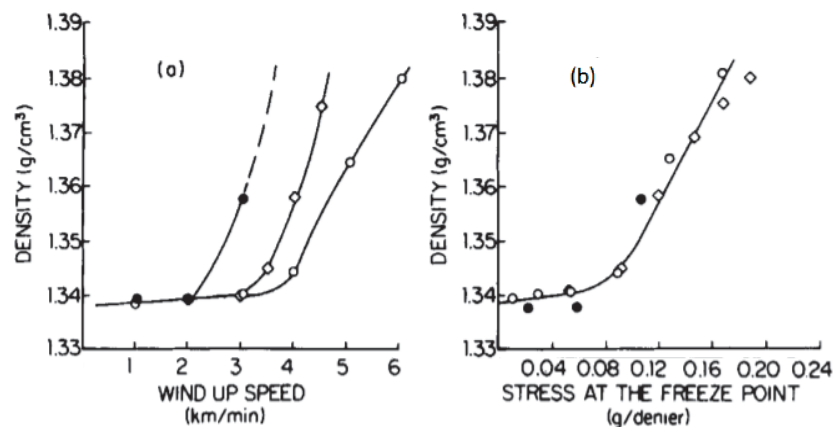


Figure 28 : Comparaison entre la variation de la densité en fonction de la vitesse de filage (a) et en fonction de la contrainte (b) pour des filaments de différents diamètres, tirée de l'étude de Garg *et al.* [83].

3.2.8. Mesure de l'orientation macromoléculaire dans un filament

Comme vu précédemment, le filage à haute vitesse induit une orientation des chaînes macromoléculaires et une cristallisation sous contrainte, à l'origine des propriétés mécaniques du filament. L'orientation moléculaire est définie selon l'angle θ entre l'axe de l'entité structurale considérée et l'axe « c » du filament selon la fonction d'orientation f de Hermans [57,80] :

$$f = 1 - \frac{3\langle \sin^2\theta \rangle}{2} = \frac{3\langle \cos^2\theta \rangle - 1}{2} \quad (17)$$

Un alignement parfait entre l'axe de l'entité considérée et l'axe du filament produit un facteur d'orientation égal à 1 ; -0,5 pour une orientation perpendiculaire et 0 dans le cas où aucune orientation préférentielle n'est présente. Différentes entités structurales peuvent être caractérisées selon leur orientation par rapport à l'axe de la fibre, au moyen de différentes techniques :

- L'orientation des cristallites, caractérisée par les rayons X
- L'orientation des macromolécules, caractérisée par biréfringence
- L'orientation des lamelles cristallines et microfibrille par rayon X aux petits angles (SAX)
- L'orientation à l'échelle moléculaire du groupement glycol par rapport au noyau benzénique selon les conformations trans ou gauche, caractérisée par mesures Raman ou infrarouges.

Est décrites ci-dessous la technique de diffusion des rayons X aux grands angles. Cette méthode effectuée en transmission sur des filaments orientés permet d'obtenir une figure de diffraction renseignant les plans de la maille cristalline triclinique du PET et l'orientation de l'axe c de la maille par rapport à la direction d'étirage (machine direction (MD)), *i.e.* l'axe de l'échantillon. La Fig. 29a représente la figure théorique de diffraction d'un filament PET parfaitement orienté et cristallin. La position des tâches selon l'angle azimutal (φ) renseigne sur la direction de la normale aux plans cristallins correspondant. Les plans 100, 010 et $1\bar{1}0$ sont colinéaire à l'axe c de la maille cristalline, comme illustré en Fig. 29b représentant leurs positions dans la maille triclinique du PET. L'intersection de ces plans permet donc de connaître la direction de l'axe c de la maille par rapport à l'axe du filament, et donc de la chaîne PET. En effet, la chaîne moléculaire du PET est parallèle à l'axe c de la maille cristalline [5]. C'est pourquoi ces trois plans sont étudiés pour

mesurer l'angle θ moyen entre l'axe c des mailles cristallines et l'axe du filament selon l'approche de Wilchinsky, appliquée pour le PET par Gupta *et al.* [85].

Cette approche nécessite de mesurer l'intensité des tâches correspondant à ces trois plans en fonction de l'angle azimutal $I(\Phi)$ afin de déterminer le facteur d'orientation d'Herman f_c défini dans l'équation (18) selon [85] :

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle_{plan\ hk0} = \frac{\int_0^{\pi} I(\Phi) \cos^2 \Phi \sin \Phi \, d\Phi}{\int_0^{\pi} I(\Phi) \sin \Phi \, d\Phi} \quad (18)$$

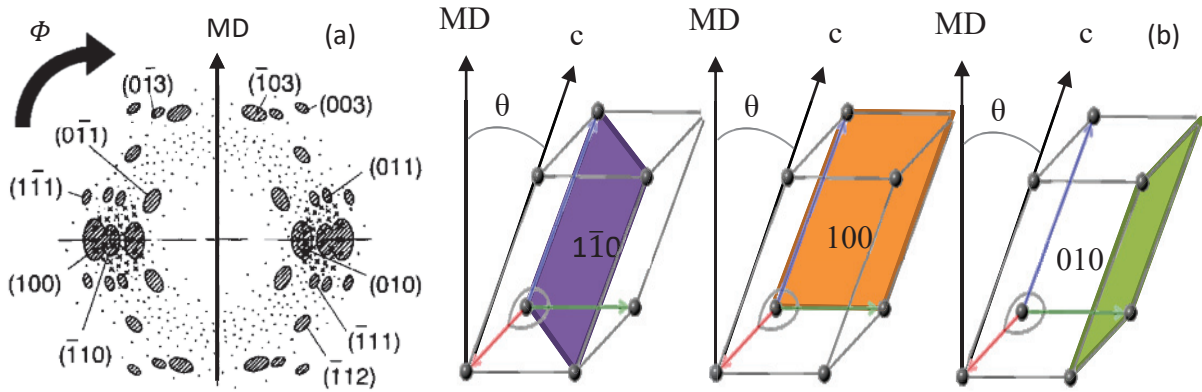


Figure 29 : (a) Schéma de diffraction d'un filament PET parfaitement orienté et cristallin, tirée de l'étude de Wu *et al.* [84]; (b) schéma d'une maille cristalline du PET et des plans cristallins utilisés pour le calcul de l'orientation de la maille cristalline.

$$\sin^2 \theta = 0,356 \langle \cos^2 \Phi \rangle_{010} + 0,767 \langle \cos^2 \Phi \rangle_{110} + 0,877 \langle \cos^2 \Phi \rangle_{100} \quad (19)$$

$$f_c = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \quad (20)$$

Avec Φ l'angle entre la normale au plan et l'axe du filament, et θ l'angle entre l'axe c de la maille cristalline et l'axe c du filament. Comme vu précédemment, une forte orientation de l'axe c de la maille cristalline par rapport à l'axe du filament produira un facteur f_c égal à 1 et 0 pour une orientation nulle.

L'analyse WAXS par transmission est également utilisée pour caractériser l'orientation de la phase « intermédiaire » ou « mésophase », composée de chaînes amorphes orientées dans le sens de l'étirage, selon la méthode de Wu *et al.* [84]. Cette méthode consiste à mesurer l'anisotropie du halo amorphe produit par la diffraction des rayons X selon l'angle azimutal, donnant la quantité et l'orientation de cette mésophase. L'intensité du halo de diffraction des rayons X à la perpendiculaire de l'axe du filament ne vient que de la partie amorphe isotrope « classique », tandis que l'intensité du halo dans l'axe de la fibre, beaucoup plus élevée, provient, en plus de l'amorphe isotrope, de la mésophase et de la phase cristalline. L'intensité du halo

amorphe (mesuré entre des valeurs de 2θ de 5° à 35°) est tracée pour plusieurs angles azimutaux, de $\Phi = 0^\circ$ (balayage équatorial) à $\Phi = 90^\circ$ (balayage méridional). Pour chaque balayage, la contribution cristalline est soustraite par la déconvolution des pics des plans cristallins. L'aire du halo amorphe est ensuite tracée en fonction de l'angle azimutal, permettant d'évaluer le ratio entre la mésophase orientée et la phase amorphe isotrope, ainsi que l'orientation de la mésophase.

D'autres méthodes sont aussi employées telles que la spectroscopie Raman, largement étudiée et utilisée dans la caractérisation du PET [86]. Cette méthode peut être utilisée pour observer les ratios de conformation trans et gauche visibles aux longueurs $1\,097\text{ cm}^{-1}$ et $1\,120\text{ cm}^{-1}$ respectivement [87], retranscrivant l'orientation moléculaire dans l'échantillon étant donné que seule la conformation trans peut être présente dans la phase cristalline et amorphe orientée. De plus, cette analyse, dotée d'un polariseur et un analyseur est également utilisée pour étudier l'orientation des macromolécules par rapport à l'axe du filament *via* l'anisotropie de la réponse de l'échantillon. Une comparaison entre l'intensité du signal, souvent pris au pic le plus intense à $1\,616\text{ cm}^{-1}$, est réalisée lorsque l'échantillon est positionné parallèlement puis perpendiculairement au polariseur. Le facteur d'orientation d'Herman peut ainsi être extrait de cette analyse, *via* différentes méthodes analytiques plus ou moins complexes, détaillées dans de nombreuses études [86,88].

3.3. Structure et propriétés du filament

Une fois étiré et refroidi en dessous de sa T_g , le filament en PET a acquis sa morphologie et ses propriétés finales, décrites dans cette partie. Le procédé de spunbond contient néanmoins des étapes de consolidation de nappe pouvant modifier les propriétés du filament, que nous n'évoquerons pas ici.

3.3.1. Structure

La morphologie d'un filament PET produit par un procédé de filage à haute vitesse est généralement décrite avec le modèle de Prevorsek, qui est une extension du modèle de Peterlin. Le modèle de Peterlin représenté en Fig. 30a décrit une structure fibrillaire à deux phases, amorphe et cristalline. Les molécules sont agencées en microfibrilles, des agrégats longilignes de 50 à 200 Å contenant une partie cristalline et une partie amorphe mélangées. La partie amorphe est constituée de chaînes de liaisons « ties molécules », liant les cristallites entre elles au sein d'une microfibrille, mais reliant aussi les microfibrilles entre elles. Le nombre de ces liens entre cristaux et entre microfibrilles est de première importance concernant les propriétés mécaniques du

filament, car ils transmettent la rigidité et la résistance de la phase cristalline des microfibrilles dans tout le matériau.

Le modèle de Prevorsek, présenté en Fig. 30b comporte trois phases [89]. Les molécules liant les cristaux au sein d'une microfibrille forment une phase isotrope non orientée, tandis que les molécules liant les microfibrilles entre elles forment une phase amorphe anisotrope et orientée [64]. Cette structure a été déterminée suite à l'observation que les microfibrilles voient

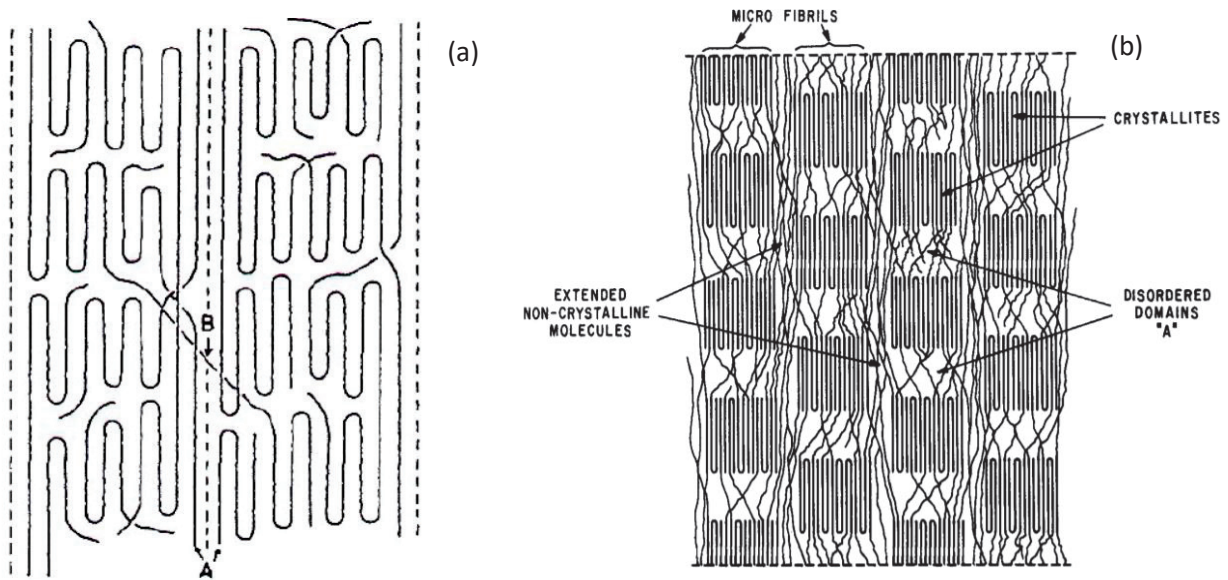


Figure 30 : (a) Modèle microfibrillaire de Peterlin. En A : les chaînes liant les cristallites. En B : les chaînes liant les microfibrilles entre elles ; (b) Structure du filament d'après le modèle de Prevorsek.

leur diamètre diminuer, mais ne s'allongent pas durant l'étirage, elles glissent entre elles, augmentant l'espace entre microfibrilles et étirant les molécules « liantes ». Il en résulte une forte augmentation de l'orientation de la phase interfibrillaire, qui serait principalement responsable des propriétés mécaniques plutôt que la phase cristalline. En effet, la structure des microfibrilles évoluant peu durant l'étirage et donc pendant l'acquisition des propriétés mécaniques, ces dernières sont imputées à la phase amorphe qui est, quant à elle, fortement modifiée durant l'étirage [89,90]. Cependant, ce modèle est cohérent avec les filaments fortement texturés et orientés nécessitant un procédé de filage en deux étapes avec un étirage à froid ($> T_g$ et inférieur à T_f) [91]. Dans le cas du filage en voie fondue aux faibles vitesses, le modèle de Peterlin est plus pertinent, tandis qu'à haute vitesse de filage un modèle à trois phases peut être employé [92].

La mésophase, orientée et interfibrillaire, est donc responsable de la résistance du filament, tandis que la phase cristalline est responsable de la stabilité dimensionnelle en température. En effet, les chaînes fortement orientées vont retrouver un état d'équilibre en se rétractant dès qu'elles auront gagné en mobilité avec la montée en température, tandis que les microfibrilles, composées de cristallites et d'une phase amorphe non étirée, ne vont pas se

rétracter jusqu'à la fusion des cristallites. Prevorsek précise que la Tg et la densité de la phase orientée interfibrillaire sont supérieures à celles de la phase amorphe non orientée, et inférieures à celles des cristallites [89].

3.3.2. Propriétés

Le filament produit peut être caractérisé selon de nombreux critères tels que le diamètre du fil, son homogénéité ou par les différentes grandeurs mécaniques déterminées par la courbe contrainte/déformation. Néanmoins, la ténacité, l'allongement à la rupture et le retrait présentés en Fig. 31 tirée de l'étude de Lim *et al.* [82] sont les principaux caractères étudiés, généralement en fonction de la vitesse de filage. La vitesse de filage est en effet le paramètre le plus influant sur les propriétés mécaniques, car il induit un taux de déformation et une contrainte différente avec les conséquences que l'on a vues précédemment.

Le retrait est une propriété importante du filament, les chaînes orientées auront tendance à se désorienter dès l'apport de mobilité créé par une température supérieure à la Tg. Le retrait dépend de l'orientation des chaînes et de la cristallisation, et comme vu précédemment, c'est la vitesse de filage qui contrôle ces phénomènes. Cela est aussi observé en Fig. 31a montrant que le retrait à 100°C (dans de l'eau bouillante) dépend de la vitesse de filage. Le retrait augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse de filage dans les basses vitesses, puis diminue fortement dans les hautes vitesses de filage. Cette étude confirme qu'une orientation des chaînes

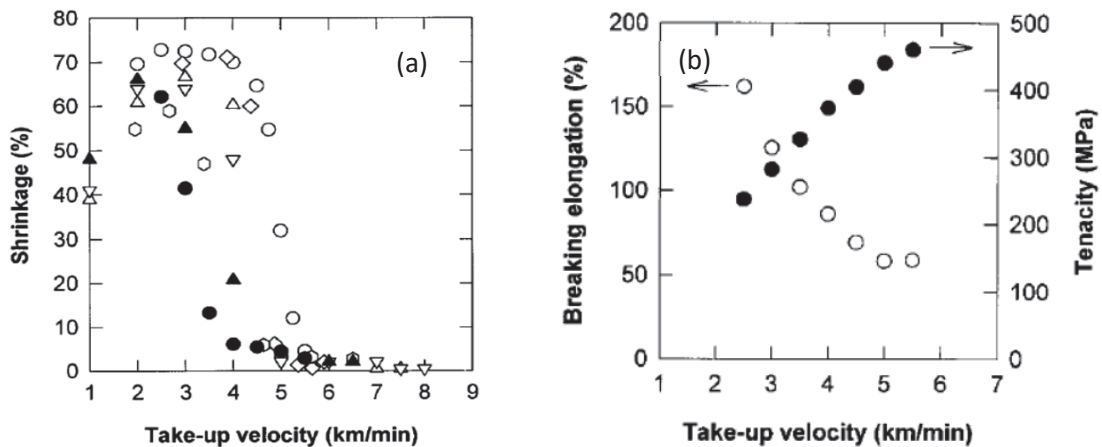


Figure 31 : Figures tirée de l'étude de Lim *et al.* [82] sur le filage à haute vitesse de PET : (a) Retrait à 100°C et (b) ténacité et allongement à la rupture ; en fonction de la vitesse de filage ; avec en blanc des grades de PET de masse molaire « standard » tirés de la littérature, et en noir les données de leurs expériences avec un PET à haute masse molaire.

sans cristallisation provoque une augmentation du retrait, alors qu'à hautes vitesses de filage l'orientation est accompagnée de cristallisation permettant une forte diminution du retrait. Cela correspondant au modèle de Prevorsek : L'orientation des chaînes amorphes engendre un retrait important, et l'apparition de cristallites permet donc de réduire le retrait [89].

La ténacité représente la résistance du filament, et est définie par la force maximale supportée avant rupture divisée par la masse linéique du filament (mesurée en tex, g.km^{-1}). Elle peut aussi être mesurée en MPa (contrainte à la rupture) pour des filaments de même diamètre. Elle dépend notamment de l'orientation des chaînes liantes entre les microfibrilles comme vu précédemment, et dépend donc notamment de la vitesse de filage comme illustré en Fig. 32a [93]. Un plateau est présent aux basses vitesses d'étirage, résultant en une ténacité faible et un allongement élevé, puis lorsque la vitesse augmente, l'allongement diminue avec disparition du plateau et la ténacité augmente.

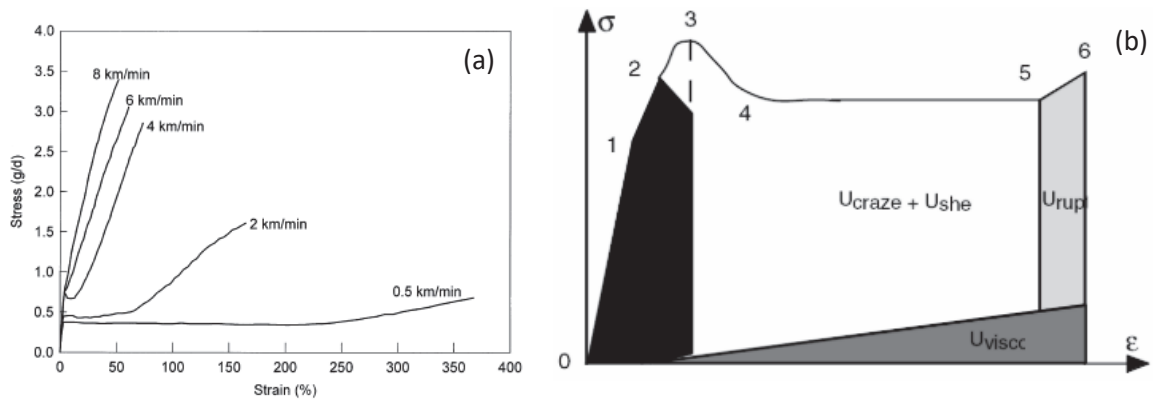


Figure 32 : (a) Courbe contrainte-déformation de filaments produits par filage à haute vitesse, selon différentes vitesses d'étirage, tirées de l'étude de Wu et al. [93] ; (b) Courbes théorique de contrainte- déformation [94].

La courbe classique de contrainte-déformation, illustrée en Fig. 32b [93,94], possède différentes régions :

- Du point 0 au point 1, l'échantillon subit une déformation élastique réversible. La pente de cette courbe définit le module d'Young.
- Du point 1 au point 2, la déformation commence à devenir inélastique.
- Du point 2 au point 3, la microstructure locale commence à être déformée, avec l'apparition de fissures. Le point 3 correspond au maximum de contraintes subies par l'échantillon. À partir de ce point, la section de l'échantillon commence à s'affiner.
- Du point 4 au point 5, la déformation est hétérogène, l'apparition de fissures a créé des cavités au voisinage des zones de concentration de contraintes et des zones amorphes déformées plastiquement.
- 6 : Région de rupture, l'échantillon étiré subit une phase d'extension avant de rompre.

L'allongement à la rupture est relié à l'orientation des chaînes durant le filage, et diminue lorsque la ténacité augmente. Il est généralement convenu qu'un ratio d'étirage maximal existe pour tout matériau. L'étirage effectué durant le procédé de mise en forme oriente les chaînes et va donc diminuer la capacité d'allongement résiduelle du filament une fois produit, comme illustré

en Fig. 32a [57]. Plus le facteur d'orientation des chaînes, *i.e.* la vitesse de filage, est élevé, plus l'allongement à la rupture du filament est faible.

La contrainte vraie à la rupture σ_r , définie selon l'équation (21) comme un produit de la ténacité (TN) et de l'allongement à la rupture (ε_b), est une grandeur quasiment intrinsèque au matériau, ne dépendant que très peu du procédé [57].

$$\sigma_r = TN \cdot \left(\frac{\varepsilon_b(\%)}{100} + 1 \right) \quad (21)$$

Comme illustré en Fig. 33a [57], la contrainte est plus élevée pour les filaments mis en forme à hautes vitesses (courbes 1,2,3), avec un allongement à la rupture plus faible. En traçant la contrainte vraie pour chaque courbe en fonction du ratio d'étirage total subi par le filament, les courbes se superposent (Fig. 33b).

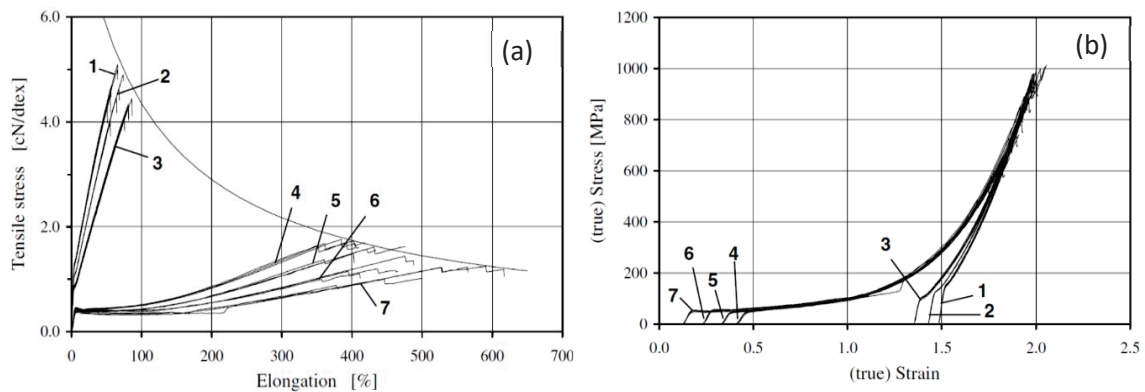


Figure 33 : Figures représentant (a) la contrainte en fonction de la déformation, et (b) la contrainte vrai en fonction du ratio de déformation total subi par le PA6 durant le procédé et la mesure [57]. 7 vitesses de filage sont représentées, les courbes 1,2,3 correspondent à du filage à haute vitesse, les autres sont du filage à basse vitesse.

3.4. Filage à haute vitesse du PET chargé

La présence de charges modifie le comportement du matériau durant le filage, avec parfois une détérioration et parfois une amélioration de la filabilité et des propriétés mécaniques, selon le type de charges utilisées, leur concentration et leur affinité avec la matrice.

Jang *et al.* [95] ont étudié l'influence de plusieurs types de charges sur le filage à haute vitesse (4 500m.min⁻¹) du PET. Ils ont utilisé des charges organo-argiles à fort rapport d'aspect à 1 %m, et des charges composites sphériques « POSS » à 1 et 2 %m, avec un PET à haute masse molaire (0,8 dL.g⁻¹). Ils observent que la filabilité est moins bonne en présence de charges, car la vitesse de filage atteinte sans perturbations est moindre qu'avec du PET vierge. De plus, la cristallinité est détériorée par les organo-argiles, mais améliorée par le POSS, malgré leur effet nucléant dans des conditions de refroidissement sans contrainte. Ils suggèrent que le fort rapport

d'aspect des charges d'organo-argiles empêche les chaînes de s'orienter et de cristalliser, tandis que les charges sphériques POSS ne gênent pas, et ont toujours cet effet légèrement nucléant [95].

L'ajout de TiO_2 a aussi été étudié dans ces conditions d'étirage à froid par Taniguchi *et al.* [32]. Ils observent, comme le montre la Fig. 34, que l'ajout de 0,35 % de TiO_2 non fonctionnalisé diminue la cristallinité et l'orientation des chaînes, bien que l'effet nucléant soit présent lors de d'une cristallisation sans contraintes. Ils suggèrent que le TiO_2 perturbe les enchevêtrements et l'arrangement des chaînes lors de l'étirage de par leur taille (100 nm) et surtout leurs faibles interactions avec la matrice. Il a été observé que le TiO_2 avec un traitement de surface a moins d'impact sur la matrice que du TiO_2 non traité, du moins dans le cadre d'une cristallisation sans contraintes [28,96].

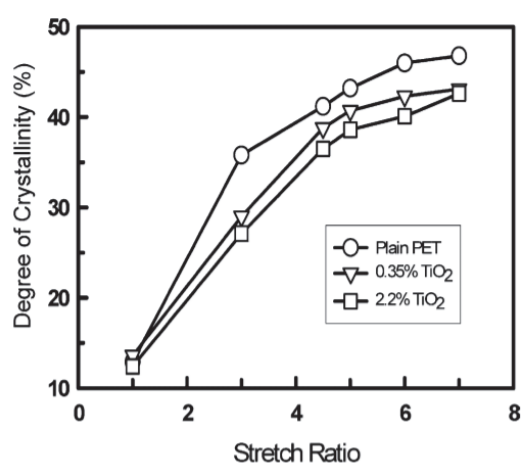


Figure 34 : Figure tirée de l'étude Taniguchi *et al.* [32] sur l'influence du TiO_2 sur la cristallisation induite durant l'étirage à froid de filaments de PET. La cristallinité de filaments chargés ou non est tracée en fonction du ratio d'étirage.

L'impact des charges sur une matrice polymérique est variable selon les conditions expérimentales. La nature des charges, leur concentration, leur morphologie, leur traitement de surface sont autant de paramètres influant et modifiant les interactions particules-matrice. Les propriétés obtenues par ajout de charges semblent donc difficilement prévisibles a priori dans le cadre du filage à haute vitesse du PET recyclé.

4. Conclusion

Il a été vu dans ce chapitre que le PET est sujet aux dégradations, diminuant sa viscosité et sa masse molaire. Pour compenser, des allongeurs de chaînes sont utilisés tels que le PMDA et le JONCRYL. Ceux-ci introduisent des branchements longs et donc modifient l'architecture moléculaire, la masse molaire et le comportement rhéologique en élongation. Une viscosité élongationnelle élevée semble nécessaire pour induire l'orientation moléculaire à l'origine des propriétés mécaniques, mais diminue l'aptitude du matériau à être étiré, principe même du filage. De plus, l'aptitude au filage semble complexe à caractériser, du fait des taux de déformation très élevés. Néanmoins, certains systèmes de filage en laboratoire permettent d'obtenir des taux de déformation en élongation plus élevés que les méthodes d'analyse classiques en mesurant la tension d'un filament durant son étirage. Enfin l'impact des charges peut être multiple sur les propriétés du PET, mais semble néfaste concernant le filage de PET chargé en TiO_2 . Cette étude bibliographique permet de dégager certaines pistes pour la réalisation de ce projet :

- Le PET opaque spécifiquement a été peu caractérisé.
- La caractérisation des matières premières doit se concentrer sur le comportement à la dégradation, les masses molaires ou la viscosité intrinsèque, ainsi qu'à la caractérisation des charges contenues dans les matrices.
- Une approximation de la viscosité élongationnelle et de l'aptitude au filage peut être tirée du système de filage monté sur un rhéomètre capillaire.
- L'ajout d'allongeurs de chaîne semble efficace concernant l'augmentation de la masse molaire et de la viscosité élongationnelle. Leur utilisation dans le cadre du filage à haute vitesse est très peu décrite. Ils constituent une solution à étudier dans ce projet, de même que la polycondensation à l'état solide. Leur utilisation doit cependant s'effectuer à faibles concentrations afin d'éviter de former un réseau tridimensionnel, impropre à la mise en forme.
- Différentes structures moléculaires peuvent être obtenues ayant leurs spécificités et méritent d'être étudiées et comparées dans le cadre du filage du PET opaque. Un optimum entre facilité d'étirage et tension dans le filament induisant les propriétés mécaniques pourrait être trouvé.
- La réalisation de tests de filage à échelle pilote et industrielle semble nécessaire. Les spécificités du filage sont telles que l'appareillage de laboratoire ne peut représenter que schématiquement le procédé de mise en forme avec bon nombre d'approximations. Ces tests permettront de confronter les hypothèses dégagées avec l'appareillage de laboratoire. Les propriétés mécaniques de résistance à la traction, le retrait, et le taux de cristallinité semblent être les caractéristiques principales à étudier.
- La présence de charges semble néfaste pour le filage, vérifier cet aspect est alors nécessaire, le PET opaque étant chargé en TiO_2 . De plus, l'utilisation de certaines formulations de type agent dispersant ou agent couplant sont classiquement utilisées pour la mise en forme de polymères chargés en voie fondue. Cet aspect pourrait être abordé dans le cadre du filage du PET opaque.

Références

1. Plastics Europe Plastics-the Facts 2021 Available online: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2019-Plastics-the-facts.pdf> (accessed on 11 December 2021).
2. Opperskalski, S.; Siew, S.; Tan, E.; Truscott, L. Preferred Fiber & Materials: Market Report 2019. **2019**, 88.
3. Leyla Lugal, Andy Grant, Mark Cordle, D.D.F. PET Market in Europe: State of Play. Production, Collection and Sorting Data. **2020**.
4. Awaja, F.; Pavel, D. Recycling of PET. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 7, 1453–1477, doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
5. Daubeny, R.D.P.; Bunn, C.W. The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1954**, *226*, 1167, 531–542, doi:10.1098/rspa.1954.0273.
6. Nait-Ali, K.L. Le PET Recyclé En Emballages Alimentaires : Approche Expérimentale et Modélisation. Thèse de Doctorat, Matériaux. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. tel-00292038, 2008.
7. Zimmerman, H.; Kim, N.T. Investigations on Thermal and Hydrolytic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20*, 10, 680–683, doi:10.1002/pen.760201008.
8. Inata, H.; Matsumura, S. Chain Extenders for Polyesters. IV. Properties of the Polyesters Chain-extended by 2,2'-bis(4H-3,1-benzoxazin-4-one). *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 8, 2769–2776, doi:10.1002/app.1987.070340812.
9. Assadi, R.; Colin, X.; Verdu, J. Irreversible Structural Changes during PET Recycling by Extrusion. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 13, 4403–4412, doi:10.1016/j.polymer.2004.04.029.
10. Stéphane, J. Stratégies de Modifications Physico-Chimiques Des Polyesters Semi-Cristallins. Application à La Fabrication de Bouteilles En Poly (Éthylène Téréphthalate). Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2006.
11. Demirel, B. ; Yaraş, A.; Elçiçek, H. Crystallization Behavior of PET Materials. *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. Cilt* **2011**, *13*, 1, 26–35.
12. Eslami, H.; Müller-Plathe, F. Structure and Mobility of Polyethylene Terephthalate: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Macromolecules* **2009**, *42*, 21, 8241–8250, doi:10.1021/ma901780e.
13. Gaborieau, M. ; Castignolles, P. Size-Exclusion Chromatography (SEC) of Branched Polymers and Polysaccharides. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399*, 4, 1413–1423, doi:10.1007/s00216-010-4221-7.
14. Nait-Ali, L.K. ; Bergeret, A. ; Colin, X. Un Modèle Cinétique Pour Prédire Les Modifications de Structure Macromoléculaire Du PET Pendant Son Recyclage Mécanique. *Mater. Tech. EDP Sci.* **2011**, *99*, 4, 373–390, doi:10.1051/mattech/2011002.
15. Swoboda, B. Amélioration Du Comportement Au Feu de Polyéthylène Téréphthalate et d' Alliages Polyéthylène Téréphthalate / Polycarbonate Recyclés. Thèse de Doctorat, Mécanique [physics.med-ph], Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007.
16. Tuminello, W.H. Determining Molecular Weight Distributions from the Rheological Properties of Polymer Melts. In Proceedings of the 71st Soc. Rheol.; Madison, Wisconsin, 1999.
17. Nait-Ali, L.K. ; Colin, X.; Bergeret, A. Kinetic Analysis and Modelling of PET Macromolecular Changes during Its Mechanical Recycling by Extrusion. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004.

18. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate). A Steric Exclusion Chromatography Study. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 3, 385–389, doi:10.1016/S0141-3910(98)00116-5.
19. Altun, S.; Ulcay, Y. Improvement of Waste Recycling in PET Fiber Production. *J. Polym. Environ.* **2004**, *12*, 4, 231–237, doi:10.1007/s10924-004-8150-4.
20. Cardi, N.; Po, R.; Giannotta, G.; Occhiello, E.; Garbassi, F.; Messina, G. Chain Extension of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with 2,2'-Bis(2-oxazoline). *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 9, 1501–1509, doi:10.1002/app.1993.070500903.
21. Dimonie, D.; Socoteanu, R.; Pop, S.; Fierascu, I.; Fierascu, R.; Petrea, C.; Zaharia, C.; Petrache, M. Overview on Mechanical Recycling by Chain Extension of POSTC-PET Bottles. In *Material Recycling - Trends and Perspectives*; Dimitri, S, A., Ed.; Intechopen, 2012; pp. 85–114 ISBN 978-953-51-0327-1.
22. Kruse, M.; Wagner, M.H. Time-Resolved Rheometry of Poly(Ethylene Terephthalate) during Thermal and Thermo-Oxidative Degradation. *Rheol. Acta* **2016**, *55*, 10, 789–800, doi:10.1007/s00397-016-0955-2.
23. Gao, W.; Zhou, B.; Liu, Y.; Ma, X.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zhu, Y. The Influence of Surface Modification on the Structure and Properties of a Zinc Oxide-Filled Poly(Ethylene Terephthalate). *Polym. Int.* **2013**, *62*, 3, 432–438, doi:10.1002/pi.4328.
24. Farhoodi, M.; Mousavi, S.M.A.; Sotudeh-Gharebagh, R.; Emam-Djomeh, Z.; Oromiehie, A. Effect of Spherical and Platelet-like Nanoparticles on Physical and Mechanical Properties of Polyethylene Terephthalate. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2014**, *27*, 8, 1127–1138, doi:10.1177/0892705712475007.
25. Chee, T.M.; Tin Sin, L.; Bee, S.T.; Tee, T.T.; Kadhum, A.A.H.; Rahmat, A.R. Roles of Calcium, Zinc, Copper and Titanium Compounds on the Degradation of Polymers. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2015**, *54*, 5, 441–461, doi:10.1080/03602559.2014.955200.
26. Gao, W.; Ma, X.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zhu, Y. Effect of Calcium Carbonate on PET Physical Properties and Thermal Stability. *Powder Technol.* **2013**, *244*, Na, 45–51, doi:10.1016/j.powtec.2013.04.008.
27. Di Lorenzo, M.L.; Errico, M.E.; Avella, M. Thermal and Morphological Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate)/Calcium Carbonate Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 11, 2351–2358, doi:10.1023/A:1015358425449.
28. Zhu, X.; Wang, B.; Chen, S.; Wang, C.; Zhang, Y.; Wang, H. Synthesis and Non-Isothermal Crystallization Behavior of PET/Surface-Treated TiO₂ Nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2008**, *47*, 6, 1117–1129, doi:10.1080/00222340802403206.
29. Loaeza, D.; Cailloux, J.; Pérez, O.S.; Sánchez-soto, M.; Maspoch, M.L. Impact of Titanium Dioxide in the Mechanical Recycling of Post-consumer Polyethylene Terephthalate Bottle Waste: Tensile and Fracture Behavior. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 2, 1–17, doi:10.3390/polym13020310.
30. Loaeza, D.; Cailloux, J.; Pérez, O.S.; Sánchez-Soto, M.; Maspoch, M.L. Extruded-Calendered Sheets of Fully Recycled Pp/Opaque Pet Blends: Mechanical and Fracture Behaviour. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 14, doi:10.3390/polym13142360.
31. Candal, M.V.; Safari, M.; Fernández, M.; Otaegi, I.; Múgica, A.; Zubitur, M.; Gerrica-Echevarria, G.; Sebastián, V.; Irusta, S.; Loaeza, D.; et al. Structure and Properties of Reactively Extruded Opaque Post-Consumer Recycled PET. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 20, doi:10.3390/polym13203531.
32. Taniguchi, A.; Cakmak, M. The Suppression of Strain Induced Crystallization in PET through Sub Micron TiO₂ Particle Incorporation. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 19, 6647–6654, doi:10.1016/j.polymer.2004.06.056.
33. Incarnato, L.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Acierno, D. Structure and Rheology Recycled PET Modified by

- Reactive Extrusion. *Polymer (Guildf)*. **2000**, 41, 18, 6825–6831, doi:10.1016/S0032-3861(00)00032-X.
34. Forsythe, J.S.; Cheah, K.; Nisbet, D.R.; Gupta, R.K. ; Lau, A.; Donovan, A.R.; O’Shea, M.S.; Moad, G. Rheological Properties of High Melt Strength Poly(Ethylene Terephthalate) Formed by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 5, 3646–3652, doi:10.1002/app.23166.
 35. Yang, Z.; Xin, C.; Mughal, W.; Li, X.; He, Y. High-Melt-Elasticity Poly(Ethylene Terephthalate) Produced by Reactive Extrusion with a Multi-Functional Epoxide for Foaming. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 8, 1–9, doi:10.1002/app.45805.
 36. Awaja, F.; Daver, F.; Kosior, E.; Cser, F. The Effect of Chain Extension on the Thermal Behaviour and Crystallinity of Reactive Extruded Recycled Pet. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 78, 3, 865–884, doi:10.1007/s10973-005-0454-0.
 37. Härth, M.; Kaschta, J.; Schubert, D.W. Shear and Elongational Flow Properties of Long-Chain Branched Poly(Ethylene Terephthalates) and Correlations to Their Molecular Structure. *Macromolecules* **2014**, 47, 13, 4471–4478, doi:10.1021/ma5002657.
 38. Makkam, S.; Harnnarongchai, W. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified BY Reactive Extrusion. *Energy Procedia* **2014**, 56, Na, 547–553, doi:10.1016/j.egypro.2014.07.191.
 39. Ge, Y.; Yao, S.; Xu, M.; Gao, L.; Fang, Z.; Zhao, L.; Liu, T. Improvement of Poly(Ethylene Terephthalate) Melt-Foamability by Long-Chain Branching with the Combination of Pyromellitic Dianhydride and Triglycidyl Isocyanurate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 9, 3666–3678, doi:10.1021/acs.iecr.8b04157.
 40. Kil, S.B.; Augros, Y.; Leterrier, Y.; Månson, J.A.E.; Christel, A.; Borer, C. Rheological Properties of Hyperbranched Polymer/Poly(Ethylene Terephthalate) Reactive Blends. *Polym. Eng. Sci.* **2003**, 43, 2, 329–343, doi:10.1002/pen.10028.
 41. Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C. Van Gorp-Palmen Plot II - Classification of Long Chain Branched Polymers by Their Topology. *Rheol. Acta* **2002**, 41, 1, 103–113, doi:10.1007/s003970200010.
 42. Petrie, C.J.S. One Hundred Years of Extensional Flow. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2006**, 137, 1–3, 1–14, doi:10.1016/j.jnnfm.2006.01.010.
 43. H.A. Barnes, J.F.Hutton, K.W.F.R.S. *An Introduciton to Rheology*; Elsevier, Ed.; elsevier science publisher: Amsterdam, The Netherlands, 1989; ISBN 0-444-87140-3.
 44. Aho, J. Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing. PhD Thesis, Tampere University of Technology, 2011.
 45. Cogswell, F.N. Measuring the Extensional Rheology of Polymer Melts. *Trans Soc Rheol* **1972**, 16, 3, 383–403, doi:10.1122/1.549257.
 46. Cogswell, F.N. *Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice*; Elsevier, Ed.; woodhead Publishing Ltd: Cambridge CB1 6AH England, 1994; ISBN 1855731983.
 47. Laun, H.M.; Schuch, H. Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts. *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. **1989**, 33, 1, 119–175, doi:10.1122/1.550058.
 48. Christopher W. Macosko *Rheology: Principles, Measurements and Applications*; 1994; Vol. 86; ISBN 1560815795.
 49. Doufas, A.K.; McHugh, A.J.; Miller, C. Simulation of Melt Spinning Including Flow-Induced Crystallization Part I. Model Development and Predictions. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2000**, 92, 1, 27–66, doi:10.1016/S0377-0257(00)00088-4.
 50. Karayannidis, G.P.; Psalida, E.A. Chain Extension of Recycled Poly (Ethylene Terephthalate) with 2 , 2’-(1 , 4-Phenylene) Bis (2-Oxazoline). *J Appl Polym Sci* **2000**, 77, 10, 2206–2211.

51. Liu, B.; Xu, Q. Effects of Bifunctional Chain Extender on the Crystallinity and Thermal Stability of PET. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2013**, *01*, 06, 9–15, doi:10.4236/msce.2013.16002.
52. Gupta, R.K.; Kothary, V.B. *Manufactured Fibre Technology*; Springer Science & Business Media, Ed.; Springer Science & Business Media: Dordrecht, The Netherlands, 1997; ISBN 978-94-010-6473-6.
53. Ziabicki, A. *Processes of Fiber Formation*; Elsevier, Ed.; elsevier science publisher: Oxford OX5 1GB, UK, 2002; ISBN 0 08 044040 1.
54. Beyreuther, R.; Vogel, R. Spinnability of Polymer Melts - A Complex Problem in Basic Research. *Int. Polym. Process.* **1996**, *11*, 2, 154–158, doi:10.3139/217.960154.
55. Larson, R.G. Spinnability and Viscoelasticity. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **1983**, *12*, 3, 303–315, doi:10.1016/0377-0257(83)85004-6.
56. Christiani, C.; Klason, C.; Shishoo, R. The Effect of Reprocessing of Polypropylene on Fiber Spinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 10, 1859–1867, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990906)73:10<1859::AID-APP5>3.0.CO;2-B.
57. Beyreuther, R.; Brüning H; Brüning, H. *Dynamics of Fibre Formation and Processing*; Springer Berlin Heidelberg, 2007; ISBN 9783540462217.
58. Carrot, C.; Guillet, J. Viscoélasticité Non Linéaire Des Polymères Fondus Viscoélasticité Non Linéaire Des Polymères Fondus. **2017**, *33*, 0.
59. Ziabicki, A. Theoretical Aspects of High-Speed Spinning. *Sen'i Gakkaishi* **1982**, *38*, 9, 409–417, doi:10.2115/fiber.38.9_P409.
60. Bankar, V.G.; Spruiell, J.E.; White, J.L. Melt-spinning Dynamics and Rheological Properties of Nylon 6. *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, *21*, 8, 2135–2155, doi:10.1002/app.1977.070210812.
61. Cogswell, F.N. Converging Flow and Stretching Flow: A Compilation. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **1978**, *4*, 1–2, 23–38, doi:10.1016/0377-0257(78)85004-6.
62. Ziabicki, A.; Jarecki, L.; Wasiak, A. Dynamic Modelling of Melt Spinning. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1998**, *8*, 1–2, 143–157, doi:10.1016/S1089-3156(98)00028-2.
63. Petrie, C.J.S. Considère Reconsidered: Necking of Polymeric Liquids. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 22, 4693–4700, doi:10.1016/j.ces.2009.03.004.
64. Kulkarni, J.A.; Beris, A.N. A Model for the Necking Phenomenon in High-Speed Fiber Spinning Based on Flow-Induced Crystallization. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **1998**, *42*, 4, 971–994, doi:10.1122/1.550913.
65. Chen, Z.; Papanastasiou, T.C. Elongational Viscosity by Fiber Spinning. *Rheol. Acta* **1990**, *29*, 5, 385–389, doi:10.1007/BF01376788.
66. Münstedt, H. Extensional Rheology and Processing of Polymeric Materials. *Int. Polym. Process.* **2018**, *33*, 5, 594–618, doi:10.3139/217.3532.
67. Mitsoulis, E.; Beaulne, M. Numerical Simulation of Rheological Effects in Fiber Spinning. *Adv. Polym. Technol.* **2000**, *19*, 3, 155–172, doi:10.1002/1098-2329(200023)19:3<155::AID-ADV1>3.0.CO;2-B.
68. Ziabicki, A.; Tian, J. “Necking” in High-Speed Spinning Revisited. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **1993**, *47*, C, 57–75, doi:10.1016/0377-0257(93)80044-C.
69. Ziabicki Orientation Mechanisms in the Development of High-Performance Fibers. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1993**, *92*, Na, 1–7.
70. Hristov, H.A.; Schultz, J.M. Thermal Response and Structure of PET Fibers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1990**, *28*, 10, 1647–1663, doi:10.1002/polb.1990.090281001.

71. Hirahata, H.; Seifert, S.; Zachmann, H.G.; Yabuki, K. On-Line Measurements of Orientation Induced Crystallization of PET during High Speed Spinning. *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37*, 23, 5131–5137, doi:10.1016/0032-3861(96)00063-8.
72. Kolb, R.; Seifert, S.; Stribeck, N.; Zachmann, H.G. Investigation of the High Speed Spinning Process of Poly(Ethylene Terephthalate) by Means of Synchrotron X-ray Diffraction. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 8, 2931–2935, doi:10.1016/S0032-3861(99)00463-2.
73. Petrie, C.J.S.; Denn, M.M. Instabilities in Polymer Processing. *AIChE J.* **1976**, *22*, 2, 209–236, doi:10.1002/aic.690220202.
74. White, J.L.; Ide, Y. Instabilities and Failure in Elongational Flow and Melt Spinning of Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 11, 3057–3074, doi:10.1002/app.1978.070221102.
75. Larson, R.G. Instabilities in Viscoelastic Flows. *Rheol. Acta* **1992**, *31*, 3, 213–263, doi:10.1007/BF00366504.
76. Bustos, F.; Cassagnau, P.; Fulchiron, R. Effect of Molecular Architecture on Quiescent and Shear-Induced Crystallization of Polyethylene. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44*, 1597–1607, doi:DOI: 10.1002/polb.20820.
77. Auscher, M.C.; Fulchiron, R.; Fougereuse, N.; Périé, T.; Cassagnau, P. Zirconia Based Feedstocks: Influence of Particle Surface Modification on the Rheological Properties. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 18, 16950–16956, doi:10.1016/j.ceramint.2017.09.100.
78. Ziabicki, A.; Jarecki, L.; Sorrentino, A. The Role of Flow-Induced Crystallisation in Melt Spinning. *E-Polymers* **2004**, *4*, 1, 1–14, doi:10.1515/epoly.2004.4.1.823.
79. McHugh, A.J. Mechanisms of Flow Induced Crystallization. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, *22*, 1, 15–26, doi:10.1002/pen.760220104.
80. White, J.L.; Cakmak, M. Orientation Development and Crystallization in Melt Spinning of Fibers. *Adv. Polym. Technol.* **1986**, *6*, 3, 295–337, doi:10.1002/adv.1986.060060307.
81. Chen, G. -Y; Cuculo, J.A.; Tucker, P.A. Effects of Spinning Conditions on Morphology and Properties of Polyethylene Terephthalate Fibers Spun at High Speeds. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 3, 447–458, doi:10.1002/app.1992.070440310.
82. Lim, J.Y.; Kim, S.Y. Properties of High-Speed Spun High Molecular Weight Poly(Ethylene Terephthalate) Filaments. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 8, 1283–1291, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990222)71:8<1283::AID-APP8>3.0.CO;2-V.
83. Garg, S.K. Critical Stress for Crystallization in the Threadline during High-speed Spinning of Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 6, 2111–2116, doi:10.1002/app.1984.070290618.
84. Wu, G.; Jiang, J.D.; Tucker, P.A.; Cuculo, J.A. Oriented Noncrystalline Structure in PET Fibers Prepared with Threadline Modification Process. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 12, 2035–2047, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960915)34:12<2035::AID-POLB9>3.0.CO;2-Y.
85. Gupta, V.B.; Kumar, S. Determination of Crystallite Orientation in Polyethylene Terephthalate Fibres. *Text. Res. J. Publ. Text. Res. Institute, Inc. Text. Found.* **1979**, *Jul;49(7)*, 405–406, doi:10.1177/004051757904900707.
86. Tanaka, M.; Young, R.J. Review Polarised Raman Spectroscopy for the Study of Molecular Orientation Distributions in Polymers. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 3, 963–991, doi:10.1007/s10853-006-6595-7.
87. Perret, E.; Braun, O.; Sharma, K.; Tritsch, S.; Muff, R.; Hufenus, R. High-Resolution 2D Raman Mapping of Mono- and Bicomponent Filament Cross-Sections. *Polymer (Guildf)*. **2021**, *229*, 124011, doi:10.1016/j.polymer.2021.124011.

88. Richard-lacroix, M. Spectroscopie Raman de Fibres Électrofilées : Développement de Méthodes et Application Aux Fibres Individuelles. Thèse de Doctorat, Faculté des Arts et Sciences, Université de Montréal, 2016.
89. Prevorsek, D.C. ; Kwon, Y.D.; Sharma, R.K.; Corporation, A.C.; Prevorsek, D.C.; Kwon, Y.D.; Sharma, R.K. Structure and Properties of Nylon 6 and PET Fibres: The Effects of Crystallite Dimensions. *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 11, 2310–2328, doi:10.1007/BF00552253.
90. Ibanes, C. Relations Structure – Propriétés Mécaniques de Fibres de Polyamide 6 Renforcées de Nanoparticules Organiques Ou Minérales. Thèse de Doctorat, Université de Lyon-Insa, 2003.
91. Bukošek, V.; Prevorsek, D.C. Model of Nylon 6 Fibers Microstructure Microfibrillar Model or “swiss-Cheese” Model? *Int. J. Polym. Mater.* **2000**, *47*, 4, 569–592, doi:10.1080/00914030008031313.
92. Ihm, D.W.; Cuculo, J.A. A Comparative Study of Two Methods for Forming Highly Ordered Poli(Ethylene Terephthalate) Fibers: High-Speed Spinning and Flow Crystallization. *J. Macromol. Sci. Part C* **1984**, *24*, 3, 419–496, doi:10.1080/07366578408079454.
93. Wu, G.; Li, H.; Wu, Y.; Cuculo, J.A. Structure and Property Studies of Poly(Trimethylene Terephthalate) High-Speed Melt Spun Fibers. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43*, 18, 4915–4922, doi:10.1016/S0032-3861(02)00306-3.
94. Todorov, L.V. Multiscale Morphology Evolution of PET and Its Nanocomposites under Deformation. PhD Thesis, Universidade do Minho Escola, 2010.
95. Jang, K.H.; Kim, B.C.; Hahm, W.G.; Kikutani, T. High-Speed Melt Spinning of Nanoparticle-Filled High Molecular Weight Polyethylene Terephthalate. *Int. Polym. Process.* **2008**, *23*, 4, 370–376, doi:10.3139/217.2127.
96. Kuo, C.F.J.; Tzeng, R. er; Lan, W.L.; Peng, K.C. A Study on Blending Polyethylene Terephthalate with Titanium Dioxide Particles in Melt Spinning Process Parameter Optimization. *Text. Res. J.* **2013**, *83*, 8, 813–826, doi:10.1177/0040517512467131.

CHAPITRE II

Cartographie des matières premières

Dans le secteur du recyclage, la qualité de la matière première est centrale, car elle fluctue selon de nombreux paramètres et est donc difficile à contrôler. L'objectif de ce second chapitre est de réaliser une cartographie globale des matériaux utilisés par Freudenberg sur le site de Colmar. Il convient de comparer les gisements classiques de matière brute et « travaillée », respectivement les bouteilles et le « flakes », avec les nouveaux gisements à venir tels que le PET opaque. Le PET opaque sera défini dans ce chapitre au moyen d'une brève caractérisation des différents types de bouteilles, puis d'une caractérisation plus poussée de différents flakes. Ceux-ci seront comparés avec le Flakes 302, le gisement de matière première « travaillée » de FPM. La nature et concentration des charges présentes dans les différentes formulations, les propriétés thermiques, le comportement rhéologique en cisaillement et en élongation, ainsi que les masses molaires et viscosités intrinsèques de ces échantillons ont été analysés. De plus, l'influence de particules de TiO_2 à diverses concentrations sur les propriétés rhéologiques du PET sera étudiée afin d'isoler l'influence des charges. Cette cartographie a pour but de mieux cerner les propriétés du PET opaque, et de définir des axes d'amélioration sur sa formulation qui constitueront le point de départ des prochains volets du projet.

Table des matières

Cartographie des matières premières	60
1. Introduction	62
2. Matériels et méthodes	63
2.1 Matériaux	63
2.1.1 Les bouteilles	63
2.1.2 Le Flakes 302.....	63
2.1.3 Les flakes de PET opaques	64
2.1.4 Les additifs de FPM et des industriels du packaging.....	64
2.1.5 Les mélanges formulés au laboratoire.....	65
2.2 Méthodes d'analyse	65
2.2.1 Séchage	65
2.2.2 Broyage	65
2.2.3 DSC.....	65
2.2.4 ATG.....	66
2.2.5 Analyses MEB.....	66
2.2.6 Diffusion des Rayons X.....	66
2.2.7 Dosage des fins de chaînes carboxyliques	67
2.2.8 Viscosité intrinsèque.....	67
2.2.9 SEC	67
2.2.10 Rhéologie dynamique en cisaillement.....	68
2.2.11 Rhéomètre capillaire	70
3. Résultats	72
3.1 Cartographie de la matière première brute	72
3.1.1 PET vierge.....	72
3.1.2. Caractérisation de bouteilles post-consommation	73
3.2 La matière première travaillée : Flakes transparents et opaques.....	74
3.2.1 Caractérisation des charges	74
3.2.2 Comportement thermique de la matrice.....	78
3.2.3 Viscosité et masses molaires	80
3.2.4 Etude de de dégradation thermo oxydative	82
3.2.5 Aptitude au filage.....	85
3.3 Influence du TiO ₂ sur la dégradation du PET.....	88
3.3.1 Viscosité intrinsèque.....	88
3.3.2 Viscosité en voie fondue	88
3.4 Discussion.....	90
3.4.1 récapitulatif des résultats	90
3.4.2 Limites.....	92
4. Conclusion	94
Références	96

1. Introduction

Comme évoqué dans l'introduction générale de ce manuscrit, l'étude sur la recyclabilité des nouveaux emballages tels que le PET opaque est un sujet majeur pour l'usine de Colmar de Freudenberg Performances Materials (FPM). La qualité des emballages PET est un enjeu crucial, car elle est significativement impactée par les cycles de vie antérieurs du produit notamment lors de sa mise en forme, et dans une moindre mesure lors de son utilisation. D'autre part, l'approvisionnement en matière post-consommation est évolutif, et implique donc une fluctuation de ses propriétés dans le temps qu'il est nécessaire de compenser pour garantir une production stable. La première phase de ce projet a pour but d'évaluer la capacité du PET opaque à être utilisé dans le procédé sans détérioration des propriétés du produit fini et de la stabilité du procédé.

Pour ce faire, la démarche employée dans ce chapitre consiste à évaluer les propriétés des différents flux de matières premières à priori influentes sur le procédé d'extrusion- filage de FPM. Il convient de cartographier les principaux matériaux constituant le flux de matières premières classiquement utilisées par FPM pour sa production de non-tissé. Ce flux, appelé Flakes 302, provient d'une multitude de gisements de bouteilles différents, dont des bouteilles de PET opaque à hauteur de 15 %. Le Flakes 302 constitue la matière de référence de ce projet, il sera donc caractérisé dans ce chapitre. D'autre part, l'objectif est de définir et de caractériser le PET opaque, afin de déterminer sa potentielle influence sur la qualité du Flakes 302. Pour ce faire, différents flakes de PET opaque fournis par des industriels du secteur de l'emballage seront étudiés et comparés au Flakes 302. Par ailleurs, les bouteilles post-consommation étant la matière première « brute » de FPM, certaines d'entre elles, les plus récurrentes, seront caractérisées succinctement. Elles ont été prélevées avant l'étape de sur-tri, consistant à purifier, laver, broyer et mélanger selon certaines proportions les différents flux de bouteilles pour former le Flakes 302. Enfin, comme cela sera détaillé par la suite, le PET opaque contient une quantité importante de charges de TiO_2 . L'impact de ces charges sur les propriétés du PET sera donc aussi abordé dans ce chapitre.

Les moyens de caractérisation employés sont classiques dans le domaine de la physico-chimie des polymères. Le comportement thermique a été étudié par DSC et ATG. Les charges ont été observées au MEB et aux rayons X. Les propriétés rhéologiques ont été caractérisées *via* un rhéomètre dynamique plan/plan et un rhéomètre capillaire. Des mesures de viscosité en solution ont été effectuées au moyen d'un viscosimètre, ainsi que par SEC, permettant d'obtenir les distributions de masses molaires.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériaux

L'objectif de ce chapitre étant de décrire en profondeur les matériaux utiles au projet, cette partie présentera succinctement chaque type de matériaux étudiés. En fonction de leurs origines, on peut classer les matériaux selon les catégories présentées ci-dessous.

2.1.1 Les bouteilles

Des bouteilles sortant du centre de tri, donc dites « post-consommation » ont été étudiées avant toute modification par FPM. Quelques grades de bouteilles transparentes, transparentes colorées, opaques colorées et opaques blanches ont été sélectionnés. Ces bouteilles, organisées sous forme de balles de différentes qualités et provenances, sont achetées par FPM et elles constituent leur matière première « brute ».

2.1.2 Le Flakes 302

Les balles de bouteilles, d'une pureté en PET de 95 % minimum, sont ensuite travaillées avec une étape de sur-tri pour former un flakes prêt à être mis en œuvre, hétérogène macroscopiquement, mais homogène à l'échelle de la production industrielle de FPM. En ajustant la proportion des flux de bouteilles de différentes provenances en entrée de l'étape de sur-tri, les propriétés du flakes peuvent être stabilisées. Le Flakes 302 est le principal produit utilisé par FPM et constitue la matière première de référence dans ce projet (aussi appelé « standard rPET » dans les prochains chapitres). Il est conçu à partir de gisements contenant majoritairement des bouteilles colorées contenant des pigments et ayant pu être recyclées une première fois. Il contient aussi une proportion de PET dit « opaque » d'environ 15 %, dont l'objectif de ce projet est d'augmenter sa proportion. La pureté du Flakes 302 vis-à-vis de certains polluants est un aspect majeur de l'étape de sur-tri, déterminé et certifié par FPM, et décrite dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Pureté du Flakes 302 vis-à-vis de certains polluants.

Contaminants du Flakes 302	Quantité maximale (ppm)
PVC	100
Métaux	25
Élastomères	150
PE	150

2.1.3 Les flakes de PET opaques

Le PET opaque blanc est le principal objet de cette étude, dont le but est de déterminer sa recyclabilité du point de vue de FPM. Jusqu'en 2022, il n'existait pas de flux de bouteilles post-consommation constitué uniquement de PET opaque blanc, il était plutôt dilué dans certains gisements de bouteilles colorées. C'est avec cette situation que le projet s'est déroulé. La comparaison d'un tel gisement avec le Flakes 302 aurait été pertinente dans le cadre de chapitre, et a été succinctement réalisé en fin de projet dans le chapitre V. En attendant ce matériau, 4 grades de bouteilles de lait en PET opaque ont été fournis par un consortium de producteurs de bouteilles pour être soumis à l'évaluation des recycleurs. Ces échantillons sont sous forme de flakes, ils ont été broyés après avoir été mis en forme sans passer par l'étape d'utilisation du produit, leur état est appelé « post-industriel ». Ces 4 emballages ont une formulation propre, avec notamment leur taux de TiO₂ qui varie, mais aussi leur conception : bicouches ou monocouche. Ils ont été nommés selon leur nombre de couches et leur concentration en particules de TiO₂, comme présenté dans le Tableau 2. Les formulations de l'échantillon Mono 9% et surtout Bi 2,6% sont très largement utilisées sur le marché du packaging en Europe, tandis que les formulations Mono 4% et Mono 4,5% sont en phase de test. Récemment, la formulation Mono 4% a fait une apparition remarquée sur le marché Français du fait de sa couleur gris foncée, due au mélange de TiO₂ et de noir de carbone, ce dernier étant traditionnellement présent uniquement dans la couche interne des bicouches. Un mélange de ces 4 flakes a été effectué pour former un cinquième échantillon, simulant un gisement de PET opaque incluant les principales formulations. Les formulations Mono 4% et Mono 4,5% ont été incorporées en plus faibles proportions comme détaillé dans le Tableau 2, car elles sont moins communes que les deux autres.

Tableau 2 : Propriétés des différents flakes de PET opaque fournis par les industriels du secteur.

Nom	Bi 2,6%	Mono 4%	Mono 4,5%	Mono 9%	100%-O
Composition	Bicouche (noire et blanche)	Monocouche grise	Monocouche blanche	Monocouche blanche	Mélange : 33% Bi 2,6%+ 33% (Mono 4%+ Mono 4,5%) + 33% Mono 9%
Taux de TiO₂	2,6%	4%	4,5%	9%	5,7%
Fournisseur	PDG	Ampacet	SGT	SGT	/

2.1.4 Les additifs de FPM et des industriels du packaging

D'autres matériaux ont aussi été étudiés, généralement utilisés en tant qu'additifs par FPM. Un grade de PET vierge spécifique au filage, RT22, fourni par Indorama a été utilisé. Un mélange-maître PET/ TiO₂ Cromomix 80068 (50/50 wt) de ICAP Masterbatch, utilisé par FPM comme additif durant l'extrusion à hauteur de 1,5 % en masse, a aussi été utilisé. Par ailleurs, un

grade de PET vierge pour bouteille fournie par Sidel a été utilisé pour étoffer cette étape de cartographie afin d'établir des liens de comparaison.

2.1.5 Les mélanges formulés au laboratoire

Une série de mélanges à différents taux de TiO_2 a été réalisée pour déterminer l'influence du TiO_2 sur les propriétés du PET. Les mélanges ont été réalisés avec le grade PET Sidel et le mélange-maître PET/ TiO_2 Cromomix 80068 (50/50 en poids) cités précédemment. Les taux de TiO_2 et le ratio Masterbatch/PET vierge utilisé sont répertoriés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Concentration de TiO_2 des différents mélanges réalisés avec du PET vierge et un mélange-maître PET/ TiO_2 .

Nom	0% TiO_2	3% TiO_2	6% TiO_2	10% TiO_2	20% TiO_2	30% TiO_2	40% TiO_2
Taux de TiO_2 (% en masse)	0	3	6	10	20	30	40
Ratio Masterbatch / PET vierge (% en masse)	0/100	6/94	12/84	20/80	40/60	60/40	80/20

2.2 Méthodes d'analyse

2.2.1 Séchage

Le PET est sujet aux réactions d'hydrolyse dès la présence d'eau en faible proportion (une centaine de ppm), causant des scissions des chaînes et donc dégradant ses propriétés. Le séchage est alors nécessaire avant toute manipulation du PET en voie fondue. Ce séchage s'effectue dans une étuve à 115°C sous vide pendant 15 heures. Une analyse de la quantité d'eau présente dans l'échantillon après séchage a été réalisée au moyen d'un appareil Karl Fisher et a permis de vérifier que la quantité d'eau restante était inférieure à 50 ppm.

2.2.2 Broyage

Les échantillons sous forme de flakes ont été préalablement broyés avant toute analyse nécessitant une faible quantité de matière (inférieure au gramme). Cela permet de conserver l'aspect hétérogène de l'échantillon et ainsi mieux représenter son comportement et diminuer la variabilité des mesures d'une répétition à l'autre. Le broyage a été effectué avec un tamis de 2 mm puis 0,5 mm (Broyeur pulverisette 14 de Fritsch). Les échantillons ont été refroidis à l'azote liquide pour garantir une fracture à froid et ainsi éviter tout échauffement.

2.2.3 DSC

Les propriétés thermiques des matériaux ont été étudiées *via* une DSC Q200 1854 de TA instruments. Les échantillons sous forme de flakes, pesant autour de 10 mg, ont été préalablement broyés puis scellés dans des creusets en aluminium. Ils ont subi deux cycles de chauffe et refroidissement de l'ambiante à 270°C à une vitesse de 10°C.min⁻¹. Un flux d'hélium de

25 mL.min⁻¹ maintenait l'atmosphère inerte durant l'analyse. Après effacement de l'histoire thermique lors du premier cycle, les phénomènes de T_g, fusion et cristallisation ont été observés en traçant l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température.

Par ailleurs, des mesures de l'enthalpie du pic de cristallisation lors de refroidissements à différentes vitesses ont aussi été effectuées. Le premier cycle et la seconde montée en température restent identiques, mais le refroidissement du second cycle a été effectué à 30°C.min⁻¹, 20°C.min⁻¹ et 10°C.min⁻¹.

2.2.4 ATG

Le comportement à la dégradation à haute température et la quantité de charges inorganiques des échantillons ont été caractérisés avec un appareil TGA Q500 de TA Instruments. Les échantillons sous forme de poudre, pesant autour de 15 mg, ont subi une montée en température de l'ambiante à 660°C à 10°C.min⁻¹. L'atmosphère a été maintenue sous un flux d'air de 60 mL.min⁻¹, un flux d'hélium ne permettait pas une dégradation totale du PET.

2.2.5 Analyses MEB

La nature, la morphologie et la dispersion des charges ont été observées à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB) Zeiss compact, avec un voltage de 10 KeV. Les détecteurs d'électron rétrodiffusé (BSED) et d'électron secondaire (SE) ont été utilisés dans la réalisation des clichés, selon la nécessité de s'affranchir de la topographie (BSED) ou non (SE). Des analyses de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) ont aussi été réalisées avec ce microscope, au moyen d'un détecteur SDD Oxford de 50 mm², fournissant des spectres représentant les éléments présents sur les clichés analysés.

2.2.6 Diffusion des Rayons X

La nature cristallographique des charges a été déterminée au moyen d'analyses de rayons X en transmission. Un appareil Gemini a été utilisé avec une tension de 50 KeV dans le tube de rayons X en cuivre, produisant un faisceau de longueur d'ondes 1,54 Å. Le diagramme de diffraction a été mesuré à une valeur de 2θ comprise entre 5° et 50° *via* un détecteur CDD ATLAD de 135 mm (diagonale). Cette analyse a été réalisée dans un tout autre but détaillé dans le chapitre III de ce manuscrit, mais un des aspects peut être utilisé dans ce chapitre. Les échantillons utilisés sont donc propres au chapitre III, sous forme de filaments, et contiennent des charges de TiO₂ provenant de bouteilles de lait pour l'un et d'additif spécifique à l'industrie du filage pour l'autre. L'analyse de ces deux échantillons permet donc de comparer la nature cristalline de ces deux types de charges, information pertinente pour ce chapitre II.

2.2.7 Dosage des fins de chaînes carboxyliques

La quantité de fins de chaînes carboxyliques de quelques échantillons a été mesurée par l'entreprise Trevira (Allemagne). L'analyse consiste à effectuer un dosage par titrage potentiométrique. Une solution de Crésol est utilisée pour dissoudre les échantillons.

2.2.8 Viscosité intrinsèque

La viscosité intrinsèque a été mesurée à 25°C au moyen d'un viscosimètre d'Ubbelohde dans une solution de phénol/1,2 di-chlorobenzène (50/50 en poids). Les échantillons de 150 mg ont été solubilisés à 125°C à une concentration de 5 g.L⁻¹. L'analyse consiste à mesurer le temps (t) que met la solution pour s'écouler à travers un capillaire comparé au temps (t_0) que met le solvant seul. 3 mesures du temps d'éluion sont réalisées pour chaque échantillon. La viscosité intrinsèque (IV) est calculée selon l'équation suivante, proposée par Solomon and Ciuta [1] :

$$IV \left(\text{en } \frac{dL}{g} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{t - t_0}{t_0}}{C} \right) = \frac{\left(2 \cdot \left(\frac{t - t_0}{t_0} - \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right) \right)^{\frac{1}{2}}}{C} \quad (1)$$

Avec C la concentration de la solution testée (g.dL⁻¹). Le solvant utilisé n'ayant pas de valeurs de K et a constitutifs de l'équation de Mark-Houwink (cf. chapitre I), cette analyse ne permet pas de remonter aux valeurs des masses molaires.

2.2.9 SEC

La distribution des masses molaires de quelques échantillons a été analysée par chromatographie à exclusion stérique (SEC) triple détection ACQUITY de Waters équipée de trois colonnes ACQUITY Advanced Polymer Chromatography (XT 450, 125 et 45). De l'HFIP a été utilisé comme éluant à 0,3 ml.min⁻¹. Les échantillons de PET (10 mg) ont été solubilisés dans 1 mL de HFIP avant d'être injectés dans les colonnes. Les masses molaires moyennes M_n et M_w ont été déterminées par triple détection, au moyen d'un détecteur à diffusion de lumière, un réfractomètre différentiel, et un viscosimètre. Cette méthode permet d'obtenir une calibration universelle avec des masses molaires absolues en plus de la mesure dépendante de standards au PMMA.

2.2.10 Rhéologie dynamique en cisaillement

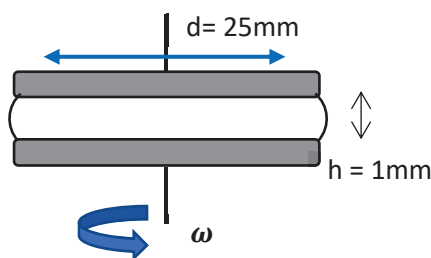


Figure 1 : Schéma de la géométrie plan/plan utilisée pour les mesures de rhéologie dynamique.

Les analyses de rhéologie dynamique (viscoélasticité linéaire) en cisaillement ont été effectuées avec deux rhéomètres de TA Analysis, l'ARES-G2 et le DHR30. Ces types de rhéomètres permettent de mesurer la réponse d'un matériau entre deux géométries à une sollicitation imposée selon une fréquence ω et une déformation pouvant varier au cours de l'analyse. Les géométries utilisées sont des plateaux de 25 mm de diamètre avec un entrefer de 1 mm (voir Fig. 1). La déformation est classiquement maintenue à une valeur comprise dans le domaine linéaire du matériau, permettant d'étudier l'influence de la fréquence de sollicitation sur la réponse viscoélastique du matériau. L'amplitude de la réponse sinusoïdale comprend les valeurs du module élastique $G'(\omega)$ et du module visqueux $G''(\omega)$. Le déphasage entre les deux modules est noté $\tan \delta$ et permet de définir le caractère élastique ou visqueux du matériau. Les sollicitations appliquées et la réponse mesurée s'écrivent selon les équations suivantes :

- Déformation sinusoïdale $\gamma(t)$:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

- Contrainte mesurée $\sigma(t)$:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \gamma_0 \sin(\omega t) \cdot G'(\omega) + \gamma_0 \cos(\omega t) \cdot G''(\omega) \quad (3)$$

- La valeur absolue du module G^* , en notion complexe :

$$|G^*(\omega)| = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \left((G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

- Le déphasage ($\tan \delta$) :

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (5)$$

- La valeur absolue de la viscosité complexe en cisaillement ($\eta^*(\omega)$) :

$$|\eta^*(\omega)| = \left(\left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Deux types de mesures ont été effectués dans ce chapitre, un balayage en fréquence et une mesure dans le temps. Ces analyses nécessitent la conception de pastilles aux dimensions des plateaux des rhéomètres, au moyen d'une presse chauffante (conditions expérimentales : 275°C, 100 bars, 4 minutes). Les pastilles sont ensuite séchées sous vide pendant 15 h à 115°C. 5 répétitions sont effectuées pour chaque échantillon. Le balayage en fréquences a été réalisé à 280°C, 20 % de déformation, sous un flux d'azote et à une fréquence de sollicitation variable, de 100 rad.s⁻¹ à 0,1 rad.s⁻¹. Cela équivaut à une mesure de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de 0,1 à 100 s⁻¹ d'après la loi de Cox-Merz définie selon l'équation (7) :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \text{ pour } \omega = \dot{\gamma} \quad (7)$$

Cette analyse permet aussi de mesurer la viscosité newtonienne η_0 , correspondant à la valeur de la viscosité en cisaillement à « fréquence nulle », constante selon la vitesse de cisaillement par définition. Par ailleurs, la mesure de la viscosité en fonction du temps a été réalisée à 280°C, 20 % de déformation et 10 rad.s⁻¹. Différentes atmosphères ont été utilisées selon les besoins de l'étude, avec un réglage du flux d'air dans le four à 80 L.min⁻¹, 10 L.min⁻¹ et sans flux d'air.

Enfin, le balayage en fréquence permet aussi de remonter à une valeur moyenne de masse molaire en nombre et en masse au moyen du logiciel Trios de Ta instrument basé sur les travaux de Tuminello *et al.* [2] et de l'équation (8) :

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \int_{\ln(M_e)}^{\infty} (F^{\frac{1}{\beta}} F(t, M) w(M) d(\ln M))^{\beta} \quad (8)$$

Avec $w(M)$ la fonction de distribution de masses molaires, $G(t)$ le module de relaxation, β l'exposant caractérisant la mobilité des chaînes décrivant le caractère de mélange des chaînes, égal à 1 pour la théorie de simple reptation ou 2 pour la théorie de double reptation, G_N^0 est la valeur de G' plateau caoutchoutique, $F^{\frac{1}{\beta}} F(t, M)$ est une fonction décrivant le comportement de relaxation du polymère, s'écrivant aussi (dans le cas où $\beta = 2$) :

$$F^{\frac{1}{2}} F(t, M) = \exp\left(-\frac{t}{2 \cdot \lambda_M}\right) \quad (9)$$

Où λ_M est le temps de relaxation caractéristique, défini comme $\lambda_M = K_{\lambda} \cdot M^{3,4}$ avec K_{λ} un paramètre dépendant de la température. Un fitting des courbes de $G'(\omega)$ et de $G''(\omega)$ permet ainsi de remonter à $G(t)$, puis à la masse molaire en rentrant les valeurs de G_N^0 , M_e et K_{λ} . Dans la littérature, il a été observé pour le PET que $G_N^0 = 1.10^6 Pa$ [3], $M_e = 1500 g \cdot mol^{-1}$ [3], et $K_{\lambda} = 10^{-20}$ à 270°C [4].

2.2.11 Rhéomètre capillaire

Un rhéomètre capillaire permet d'obtenir des mesures rhéologiques à hautes vitesses de cisaillement avec une quantité de matière de quelques dizaines de grammes. Ce sont donc des conditions plus proches de la mise en forme industrielle (comportement non linéaire) que les rhéomètres dynamiques classiques ne le permettent (viscoélasticité linéaire). L'analyse consiste à déplacer une quantité de matière *via* un piston appliquant une contrainte le long d'un réservoir puis à travers un capillaire de faible diamètre (écoulement de Poiseuille), schématisé en Fig. 2, à température de mise en forme du polymère. La pression présente dans la partie inférieure du réservoir juste avant le capillaire est mesurée. La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_{app}$, la contrainte τ et la viscosité en cisaillement aux parois η_{app} sont alors définies selon les équations suivantes :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{P_{cap} * R}{2L} = \frac{(P_{tot} - \Delta P_e)R}{2L} \quad (11)$$

$$\eta_{app} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{app}} \quad (12)$$

Avec R le rayon du capillaire, L la longueur du capillaire, P_{cap} la pression dans le capillaire, (P_{tot}) la pression mesurée par le capteur, ΔP_e la perte de charge à l'entrée du capillaire et Q le débit avec $Q = \pi \cdot R_{piston}^2 \cdot v_{piston}$. La pression mesurée P_{tot} comprend la pression présente dans le capillaire P_{cap} nécessaire au calcul de la viscosité, mais aussi la pression causée par la restriction de section entre le réservoir et le capillaire ΔP_e , qui n'est donc pas dû au passage du matériau dans le capillaire et doit donc être soustraite pour le calcul de viscosité. La correction de Bagley est alors nécessaire pour rectifier cette mesure, elle consiste à soustraire la pression induite par la réduction de section entre le réservoir et le capillaire ΔP_e , extrapolée en utilisant une filière de longueur « quasi- nulle ».

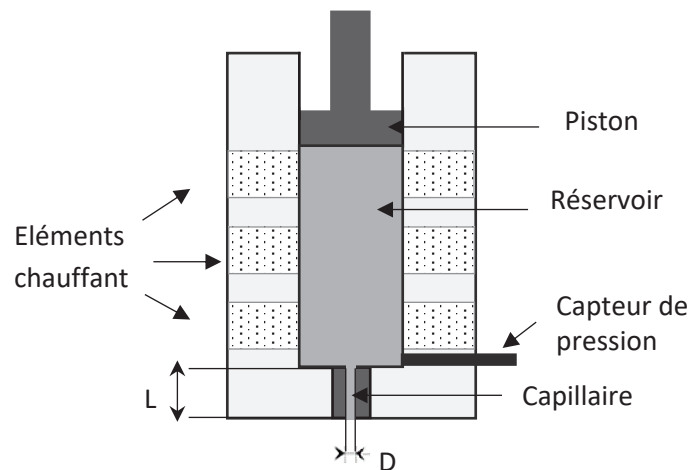


Figure 2 : Schéma d'un rhéomètre capillaire

De plus, la correction de Weissenberg-Rabinowitsch-Mooney (WRM) a été effectuée afin d'obtenir la viscosité et le taux de cisaillement « vrai » à partir des mesures apparentes, au moyen des équations 13 et 14 [5].

$$\eta_{vrai} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{vrai}} \quad (13)$$

$$\dot{\gamma}_{vrai} = \frac{\left(3 + \frac{d(\ln \dot{\gamma}_{app})}{d(\ln \tau)}\right)}{4} \times \dot{\gamma}_{app} \quad (14)$$

Dans cette étude, un rhéomètre capillaire RH7 de Malvern a été utilisé pour mesurer la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement, ainsi que pour observer l'évolution de la viscosité dans le temps à 280°C. Dans la première analyse, une filière de 1 mm de diamètre et 20 mm de longueur a été utilisée pour les mesures, et deux filières de 1 mm de diamètre et 0,25 mm et 10 mm de longueur ont été utilisées pour réaliser la correction de Bagley. Concernant l'évolution de la viscosité dans le temps, une filière de 0,5 mm de diamètre et 20 mm de longueur a été utilisée, et la vitesse du piston a été fixée à 3 mm.min⁻¹ engendrant un cisaillement $\dot{\gamma}_{app}$ de 700 s⁻¹. Chaque échantillon a été analysé à cinq reprises.

Par ailleurs, l'aptitude au filage et le comportement rhéologique en élongation du PET ont été étudiés *via* un rhéomètre capillaire muni d'un système de filage, comme détaillé dans le chapitre I (Fig. 17). Le système comprend une bobine rotative entraînant le filament extrudé par le rhéomètre capillaire, passant au préalable par deux poulies. La première poulie repose sur une balance, permettant de mesurer la tension du filament ou force d'étirage, F , correspondant à une approximation de la viscosité élongationnelle transitoire selon les formules détaillées dans le chapitre I (équations 8 à 14). Du fait des approximations, seuls la force d'étirage et le ratio d'étirage avant rupture (DR) sont étudiés, permettant d'estimer qualitativement l'aptitude au filage d'un matériau [6,7]. La force d'étirage maximale est défini par la tension maximale du filament avant rupture tandis que le ratio d'étirage représente l'aptitude du filament à s'allonger sans casser.

Les mesures d'aptitudes au filage ont été réalisées à 275°C avec une filière de 0,5 mm de diamètre et 10 mm de longueur et une filière de 1 mm de diamètre et de 16 mm de longueur. La vitesse de piston a été fixée à 5 mm.min⁻¹ pour la filière de faible diamètre, engendrant un taux de cisaillement à la paroi de 1180 s⁻¹ et une vitesse initiale du filament de 4,5 m.min⁻¹. La vitesse de piston a été fixée à 15 mm.min⁻¹ pour la filière de diamètre 1mm, engendrant un taux de cisaillement à la paroi de 450 s⁻¹ et une vitesse initiale du filament de 3,37 m.min⁻¹. La vitesse du

filament est augmentée selon une accélération de $1,5 \text{ m.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Chaque échantillon est analysé à cinq reprises avec la filière de 0,5 mm, et à une seule reprise avec la filière de 1 mm.

3. Résultats

3.1 Cartographie de la matière première brute

3.1.1 PET vierge

En préambule de cette étude, deux grades de PET vierge ont été analysés, un grade de filage, « PET PTA », fourni par FPM et un grade d'extrusion-soufflage, « PET Sidel », fourni par l'entreprise Sidel.

Le comportement thermique des deux grades de PET vierge est présenté en Fig. 3a. La température de fusion est de 255°C et de 245°C pour le grade de filage et de bouteille respectivement, 220°C et 180°C pour la température de cristallisation. De plus, la cinétique de dégradation présentée en Fig. 3b est similaire entre les deux échantillons. Une première dégradation intervient vers 400°C , correspondant à une réaction pyrolytique des chaînes PET. Une seconde dégradation est présente à 550°C , correspondant à la combustion des cendres résiduelle de la pyrolyse, possible sous atmosphère oxydante uniquement [8].

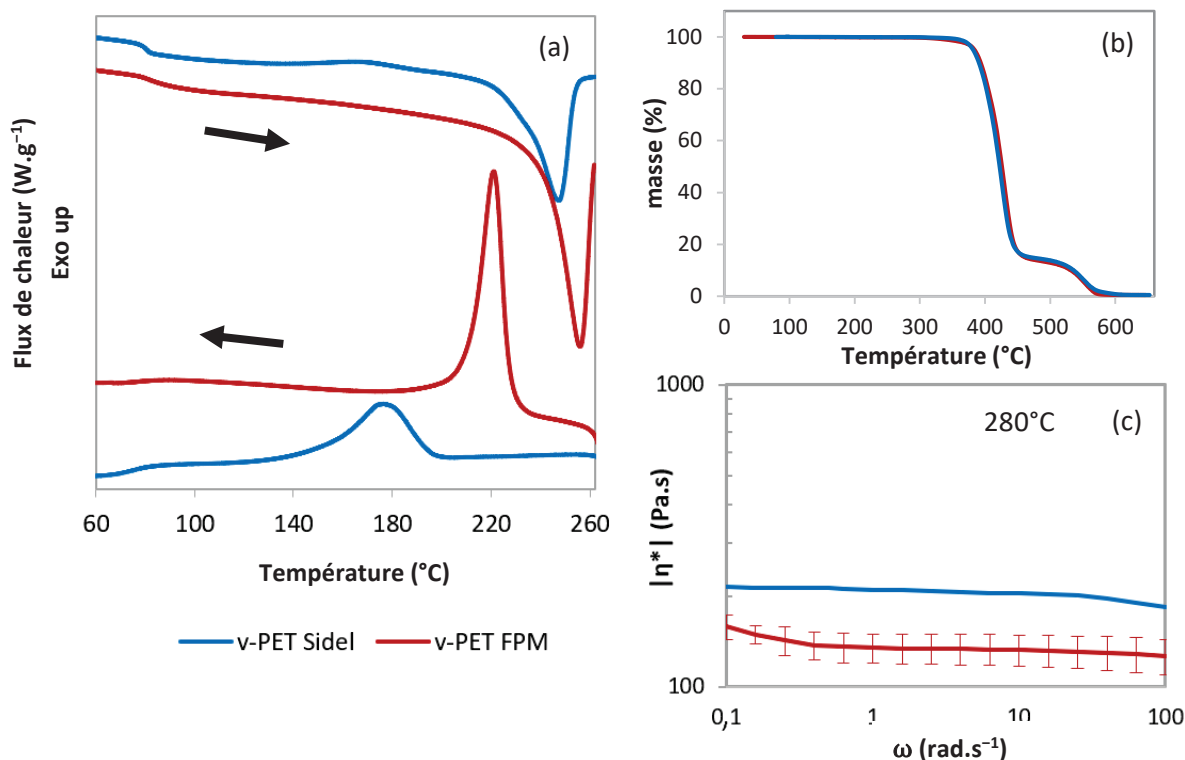


Figure 3 : (a) Thermogrammes de fusion et de cristallisation à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, (b) Masse en fonction de la température, et (c) $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence de sollicitations à 280°C ; d'échantillons de PET vierge de grades pour le filage (v-PET FPM) et pour l'extrusion-soufflage (v-PET Sidel).

D'autre part, le comportement rhéologique en cisaillement est présenté en Fig. 3c, montrant un comportement newtonien pour les deux grades. Le grade pour bouteille a une viscosité plus élevée, avec une viscosité newtonienne η_0 de 210 Pa.s environ contre 130 Pa.s pour le grade de filage, significatif d'une masse molaire plus élevée. Leur viscosité intrinsèque corrobore ce point avec 0,84 dL.g⁻¹ contre 0,66 dL.g⁻¹.

3.1.2. Caractérisation de bouteilles post-consommation

Pour élaborer le flakes utilisé en extrusion-filage comme alternative au PET vierge, FPM effectue un mélange de bouteilles provenant de différents gisements. Ce mélange a un comportement moyennant tous les comportements individuels de chaque type de bouteilles présent dans sa composition. Afin de mieux définir la matière première brute, certaines bouteilles, les plus récurrentes dans le gisement de FPM, ont été brièvement analysées individuellement. Leur concentration en charges, leur comportement thermique ainsi que leur viscosité intrinsèque ont été mesurés (Tableau 4).

Tableau 4 : Propriétés des bouteilles les plus récurrentes.

Catégorie	Bouteilles	Taux de cendre (%)	IV
Bouteilles Transparentes	<i>Eau minérale Cristalline</i>	0 ± 0,1	0,79 ± 0,01
	Eau gazeuse Française	0 ± 0,1	/
	Eau gazeuse Belge	0 ± 0,1	/
	Jus de fruit Allemand	0,7 ± 0,1	0,79 ± 0,01
Bouteilles Opaques Colorées	Jus de citron	0,7 ± 0,1	/
	Huile <i>Lesieur</i>	0,7 ± 0,1	0,85 ± 0,01
	Ketchup <i>Amora</i>	1 ± 0,1	0,8 ± 0,01
	Huile <i>Vitador</i>	1,2 ± 0,1	/
	Mayonnaise	1,8 ± 0,1	/
Bouteilles opaques blanches	Lait bicouches <i>U Bio</i>	3,7 ± 0,1	0,64
	Lait bicouches <i>Pâturage</i>	3,9 ± 0,1	0,62
	Lait monocouche	9,2 ± 0,1	/

En premier lieu, certaines bouteilles n'ont aucune cendre résiduelle, signifiant que la matrice se dégrade totalement. Cela permet de certifier que les taux de cendres observés pour les autres échantillons correspondent donc totalement à des taux de charges inorganiques. De ce lot de bouteilles, trois catégories peuvent être distinguées selon leur teneur en charges : les bouteilles transparentes colorées, les bouteilles opaques colorées et les bouteilles opaques blanches ou

grises. La première catégorie a un taux de charges inférieur à 0,5 %, la seconde entre 0,5 % et 1,5 %, et supérieur à 4 % pour la dernière. À noter que la dernière catégorie présente deux types de bouteilles, bicouches et monocouche. Les bicouches, dont la couche interne est noire et nettement plus fine que la couche externe, ont un taux de charges plus faible (entre 2 % et 5 %) que les monocouches ayant un taux de charges de 9 %. Chaque catégorie a des viscosités intrinsèques différentes, de 0,75 dL.g⁻¹ à 0,82 dL.g⁻¹ pour les bouteilles transparentes, 0,79 dL.g⁻¹ à 0,85 dL.g⁻¹ pour les bouteilles opaques colorées et 0,65 dL.g⁻¹ pour les bouteilles opaques blanches bicouches. Les bouteilles opaques blanches monocouche ont quant à elles un taux de charges trop élevé pour mesurer leur IV.

La catégorie opaque colorée est donc distincte de l'opaque dit « blanc », avec un taux de charges faible, et une IV proche des bouteilles transparentes. L'étude du PET opaque dans ce projet se focalisera alors sur la catégorie d'opaque blanc, dont les propriétés sont clairement distinctes des autres bouteilles.

3.2 La matière première travaillée : Flakes transparents et opaques

Le Flakes 302 est la matière première dite « travaillée » de FPM destinée à l'extrusion-filage, sous forme de paillettes multicolores dont au moins deux dimensions sont inférieures au centimètre. Il est formé à partir d'un mélange de gisements de bouteilles de différentes qualités, dites « matière première brute », subissant des étapes de sur-tri, lavage et broyage pour former cette matière première travaillée. Le Flakes 302 a été caractérisé et comparé à 4 grades de flakes de PET opaque blanc, décrit dans la section 2.1.3. Ces flakes sont quant à eux constitués d'un unique grade de bouteille de lait, soit monocouche, soit bicouche, et ne sont pas des produits post-consommation, mais post-industriel (sortie d'usine). Enfin, les 4 flakes opaques ont été mélangés pour former un unique échantillon représentatif du PET opaque blanc, le 100%-0. Ont été analysées les charges contenues dans ces échantillons, leur viscosité en cisaillement, leur masse molaire, leur cinétique de dégradation à température de mise en forme et leur aptitude au filage. Les principales grandeurs des propriétés étudiées sont présentées dans le Tableau 5, et détaillées ci-après.

3.2.1 Caractérisation des charges

La quantité de charges du Flakes 302 est de 0,75 % en moyenne, comme détaillé dans le Tableau 5. Pour les grades de PET opaque blanc, il varie entre 2,6 % et 9 %, conformément aux résultats provenant des bouteilles post-consommation. Le grade bicouche a le moins de charges avec 2,6 % seulement contre 4 % à 9 % pour les grades monocouche. La différence de concentrations de charges entre les différentes matières premières est conséquente, et constitue

le principal critère de différenciation entre les échantillons (d'où leur nomenclature basée sur leur taux de charges).

Tableau 5 : Propriétés du Flakes 302 et des différents flakes opaques.

	Flakes 302	Mono 9%	Mono 4%	Mono 4,5%	Bi 2,6%	100%-O
Taux de cendre (%)	0,75 ± 0,2	9,4 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1	5,7 ± 0,3
Température de fusion (°C)	244 ± 0,2	243 ± 0,2	242 ± 0,2	242 ± 0,2	243 ± 0,2	243 ± 0,2
Température de cristallisation (°C)	185 ± 0,5	196 ± 0,5	202 ± 0,5	202 ± 0,5	197 ± 0,5	200 ± 0,5
IV (dL.g⁻¹)	0.82 ± 0,01	/	0,79 ± 0,01	0,79 ± 0,01	0,7 ± 0,01	0,73 ± 0,01
Viscosité newtonienne à 280°C (Pa.s)	170 ± 10	200 ± 17	205 ± 17	200 ± 15	150 ± 2	180 ± 10
Mw (rhéologie inverse) (g.mol⁻¹)	37 000	39 000	/	/	34 400	37 000
Mw (SEC) (g.mol⁻¹)	39 300	42 600	/	/	33 200	/
Mn (SEC) (g.mol⁻¹)	19 000	20 000			15 000	
COOH (mmol.kg⁻¹)	27	26	/	/	30	28
OH (mmol.kg⁻¹)	73	70	/	/	104	75
Force d'étirage (cN)	0,41 ± 0,02	0,36 ± 0,05	0,4 ± 0,04	0,47 ± 0,04	0,34 ± 0,05	/
Draw ratio	70 ± 10	52 ± 17	62 ± 15	45 ± 5	43 ± 15	/

La nature et la morphologie des charges contenues dans les résidus ATG des échantillons ont été déterminées par microscope optique à balayage (MEB) et par EDX, dont les clichés et spectres sont présentés en Fig. 4. Ces analyses permettent de mettre en évidence la présence fortement majoritaire de TiO₂ dans les échantillons de PET opaque ainsi que dans le Flakes 302. Les analyses MEB permettent aussi de comparer le grade de TiO₂ utilisé dans le PET opaque à destination de l'industrie du packaging, et celui utilisé dans l'industrie du filage (Fig. 4f). Ces clichés montrent que les particules de TiO₂ entre les deux types de matériaux sont similaires en taille, autour de 200 nanomètres de diamètre et de forme sphériques. Par ailleurs, la présence d'aluminium et de silicium sur les spectres des flakes de PET opaque traduisent la présence d'un traitement de surface des charges de type inorganique, pratique très répandue dans l'industrie [9,10]. De plus, la nature cristalline du TiO₂ a été déterminée par diffraction des rayons X, présentée en Fig. 5. Les charges des deux types de matériaux présentent des pics à 27°

et 36°, correspondant à la structure rutile [11]. Le TiO₂ présent dans le PET opaque semble donc en tout point similaire à celui utilisé dans le domaine du filage par FPM.

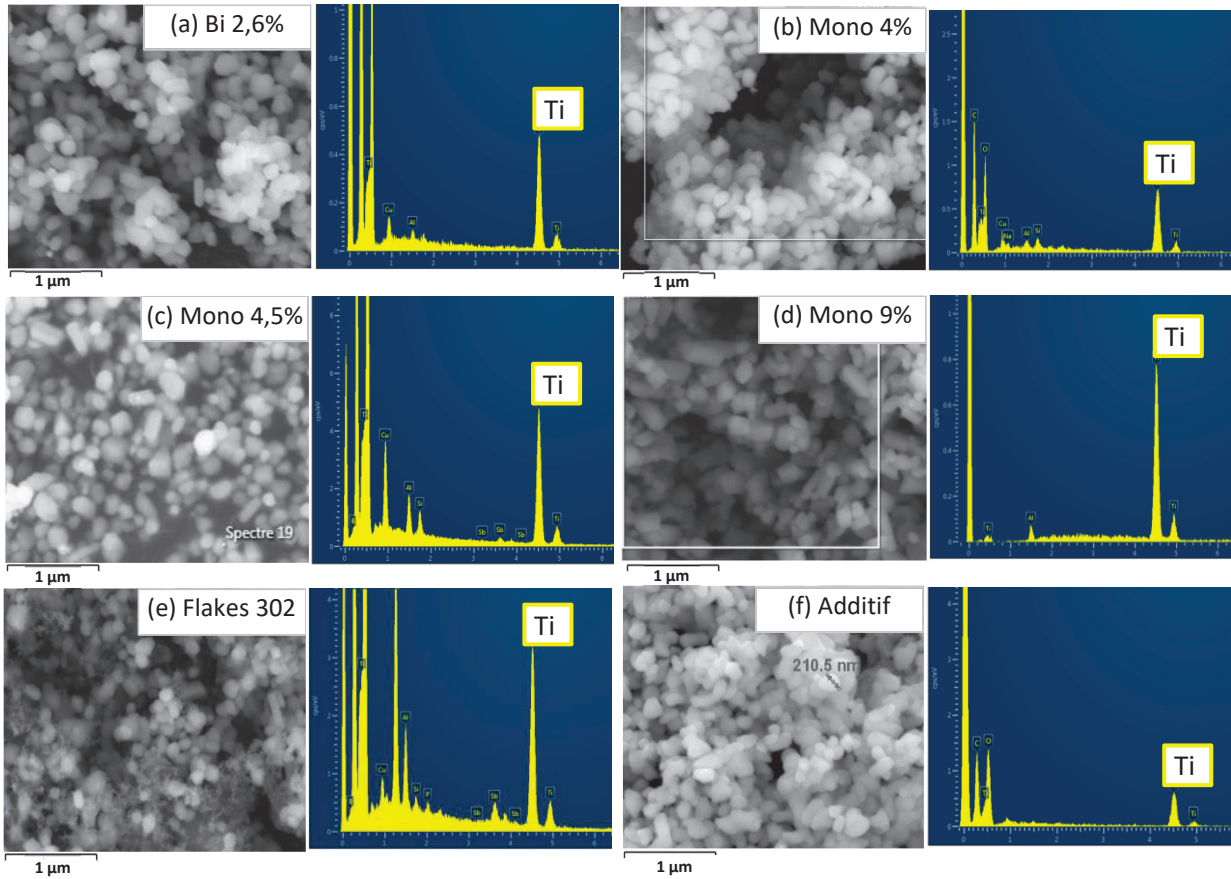


Figure 4 : Cliché MEB et leur spectre EDX ; (a-d) de résidus ATG des différents échantillons de PET opaque, (e) du Flakes 302 et (f) du mélange-maître PET/TiO₂ 50/50.

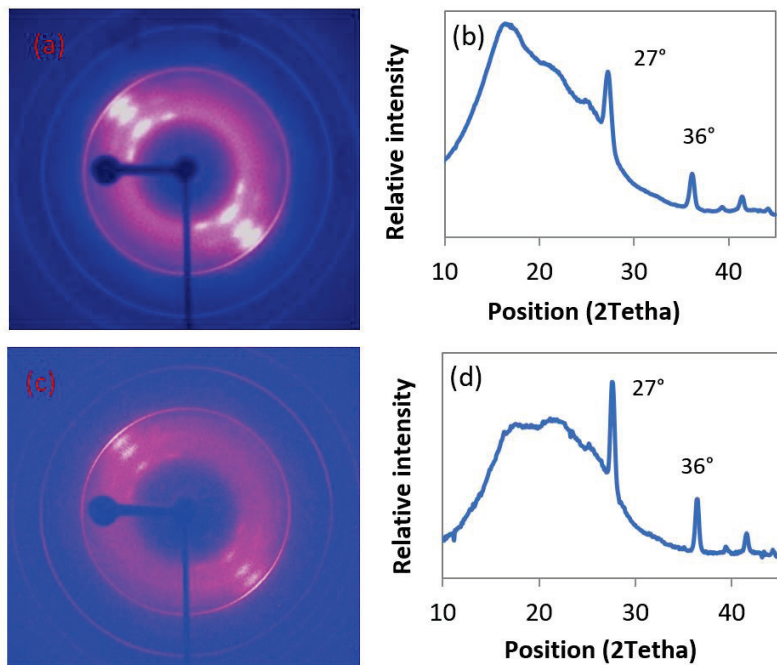


Figure 5 : Diagramme de diffraction des rayons X et leur spectre correspondant (intensité du signal en fonction de 2θ) de filaments contenant ; (a et b) du TiO₂ provenant d'un mélange maître PET/TiO₂ utilisé dans l'industrie du filage, et (c et d) du TiO₂ contenu dans le PET opaque. Clichés et échantillons tirés du chapitre III de ce manuscrit.

La capacité des charges à se disperser dans la matrice a été qualitativement étudiée via des clichés MEB. Des échantillons de PET opaque ont été mis en forme en laboratoire par filage au rhéomètre capillaire, puis fracturés à froid avant d'être analysés au MEB. La dispersion de charges au sein de la matrice est une caractéristique majeure dans le comportement d'un polymère chargé subissant un procédé de mise en forme. L'agglomération de charges peut causer des modifications rhéologiques, encrasser les filtres dans le procédé ou encore perturber le filage. Les clichés, présentés en Fig. 6 nous indiquent qu'aucun agglomérat supérieur au micromètre n'est visible, que ce soit à 2,6 %, 4,5 % ou 9 % de charges. La propension des charges du PET opaque à s'agglomérer semble donc faible, limitant leur influence sur le procédé. Cependant, la mise en forme en laboratoire n'implique ni filtration ni production en continu avec des temps longs entre les maintenances, comme dans le milieu industriel, qui favorisent l'accumulation et l'agglomération des charges.

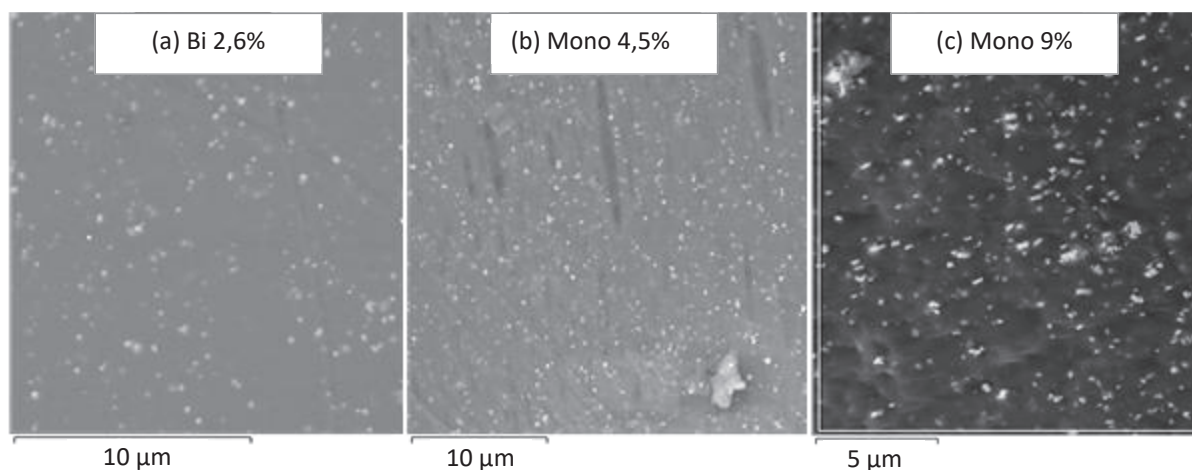


Figure 6 : Vue en coupe de filaments produits au laboratoire à partir de différents flakes de PET opaque : (a) Bi 2,6%, (b) Mono 4,5% ; et (c) Mono 9%. Clichés réalisés avec le détecteur SE2 à 10 KeV.

3.2.2 Comportement thermique de la matrice

Les températures de fusion et de cristallisation de chaque flakes ont été mesurées, présentées dans le Tableau 5 et comparées en Fig. 7. L'allure des courbes est similaire pour tous les échantillons, à l'exception du Flakes 302 dont les pics sont nettement plus larges que les autres, révélant l'hétérogénéité de sa composition. Les températures de fusion sont très proches, autour de 245°C. Les températures de cristallisation sont légèrement différentes, le PET opaque semble cristalliser à plus haute température, et donc plus rapidement, que le Flakes 302. Le TiO₂ pourrait être à l'origine de cette différence, induisant un effet nucléant, comme souvent observé dans la littérature [12].

Cet effet est plus visible sur la Fig. 8, présentant l'enthalpie de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement de quelques échantillons. Il peut être constaté que l'enthalpie diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente, mais dans de différentes propensions selon les

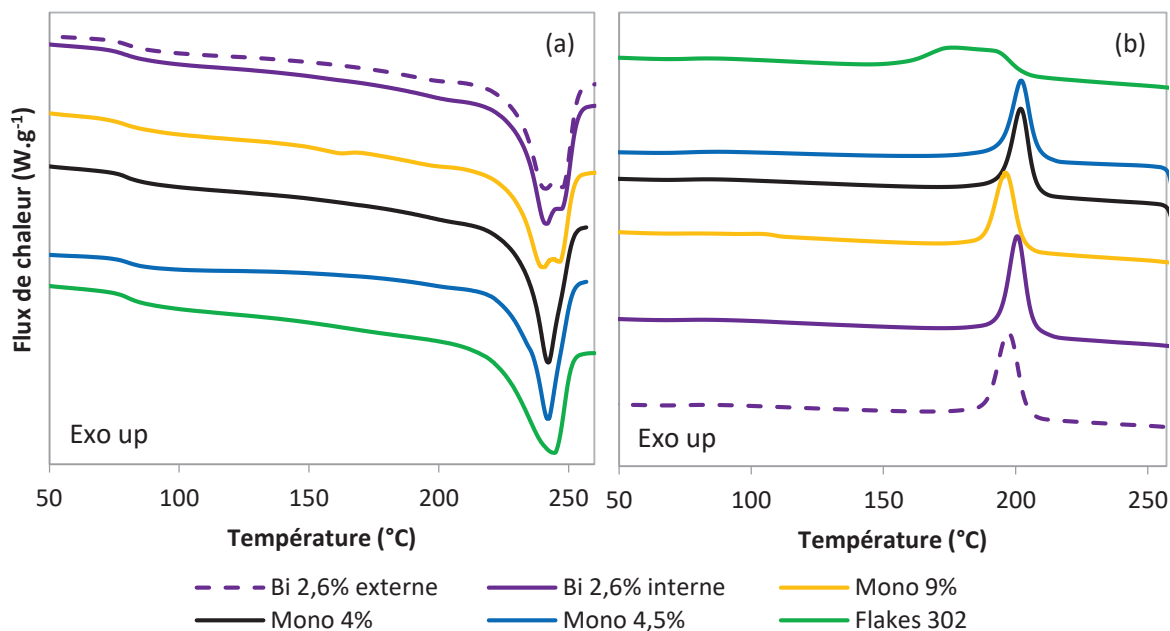


Figure 7 : Thermogrammes (a) de fusion et (b) de cristallisation de flakes de PET opaque et standard réalisés à 10°C.min⁻¹.

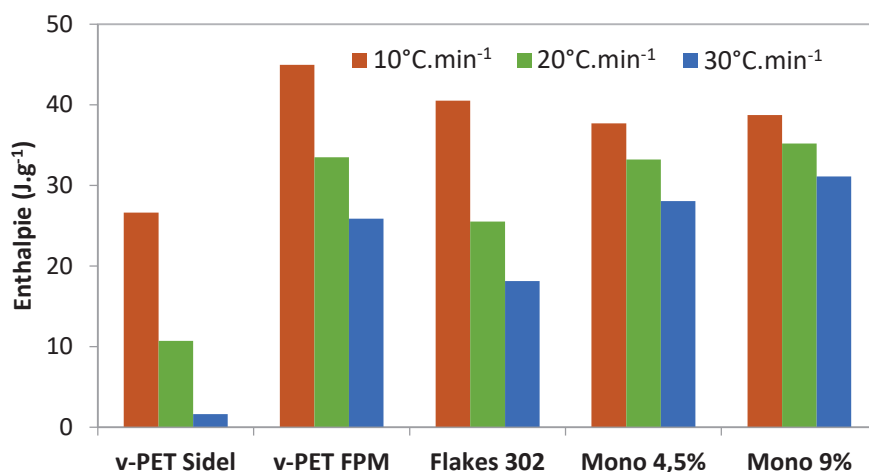


Figure 8 : Enthalpie de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement (10°C.min⁻¹, 20°C.min⁻¹, 30°C.min⁻¹) pour quelques échantillons de PET vierge, recyclé et opaque.

échantillons. Le PET vierge « Sidel » (grade pour bouteilles) a les enthalpies de cristallisation les plus faibles, et les différences d'enthalpie entre les différentes vitesses de refroidissement les plus élevées. Le PET spécifique au filage semble avoir une cristallisation plus élevée et plus rapide. Le Flakes 302 a un comportement proche du PET vierge spécifique au filage bien qu'il soit constitué de bouteilles, probablement dû aux différentes charges présentes dans la matrice, facilitant la cristallisation. Enfin, il peut être constaté que les deux échantillons de PET opaque étudiés ici, le Mono 4,5% et le Mono 9% ont les différences d'enthalpie les plus faibles entre les différentes rampes de refroidissement. Un refroidissement rapide impacte moins la cristallisation de ces échantillons comparés aux autres, révélateur d'un effet nucléant, très probablement joué par le TiO₂. Cependant, le procédé d'extrusion filage (impliquant un « refroidissement brutal »), engendre une cristallisation induite par la contrainte, résultant d'une orientation et d'un étirage

des chaînes macromoléculaires [12–14]. Dans ces conditions, les mécanismes de cristallisation peuvent différer des mécanismes en jeu lors d'un refroidissement lent comme étudié ici.

3.2.3 Viscosité et masses molaires

La viscosité en voie fondue en cisaillement a été étudiée pour les différents flakes. La Fig. 9a présente la valeur absolue de la viscosité complexe en cisaillement $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence d'oscillation ω . La viscosité newtonienne η_0 découlant de cette mesure est présentée dans le Tableau 5. La Fig. 9b présente la viscosité en cisaillement en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, mesurée au rhéomètre capillaire, de quelques échantillons.

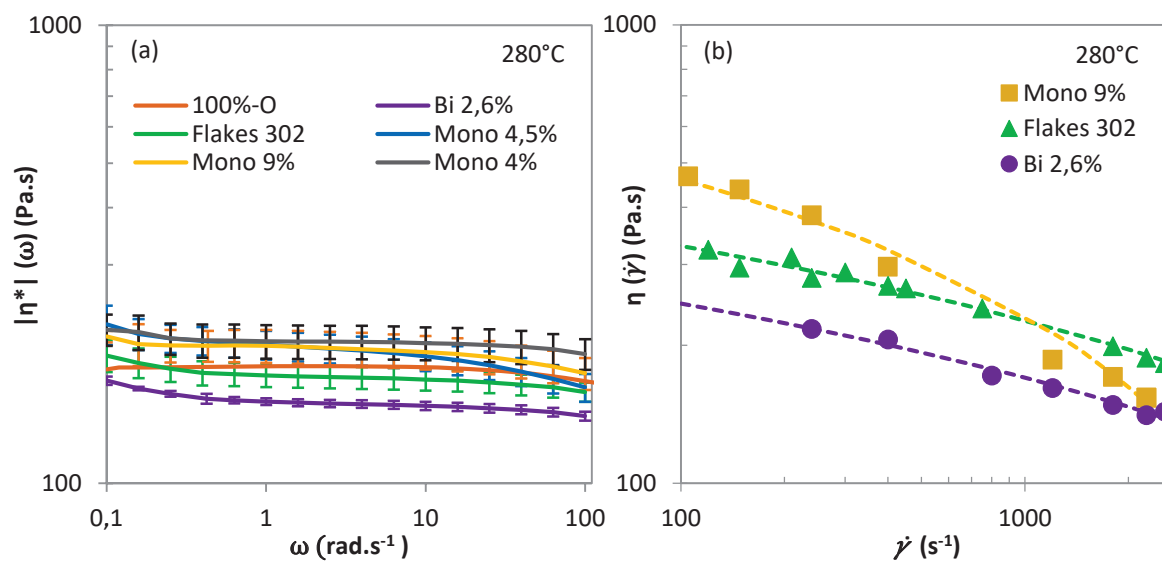


Figure 9 : (a) Courbes de viscosité complexe en cisaillement $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence d'oscillation, à 10 % de déformation et 280°C; (b) courbes de viscosité de différents échantillons de PET opaque et Flakes 302.

Les courbes présentées en Fig. 9a montrent un comportement globalement newtonien aux faibles déformations (la viscosité ne dépend pas de la fréquence) pour tous les échantillons, PET opaque ou transparent. Leur viscosité est globalement proche, mais il peut être observé que celle de la bicouche est légèrement inférieure à celle du Flakes 302, tandis que celles des monocouches sont légèrement supérieures. Lorsque les différents grades de PET opaque sont mélangés, formant le flakes 100%-O, la viscosité est équivalente au Flakes 302. Par ailleurs, $|\eta^*|$ augmente légèrement pour tous les échantillons dans les basses fréquences, *i.e.* au cours du temps (l'analyse débute aux hautes fréquences pour aller vers les basses fréquences), révélateur du phénomène de post-condensation. Ce comportement n'est pas associé à la fréquence de sollicitation, mais au temps d'exposition du polymère à de hautes températures, permettant à des réactions de transestérifications et de branchements de se mettre en place. Il en résulte une légère augmentation de la masse molaire et donc la viscosité des mélanges, avec notamment G' qui augmente. Pour finir, il peut être constaté que l'incertitude de mesure de $|\eta^*|$, traduit par des barres d'erreurs sur la Fig. 9, est globalement élevée. La disparité des résultats entre les cinq

mesures effectuées pour chaque échantillon est causée par la variation de paramètres, difficiles à contrôler, tels que la cinétique de reprise en eau de l'échantillon après séchage, la post-condensation avant l'analyse et les dégradations durant la conception des pastilles.

D'autre part, la viscosité en cisaillement des trois principaux échantillons, le Flakes 302, Mono 9% et Bi 2,6% a été mesurée au moyen d'un rhéomètre capillaire, et illustrée en Fig. 9b. Toutefois, la loi de Cox-Merz ne s'applique pas strictement comme le montrent les Fig. 9. Cette différence peut s'expliquer par la préparation d'échantillons nécessaire à l'analyse. En effet, une mise en forme des échantillons à la presse est nécessaire (4 minutes, 275°C) pour le rhéomètre dynamique, alors que le flakes est étudié tel quel pour le rhéomètre capillaire. Les échantillons n'ont donc subi aucune dégradation avant la mesure, d'où les valeurs de viscosité plus élevées. Cependant le comportement est globalement similaire entre échantillons, une viscosité plus faible pour le Bi 2,6%, et plus élevée pour le Mono 9%. La viscosité est plus dépendante du taux de cisaillement qu'avec le rhéomètre dynamique, du fait des hauts taux de cisaillement appliqués et du désenchevêtrement associé.

Par ailleurs, la viscosité intrinsèque (IV) a été mesurée pour chaque échantillon, et est présentée dans le Tableau 5. L'IV des grades de PET opaque est inférieure à celle du Flakes 302, notamment pour l'échantillon bicouches, avec 0,7 dL.g⁻¹ contre 0,82 dL.g⁻¹ respectivement. À noter que le flakes Mono 9% ne peut pas être analysé du fait de son taux de charges trop élevé. Le mélange de flakes opaques « 100%-0 » a quant à lui une IV de 0,73 dL.g⁻¹ bien que sa viscosité en voie fondue soit similaire au Flakes 302. Il peut être suggéré que la présence de charges augmente la viscosité newtonienne selon la loi d'Einstein, valable aux fractions volumiques inférieures à 3 % [15] :

$$\eta_r = \eta_0(1 + 2,5 \times \Phi) \quad (15)$$

Avec Φ la concentration volumique de charges, ici de 2 % pour l'échantillon 100%-0. La viscosité réelle de la matrice opaque serait donc plutôt de 170 Pa.s. Cela ne permet pas de justifier la totalité de la différence d'IV entre Flakes 302 et 100%-0, qui peut être causée par la présence de branchements dans le PET opaque, n'augmentant pas l'IV, mais augmentant η_0 .

Ces résultats traduisent une plus faible masse molaire du PET opaque, vérifiée par calcul de rhéologie inverse et par des analyses SEC, présentés dans le Tableau 5. L'échantillon Mono 9% a bien une masse molaire plus élevée que le Flakes 302, avec 39 000 g.mol⁻¹ et 42 600 g.mol⁻¹ selon l'analyse de rhéologie inverse et la SEC respectivement, contre 37 000 et 39 200 pour le Flakes 302. Le flakes bicouche a quant à lui une masse molaire moyenne de 34 400 g.mol⁻¹ et

33 200 g.mol⁻¹ selon l'une et l'autre méthode, nettement inférieure au Flakes 302. L'indice de polydispersité reste équivalent, proche de 2.

3.2.4 Etude de de dégradation thermo oxydative

L'évolution de la viscosité au cours du temps est un comportement déterminant dans le recyclage mécanique. En effet, les procédés, ayant généralement de longs temps de séjours à haute température induisent une dégradation significative sur un matériau ayant déjà subi un ou plusieurs cycles de vie. À titre d'exemple, le procédé de FPM impose un temps long à 290°C avec une large distribution des temps de séjour, 15 minutes en moyenne, entre le début de l'extrusion et le refroidissement lors de l'étirage. La dégradabilité a été étudiée à 280°C pour chaque échantillon au rhéomètre plan/plan et capillaire sous différents flux d'air pendant au moins 45 minutes.

En premier lieu, l'évolution de la viscosité dans le temps a été étudiée sous flux d'azote (80 L.min⁻¹) sur quelques échantillons. Dans ces conditions, la viscosité augmente dans le temps, comme illustré en Fig. 10. En effet, l'environnement étant non-oxydant, les réactions en jeu sont du type polycondensation/hydrolyse. Les échantillons étant séchés avant l'analyse, la réaction est dominée par la polycondensation, augmentant la masse molaire et donc la viscosité des échantillons, à l'exception de l'échantillon Mono 9% qui voit sa viscosité diminuer dans le temps. D'autres aspects peuvent avoir un rôle sur les mécanismes de dégradation de la matrice, tels que la concentration et la nature des catalyseurs métalliques, pouvant expliquer cette différence de comportement [16].

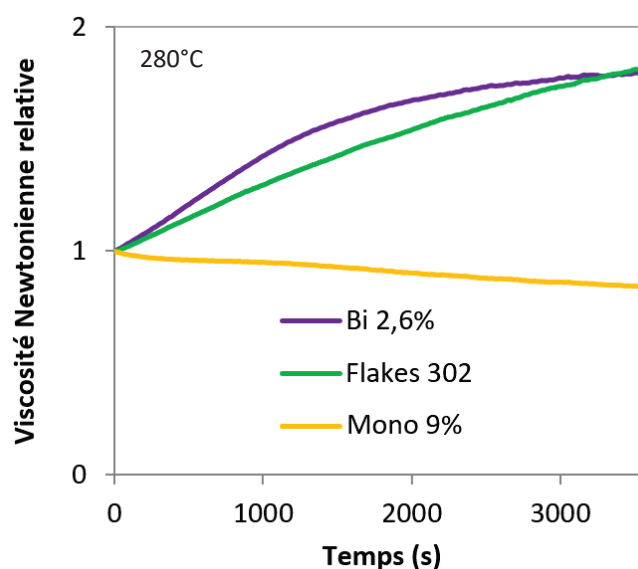


Figure 10 : Évolution de la viscosité relative au cours du temps à 280°C sous un flux d'azote (80 L.min⁻¹) des principaux échantillons : le Flakes 302, le Mono 9% et le Bi 2,6%.

En milieu industriel, l'environnement est le plus souvent non contrôlé, sous air, et donc oxydant. Dans ces conditions, le PET subit une dégradation thermo-oxydative. Des réactions de dégradation sont causées par des radicaux hydro-péroxydes, créant soit des nœuds de branchement lorsque l'oxydation est faible, soit des scissions de chaînes rapides si l'oxydation est forte d'après les travaux de Nait-Ali *et al.* [17,18]. Différents flux d'air dans l'enceinte du four du rhéomètre ont donc été utilisés pour faire varier l'oxydation de l'environnement : 80 L.min⁻¹, 10 L.min⁻¹ et 0 L.min⁻¹. Enfin, un rhéomètre capillaire, sans atmosphère contrôlée et avec une quantité de matière analysée plus conséquente (50 g versus 2 g pour les pastilles), a été utilisé pour compléter cette analyse. Les résultats sont présentés en Fig. 11. À noter que le mélange de flakes opaque « 100%-O » n'a été analysé qu'au rhéomètre plan/plan à 10 L.min⁻¹ (Fig. 11b).

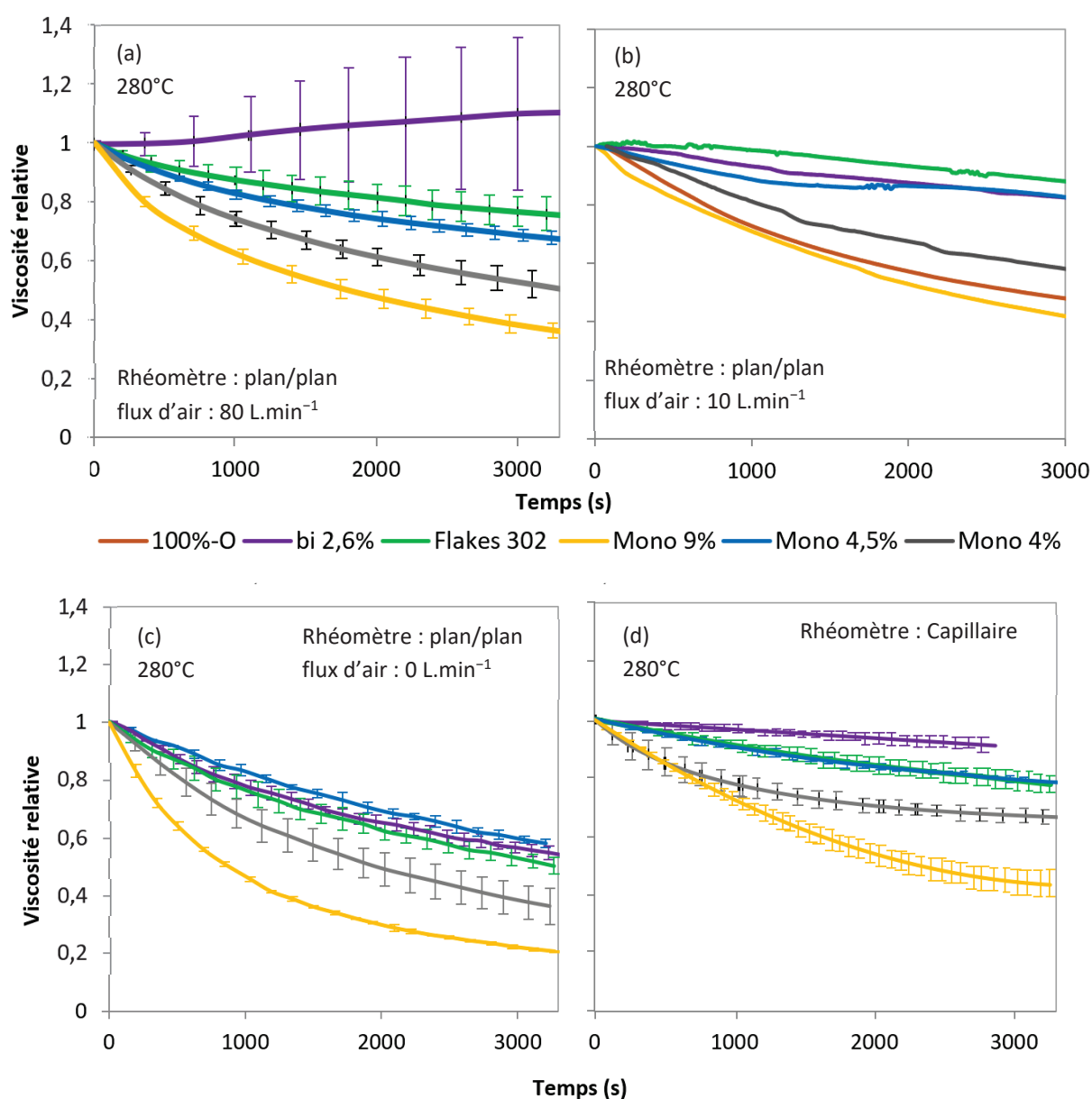


Figure 11 : Evolution de la viscosité relative au cours du temps à 280°C sous différents flux d'air : (a) 80 L.min⁻¹, (b) 10 L.min⁻¹, (c) 0 L.min⁻¹ et (d) mesures réalisées au rhéomètre capillaire sous atmosphère ambiante.

Globalement, les mêmes tendances peuvent être observées quelles que soient les conditions d'analyse. Les flakes Mono 4% et 9% se dégradent plus rapidement et plus fortement que les autres échantillons. Le Mono 4,5%, le bicouche 2,6% et le Flakes 302 ont un comportement globalement similaire avec une dégradation moins marquée. La somme des flakes opaques, représentés par l'échantillon 100%-0 a un comportement proche du Mono 9%, présentant de fortes dégradations. Enfin, le flakes Bi 2,6% est le seul échantillon dont la viscosité augmente après un temps de dégradation sous flux d'air de 80L.min⁻¹. Le dosage des groupements de fin de chaîne carboxylique, dont la valeur des groupements COOH et OH est présentée en Tableau 5, révèle que la quantité de groupements hydroxyles de l'échantillon Bi 2,6% est supérieure (104 mmol.kg⁻¹) au Flakes 302 et Mono 9% (73 mmol.kg⁻¹ et 70 mmol.kg⁻¹ respectivement). On peut supposer que la réaction de transestérification est prédominante face à la réaction de dégradation pour cet échantillon [18].

Par ailleurs, il peut être constaté que les variations de viscosité des Fig. 11b et 11d sont proches, leurs conditions expérimentales, un flux d'air de 10 L.min⁻¹ et une dégradation réalisée au rhéomètre capillaire, mènent au même comportement. Un fort flux d'air (80 L.min⁻¹) va en revanche favoriser les dégradations (à l'exception du flakes Bi 2,6% qui voit sa viscosité augmenter par des réactions de post-condensation). L'augmentation de l'apport d'oxygène et d'humidité causée par le flux d'air renforce donc la dégradation thermo-oxydative.

Enfin, l'absence de flux d'air intensifie les dégradations et leurs cinétiques, avec une viscosité relative diminuant jusqu'à 0,6 pour les échantillons les moins dégradés et 0,3 pour le PET opaque Mono 9% et Mono 4% (voir Fig. 11c). L'absence de flux gazeux empêche en effet l'évacuation de produits de dégradation comme les aldéhydes, réagissant avec le mélange et renforçant le phénomène de dégradation. En effet, l'acétaldéhyde, produit de dégradation majoritaire sous atmosphère inerte ou oxydante, réagit pour former des aldéhydes et de l'eau dans le mélange, engendrant alors des réactions de dégradation hydrolytique diminuant fortement la viscosité. La dégradation thermo-oxydative en milieu confiné serait trois fois plus élevée qu'en milieu aéré, avec évacuation de l'acétaldéhyde, d'après Zimmerman *et al.* [16].

Le procédé d'extrusion-filage implique une dégradation inévitable, mais constante, la viscosité du Flaakes 302 subissant une perte d'environ 10 % à 15 minutes et 20 % au bout d'une heure (en présence d'un flux d'air faible ou au rhéomètre capillaire). La présence de PET opaque pourrait engendrer des dégradations plus importantes d'après le comportement de certains flakes monocouches et de l'échantillon 100%-0, comme l'illustre aussi la Fig. 12 présentant un balayage en fréquence avant et après dégradation. Ceci pourrait causer une baisse de la stabilité du procédé ainsi que des pertes de performances du produit fini.

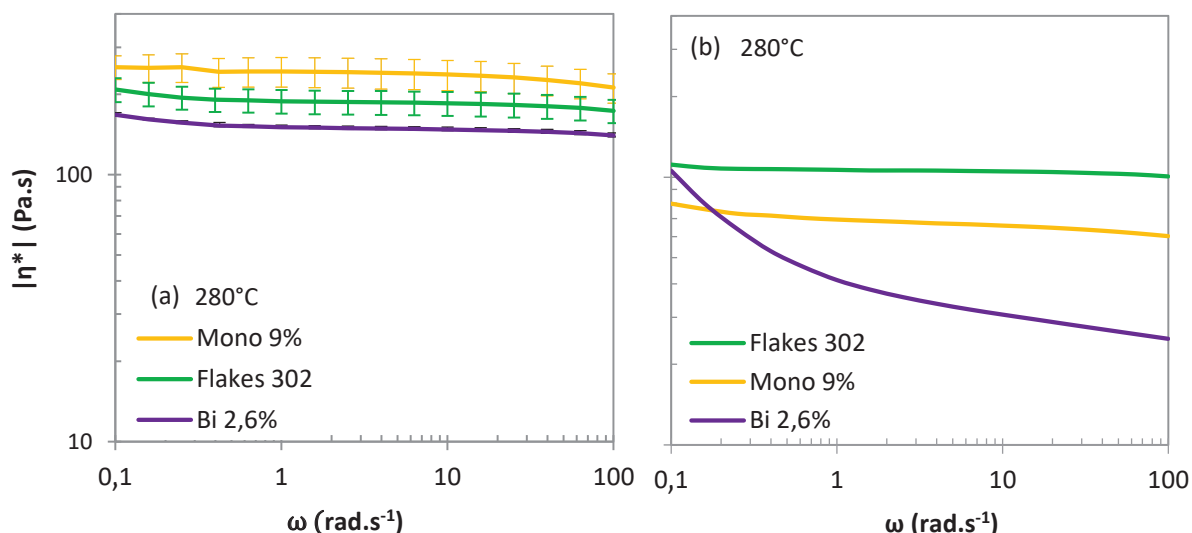


Figure 12 : Viscosité complexe en cisaillement en fonction de la fréquence d'oscillation d'échantillons de PET opaque et PET classique avant (a) et après (b) dégradation thermo-oxydative, à 280°C sous un flux d'air de 10 L.min⁻¹.

3.2.5 Aptitude au filage

Le filage au laboratoire, réalisé à l'aide d'un rhéomètre capillaire complété d'un système de bobinage comme présenté dans la section 2.2.11 n'est qu'une adaptation sommaire du procédé utilisé dans l'industrie. Cependant, ce montage permet de mesurer la force d'étirage, approximation de la viscosité élongationnelle, et de l'allongement maximal avant rupture du filament et ainsi d'évaluer schématiquement l'aptitude au filage des échantillons. Cette analyse a été réalisée avec une filière de diamètre 0,5 mm sur les quatre flakes opaques et le Flakes 302, présentée en Fig. 13a, ainsi qu'avec une filière de diamètre 1 mm en Fig. 13b, où l'échantillon 100%-O est aussi représenté.

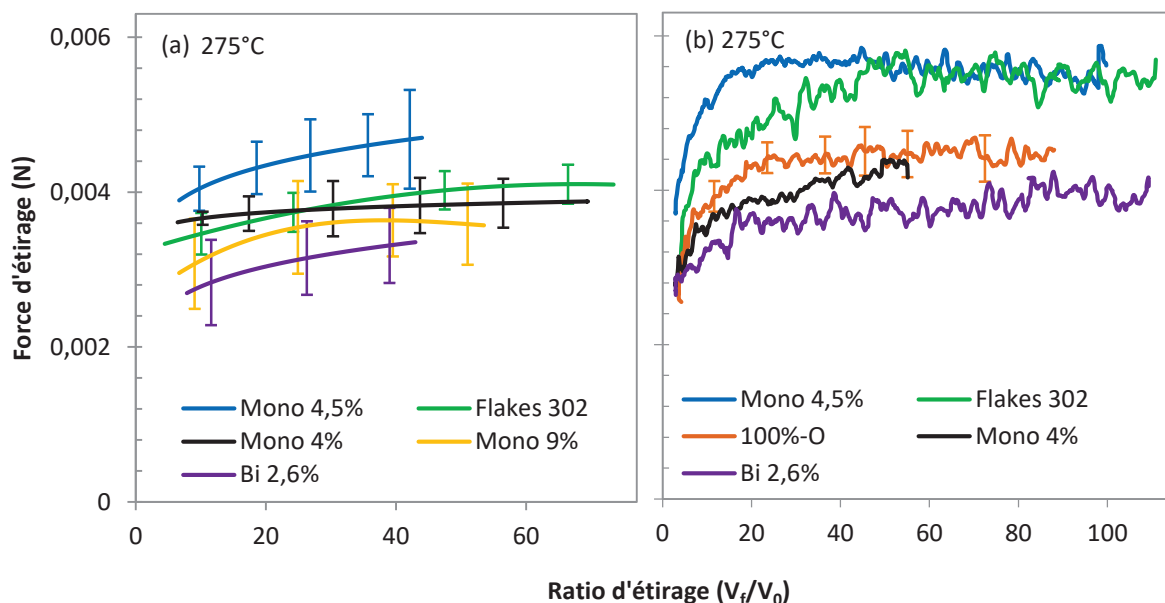


Figure 13 : Force en fonction du ratio d'étirage réalisée à 275°C avec une filière de 0,5 mm de diamètre (a) et 1 mm de diamètre (b). (a) Courbes obtenues en traçant la tendance moyenne de cinq mesures, (b) courbes brutes d'une répétition.

Les courbes présentées en Fig. 13a sont des tendances de la moyenne des courbes obtenues après cinq répétitions de l'analyse. Le rapport signal sur bruit étant très élevé, les courbes brutes ne sont pas présentées. En revanche, les courbes présentées en Fig. 13b sont brutes, l'utilisation d'une filière de diamètre plus élevée permet d'améliorer le rapport signal sur bruit, le filament produit durant l'analyse étant plus épais. A noter que seul l'échantillon 100%-O comprend trois répétitions, les autres courbes proviennent d'une seule mesure. L'objectif initial était de créer une courbe maîtresse indépendante du diamètre de la filière et du débit en traçant la viscosité élongationnelle apparente en fonction du taux de déformation. Cependant, les filières n'ayant pas la même longueur (10 mm pour un diamètre de 0,5, et 16 mm pour un diamètre de 1 mm), les courbes ne se superposent pas. En effet, il a été observé [5] que la longueur du capillaire a une influence dans la mesure de la viscosité élongationnelle (voir chapitre I). De plus, la cinétique de refroidissement du filament durant l'étirage est dépendante du diamètre de celui-ci, modifiant les propriétés rhéologiques.

Cependant, les mêmes constatations peuvent être observées sur l'une ou l'autre figure. En premier lieu, les résultats sont peu discriminants entre les différents échantillons. Leur comportement est similaire, avec une force d'étirage qui augmente légèrement en fonction du taux d'étirage, formant ensuite un plateau après un ratio d'étirage de 50. La tendance globale suit les mêmes observations que les analyses de rhéologie en cisaillement décrites précédemment. Le Bi 2,6% a une force d'étirage à la rupture et un taux maximal d'étirage moindre comparés aux autres échantillons. Cette plus faible aptitude au filage des bicouches ne peut être expliquée par la présence de TiO_2 dont le taux est moindre que l'échantillon Mono 4,5% qui a pourtant la force d'étirage la plus élevée. De plus, la viscosité élongationnelle évolue de la même manière que la viscosité en cisaillement en présence de faibles taux de charges et aux faibles déformations selon la loi de Trouton ($\eta_{el} = 3 \times \eta_0$), elle devrait donc être légèrement supérieure au PET sans charges. La formulation de la matrice doit alors être mise en cause, avec notamment l'influence de la masse molaire. Les résultats précédents montrent en effet une masse molaire plus faible pour les PET opaques bicouches (une IV de 0,7 dl.g⁻¹ contre 0,82 dl.g⁻¹ pour le flakes de référence). Le même raisonnement peut être appliqué à l'échantillon 100%-O, qui a une force d'étirage et une IV plus faible que le Flakes 302. L'enchevêtrement des chaînes est alors moindre, responsable d'une faible force d'étirage et d'une plus faible capacité d'allongement, pouvant créer des ruptures de filaments plus rapidement que les autres échantillons [19,20]. Ces mesures indirectes de viscosité élongationnelle confortent les analyses de rhéologie en cisaillement, et mettent l'accent sur l'influence de la masse molaire quant à la tension présente sur la ligne de filage, phénomène observé par d'autres auteurs [21].

De plus, le ratio d'étirage maximal avant rupture semble inférieur pour les différents grades de PET opaque par rapport au Flakes 302, même si cette tendance s'estompe lorsque la filière utilisée à un diamètre plus grand (Fig. 13b). Cette grandeur est primordiale pour définir l'aptitude d'un matériau à se déformer sans casser, à la base du procédé de filage. Cependant, il est nécessaire que la rupture du filament doive être une fracture du matériau en voie fondue, proche de la filière, là où la rhéologie élongationnelle gouverne. Dans le cadre de cette analyse, les ruptures n'étaient pas situées dans cette zone, mais plutôt entre les poulies, probablement causées par des instabilités, vibrations du système de filage ou défauts dans le filament refroidi. De plus, le caractère aléatoire de ces ruptures rend son exploitation difficile, et ne permet donc pas de quantifier l'aptitude de ces matériaux à se déformer en élongation.

La tendance du PET opaque à rompre à de plus faibles ratios d'étirage lorsque la filière à un faible diamètre (0,5 mm) reste cependant une information intéressante qualitativement. FPM utilise en effet des filières de même diamètre ou de diamètre plus faible, et pourrait donc subir des ruptures aléatoires de filaments. Cette tendance pourrait s'expliquer par une viscosité élongationnelle trop faible, ne permettant pas au filament de résister aux vibrations induites par le système de filage. L'amélioration du ratio d'étirage à la rupture et de la force d'étirage de l'échantillon Bi 2,6% avec une filière de plus grand diamètre supporte ce point. Il peut aussi être suggéré que la présence de particules augmente les probabilités de rupture aléatoire du filament, car elles ajoutent des points singuliers dans le filament. En effet, la disparité des valeurs de ratio d'étirage avant rupture des échantillons de PET opaque présentée dans le Tableau 5 est globalement plus élevée que pour le Flakes 302.

Le compromis entre tension dans la ligne de filage et étirabilité est primordial dans le procédé de filage. La tension doit en effet être la plus élevée possible pour structurer le filament *via* l'orientation moléculaire, comme vu au chapitre I. Cependant, une trop forte tension augmente par ailleurs la probabilité de rupture du filament par « melt fracture » causé par un comportement élastique trop présent, et un manque d'aptitude à s'étirer. La fenêtre de procédé est alors bornée par ces deux aspects antinomiques : la force d'étirage et « l'étirabilité ». Cependant, cette analyse ne semble pas se situer entre ces deux bornes comme en témoignent les plus faibles valeurs de la force d'étirage et du ratio d'étirage à la rupture du Bi 2,6% par rapport au Flakes 302. Ces deux grandeurs devraient pourtant varier en sens opposé. Il peut être suggéré que l'échantillon Bi 2,6% a une viscosité élongationnelle trop faible pour résister aux perturbations mécaniques de la mesure comme mentionné dans le paragraphe précédent, due à sa faible masse molaire. D'après cette analyse, une viscosité élongationnelle plus faible que le Flakes 302, engendrerait à la fois une force d'étirage et un taux d'étirage à la rupture plus faible, c'est-à-dire potentiellement une qualité de filaments et une stabilité du procédé toutes les deux amoindries. Cependant, les conditions

expérimentales sont très différentes du procédé industriel (taux de déformation, technique d'étirage...), ne permettant pas d'extrapoler ce constat aux conditions réelles de filage, notamment sur l'étirabilité. Il n'en reste pas moins que ce grade de PET opaque, le plus commun, a une plus faible masse molaire que le Flakes 302 causant une plus faible force d'étirage et donc une tension plus faible dans la ligne de filage, constat problématique pour FPM.

3.3 Influence du TiO₂ sur la dégradation du PET

La caractérisation des différents PET opaques et transparents ne permet pas d'observer une influence claire du taux de TiO₂, car la formulation des matrices PET varie d'un échantillon à l'autre en même temps que le taux de charges. Afin de n'observer que l'influence du taux de charges, des systèmes PET/TiO₂ ont été formulés au mélangeur interne avec une même matrice de PET vierge, grade de bouteille. Le TiO₂ a été incorporé à différentes concentrations sous forme de mélange-maître comme détaillé dans la section 2.1.5. Leur viscosité intrinsèque et comportement rhéologique en cisaillement ont été étudiés.

3.3.1 Viscosité intrinsèque

La viscosité intrinsèque des mélanges est présentée dans le Tableau 6, passant de 0,62 à 0,65 dL.g⁻¹ entre le Flakes 302 et la formulation contenant 6 % de TiO₂. Ces résultats indiquent que la présence de TiO₂ n'accentue pas les scissions de chaînes durant le procédé. La faible augmentation de l'IV avec l'ajout de TiO₂ est probablement dû à l'incertitude de mesure de l'IV en présence de charges. En effet, la concentration de la matrice dans le solvant est difficile à évaluer du fait du taux de charges imprécis.

Tableau 6 : Influence du taux de TiO₂ sur la valeur de viscosité intrinsèque de mélanges de PET vierge/TiO₂.

	PET vierge brut (Sidel)	Systèmes PET vierge/TiO ₂		
		0 %	3 % massique	10 % massique
IV (dL.g ⁻¹)	0,84 ± 0,01	0,62 ± 0,02	0,63 ± 0,02	0,65 ± 0,02

Le TiO₂ n'a donc pas d'effet dégradant notable sur la matrice polymérique durant sa mise en forme (par mélangeur interne), ce qui laisse supposer que la présence de ces charges n'accentuera pas la perte de masse molaire durant le procédé. La composition de la matrice serait donc déterminante dans le comportement à la dégradation, et le taux de charges négligeable.

3.3.2 Viscosité en voie fondue

L'influence du TiO₂ sur la viscosité en cisaillement du PET et sa stabilité dans le temps a aussi été étudiée *via* des mesures de $|\eta^*(\omega)|$ pour $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction du temps, présentées

en Fig. 14. Les échantillons précédents ayant tous montré un comportement newtonien indépendamment de leur taux de TiO_2 , la fréquence d'oscillation a été fixée à 1 rad. s^{-1} pendant une heure, permettant à la fois de mesurer la viscosité newtonienne η_0 au début de l'analyse ainsi que d'étudier le comportement à la dégradation (viscosité en fonction du temps).

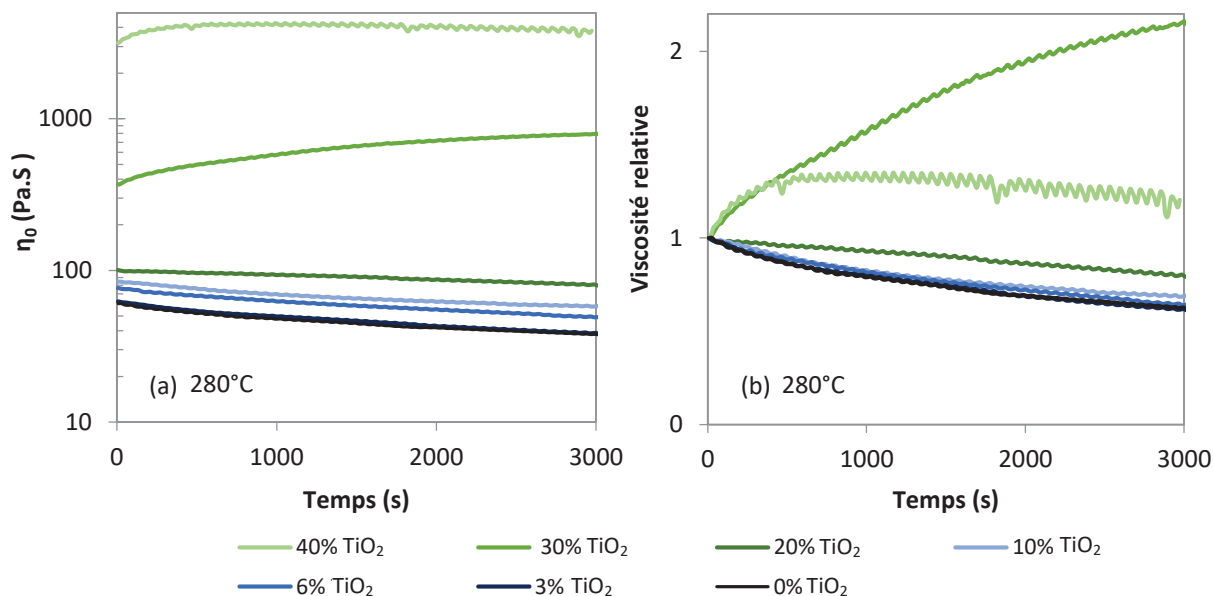


Figure 14 : Évolution de la viscosité newtonienne (a) et relative (b) dans le temps à 280°C de mélanges de PET/ TiO_2 à différents taux de charges.

Les courbes de la Fig. 14a montrent une augmentation de la viscosité avec le taux de TiO_2 comme observé auparavant et dans la littérature [15]. De plus, il peut être constaté que la perte de viscosité dans le temps est similaire pour les échantillons dont le taux de TiO_2 est inférieur à 10 %. Le TiO_2 n'a pas d'influence sur la dégradation thermo-oxydative de la matrice PET à des taux cohérents avec les formulations de bouteilles présentes sur le marché. La concentration en TiO_2 ne semble donc pas modifier le comportement à la dégradation du PET, tant par la mesure de l'IV après sa mise en forme que par l'étude de la viscosité dans le temps.

À plus haut taux de charges (courbes vertes), le comportement à la dégradation est différent. En effet, la dégradation de la matrice est masquée par le comportement des charges formant un réseau à l'approche du seuil de percolation, augmentant alors fortement la viscosité dans le temps, notamment à 30 % de charges. En revanche, L'échantillon à 20 % ne voit pas sa viscosité augmenter, car sa concentration de charges est trop faible. L'échantillon à 40 % voit sa viscosité augmenter dans les premières minutes le temps de la formation du réseau, puis diminuer du fait de la dégradation de la matrice.

Enfin, l'aptitude au filage de quelques-uns de ces systèmes a pu être qualitativement étudiée. Les courbes de force d'étirage en fonction du ratio d'étirage des échantillons à 0 %, 3 % et 10 % de TiO_2 sont présentées en Fig. 15.

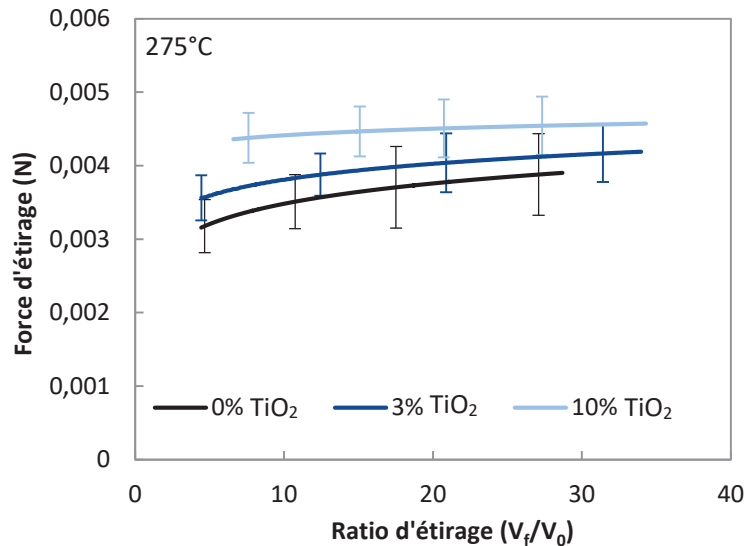


Figure 15 : Force d'étirage en fonction du ratio d'étirage réalisés à 275°C sur des systèmes PET/TiO₂.

Il peut être observé que la force d'étirage, approximation de la viscosité élongationnelle, augmente légèrement avec le taux de TiO₂. Cette augmentation est cohérente avec la loi d'Einstein citée précédemment (p 81). En effet, aux faibles taux de déformation, la viscosité élongationnelle évolue de la même manière que la viscosité en cisaillement et augmente donc en présence de charges, bien que cette tendance ne soit pas visible dans le cas des différents flakes opaques. Il peut être suggéré que l'influence de la matrice des différents grades de PET opaque est supérieure à l'influence du taux de TiO₂. De plus, le ratio d'étirage maximal avant rupture est quant à lui similaire entre les échantillons de la Fig. 15, contrairement aux flakes de PET opaque, dont la présence de TiO₂ semblait diminuer le ratio d'étirage. Cela supporte l'hypothèse d'une plus forte influence de la matrice que des charges. Le TiO₂ ne serait donc pas néfaste en termes de force d'étirage et d'étirabilité, les deux grandeurs les plus aptes à décrire l'aptitude au filage d'un matériau selon la méthodologie employée dans ce projet. Cependant, le filage à haute vitesse reste très différent de cette analyse, tant concernant les taux de déformation appliqués, les mécanismes de refroidissement et cristallisation, la structure du filament, son diamètre final, etc... L'influence du taux de TiO₂ sera donc étudiée plus en détail dans le chapitre suivant, aux moyens de tests de filages à l'échelle pilote.

3.4 Discussion

3.4.1 récapitulatif des résultats

Le gisement de bouteilles de FPM se divise en trois catégories distinctes selon leur taux de charges ; i) les bouteilles transparentes, ii) les bouteilles opaques colorées, et iii) les bouteilles opaques blanches. Seules les bouteilles opaques blanches ont un taux de charges élevé, les distinguant nettement des autres catégories. La notion de PET opaque se référera uniquement à

ce type de bouteilles. Le TiO_2 rutile est la charge majoritaire constitutive du PET opaque ainsi que du Flakes 302 (constitués d'environ 10% d'opaque blanc). Ces particules sont en tout point similaires aux charges de TiO_2 rajoutées durant l'extrusion en tant qu'additif par FPM. De plus, la propension des charges à s'agglomérer dans la matrice PET après mise en forme du filament est imperceptible avec les analyses effectuées. Les charges dans les bouteilles de lait ne semblent donc pas incompatibles avec le procédé de filage spunbond. La quantité de charges est en revanche différente, et pourrait de ce fait perturber le procédé.

Par ailleurs, les matrices polymériques de différents grades de PET opaque ont été comparées au Flakes 302. La viscosité intrinsèque du PET opaque est inférieure au PET transparent, notamment le grade bicouches. La viscosité en cisaillement est en revanche légèrement supérieure en moyenne, due à la présence de charges (à l'exception de l'échantillon bicouches). L'analyse SEC et la rhéologie inverse confirme ces résultats, avec une plus faible masse molaire du PET opaque en moyenne, notamment à cause de l'échantillon Bi 2,6%. La force d'étirage des échantillons Bi 2,6%, Mono 9% et 100%-O est aussi inférieure au Flakes 302, significatif d'une viscosité élongationnelle plus faible. L'orientation moléculaire au cours du filage pourrait donc être diminuée par le PET opaque, diminuant les propriétés des filaments produits. La capacité des échantillons à être étirés est difficile à étudier, mais une tendance peut être observée qualitativement, le PET opaque semble rompre à des vitesses d'étirage plus faibles que le Flakes 302. Cette observation semble pouvoir s'expliquer par une viscosité élongationnelle trop faible, ne supportant pas les perturbations induites par le système de filage, et non par une incapacité du polymère à s'étirer en voie fondue. Par ailleurs, les cinétiques de dégradation à températures de mise en forme ont aussi été étudiées selon différentes conditions expérimentales. Le PET opaque semble se dégrader nettement plus vite et plus fortement que le Flakes 302, notamment à cause des échantillons Mono 9% et Mono 4%. L'échantillon Bi 2,6% à une dégradation similaire, voire plus ténue comparée au Flakes 302, avec même une augmentation de viscosité (post-condensation) dans certaines conditions. Le taux de charges ne semble encore une fois n'avoir pas d'influence majeure comparé à la formulation de la matrice, du moins aucune tendance en ce sens n'a pas été établie.

L'impact du TiO_2 sur le comportement de la matière première reste cependant difficile à observer, chaque matrice ayant une formulation différente et donc un comportement propre. Des systèmes ayant la même matrice, mais contenant des concentrations de TiO_2 différentes ont donc été formulés et leur comportement rhéologique caractérisé. Le comportement à la dégradation ne semble pas être impacté par le taux de charges aux faibles concentrations, tant lors de la mise en forme que lors d'analyses au rhéomètre, comme supposé précédemment. Enfin, l'aptitude au filage matérialisé par la force d'étirage et le ratio d'étirage à la rupture, ne semble pas être

impactés par le taux de TiO_2 , avec même une force d'étirage qui augmente légèrement avec le taux de charges.

3.4.2 *Limites*

La problématique industrielle de ce projet ne peut être étudiée en laboratoire qu'au prix de certaines approximations, créant de nombreuses limites à cette étape de cartographie.

En premier lieu, les échantillons de flakes opaques étudiés ne sortent pas du cycle classique de post-consommation, mais sortent directement du procédé de mise en forme, soit en post-industriel. Ils ont donc subi un premier procédé de mise en forme par extrusion-soufflage, mais la partie utilisation du produit du cycle de vie n'a pas eu lieu. Une bouteille de lait post-consommation bicouche a cependant été caractérisée et comparée à l'échantillon Bi 2,6%, dont la formulation est très probablement identique (cette application industrielle étant une niche). La viscosité intrinsèque a été mesurée à $0,64 \text{ dL.g}^{-1}$ contre $0,7 \text{ dL.g}^{-1}$ pour le Bi 2,6% (cf Tableau 4 et 5). La durée de vie du produit et son utilisation pourrait donc avoir un effet sur la qualité de la matrice PET opaque, notamment son IV et donc sa masse molaire. Pour autant, cette constatation n'est pas observée concernant les bouteilles transparentes dont l'IV moyen est $0,82 \text{ dL.g}^{-1}$, comme l'atteste le Flakes 302. En effet, l'IV du PET vierge de Sidel est de $0,84 \text{ dL.g}^{-1}$, grade très largement utilisé pour la fabrication de bouteilles. Dans ce cas, la perte de masse molaire due au procédé de mise en forme additionnée à celle due à l'utilisation du produit est très faible, inférieure à celle du PET opaque précédemment cité ne concernant que la durée de vie du produit. La présence de TiO_2 pourrait expliquer cette différence de comportement. En effet, le TiO_2 a une forte activité photocatalytique, dégradant petit à petit la matrice organique qui l'entoure par oxydation ou réduction lors de l'absorption de rayons UV [28], pouvant alors se manifester par une diminution de masse molaire dans les temps longs. Négliger la durée de vie du produit pourrait donc minimiser l'impact du PET opaque sur la qualité de la matière première.

Concernant les charges contenues dans le PET opaque, il a été conclu qu'elles étaient en tout point similaires à celles utilisées par FPM en tant qu'additifs. Cependant, le traitement de surface des charges n'a pas pu être directement étudié. La dispersion des charges dans la matrice après filage au rhéomètre capillaire pour les échantillons de PET opaque a permis de vérifier que les interactions particules-particules sont limitées, aucun agglomérat n'étant visible. Si les traitements de surface diffèrent, le résultat semble le même. Cependant, le procédé de mise en forme de FPM est bien plus contraignant que le filage au laboratoire, ce qui pourrait rendre la question du traitement de surface primordiale, et ces observations insuffisantes. Le prochain chapitre, dans sa deuxième partie, investiguera plus en détail l'impact de traitements de surface différents sur le filage à échelle pilote et sur les propriétés du filament.

Par ailleurs, Le PET est sensible à son environnement, à l'eau et au flux gazeux environnant lors d'analyses en voie fondue. Cette sensibilité à des paramètres non contrôlables engendre des variations de comportement au sein d'une même formulation. À titre d'exemple, afin de réaliser des mesures rhéologiques, des pastilles doivent être mises en forme à la presse à 275°C, dans un environnement non contrôlé. Cette mise en forme engendre des dégradations certaines, normalement reproductibles d'un échantillon à l'autre, car la température et le temps de mise en forme ont été fixés, mais les conditions extérieures varient, impactant sur l'ampleur des dégradations. De plus, le temps d'exposition de l'échantillon à l'atmosphère environnant, bien que contrôlé au maximum, varie entre l'étuve et le début de l'analyse ou de la mise en forme, modifiant la reprise eau de l'échantillon. Comme vu au chapitre I, la reprise en eau dépend en premier lieu de la surface spécifique de l'échantillon et est très rapide. Il en découle une variabilité des résultats, matérialisée par un écart-type, rendant l'analyse parfois peu discriminante.

De plus, la détermination de la recyclabilité du PET opaque ne peut pas se baser uniquement sur la caractérisation de la matière première. Le procédé de filage à hautes vitesses est en effet très différent du système de filage utilisé dans ce chapitre, tant sur le taux de déformation appliqué que sur les mécanismes de formation du filament. Ces différences peuvent révéler, confirmer, ou infirmer l'influence des caractéristiques du PET opaque vu dans ce chapitre sur sa recyclabilité. La mise en forme par extrusion-filage et la caractérisation des filaments produits doivent être menées pour apporter un nouvel éclairage sur cette problématique. Ayant observé dans ce chapitre que le PET opaque n'était pas si différent en termes de comportement que le Flakes 302, bien qu'ayant des caractéristiques propres, le filage du PET opaque a été jugé possible à l'échelle pilote et industrielle, et fera donc l'objet du chapitre III de ce manuscrit.

4. Conclusion

L'objectif principal de cette étape de cartographie était, en caractérisant et comparant les matières premières utilisées par FPM, de juger de la qualité du PET opaque et d'estimer sa recyclabilité. La notion de PET opaque a été mieux définie, permettant de se focaliser sur le PET opaque blanc uniquement, contenant en moyenne 5,7 % de charges. Les charges contenues dans le PET opaque ont été caractérisées, et se trouvent être les mêmes que le TiO_2 utilisé par FPM comme additif dans son procédé, de forme sphérique, avec un diamètre de 200 nm environ, et de type rutile. Une substitution de ce dernier par le PET opaque peut donc être envisagée. De plus, aucune influence notable imputable uniquement au taux de TiO_2 n'a pu être observée, y compris avec les systèmes PET vierge/ TiO_2 dont seul le taux de charges variait.

La matrice, différente selon le grade de PET opaque, semble en revanche légèrement modifier le comportement des flakes opaques par rapport au Flakes 302, la matière première de référence de FPM. Une plus faible masse molaire en poids est observée pour le Bi 2,6% ($33\,200\text{ g.mol}^{-1}$ contre $39\,200\text{ g.mol}^{-1}$ pour le Flakes 302 en moyenne) tandis qu'une plus forte propension à se dégrader à température de mise en forme est observée pour le Mono 9%. Le mélange des différents grades de PET opaque, 100%-0, a une plus faible masse molaire, viscosité élongationnelle et une plus forte dégradabilité. L'aptitude au filage, mesurée *via* la force d'étirage à la rupture et le ratio d'étirage avant rupture suit la même tendance. Bien que ténues, ces différences peuvent avoir un impact sur l'activité de FPM en diminuant la fenêtre de mise en œuvre, ou les propriétés du produit fini. Une augmentation de la cinétique de dégradation ou une masse molaire initiale plus faible peuvent en effet engendrer des instabilités dans le procédé de filage ou une modification des propriétés du matériau (voir chapitre I, section 3.3).

Une modification de la formulation de ces échantillons semble alors nécessaire pour stabiliser leur viscosité dans le temps, augmenter leur masse molaire durant l'extrusion, ou diminuer les interactions particules-matrice. Ces pistes d'amélioration ont été explorées et seront détaillées dans les prochains chapitres de ce travail. Avant cela, il convient de poursuivre le premier objectif de ce projet consistant à évaluer la recyclabilité du PET opaque. Des tests de filage à échelles pilotes ont été réalisés, l'influence du PET opaque sur le produit fini a donc pu être déterminée et présentée dans le chapitre III.

Les résultats obtenus dans ce chapitre peuvent être résumés selon une liste jugeant les propriétés du PET opaque par rapport aux propriétés du Flakes 302 :

- Aspects positifs :
 - La nature des charges du PET opaque est en tout point similaire à celle utilisée dans un additif de FPM, une substitution de ce dernier par le premier peut donc être envisagée.
 - Aucune tendance ne peut être dégagée quant à l'impact du taux de charges (dans des concentrations similaires à celles trouvées dans le PET opaque) sur la dégradabilité durant le procédé et sur l'aptitude au filage.
 - Les propriétés du PET opaque, pas si éloignées de celles du Flakes 302, permettent de réaliser des tests de filage à échelle industrielle.

- Aspects négatifs :
 - La masse molaire du PET opaque peut être inférieure à celle du Flakes 302, notamment à cause de la formulation bicouche.
 - L'aptitude au filage, défini par la force d'étirage (*i.e.* a viscosité élongationnelle) et le ratio d'étirage avant rupture, est moindre pour le PET opaque que pour le Flakes 302.
 - La dégradabilité du PET opaque est plus forte que celle du Flakes 302 en moyenne, notamment à cause du Mono 9% et Mono 4%.

- Limites de l'étude :
 - L'influence du PET opaque sur le produit fini ne peut être anticipée avec les analyses réalisées dans ce chapitre tant le procédé d'extrusion-filage est spécifique et très fortement non linéaire.
 - Les changements de propriétés causés par l'utilisation du produit lors de sa première vie, *i.e.* en tant que bouteille de lait, ont été négligés, mais pourraient avoir un impact.
 - Le traitement de surface des charges contenues dans le PET opaque peut être différent et donc modifier le comportement du matériau dans les conditions réelles de mise en forme.

- Axes de travail découlant des observations précédentes :
 - L'influence du PET opaque sur le produit fini doit être analysée via des tests à échelle pilote. Ce sera l'objet de la première partie du chapitre III
 - L'influence du traitement de surface des charges doit être évaluée en conditions réelles. Ce sera l'objet de la seconde partie du chapitre trois.
 - La masse molaire du PET opaque doit être augmentée pour équivaloir à celle du Flakes 302. Ce sera l'objet du chapitre IV.
 - La cinétique de dégradation du PET opaque à température de mise en forme doit être atténuée. Ce sera en partie l'objet de la première partie du chapitre IV.

Références

1. Solomon, O.; Z.Z. Ciutta Determination de La Viscosite Intrinseque de Solutions de Polymeres Par Une Simple Determination de La Viscosite. *J. Appl. Polym. Sci* **1962**, *6*, 24, 683–686.
2. Tuminello, W.H. Determining Molecular Weight Distributions from the Rheological Properties of Polymer Melts. In Proceedings of the 71st Soc. Rheol.; Madison, Wisconsin, 1999.
3. Wu, S. Chain Structure and Entanglement. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1989**, *27*, 4, 723–741, doi:10.1002/polb.1989.090270401.
4. Härth, M.; Kaschta, J.; Schubert, D.W. Rheological Study of the Reaction Kinetics in a Poly(Ethylene Terephthalate) Melt. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *120*, Na, 70–75, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.001.
5. Christopher W. Macosko *Rheology: Principles, Measurements and Applications*; 1994; Vol. 86; ISBN 1560815795.
6. Aho, J. Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing. PhD Thesis, Tampere University of Technology, 2011.
7. Laun, H.M.; Schuch, H. Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **1989**, *33*, 1, 119–175, doi:10.1122/1.550058.
8. Martín-Gullón, I.; Esperanza, M.; Font, R. Kinetic Model for the Pyrolysis and Combustion of Poly-(Ethylene Terephthalate) (PET). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58*, Na, 635–650, doi:10.1016/S0165-2370(00)00141-8.
9. Veronovski, N.; Lešnik, M.; Verhovšek, D. Surface Treatment Optimization of Pigmentary TiO₂ from an Industrial Aspect. *J. Coatings Technol. Res.* **2014**, *11*, 2, 255–264, doi:10.1007/s11998-013-9553-8.
10. Braun, J.H.; Baidins, A.; Marganski, R.E. TiO₂ Pigment Technology: A Review. *Prog. Org. Coatings* **1992**, *20*, 2, 105–138, doi:10.1016/0033-0655(92)80001-D.
11. Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 4, 855–874, doi:10.1007/s10853-010-5113-0.
12. Taniguchi, A.; Cakmak, M. The Suppression of Strain Induced Crystallization in PET through Sub Micron TiO₂ Particle Incorporation. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 19, 6647–6654, doi:10.1016/j.polymer.2004.06.056.
13. White, J.L.; Cakmak, M. Orientation Development and Crystallization in Melt Spinning of Fibers. *Adv. Polym. Technol.* **1986**, *6*, 3, 295–337, doi:10.1002/adv.1986.060060307.
14. Ziabicki, A.; Jarecki, L.; Sorrentino, A. The Role of Flow-Induced Crystallisation in Melt Spinning. *E-Polymers* **2004**, *4*, 1, 1–14, doi:10.1515/epoly.2004.4.1.823.
15. Einstein, A., *Ann. Physik*, 19, 289 (**1906**); 34, 591 (**1911**).
16. Zimmerman, H.; Kim, N.T. Investigations on Thermal and Hydrolytic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20*, 10, 680–683, doi:10.1002/pen.760201008.

17. Nait-Ali, K.L. Le PET Recyclé En Emballages Alimentaires : Approche Expérimentale et Modélisation. Thèse de Doctorat, Matériaux. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. tel-00292038, 2008.
18. Nait-Ali, L.K.; Bergeret, A.; Colin, X. Un Modèle Cinétique Pour Prédire Les Modifications de Structure Macromoléculaire Du PET Pendant Son Recyclage Mécanique. *Mater. Tech. EDP Sci.* **2011**, *99*, 4, 373–390, doi:10.1051/mattech/2011002.
19. Petrie, C.J.S.; Denn, M.M. Instabilities in Polymer Processing. *AIChE J.* **1976**, *22*, 2, 209–236, doi:10.1002/aic.690220202.
20. Gupta, R.K.; Kothary, V.B. *Manufactured Fibre Technology*; Springer Science & Business Media, Ed.; Springer Science & Business Media: Dordrecht, The Netherlands, 1997; ISBN 978-94-010-6473-6.
21. Ziabicki, A. Effects of Molecular Weight Spinning and Mechanical Properties of High-Performance Poly (Ethylene Terephthalate) Fibers Correlation of Molecular Weight. *Polish Acad. Sci.* **1996**, *66*, 11, 705–712.
22. Van Dyk, A.C.; Heyns, A.M. Dispersion Stability and Photo-Activity of Rutile (TiO₂) Powders. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 2, 381–391, doi:10.1006/jcis.1998.5686.

Méthodologies pour les chapitres III et IV

Les prochains chapitres investigueront l'aptitude au filage des différentes formulations mises en forme *via* un procédé pilote de filage à haute vitesse. La stabilité du procédé et les propriétés des filaments obtenus seront les principaux aspects étudiés. La méthodologie employée pour produire et caractériser les filaments est présentée dans les lignes qui suivent. De plus, une courte étude sera présentée sur l'influence de certains paramètres du procédé de filage, que sont le débit et la pression d'étirage, sur les propriétés des filaments.

1. Méthodes de mise en œuvre

1.1. Extrusion

Les formulations élaborées dans les prochains chapitres sont bien entendu composées principalement d'une matrice PET, et d'additifs à incorporer dans de faibles proportions. Le procédé d'extrusion permet de produire les différentes formulations de manière homogène, sous forme de granulés et en quantité suffisante (~3 kg) pour le procédé de filage.

Avant toute mise en forme, la matière première PET a été séchée sous vide à 115°C pendant 15 heures. Une extrudeuse bi-vis a ensuite été utilisée (LEISTRIZ ZSE18), de diamètre des vis de 18 mm et d'un rapport longueur/diamètre L/D de 60. Le protocole d'extrusion élaboré pour les prochains chapitres est composé de deux cycles d'extrusion distincts.

Le premier cycle vise uniquement à transformer la matière première, sous forme de flakes, en granulés. Le profil de vis utilisé est illustré en Fig. 1. Le flakes est complexe à introduire dans l'extrudeuse de manière stable du fait de sa granulométrie fluctuante et sa faible densité apparente. Il en résulte un débit d'alimentation de l'extrudeuse particulièrement peu précis malgré l'utilisation d'un doseur gravimétrique, d'où la nécessité de réaliser des granulés avant

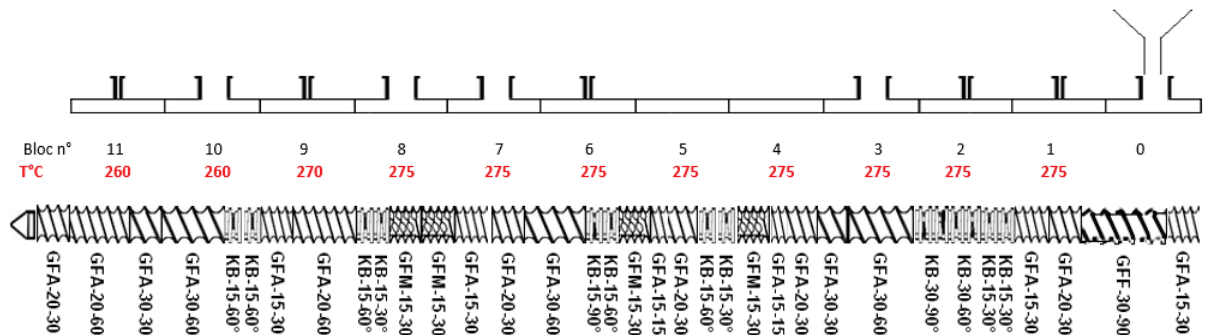


Figure 1 : Profil de vis et de températures du premier cycle d'extrusion, dit « de transport ».

toute formulation. Le profil de vis utilisé pour ce premier cycle contient de nombreux éléments de transport complété de quelques éléments plus cisailant. Ce cycle est réalisé à 4 kg.h^{-1} , avec une rotation des vis de $800 \text{ tours.min}^{-1}$. Le jonc en sortie d'extrudeuse est placé sur un tapis refroidi par flux d'air, puis granulé en extrémité de la ligne. Dans ces conditions, le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse est inférieur à une minute.

Le second cycle d'extrusion vise quant à lui à produire les différentes formulations en mélangeant la matrice sous forme de granulés issus du cycle 1 et les additifs, réactifs ou non. Le chapitre III.A n'utilise pas d'additifs réactifs. De ce fait, le profil de vis et de température du premier cycle a été réutilisé pour le second cycle (conditions expérimentales : 4 kg.h^{-1} et 400 tr.min^{-1}). Concernant l'autre partie du chapitre III et le chapitre IV, les formulations étudiées nécessitent une réaction entre l'additif et la matrice. Un autre profil de vis a donc été employé pour leur second cycle, présenté en Fig. 2. Ce profil de vis possède plus d'éléments de cisaillement que le précédent, ainsi qu'un contrefilet permettant d'augmenter le temps de séjour. Le débit est fixé à 2 kg.h^{-1} . Les additifs sont introduits à l'aide d'un autre doseur avec un débit minimal de 100 g.h^{-1} . La réalisation d'un « dry Blend » est parfois nécessaire pour atteindre les concentrations d'additifs souhaitées, pouvant atteindre $0,1 \%$ en masse, soit 2 g.h^{-1} . Le dry blend est alors composé de la matrice réduite en poudre de $0,5 \text{ mm}$ de diamètre et de l'additif à hauteur de quelques grammes.

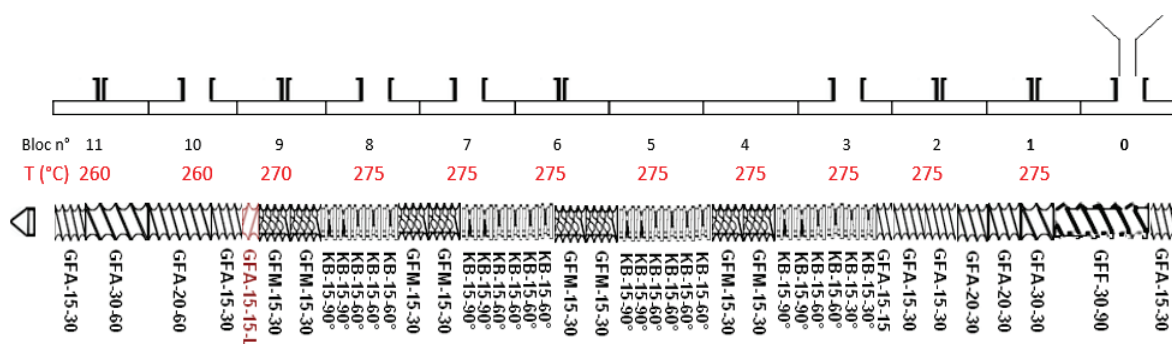


Figure 2 : Schéma du profil de vis et de températures utilisé lors du second cycle d'extrusion pour les formulations nécessitant une étape d'extrusion réactive.

Le temps de séjour de ce second profil a été qualitativement mesuré à un débit de 2 kg.h^{-1} et une rotation des vis de 400 tr.min^{-1} , via l'incorporation de noir de carbone dans la trémie. L'observation du changement de couleur sur le jonc prélevé toutes les 20 secondes a permis d'établir le temps de séjour moyen à $6'20$, avec une coloration nettement visible à l'œil dès $4'40$ et jusqu'à 9 minutes. Ce temps de séjour est donc suffisant pour les réactions en jeu durant l'extrusion. En effet, les cinétiques de réaction les plus longues de certains réactifs tels que le PMDA ont été évaluées à 5 minutes dans le mélangeur interne. Par ailleurs, la réalisation des deux cycles permet de s'approcher de la durée du procédé industriel de FPM, dont le temps de séjour

moyen avoisine les 12 minutes entre le début de l'extrudeuse monovis et la sortie du pack de filage.

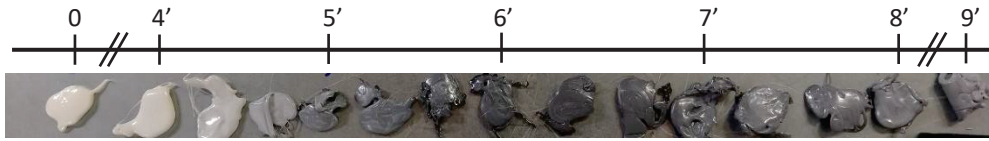


Figure 3 : Estimation du temps de séjour (échantillonnage toutes les 20 secondes) d'un grade de PET vierge mélangé à du noir de carbone à $t=0$.

1.2. Filage à haute vitesse

Les formulations, une fois extrudées, ont été mises en forme par filage *via* un procédé pilote détenu par la section R&D du groupe Freudenberg (Weinheim, Allemagne). Cet appareil est illustré en Fig. 4. Il est composé d'une vis de transport (dizaines de centimètres), d'une pompe volumétrique, d'un pack de filage et d'un système d'étirage aérodynamique. Ce dernier est positionné à 1,5 m sous le pack de filage et se compose d'un entonnoir dont l'embouchure est reliée à un injecteur d'air pressurisé projetant de l'air comprimé vers le bas jusqu'à 5,4 bars. Le pack de filage est composé d'un filtre (100 μm) ainsi que de quatre filières de 0,5 mm de diamètre.

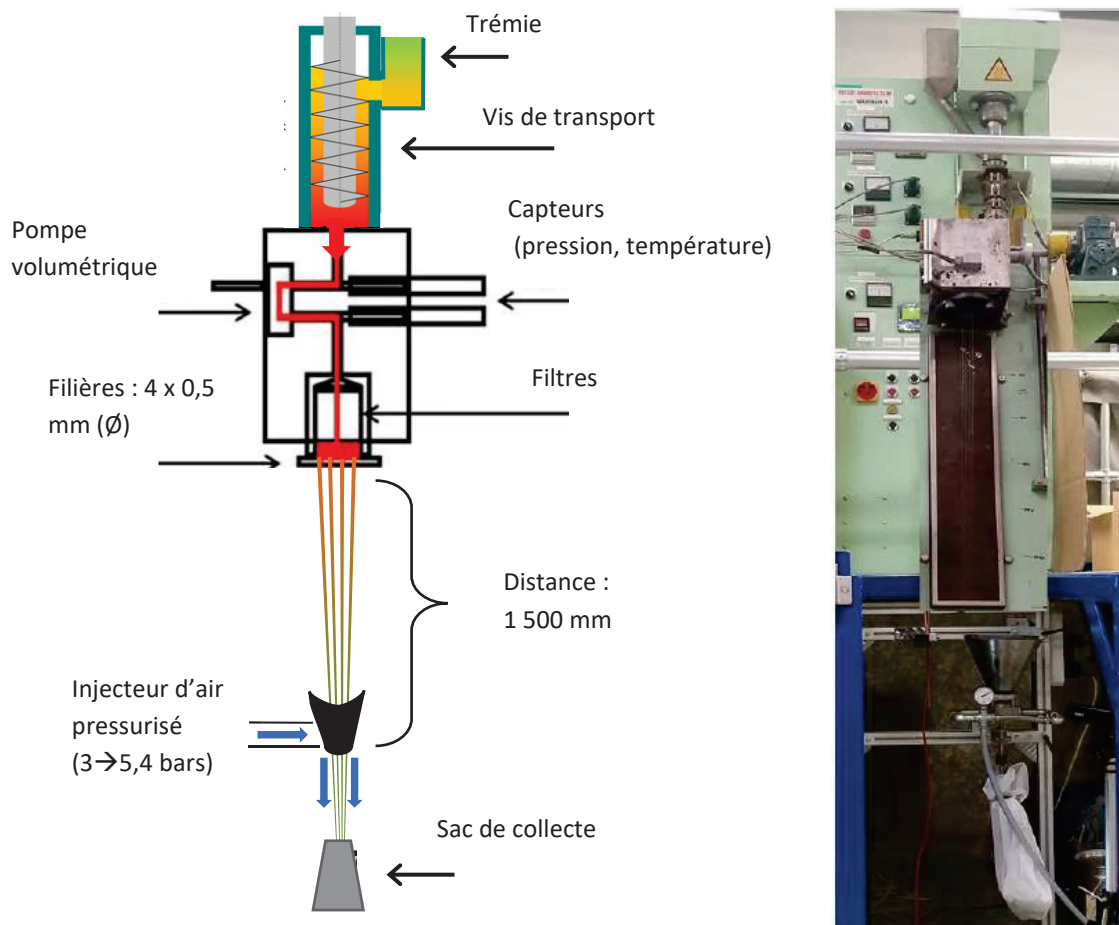


Figure 4 : Schéma (gauche) et photographie (droite) du système de filage à haute vitesse à étirage aérodynamique.

L'intérêt de ce procédé est d'une part d'observer qualitativement l'aptitude au filage des formulations et d'autre part de produire des filaments pour leur caractérisation ultérieure. Une manière d'évaluer simplement l'aptitude au filage d'une formulation est de mesurer la pression maximale, et donc le taux d'étirage maximal, que peut subir le matériau sans rupture de filament, comme réalisé avec le montage de laboratoire du chapitre II. Une autre méthode consiste à mesurer l'écart-type des propriétés de filaments d'une même formulation, notamment du titre. L'écart-type est en effet relié à la stabilité du procédé, il augmente lorsque le taux d'étirage devient trop élevé pour la filabilité du matériau, causé par des instabilités durant l'étirage. Cette méthode permet d'observer des différences de filabilité plus faibles entre formulations mises en forme avec la même pression d'étirage.

La caractérisation des propriétés des filaments, notamment mécanique, a été réalisée. Ces propriétés dépendent, a priori et généralement comme décrit dans la synthèse bibliographique (chap. I), plus des paramètres de procédé que des propriétés intrinsèques du matériau. Fixer la vitesse de filage semble alors nécessaire pour comparer les formulations entre elles. Cependant, la capacité à supporter une vitesse de filage élevée, *i.e.* mesurer la filabilité, est également une information primordiale nécessaire au projet. La démarche choisie a donc été de maximiser la pression d'étirage pour chaque formulation, tout en conservant la stabilité du procédé. La pression d'étirage peut donc varier entre échantillons (chapitre IV), pénalisant les propriétés mécaniques des échantillons filés à faible vitesse, mais soulignant leur impossibilité à atteindre les vitesses de filage souhaitées. Malheureusement, la pression d'étirage maximale de l'appareil a aussi évolué au cours du projet pour des raisons externes (instabilité du réseau d'air comprimé). Elle est passée de 5,4 bars au chapitre III.A, à 5 bars pour la suite du projet. Cette modification involontaire du procédé complexifie les comparaisons entre chapitres.

Les paramètres clés de cet appareil sont la température de mise en forme, la vitesse de la pompe volumétrique définissant le débit en sortie de filière ainsi que la pression d'étirage. Ce projet ayant pour but d'étudier de nouvelles formulations, il est nécessaire de fixer des paramètres. Des tests en amont de ce projet visant à être le plus représentatif du procédé industriel de FPM ont été réalisés à 285°C et 2,5 g.min⁻¹.trou⁻¹. Ces mêmes paramètres ont donc été utilisés comme base de l'étude.

2. Méthodes de caractérisation

2.1 Essai de traction

La résistance à la traction est une caractéristique cruciale du filament, notamment selon les critères de FPM, elle sera donc évaluée systématiquement. Les propriétés mécaniques des

filaments ont été mesurées par un test de traction adapté aux filaments de 2 à 10 dtex (le dtex est une unité permettant de masse linéique correspondant à des g par 10 km, permettant de mesurer la section des filaments, connaissant la densité du matériau) *via* dynamomètre Lenzing AG modèle Vobrodyn. La longueur de jauge a été fixée à 20 mm et la vitesse de traction à 50 mm.min⁻¹. Avant l'analyse, une mesure du titre du filament est réalisée par ce même appareil, consistant en une mesure du diamètre. La contrainte est mesurée en cN/tex, une unité industrielle avec 1 cN/tex ⇔ 7,3 MPa.

10 filaments sont analysés par formulation. La moyenne de la ténacité, du titre, et de l'allongement ainsi qu'une courbe représentative sont ensuite extraites. Un intervalle de confiance à 95 % "u" est par ailleurs calculé *via* l'équation suivante :

$$u = 2 \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Avec σ l'écart-type de la série de mesure et n le nombre d'échantillons mesurés. La contrainte vraie τ_r est aussi calculée ainsi que son intervalle de confiance à 95 % à partir de la Ténacité « TN » et de l'allongement a la rupture « All » *via* les équations :

$$\tau_r = TN \cdot \left(\frac{All(\%)}{100} + 1 \right) \quad (2)$$

$$u_{\sigma_r} = \sqrt{u_{TN}^2 + \left(\frac{u_{TN}}{TN} \right)^2 + \left(\frac{u_{All}}{All} \right)^2} \quad (3)$$

2.2 Stabilité dimensionnelle

Un autre comportement d'intérêt dans le domaine du non-tissé est la stabilité dimensionnelle en température. De nombreuses méthodes existent pour la caractériser, dans le cas de FPM elle est évaluée sur la nappe de non-tissé par un retrait libre en température après un passage au four sous air de 15 minutes à 180°C. Cependant, cette mesure est complexe à réaliser sur des filaments d'une dizaine de micromètres de rayon. L'incertitude de la mesure est donc conséquente. Des essais ont été réalisés *via* un appareil mécanique Dupont, mais n'a pas permis d'exploiter les résultats du fait d'écart-types trop élevés.

Une autre méthode est de mesurer l'allongement d'un filament soumis à une tension (inférieure à sa limite d'élasticité) durant une montée en température, au moyen d'un analyseur thermomécanique (TMA). Cependant, la variabilité des résultats, la fragilité des filaments (rupture de filaments lors de la mise en place et durant l'analyse) et la durée de la mesure rendent cette méthode d'analyse non exploitable pour ce projet.

Un moyen indirect d'évaluer la stabilité dimensionnelle est une mesure du taux de cristallinité. En effet, comme vu dans la synthèse bibliographique, le retrait en température à 200°C est causé par la mobilité des chaînes amorphes orientées retrouvant un état relaxé isotrope. La phase cristalline est en revanche plus stable à ces températures, ce qui permet de limiter le retrait. Plus le taux de cristallinité est élevé, plus le retrait est faible [1,2]. Ce n'est évidemment pas le seul paramètre gouvernant le retrait, le niveau d'orientation de la phase amorphe joue par exemple un rôle important (plus elle est élevée, plus le retrait sera grand). Il constitue toutefois une bonne approximation lorsque l'objectif est d'étudier des filaments orientés *via* le même procédé d'étirage.

Le taux de cristallinité a donc été systématiquement mesuré *via* une DSC Q200 de TA instrument sur la première montée en température, réalisée à 10°C.min⁻¹ sous un flux de 50 mL.min⁻¹ d'azote. Le taux de cristallinité χ_c a été calculé selon l'équation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{\Delta H_f^0} \quad (4)$$

Avec $\Delta H_f = \frac{\Delta H_f^{mesuré}}{1-\varphi}$ l'enthalpie de fusion ; $\Delta H_{cf} = \frac{\Delta H_{cf}^{measured}}{1-\varphi}$ l'enthalpie de cristallisation froide ; ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait de PET, égale à 119,8 J.g⁻¹ [3] ; et φ la concentration massique de charges. L'enthalpie de cristallisation froide a été déterminée en intégrant le pic correspondant entre 75°C et 160°C, entre 160°C et 270°C pour l'enthalpie de fusion. Un exemple de courbes obtenues sur des filaments est présenté en Fig. 5.

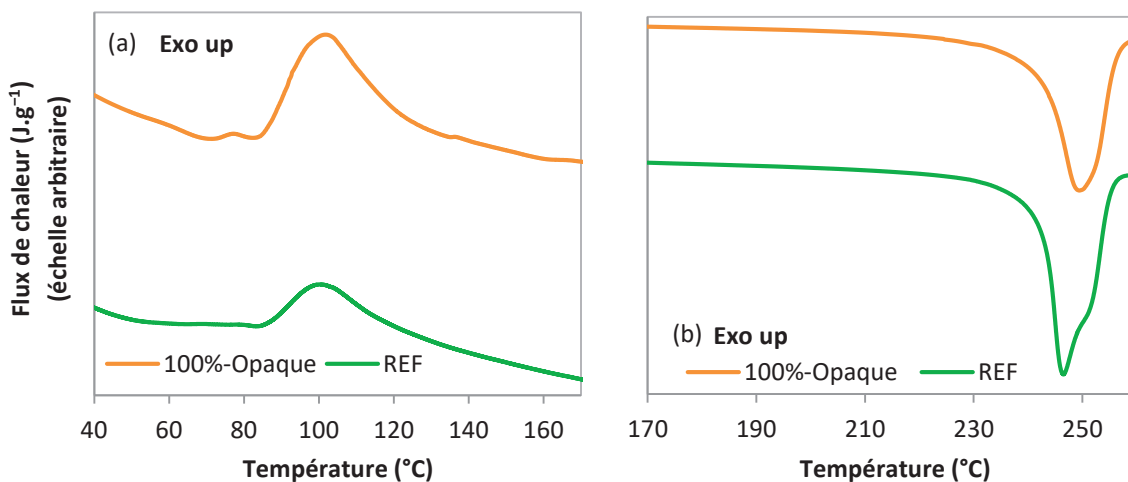


Figure 5 : Thermogrammes de cristallisation froide (a) et de fusion (b) de filaments à base de Flakes 302 et de PET opaque (voir chapitre III), réalisés à 10°C.min⁻¹

Il peut être observé un pic de cristallisation froide plus marqué pour la courbe orange par rapport à la courbe verte, ce dernier est donc plus cristallin. Inversement, le pic de fusion est plus marqué sur la courbe verte plutôt qu'orange, avec une double population de cristaux. En effet, les

cristaux formés dans la DSC lors de la montée en température vont fondre à une température plus élevée que les cristaux formés durant le filage, créant un épaulement sur le pic de fusion.

3. Influence des paramètres de procédé sur les propriétés des filaments

Comme rappelé précédemment, la qualité des filaments dépend avant tout du procédé de filage. Pour mieux cerner l'influence du procédé sur les résultats, une courte étude a été menée sur l'influence du débit et du taux d'étirage. La température (285°C) ou la distance séparant la filière du système d'étirage (1 500 mm) ont en revanche été fixées pour toutes les expériences.

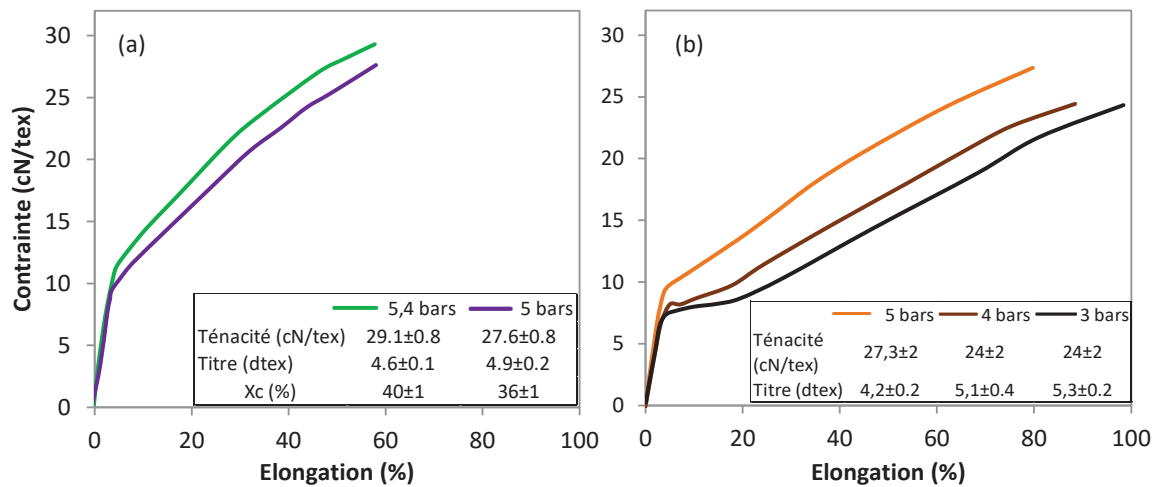


Figure 6 : Courbe contrainte-déformation et tableaux de valeurs de la ténacité et du titre de formulations à base de (a) Flakes 302 et (b) PET opaque (formulations du chap.IV.B), filés avec des pressions d'étirage différentes.

L'influence de la pression d'étirage sur une même formulation est présentée en Fig. 6. Les autres paramètres de procédé ont été maintenus constants. L'augmentation de la pression d'étirage se traduit par une augmentation de la résistance à la traction, comme vu dans la littérature [4]. Le module de Young ne varie pas. La limite d'élasticité est en revanche modifiée, et augmente avec la pression d'étirage. Après la limite d'élasticité, un phénomène de striction est observé, il est d'autant plus marqué que la pression d'étirage est faible (Fig. 6b). Au-delà, une augmentation relativement monotone de la contrainte avec la déformation est observée.

Par ailleurs, le titre (dépendant uniquement du diamètre du filament, la densité étant jugée constante), est de plus en plus faible avec l'augmentation de la pression, significatif d'une augmentation du taux d'étirage (DR). La vitesse d'étirage V_f peut être calculée à partir de la densité du matériau, le titre, le rayon de la filière R_0 et le débit initial selon les équations (5) et (6) :

$$DR = \left(\frac{R_0^2}{R_f^2} \right) = \frac{V_f}{V_0} \quad (5)$$

$$V_f = \left(\frac{R_0^2}{\left(\sqrt{\frac{\text{titre}}{\text{densité}} \times \frac{1}{\pi}} \right)^2} \right) \times \frac{Q}{\pi R_0^2} \quad (6)$$

Le gain des propriétés mécaniques et la réduction du titre avec la pression d'étirage traduisent une augmentation de l'orientation moléculaire au sein du filament créé par l'augmentation de la vitesse de filage comme vu au chapitre I. Le taux de cristallinité (Fig. 6a) corrobore ce phénomène. En effet, la cristallisation induite dépend de l'orientation moléculaire des chaînes de PET, et il peut être constaté qu'il augmente bien avec la pression d'étirage.

L'influence du débit a aussi été étudiée à une pression d'étirage constante de 5,4 bars. L'objectif était d'augmenter le taux d'étirage malgré l'impossibilité d'augmenter la vitesse finale du filament. En effet, une réduction du débit permet d'augmenter le taux d'étirage (voir équation (5)). La Fig. 7 présente (a) la courbe de contrainte-déformation d'un même matériau à différents débits et (b) les valeurs de titre et ténacité correspondantes.

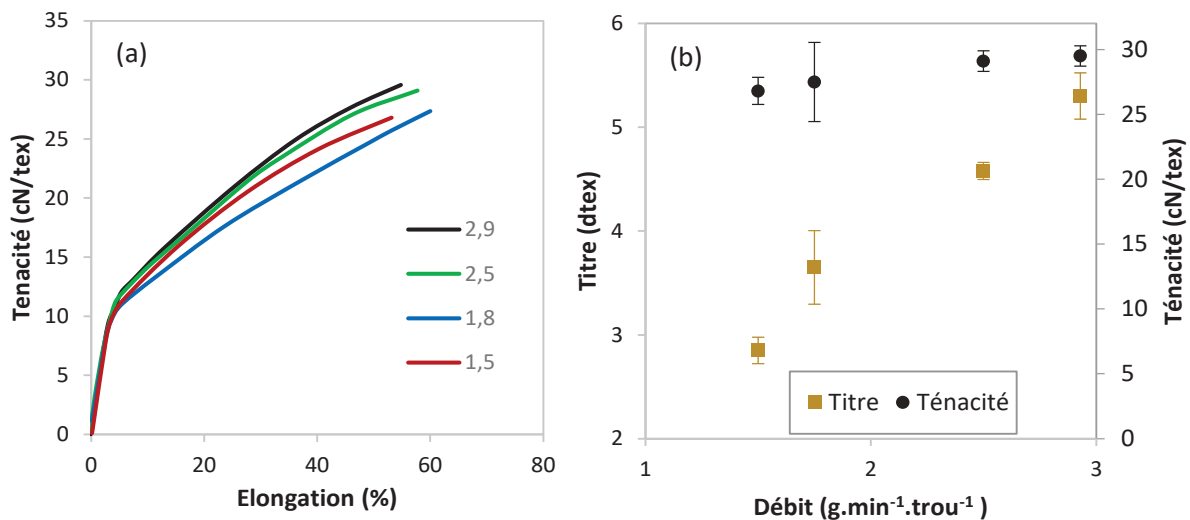


Figure 7 : (a) Courbes contrainte-déformation à différents débits (g.min⁻¹.trou⁻¹) et (b) Titre et ténacité en fonction du débit; pour une même formulation (Flakes 302 extrudé, chapitre III.A).

Le titre diminue fortement avec la réduction du débit, confirmant l'augmentation du taux d'étirage. Cependant, la ténacité diminue lorsque le taux d'étirage augmente. Ce comportement surprenant suggère qu'un optimum de taux d'étirage existe et qu'il a été dépassé. À cette pression d'étirage (5,4 bars), l'optimum des propriétés est obtenu avec un débit de 2,9 ou 2,5 g.min⁻¹.trou⁻¹. Cette suggestion est corroborée par le taux de cristallinité, plus haut pour un débit de 2,5 g.min⁻¹.trou⁻¹ (44 %) que pour 1,8 g.min⁻¹.trou⁻¹ (37 %).

Certains auteurs affirment que l'augmentation du débit, augmentant le taux de cisaillement dans la filière, a un effet bénéfique sur l'orientation et les enchevêtrements des chaînes, ainsi que sur le phénomène de nucléation nécessaire à la cristallisation [5]. Le filament

produit possède alors de meilleures propriétés. L'orientation des chaînes durant le passage dans la filière nécessite que le temps caractéristique des chaînes de polymères soit supérieur aux taux de déformation dans la filière, *i.e.* que le nombre de Weissenberg (We) soit supérieur à 1. Dans notre cas, le cisaillement induit à la paroi de la filière à un débit maximal de 2,9 g.min⁻¹.trou⁻¹ (2,5 cm³.min⁻¹, la densité du PET fondu étant 1,17 [6]) est de 6 580 s⁻¹, (et de 3 400 s⁻¹ pour un débit de 1,5 g.min⁻¹.trou⁻¹) défini par :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4 \times Q}{\pi \times R^3} = \frac{4 \times \left(\frac{2,5 \times 10^{-6}}{60}\right)}{\pi \times (0,2 \times 10^{-3})^3} = 6 580 \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

De plus, le temps caractéristique du polymère, plus difficile à mesurer, peut être approximé par les temps de relaxation le plus court τ_N et plus long τ_w définis selon :

$$\tau_N = \frac{\eta_0}{G_N^0} = \frac{100}{10^6} = 10^{-4} \text{ s} \quad (8)$$

$$\tau_w = \eta_0 \times J_e^0 = 10^{-3} \text{ s} \quad (9)$$

Avec G_N^0 le module au plateau, équivalent à 10⁶ Pa [7,8], η_0 la viscosité à cisaillement nul, proche de 100 Pa.s. et J_e^0 est la complaisance limite d'équilibre, définie selon l'équation :

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \times \lim_{\omega \rightarrow 0} \times \frac{G'(\omega)'}{\omega^2} \quad (10)$$

J_e^0 est difficile à déterminer d'après le comportement viscoélastique de nos échantillons. Nous avons donc considéré J_e^0 comme étant l'inverse de la valeur du module correspondant à l'intersection de G' et G'' . Pour le PET de référence, on a $J_e^0 \approx 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$. Le nombre de Weissenberger est donc nettement supérieur à 1 en tenant compte des temps de relaxation le plus long ($6 580 \times 10^{-3} > 1$), pouvant alors induire une orientation des chaînes de PET dans le capillaire, à débit élevé.

Cependant, cette orientation des chaînes dans le sens du flux est perdue lors du gonflement en sortie de filière, d'après de nombreux auteurs [9]. En effet, le gonflement est significatif d'une désorientation et d'un retour des chaînes à un état relaxé. D'autant plus que le gonflement est proportionnel au taux de cisaillement, comme vu dans la synthèse bibliographique. Il reste donc controversé d'imputer l'effet bénéfique de l'augmentation du débit à ce phénomène de pré-orientation durant le passage dans la filière.

D'autre part, la diminution du débit provoque une diminution du titre du filament comme observé en Fig. 7b, et modifie donc la température du filament et la cinétique de cristallisation

durant le filage. Une trempe trop rapide réduirait le taux de cristallinité même si la contrainte (favorisant la cristallisation induite) augmente par ailleurs d'après certains auteurs [10]. Le taux d'étirage, bien que plus élevé, ne suffit alors pas à compenser la cinétique de refroidissement, ce qui engendre une orientation moléculaire et un taux de cristallinité moindre [10].

De ce constat, dont l'explication reste incertaine, car basée sur des concepts trop qualitatifs, un débit de 2,5 g.min⁻¹.trou⁻¹ a été sélectionné pour les chapitres suivants, engendrant un taux de cisaillement aux parois de 5 670 s⁻¹.

4. Conclusion

La réalisation de tests à échelle pilote implique en premier lieu une mise en forme par extrusion, réalisée en deux cycles. Les paramètres d'extrusion ont été maintenus constants dans ce projet. Le procédé de filage possède des paramètres déterminants dans la qualité des filaments produits. La méthode suivie consiste à utiliser un débit de 2,5 g.min⁻¹.trou⁻¹ (créant un taux de cisaillement aux parois de 5 670 s⁻¹ et donc un $We > 1$) et une pression maximale selon l'aptitude au filage de chaque formulation (et selon les capacités fluctuantes de l'appareil). La caractérisation des filaments se base sur leur diamètre, leur résistance à la traction et leur taux de cristallinité.

Références

1. Prevorsek, D.C. ; Kwon, Y.D. ; Sharma, R.K.; Corporation, A.C.; Prevorsek, D.C.; Kwon, Y.D.; Sharma, R.K. Structure and Properties of Nylon 6 and PET Fibres: The Effects of Crystallite Dimensions. *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 2310–2328, doi:10.1007/BF00552253.
2. Lim, J.Y.; Kim, S.Y. Properties of High-Speed Spun High Molecular Weight Poly(Ethylene Terephthalate) Filaments. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1283–1291, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990222)71:8<1283::AID-APP8>3.0.CO;2-V.
3. Stéphane, J. Stratégies de Modifications Physico-Chimiques Des Polyesters Semi-Cristallins. Application à La Fabrication de Bouteilles En Poly (Éthylène Téréphtalate). Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2006.
4. Doufas, A.K.; McHugh, A.J.; Miller, C. Simulation of Melt Spinning Including Flow-Induced Crystallization Part I. Model Development and Predictions. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2000**, *92*, 27–66, doi:10.1016/S0377-0257(00)00088-4.
5. Ziabicki, A. *Processes of Fiber Formation*; Elsevier, Ed.; elsevier science publisher: Oxford OX5 1GB, UK, 2002; ISBN 0 08 044040 1.
6. Zoller, P.; Bolli, P. Pressure-Volume-Temperature Relationships of Solid and Molten Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Macromol. Sci. Part B* **1980**, *18*, 555–568, doi:10.1080/00222348008243730.
7. Yilmazer, U.; Xanthos, M.; Bayram, G.; Tan, V. Viscoelastic Characteristics of Chain Extended/Branched and Linear Polyethylene Terephthalate Resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1371–1377, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20000314)75:11<1371::AID-APP8>3.0.CO;2-5.
8. Wu, S. Chain Structure and Entanglement. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1989**, *27*, 723–741, doi:10.1002/polb.1989.090270401.

9. Walczak, Z.K. Influence of Shearing History on the Properties of Polymer Melt. III. **1973**, *17*, 177–185.
10. Ziabicki, A.; Jarecki, L.; Sorrentino, A. The Role of Flow-Induced Crystallisation in Melt Spinning. *E-Polymers* **2004**, *4*, 1–14, doi:10.1515/epoly.2004.4.1.823.

CHAPITRE III

Filage à échelle pilote des matières premières

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'impact du PET opaque et du TiO₂ sur le filage à haute vitesse. Pour ce faire, des tests de filage à échelle pilote ont été réalisés, permettant de mettre en forme les matières premières présentées dans le chapitre précédent. Ce chapitre comporte deux parties distinctes, toutes deux basées sur le filage de matières premières et la caractérisation des filaments obtenus. La première partie étudie l'influence sur les propriétés des filaments de l'incorporation de PET opaque ainsi que de TiO₂ dans le PET standard. Il sera question de distinguer l'impact de la matrice de PET opaque et l'impact des particules sur le filage. La seconde partie traite de l'influence du traitement de surface des particules de TiO₂, en comparant des formulations contenant du TiO₂ dont leurs surfaces ont été traitées différemment. L'ajout d'un agent dispersant, permettant de modifier les interactions charges-matrices, sera aussi succinctement développé. Ce chapitre est rédigé en anglais, la première partie faisant l'objet d'une publication dans le journal Polymers [1].

Table of contents

Part A: Recyclability of Opaque PET from High Speed Melt Spinning: Determination of the Structures and Properties of Filaments

Abstract	112
1. Introduction	113
2. Materials and Methods	114
2.1 Materials	114
2.1.1 Raw Materials	114
2.1.2 Extruded Blends	114
2.2 Processing Methods	115
2.2.1 Extrusion	115
2.2.2 Melt Spinning	116
2.3 Characterization Methods	116
2.3.1 TGA	116
2.3.2 SEM/EDX	117
2.3.3 DSC	117
2.3.4 Rheology/Absolute Complex Viscosity	117
2.3.5 2.3.5. Intrinsic Viscosity	118
2.3.6 draw down Force	118
2.3.7 WAXS	119
2.3.8 Stress-Strain Curves and Tenacity	120
3. Results and Discussion	121
3.1 Raw Materials and Extruded Samples	121
3.2 PET Melt Spinning Filaments	124
3.2.1 Crystallinity	124
3.2.2 Molecular Orientation	125
3.2.3 Mechanical Properties	128
4. Conclusions	131
Part B: Impact of particles-matrix interactions on high speed spinning process	
1. Introduction:	132
2. Experimental section	133
2.1 Materials	133
2.1.1 TiO ₂ powder	133
2.1.2 Additive	134
2.1.3 Extruded blends	134
2.2 Processing Methods	135
2.3 Characterization Methods	135
2.3.1 TiO ₂ characterization	135
2.3.2 Filaments Characterization	135
3. Results and discussion	136
3.1 Extruded blends	136
3.2 Melt spun filaments	136
3.2.1 Crystallinity	136
3.2.2 Mechanical properties	137
3.3 Discussion	138
4. Conclusion	140

Part A: Recyclability of Opaque PET from High-speed Melt Spinning: Determination of the Structures and Properties of Filaments

Félix Odet, Noëllie Ylla, René Fulchiron and Philippe Cassagnau

Univ-Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS, UMR 5223,
15 Bd Latarjet, 69622 Villeurbanne, France ; felix.odet@freudenberg-pm.com (F.O.);
noellie.ylla@univ-lyon1.fr (N.Y.) ; rene.fulchiron@univ-lyon1.fr (R.F.)

Abstract

Recycling opaque Polyethylene terephthalate (PET), which contains 1 to 10 wt.% TiO₂ submicron particles, has become of interest in the past few years. However, the bottle-to-fiber recyclability of opaque PET has not been assessed yet. In this work, opaque PET packaging has been characterized, and high-speed melt-spun filaments with different amounts of opaque PET (30–50–100%) blended with standard transparent recycled PET (rPET) have been produced in a pilot system. The opaque PET filaments produced have also been compared to a transparent rPET blend with masterbatch PET/TiO₂ at different amounts of filler (1–3–6 wt.%), produced with the same parameters. The structure-property relationship of rPET melt-spun fibers has been investigated with crystallinity measurements, amorphous and crystalline phases orientation, and tenacity. It has been observed that the degree of crystallinity, the mesophase orientation and the tenacity decreases with opaque PET addition and, to a lesser extent, with TiO₂ addition. It has been suggested that TiO₂ particles are not entirely responsible for the decrease in mechanical properties of opaque PET filaments since opaque rPET filaments have inferior properties to rPET/TiO₂ filaments at the same filler content.

Keywords: polyethylene terephthalate (PET); opaque rPET; recycling; TiO₂; crystallinity; tenacity; mesophase; high-speed spinning; filament morphology; molecular orientation

1. Introduction

When considering the environmental issues of the current period in terms of pollution, extraction of non-renewable resources, and greenhouse gas emission, recycling packaging becomes more and more necessary. In this context, improving the recycling rate of packaging is a topic of interest; with rates at 42 % and 24 % in 2019 in Europe and the U.S, respectively, 58 % and 29 % for PET more specifically [2,3]. Fiber production is the most important application for recycled polyethylene terephthalate (r-PET), representing 40 % of the market volume in 2016 [4]. Since packaging formulation is in constant evolution, recyclers need to adapt their process continuously. Recently, opaque PET bottles have emerged in the European market, mainly for milk bottles. Formerly in HDPE, the new technology using PET is filled with submicron TiO_2 particles, and to a lesser extent, carbon black. It is lighter, does not need aluminum sealing, and is faster to produce. Thus, its environmental impact is reduced in terms of energy and water consumption, from 30 % and 20 %, respectively. However, the presence of filler may disturb the recycling activity, especially in the spunbond industry, producing filaments of a few micrometers in diameter. The impact of this new packaging on the melt spinning process and the fiber properties need to be evaluated.

In the high-speed melt spinning process, filaments going out of a capillary die undergo very high extensional strain rates. It generates molecular orientation and stress-induced crystallization responsible for the final mechanical properties, mainly tenacity and dimensional stability [5–7]. The process stability requires a precise range of molar mass and rheological behavior [6]. In addition, the PET filaments' properties are mainly driven by process parameters, such as the strain rate, *i.e.*, spinning speed, as studied by many authors [7–10]. To a lesser extent, it also depends on the raw material properties, such as molar mass [7–10] or the presence of filler [11–16]. A higher molar mass implies higher stress in the spinline and higher relaxation time, resulting in higher molecular orientation and crystallinity [7,9]. The influence of nano-particles in PET melt-spun fiber is diversified, depending on the study conditions and filler content. Some authors observe the reduction of mechanical properties due to poor orientation and crystallization [14,16,17], and some note better properties at low concentrations of nano-filler [15,18,19]. More specifically, the influence of TiO_2 on high-speed spinning has rarely been studied. However, some authors [11] observe an anti-nucleating effect of TiO_2 on stress-induced PET crystallization, whereas TiO_2 has a nucleating effect on non-isothermal slow crystallization. Finally, recycled opaque PET (O-rPET) influence on high-speed spinning has not been reported yet. This work attempts to evaluate mechanical recyclability *via* the high-speed spinning process of commercial opaque PET bottles and understand the origin of the O-rPET filaments' structure and properties.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

2.1.1 Raw Materials

rPET transparent flakes, named “standard rPET” in this study, came from Freudenberg Performance Material (Colmar, France) and were used as the reference. This rPET grade is constituted by various post-consumer PET bottles, mainly colored, some opaque and transparent. The post-consumer bottles undergo selective sorting, washing, drying, and grinding, allowing the flakes to contain less than 100 ppm PVC, 25 ppm metals, 20 ppm textile, and 150 ppm polyolefin.

Opaque rPET flakes from milk bottles were used, coming directly from the injection blow-molding process of industrial collaborators of Freudenberg Performance materials (Colmar, France) without being used by consumers. It contained 5.7 wt.% of TiO₂. The different properties of raw materials are shown in Table 1.

Table 1: Properties of the raw materials: Standard rPET and opaque rPET.

Name	Standard rPET	Opaque rPET
Composition	rPET transparent flakes	Opaque rPET flakes
Filler content (wt.%)	0.8	5.7
Intrinsic viscosity (IV)¹ (dL.g⁻¹)	0.82	0.73
$\eta_0$¹ (Pa.s) at 280°C	175	175
Melting temperature (°C)	246	252
Crystallization temperature (°C) at 10°C.min⁻¹	192	202

¹ The calculation of IV and η_0 is detailed later in this paper.

As described in Table 1, the intrinsic viscosity of opaque PET was lower than the reference one. On the other hand, crystallization temperatures of raw materials were slightly different, with higher temperatures for opaque PET compared to the reference. It suggests a nucleating effect of TiO₂ on crystallization, as observed by various authors [11].

2.1.2 Extruded Blends

For high-speed melt spinning, different blends of standard rPET and opaque rPET were produced by extrusion, as summarized in Table 2. In another part, standard rPET with several amounts of TiO₂ were extruded, as detailed in Table 3. The TiO₂ used in these blends was a PET/TiO₂ 50/50 masterbatch Cromomix 80,068 provided by ICAP Masterbatch.

Table 2: Characteristics of the extruded blends between standard and opaque rPET matrices.

Name	REF	30%-O	50%-O	100%-O
Composition	standard rPET	standard rPET + 30 % opaque PET mix	standard rPET + 50 % opaque PET mix	100 % opaque PET mix
Filler content (wt.%)	0.8	2.5	3.3	5.7
η_0 (Pa.s) at 270°C	56	67	86	81
Intrinsic viscosity (IV) (dL.g⁻¹)	0.56	0.56	0.55	0.55

Table 3: Characteristics of the extruded blends between standard rPET and masterbatch PET/TiO₂50/50.

Name	REF	1%-Ti	3%-Ti	6%-Ti
Composition	standard rPET	standard rPET + 1 % TiO ₂	standard rPET + 3 % TiO ₂	standard rPET + 6 % TiO ₂
Amount (wt.%) of PET/TiO₂ 50/50 masterbatch	0	2	6	12
Filler content wt.%	0.8	1.8	3.8	6.8
η_0 (Pa.s) at 270°C	56	65	57	77
Intrinsic viscosity (IV) (dL.g⁻¹)	0.56	0.56	0.53	0.52

TGA analysis was conducted to determine the filler content of each extruded blend shown in Tables 2 and 3. The REF, composed of standard rPET, contained about 0.8 % filler. The 100%-opaque sample contained about 5.7 %, mostly TiO₂. The other blends had intermediate filler contents. The formulations with TiO₂ from the masterbatch had a similar filler content as the previous formulations, from 1.8 wt.% to 6.8 wt.%.

2.2 Processing Methods

At first, PET samples were dried before any melt processing and analysis in the melted state. The drying was performed in a vacuum oven at 115°C for 15 h.

2.2.1 Extrusion

Blends, defined in Tables 2 and 3, were produced *via* the extrusion process. A twin-screw extruder (Leistritz, Nuremberg, Germany; Diameter D = 18 mm with an L/D of 60) was used at 275°C, with a flow rate of 4 kg.h⁻¹ and a screw rotational speed of 300 rpm. Before blending, each sample, *i.e.*, standard rPET and O-rPET mix, was extruded separately to transform the flakes into pellets at 275°C (operating conditions: 4 kg.h⁻¹ and 800 rpm).

2.2.2 Melt Spinning

High-speed melt spinning was carried out in a pilot system from Freudenberg Performance Materials R&D (Weinheim, Germany) with a spin pack of 4 dies of 0.5 mm diameter. Samples were melted at 285°C in a transport screw before passing through a gear pump, defining the throughput of material coming into the die. The throughput (Q) was fixed at 2.5 g.hole⁻¹.min⁻¹, corresponding to 2.1 cm³.min⁻¹, since the melt PET density was 1.17 [17]. The filaments underwent drawing to an aerodynamic injector with a pressure established at 5.4 bar. It corresponded to a take-up speed of 6000 m.min⁻¹, producing filaments of 4.6 dtex. The following equations describe the high-speed spinning test:

- Initial velocity V_0 of filament:

$$V_0 = \frac{Q}{\pi R_0^2} = \frac{2.1 \cdot 10^{-6}}{\pi \times (2.5 \cdot 10^{-4})^2} = 11 \text{ m.min}^{-1} \quad (1)$$

With the initial radius of the filament $R_0 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ m

- Hencky strain ε_H :

$$\varepsilon_H = \ln \left(\frac{R_0^2}{R_f^2} \right) = 5.9 \quad (2)$$

With R_f the radius of the drawn filament measured at 10.5 μm and calculated with the titer (4.6 dtex) and the density of the filament (1.37) according to Equation (3):

$$R_f = \sqrt{\frac{\text{titer}}{\text{density}} \times \frac{1}{\pi}} = \sqrt{\frac{4.6}{1.37} \times \frac{1}{\pi}} = 10.35 \text{ } \mu\text{m} \quad (3)$$

- Draw ratio (DR):

$$DR = \frac{V_f}{V_0} = e^{\varepsilon_H} = 360 \quad (4)$$

- Take-up speed V_f :

$$V_f = DR \cdot V_0 \approx 6000 \text{ m.min}^{-1} \quad (5)$$

2.3 Characterization Methods

2.3.1 TGA

The filler content of each material was determined by mass loss measurement on a TGA Q500 (TA instrument, Waters technologies Corporation, Massachusetts, USA). A 10°C.min⁻¹ ramp was applied from ambient to 660°C, with an airflow of 40 mL.min⁻¹. The mass loss between 200°C

(to deal with dried samples) and 660°C represented the matrix content. The remaining mass corresponded to the inorganic filler content.

2.3.2 SEM/EDX

The morphology of the raw materials filler was examined using a scanning electron microscope (SEM, Zeiss, Oberkochen, Germany) model Zeiss compact at 10 keV with a secondary electron detector. The samples, TGA residual ashes of the raw materials, were coated with copper before the analysis to reduce charging effects. SEM-EDX spectroscopy analyses were carried out using the Zeiss compact microscope with the same conditions to determine the crystalline nature of the filler, using an SDD detector Oxford of 50 mm².

2.3.3 DSC

A DSC Q200 (TA Instrument, Waters technologies Corporation, Massachusetts, USA) was used to measure the melting and crystallization temperatures of samples. Two cycles were run, composed of a heating ramp from ambient to 275°C at 10°C.min⁻¹, followed by a cooling ramp from 275°C to ambient.

The crystallinity of each filament produced by melt spinning was determined with a DSC Q200. A 10°C.min⁻¹ ramp was applied from ambient to 275°C with a nitrogen flow of 40 mL.min⁻¹. The degree of crystallinity of melt-spun filaments was measured according to the equation:

$$X_c(\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^{th}} \quad (6)$$

With the enthalpy of fusion $\Delta H_m = \frac{\Delta H_m^{measured}}{1-\varphi}$ and the enthalpy of cold crystallization $\Delta H_{cc} = \frac{\Delta H_{cc}^{measured}}{1-\varphi}$. Where φ is the mass concentration of the fillers. For PET, the theoretical enthalpy of fusion ΔH_m^{th} for a fully crystalline PET is 120 J.g⁻¹ [11].

2.3.4 Rheology/Absolute Complex Viscosity

A DHR rheometer from TA Instruments (Waters technologies Corporation, Massachusetts, USA) was used with a 25 mm diameter plate/plate geometry under slight airflow (10 mL.min⁻¹). The absolute shear complex viscosity ($|\eta^*(\omega)|$) was determined with a frequency sweep analysis. Frequency sweeps were carried out at 280°C, 10 % deformation, 100 rad.s⁻¹ to 0.1 rad.s⁻¹. The analysis was done from high frequencies to low frequencies to measure several points in the first minutes of the experiment, where no degradation can occur. Since the points measured at low frequencies are consistent with those at high frequencies, it can be assumed that no degradation occurs during the experiment. Mean molar masses were assessed from the inverse rheological

method using the frequency sweep analysis developed by Tuminello *et al.* [18]. Three measurements were made for the samples of the raw materials. The average curve is used in the result section.

2.3.5 2.3.5. Intrinsic Viscosity

Intrinsic viscosity (IV) was measured with an Ubbelohde viscometer (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) at 25°C. Samples were solubilized in phenol/dichlorobenzene at 125°C for 20 min with a polymer concentration of 5 g.L⁻¹. The filler weight fraction of each specimen was deducted to maintain the polymer concentration at 5 g.L⁻¹. IV was calculated from Ciuta *et al.*'s equation [19]:

$$IV \left(\frac{dL}{g} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{t - t_0}{t_0}}{\frac{C}{C}} \right) = \frac{\left(2 \times \left(\frac{t - t_0}{t_0} - \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right) \right)^{\frac{1}{2}}}{C} \quad (7)$$

where t_0 is the elution time of the solvent, t is the evolution time of the solution containing the dissolved sample, and C is the concentration of the sample in the solvent. Once solubilized, the samples were filtered with a 0.4 μm mesh size filter to prevent the capillary from being obstructed by the filler. The transparency of the solution obtained compared to its initial opacity indicated a strong reduction of the filler concentration.

2.3.6 Draw down force

The elongational rheology behavior of PET was complex to study using classical methods due to sample sagging [20–22], and there were difficulties in describing the spinning process, as it was strongly non-isothermal with high and inconstant strain rates along the spinning line [21,23]. Another approach was to use a haul-off system in a capillary rheometer for qualitative measurement from Malvern instruments (Malvern, Great Britain). The filament coming out of the capillary at a speed v_0 passes through two pulleys and is drawn with a wheel at a controlled speed v_f . The tension of the filament is measured on the first pulley using a weighing scale. Hence, the tensile draw-down force can be measured versus the take-up speed, frequently presented as the draw down force and the draw ratio. This experiment is closer to the melt spinning industrial process than usual methods. A qualitative spinnability can be observed with the tensile drawn-down force and the maximal draw ratio before breaking (DR) [23,24].

The experiment was carried out at 275°C, with a die of 0.5 mm in diameter and 10 mm in length. The piston speed was fixed at 0.083 mm.s⁻¹, causing a shear rate of 1100 s⁻¹ at the wall of the capillary die and a filament initial velocity $v_0 = 0.075$ m.s⁻¹. The haul-off wheel speed was

increased at $0.025 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ until the breakage of the filament. Moreover, three measurements were made for the samples of the raw materials. The average curve was used in the result section.

2.3.7 WAXS

The filaments' crystalline and amorphous orientations were characterized using Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) analysis. These experiments were carried out in a transmission mode on a Gemini diffractometer (Centre de diffractométrie Longchambon, UCBL, Villeurbanne, France). The voltage of the X-ray copper tube was 50 kV, and the wavelength of the beam-line was 1.54 \AA . The WAXS patterns were recorded by scanning 2θ from 5° to 50° with a CDD ATLAS detector of 135 mm diagonal size and 48 \mu m per pixel.

The Hermans orientation factor for the c-axis of the crystalline cell, f_c , was determined according to the Wilchinsky approach applied to PET by Gupta *et al.* [25]. It requires the azimuthal scan of the three crystalline planes (010), $(1\bar{1}0)$, and (100), all containing the c-axis. The intensity diffracted by these planes was recorded as a function of the azimuthal angle Φ , by averaging between $2\theta = 16.7$ to 18.7 , $2\theta = 21.5$ to 24 and $2\theta = 24.1$ to 26.6 for the three planes, respectively. Then, f_c was determined using the following formula:

$$f_c = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \chi \quad (8)$$

where χ is the angle between the c axis of the unit cell and the fiber axis. $\sin^2 \chi$ was calculated using the formula from Gupta *et al.* [25]:

$$\sin^2 \chi = 0.356 \cos^2 \Phi_{010} + 0.767 \cos^2 \Phi_{1\bar{1}0} + 0.877 \cos^2 \Phi_{100} \quad (1)$$

where $\cos^2 \Phi$ is determined for each of the three considered planes, according to the following equation [25]:

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\Phi) \cos^2 \Phi \sin \Phi d\Phi}{\int_0^\pi I(\Phi) \sin \Phi d\Phi} \quad (10)$$

where $I(\Phi)$ is the diffracted intensity as a function of the azimuthal angle Φ with $\Phi = 0$ corresponding to the fiber axis.

$f_c = 1$ corresponds to a perfectly oriented c-axis of the crystalline phase along the fiber axis, whereas $f_c = 0$ corresponds to a totally disoriented phase and $f_c = -0.5$ to a perfectly oriented c-axis perpendicular to the fiber axis.

Transmission WAXS analysis was also used to characterize the highly oriented amorphous phase orientation, according to Wu *et al.*'s methods [26]. The literature generally describes filament morphology as three distinct phases. In addition to the crystalline and amorphous phase, there is a highly oriented amorphous phase, called mesophase, taut tie molecules, intermediate phase, or oriented non-crystalline phase [26–30]. This phase, consisting of extended molecular chains along the fiber axis, is of primary importance since it drives the mechanical properties of the fiber [31]. The orientation of the chain creates anisotropy, which can be observed in WAXS measurement with the variation of the intensity of the amorphous halo along the azimuthal angle.

Wu *et al.*'s method involved measuring the anisotropy of the amorphous X-ray halo along the azimuthal angle, giving the amount and the orientation of the mesophase. The intensity versus 2θ from 5° to 35° was plotted for several azimuthal angles, from 0° (along the fiber axis) to 90° every 10° . For each scan, the crystalline contribution was subtracted by spectral deconvolution with Fityk software (version 0.9.8, General Public License [32]). The area of the amorphous intensity signal $A(\Phi)$ was then recorded for each scan, normalized to the area of the amorphous intensity signal at the 0° scan representing the isotropic amorphous phase $A_{iso}(\Phi)$, and plotted against the azimuthal angle. This plot depicted the evolution of the amorphous signal intensity versus the azimuthal angle. It gave the amount and orientation of the mesophase since the isotropic amorphous phase contribution was constant over the azimuthal angle. The fraction of the mesophase X_{meso} among the amorphous phase can be determined with the integration of this plot with [26]:

$$X_{meso} = 100 \times \int_{\Phi=0}^{\Phi=90} \left(\frac{A(\Phi) - A_{iso}(\Phi)}{A(\Phi)} \right) d\Phi \quad (11)$$

The molecular orientation of the non-crystalline phase was usually determined using birefringence measurement or Raman spectroscopy analysis, as explained elsewhere [11,30,33,34]. Both methods were attempted in this work but will not be presented. Indeed, TiO_2 presence tends to opacify the samples so that light cannot pass through the filament, making the birefringence analysis impossible. In addition, the opaque PET samples used in this study contain carbon black, which generates significant degradations of the matrix during the Raman spectroscopy analysis, leading to a poor signal-to-noise ratio.

2.3.8 Stress-Strain Curves and Tenacity

The tensile properties and the titer of the filaments were determined using a Lenzing AG dynamometer (Lenzing, Austria). The gauge length and crosshead speed were 20 mm and $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, respectively. The samples were prepared in the form of single filaments. Ten filaments were analyzed; an average stress-strain curve was obtained from each sample.

3. Results and Discussion

3.1. Raw Materials and Extruded Samples

Opaque PET filler was analyzed using SEM and compared to the PET/TiO₂ 50/50 masterbatch used in the textile industry. Opaque PET contains mostly TiO₂ spherical particles of 200 nm diameter according to SEM images of TGA ashes and their corresponding EDX spectra (Fig. 1a,b, respectively). Indeed, a huge peak at 4.5 keV is present for both samples, corresponding to the energy of the K α X-rays of Titanium. Antimony is also detected in the spectra at 3.7 keV at a low concentration for opaque rPET and standard rPET bottles since it is a PET polyaddition catalyst. Kim *et al.* [35] observed that Antimony-based catalysts are more convenient than others for spinning applications. In addition, wide-angle X-ray analysis of both samples presented in Fig. 1c shows crystalline phases at $2\theta = 27^\circ$ and 36° corresponding to TiO₂ rutile form [36]. TiO₂ from the textile industry masterbatch shows the same characteristic of rutile particles of 200 nm diameter. Therefore, the nature of the filler in opaque PET bottles is similar to that of TiO₂/PET masterbatch used in the textile industry as a delustrant [28,37].

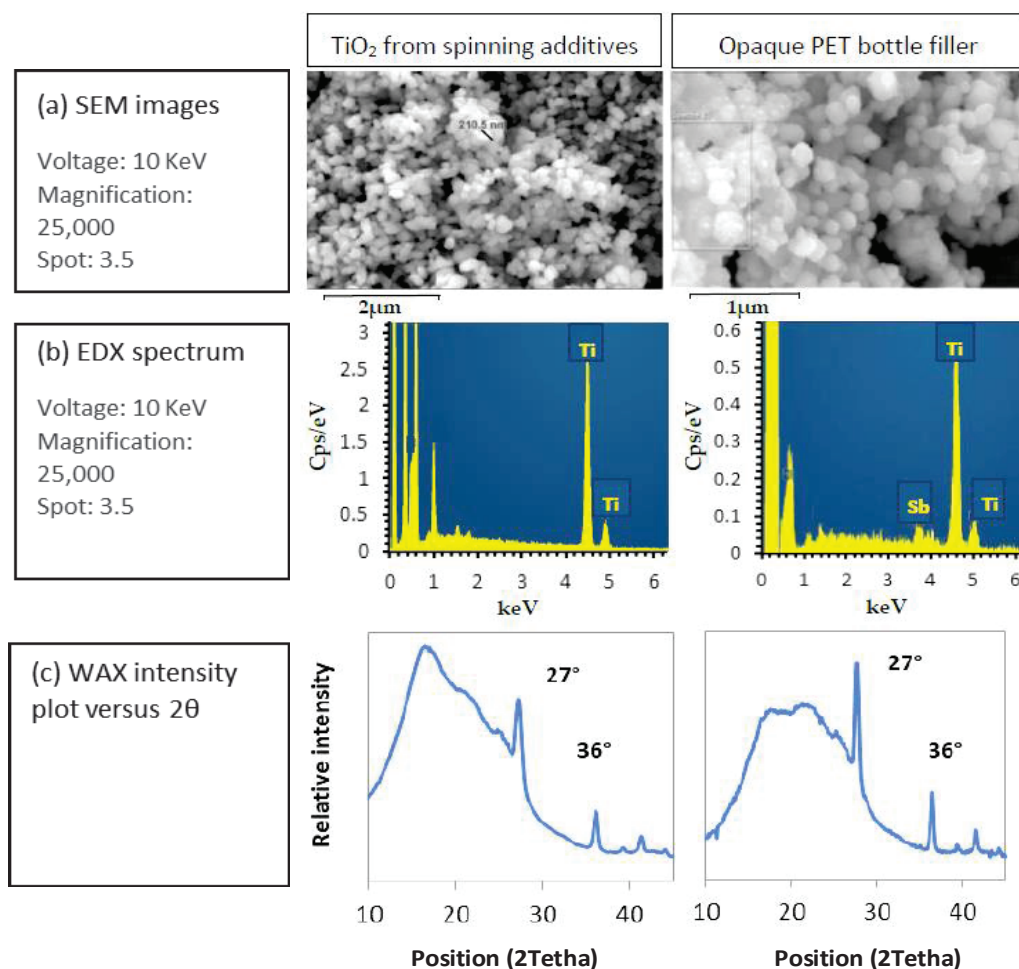


Figure 1: Characterization of TiO₂ particles from fiber industry additives (left) and bottle industry additives (right) with (a) SEM images, (b) EDX spectrum and (c) WAX intensity plot.

On the other hand, the raw materials have been characterized according to their shear and elongational rheological behavior, as shown in Fig. 2. The zero-shear viscosity of raw materials is shown in Table 1. Both samples show a Newtonian behavior and an equivalent complex viscosity, whereas the intrinsic viscosity of opaque rPET is lower (see Table 1). It is due to matrix-particle interactions which increase the low-shear viscosity [38]. In addition, $\tan \delta$ is lower for opaque rPET for an equivalent viscosity and a lower molar mass than standard rPET. It means there is higher elastic behavior [39], which can provoke poorer spinning behavior [40]. Elongational rheology has been characterized *via* haul-off analysis, as described in Section 2.3. The draw ratio (DR), defined as V_f/V_0 , and the draw down force, defined as the force at break, shown in Fig. 2b, are commonly used to characterize the melt spinnability of a polymer. The DR describes the drawability of the polymer melt, which is of primary importance in melt spinning since the DR is settled at a high value, around 400. Qualitatively, the higher the draw down force, the higher the stress in the filaments at fixed DR during drawing. The stress in the spinline drives molecular orientation and crystallization. Lower stresses can induce a decrease in molecular orientation and, consequently, poor filament properties. On the other hand, higher stresses can lead to the breakage of the filament [24,26,27].

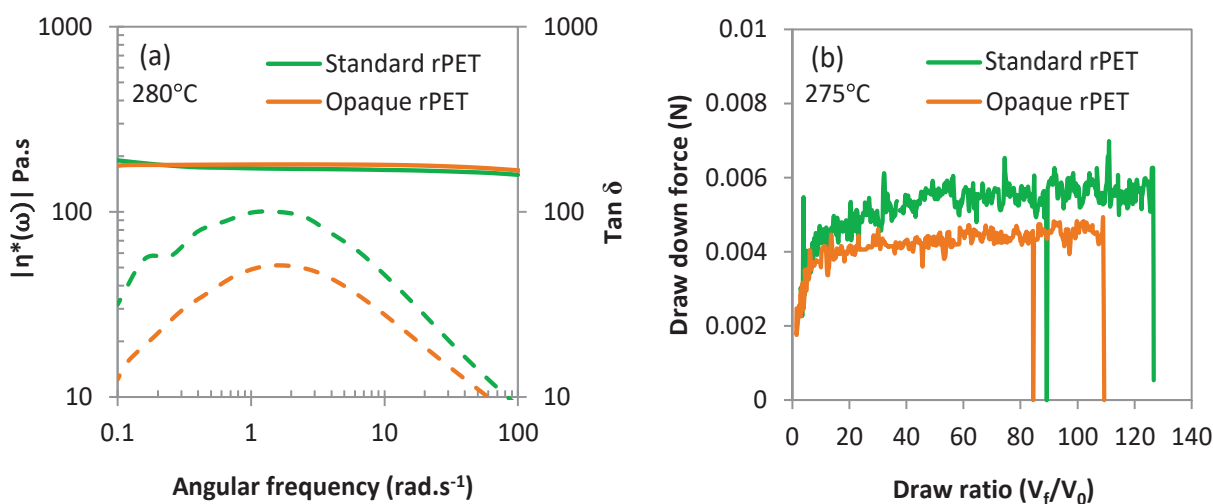


Figure 2: Rheological characterization of standard rPET and opaque rPET raw samples, with (a) Absolute complex viscosity and $\tan \delta$ (dotted line) versus frequency, and (b) Draw-down force versus draw ratio.

It can be observed that opaque PET raw material has a lower draw-down force and lower draw ratio before breaking than the standard rPET. Opaque PET spinnability looks poorer than standard rPET, probably due to the lower molar mass, TiO_2 presence, or both. However, industrial and pilot spinline induce draw ratio and elongational strain rates far higher than the haul-off system. Consequently, the behavior observed in the haul-off system cannot be simply generalized to spinning systems.

Furthermore, the different extruded systems' intrinsic viscosity and the rheological behavior in shear have been characterized. Intrinsic viscosity presented in Tables 2 and 3 is very similar between samples, around 0.55 dL.g^{-1} , but is lower in raw samples (0.82 and 0.73 for standard and opaque PET, respectively). Degradations occur during extrusion, leading to a similar molar mass for each blend. Thus, opaque rPET and TiO_2 have no negative influences on matrix stability during extrusion. One can observe a slight decrease between the standard rPET and the filled samples with TiO_2 from the masterbatch. It is probably due to the polymeric matrix of the masterbatch, which has a lower molar mass than the reference.

The shear viscosity at 270°C at low shear frequencies shown in Fig. 3a is lower than in raw materials due to the thermo-oxidative degradations during extrusion. The viscosity is similar between each formulation, from 55 to 85 Pa.s in the Newtonian plateau. A slight viscosity increases with the filler concentration can be observed, due to particle-matrix interactions, as described in the literature [38]. Thus, the REF has the lowest shear viscosity but has an equivalent intrinsic viscosity to the other systems due to the absence of filler. However, these interactions are not critical since the viscosity remains in the same order of magnitude. When looking at Fig. 3b, the opaque blends have a lower $\tan \delta$, *i.e.*, higher elastic behavior than the REF and standard rPET systems filled with TiO_2 . Thus, the opaque rPET matrix has a higher elastic behavior than the standard rPET, independent of the filler. Some authors observed that elastic behavior could be detrimental to melt spinning applications, reducing the stability of the process. Thus, $\tan \delta$ should be as low as possible [40].

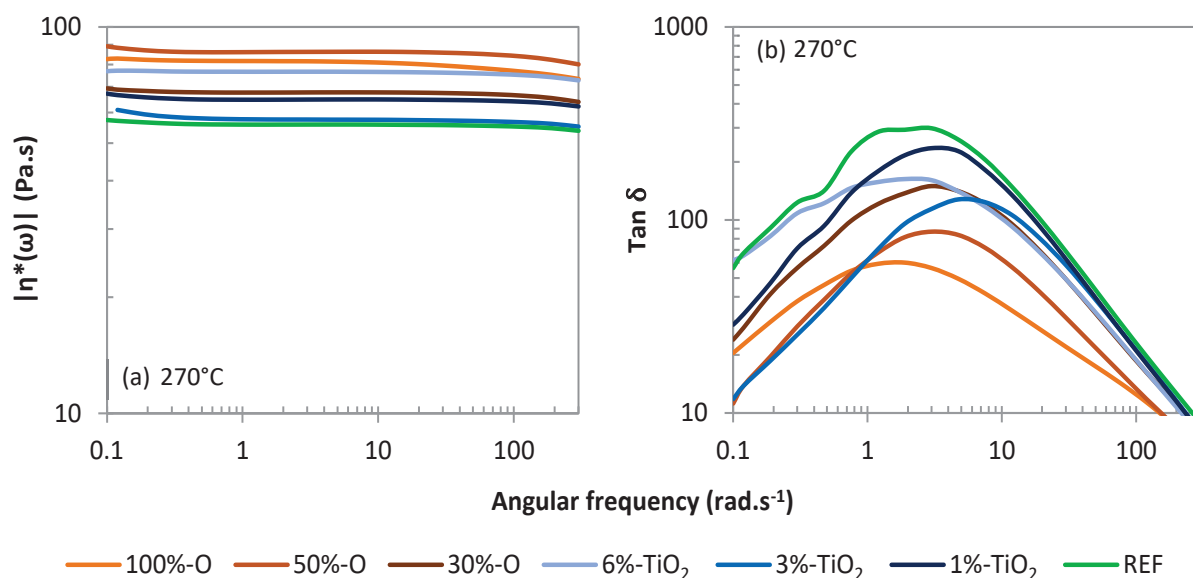


Figure 3: (a) Absolute complex shear viscosity, and (b) $\tan \delta$; of extruded blends. Measurements realized at 270°C .

Finally, due to degradation during extrusion, the elongation rheology of the extruded blends could not be studied with haul-off experiments that require sufficient viscosity.

3.2. PET Melt-spun Filaments

Spinning tests were performed with the extruded blends described in Tables 2 and 3, constituting two sets of systems. The objective was to investigate and compare the influence of both opaque PET and TiO_2 from textiles grade masterbatch additions in standard rPET. The filaments of these two sets of systems were characterized according to their molecular orientation, degree of crystallinity, and tenacity.

3.2.1. Crystallinity

Table 4 shows the degree of crystallinity of each filament. The reference has the highest degree of crystallinity, at 44 %, while the other blends have a lower degree of crystallinity, until 31 % for the 100%-opaque sample. Fig. 4 shows the degree of crystallinity versus the filler concentration for the two sets of systems. It can be seen that the addition of both TiO_2 and opaque PET in standard rPET results in a decrease in the degree of crystallinity proportionate to the filler content. However, opaque PET has a more negative influence on crystallization at an equivalent filler content. Its reduced crystallinity is due to a lower stress-induced crystallization phenomenon during spinning, according to the literature [6,8,29]. The lower stress during spinning can be caused by the sub-micron TiO_2 physical presence, as observed by Taniguchi *et al.* [11]. In addition, lower stress in the spinline is also caused by a lower elongational viscosity [27,40,42]. As Fig. 2 suggests that the elongational viscosity of opaque PET is lower than the reference, this may account for the lower crystallinity of opaque PET compared to the blends of rPET filled with TiO_2 from masterbatch. As a result, opaque PET may show a lower degree of crystallinity because of its filler content and lower elongation viscosity.

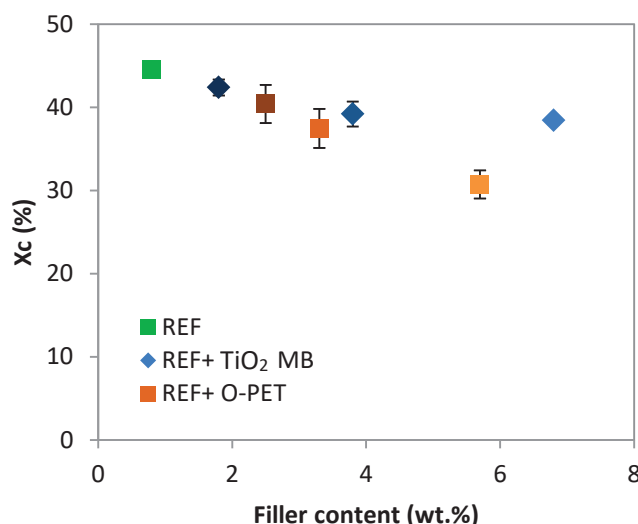


Figure 4: Degree of crystallinity (%) versus the filler content (wt.%) for the two sets of filaments and the reference (green).

One can observe that no correlation can be found between the degree of crystallinity of raw materials and extruded blends and those with the corresponding filaments. The nucleating

effect of TiO₂ in non-isothermal crystallization is not observed in the stress-induced crystallization present in the melt spinning process, as observed by several authors [11,15].

Table 4: Main properties of the two sets of melt-spun filaments and the reference.

Name	REF	1%-TiO ₂	3%-TiO ₂	6%-TiO ₂	30%-O	50%-O	100%-O
Composition	Standard rPET	Std-rPET + 1 % TiO ₂	Std-rPET + 3 % TiO ₂	Std-rPET + 6 % TiO ₂	Std-rPET + 30 % opaque rPET	Std-rPET + 50 % opaque rPET	100 % opaque rPET
Filler content (wt.%)	0.8 ± 0.2	1.8 ± 0.2	3.8 ± 0.3	6.8 ± 0.5	2.5 ± 0.2	3.3 ± 0.3	5.7 ± 0.3
Degree of crystallinity (%)	44.6 ± 1	42.4 ± 1	39.2 ± 1	38.4 ± 1	40.4 ± 1	37.6 ± 1	31.0 ± 2
Orientation factor	0.98	0.98	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97
Mesophase fraction (%)	25	23	18	11	21	21	14
Tenacity (cN/tex)	29 ± 1	28 ± 2	24.5 ± 2	23 ± 1	26.5 ± 1	23 ± 1	19 ± 1
Deformation at break (%)	58 ± 5	55 ± 10	59 ± 6	68 ± 4	67 ± 7	73 ± 5	89 ± 8

3.2.2. Molecular Orientation

The orientation of the crystalline structure was characterized *via* transmission WAXS analysis, whose reference 2D pattern is presented in Fig. 5a. The intensity of the X-ray scattering versus the azimuthal angle is shown in Fig. 5b for plane 100 ($2\theta = 26.5^\circ$). The c-axis Hermans' orientation factor (*fc*) is exposed in Table 4, calculated with the method developed by Gupta *et al.* [25] exposed in Section 2.3.

It can be seen in Table 4 that the orientation factor is very high for each sample, near 1, and decreases only slightly with TiO₂ and opaque PET addition (0.97 instead of 0.98). *Fc* is not strictly equal to 1 because planes 011 and 0 $\bar{1}$ 1 appear on the side of the 110 and 010 planes [26]. Another point is the mesophase contribution, still present in the signal, which may not be perfectly oriented and consequently slightly reduces the orientation factor.

These results mean that the c-axis crystalline cell is perfectly oriented in the filament axis for each sample. This finding can be related to the mechanism of stress-induced crystallization occurring in melt spinning above 4000 m.min⁻¹ [7,8,28]. Indeed, stress-induced crystallization starts from the best-oriented chains. Thus, the molecular orientation in the crystalline phase is the highest possible.

This method cannot discriminate the different samples, they all have an oriented crystalline structure. The crystalline phase fraction described earlier is a better way to evaluate

the molecular orientation during spinning (the higher the degree of crystallinity, the higher the molecular orientation). As well, the mesophase content and orientation could also better describe the filament molecular structure.

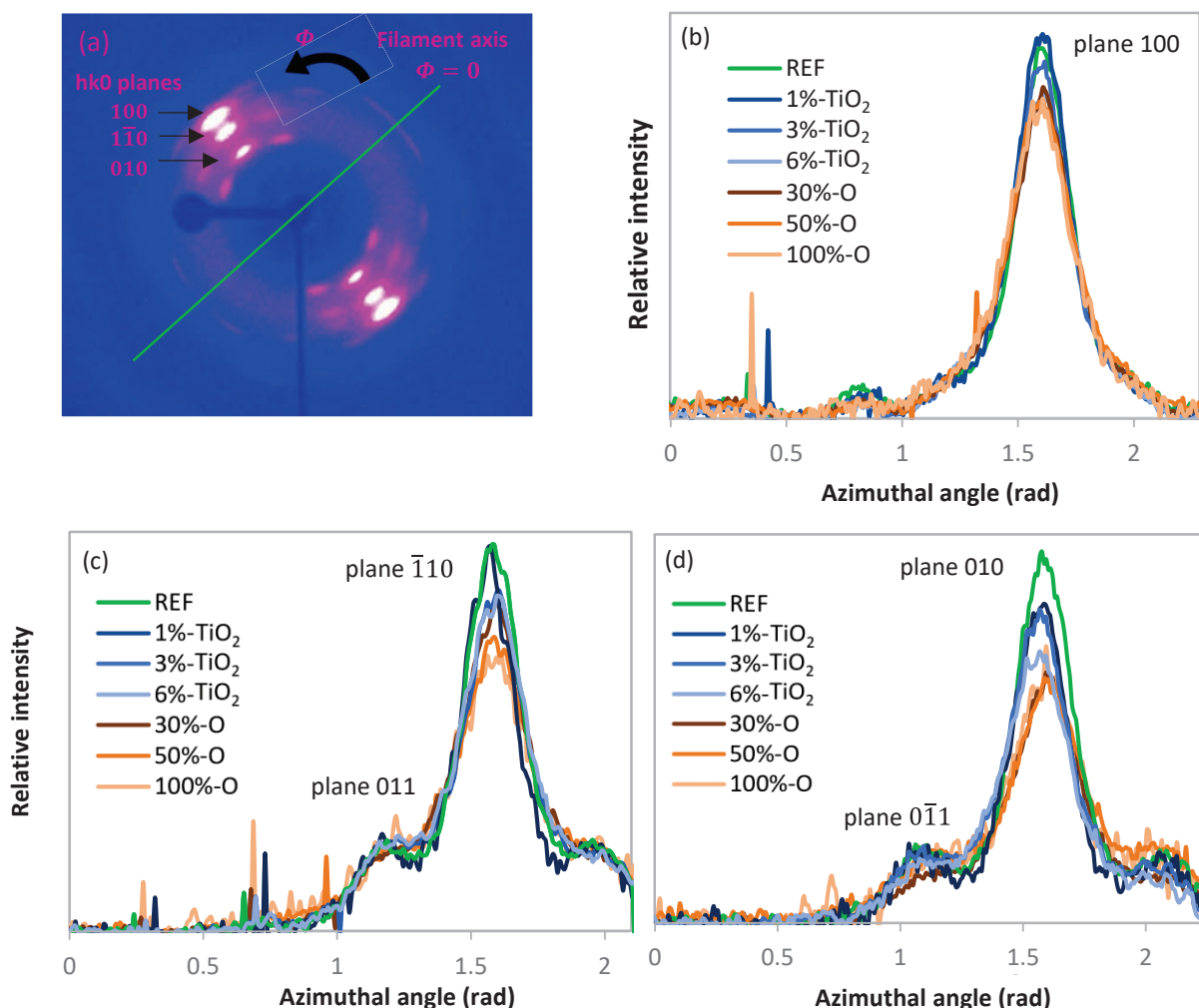


Figure 5: (a) WAXS 2D pattern of the reference; (b) (c) and (d) X-ray intensity of crystalline planes 100, $\bar{1}\bar{1}10$, 010 versus the azimuth angle, respectively.

The mesophase orientation and quantification was characterized *via* transmission WAXS analysis and presented in Fig. 6, according to Wu *et al.*'s method described in Section 2.3 [26]. The intensity of the whole X-ray halo from 5° to 35° of the scans at $\phi = 90^\circ$, *i.e.*, the maximum intensity direction, was normalized to the intensity of the scan at $\phi = 0^\circ$, *i.e.*, the minimum intensity direction, and plotted in Fig. 6a. The scan at $\phi = 0^\circ$ is supposed to be totally non-crystalline and non-oriented as it is the amorphous isotropic phase contribution only. Fig. 6a shows the differences between this amorphous isotropic phase (black) versus the maximal X-ray intensity coming from both the crystalline phase and mesophase. These differences give indications of the orientation of the crystalline phase and mesophase, which decreases with opaque PET and TiO₂ addition in a similar way to the degree of crystallinity. In addition, the intensity of the amorphous halo only, which contains the oriented and non-oriented amorphous phases, versus the azimuthal

angle was normalized to the intensity at $\Phi = 0^\circ$ and plotted in Fig 6b. The crystalline contribution was subtracted for each scan so that the increasing intensity is only due to the mesophase. As we approach the perpendicular of the fiber axis, the amorphous intensity increases, revealing the presence of the mesophase. The scan at 90° of the fiber axis presents the highest intensity; the mesophase contribution is maximal. It can be seen from Fig. 6b that the reference has the highest intensity at 90° and the steepest curve, *i.e.*, the highest orientation and amount of the mesophase. When opaque PET or TiO_2 is added, the curves flatten, meaning a lower amount and a lower orientation of the mesophase. This decrease in molecular orientation can explain the decrease in crystallinity and can induce lower tenacity, as described further.

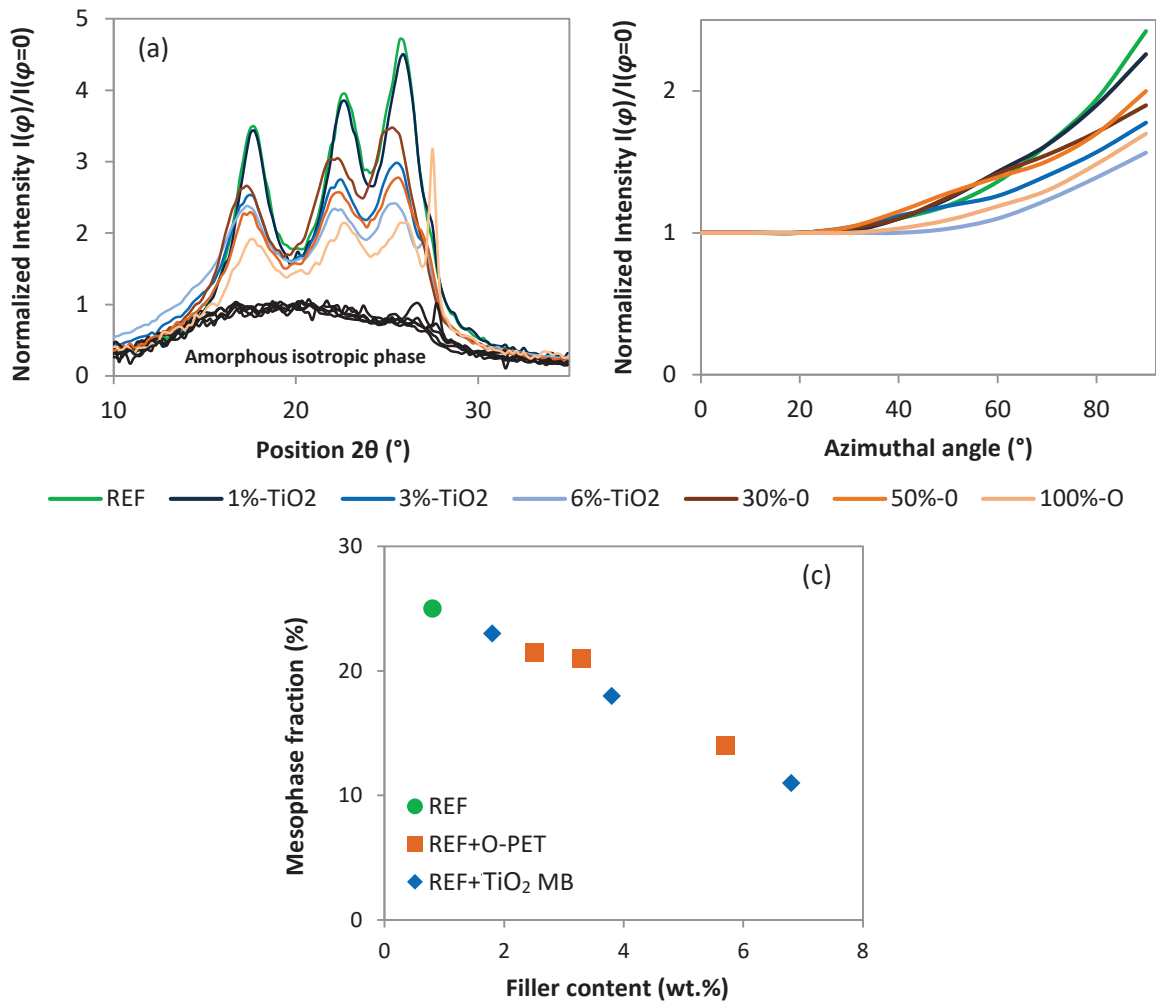


Figure 6: (a) Relative X-ray Intensity of the scans at $\Phi = 90^\circ$ from 10° to 35° normalized to the intensity of the scan at $\Phi = 0^\circ$ (black curves, corresponding to the amorphous isotropic phase); (b) Intensity of X-ray amorphous halo versus azimuthal angle, normalized to the intensity at $\Phi = 0^\circ$; (c) Mesophase fraction (%) versus filler content (wt.%).

The mesophase fraction was more precisely calculated from the area of the curve in Fig. 6b and plotted versus the amount of filler in each sample in Fig. 6c. As already observed, the mesophase fraction is maximal with the reference and strongly decreases with PET opaque and TiO_2 addition. However, unlike the evolution of crystallinity of opaque PET and standard rPET+ TiO_2 samples that decrease at a different pace, all samples behave similarly according to

their filler content. It could mean that the mesophase fraction depends only on the filler content and not on the matrix composition, with opaque PET behaving the same as standard rPET at the same filler content. However, the mesophase characterization involves the subtraction of the crystalline contribution to the X-ray pattern, which is complex to do accurately, especially in 40% crystalline samples. This analysis may not be as accurate as it needs to be to assert this hypothesis. When looking at Fig. 6a, where no subtraction was performed, the differences between opaque rPET and standard rPET + TiO₂ reappear.

3.2.3. Mechanical Properties

Stress versus elongation curves are shown in Fig. 7, describing the influence of TiO₂ (a) and the influence of opaque PET (b) addition in rPET. The value at the break, *i.e.*, the tenacity, is reported in Table 4. Tenacity decreases when TiO₂ addition is more than 1 wt.% and when opaque PET is added from 30 %. It can be observed in Fig. 8a, showing the tenacity versus the amount of filler, that opaque PET addition has a more negative influence on tenacity than TiO₂ addition, for the same amount of filler in the matrix.

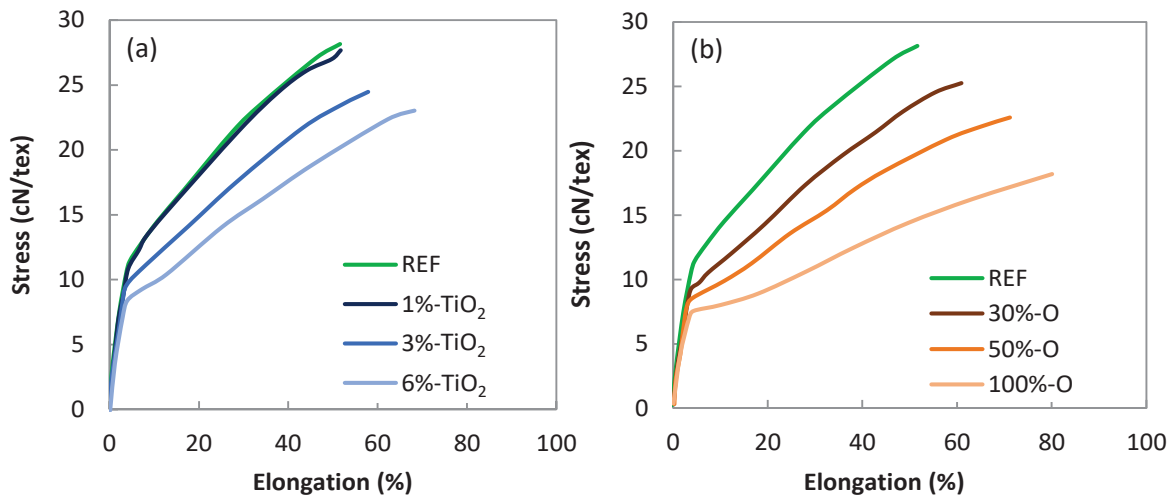


Figure 7: Stress versus elongation of filaments from (a) REF + TiO₂ blends; (b) Standard rPET + opaque rPET blends.

In addition, Fig. 8b shows the product of tenacity and residual elongation at break called the true stress at break σ_b versus the content of filler, calculated with the following equation [42]:

$$\sigma_b = Tenacity \times \left(\frac{Elongation(\%)}{100} + 1 \right) \quad (2)$$

According to Beyreuther *et al.* [42], σ_b is more independent of process parameters than tenacity and is primarily related to the material properties. One can note that the trend is the same but less significant. Adapting the process parameter by increasing the draw ratio can improve the toughness of the opaque PET filaments, but without reaching those of the REF + TiO₂ samples. However, spinning process stability does not allow an increased draw ratio for opaque PET

samples. Thus, they require more stress in the spinline to get closer to REF + TiO₂ samples; meanwhile, they are less spinnable.

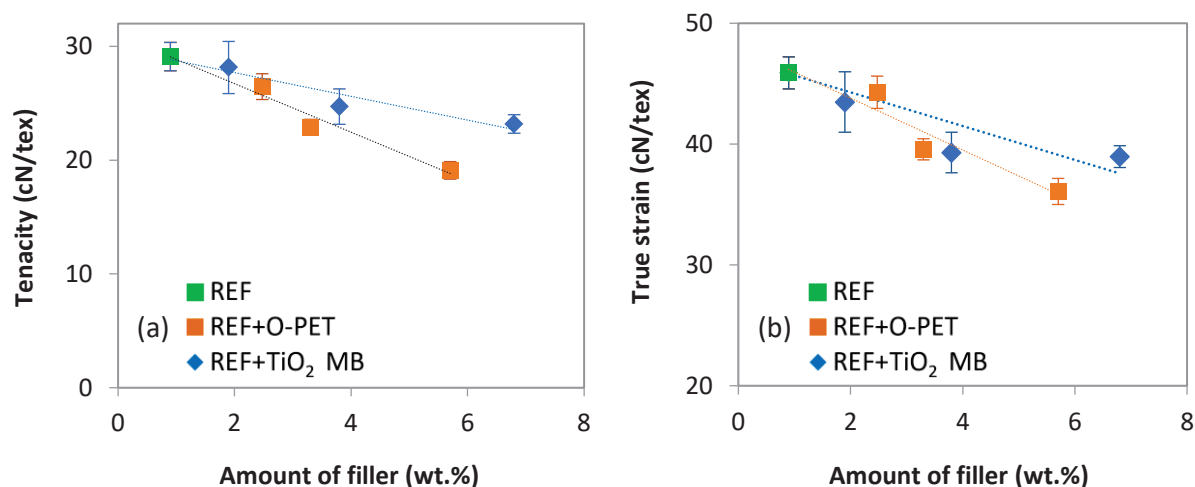


Figure 8: (a) Tenacity and (b) True strain versus the amount of filler for the two sets of filaments.

It is well known that filaments' mechanical properties are mainly driven by the mesophase orientation, according to Prevorsek's three-phase model [29–31]. The tensile stress arises from the number and orientation of amorphous extended chains connecting the microfibrils, called “interfibrillar taut tie molecules”. Microfibrils are composed of crystalline blocks embedded into slack amorphous chain domains and intrafibrillar extended chains. The higher the orientation and the amount of the taut ties molecules, the higher the tensile stress. Therefore, molecular orientation is of primary importance to the mechanical properties of melt-spun filaments. In this study, the relationship between the final properties and the filament structure is consistent with the literature. The structure characterization through crystallinity, crystalline orientation, and mesophase characterization is globally consistent with the mechanical properties: a lack of a crystalline and mesophase fraction and orientation is observed for low mechanical properties samples compared to the reference. On the contrary, the reference has the highest crystallinity, mesophase fraction and orientation, resulting in the highest mechanical properties.

In addition, it can be observed that opaque PET addition impacts the mechanical properties more negatively than TiO₂ addition at equivalent content of the filler. It is due to a lack of molecular orientation, suggested by the lower crystallinity of opaque PET systems. However, the mesophase quantification and orientation measurements do not confirm this hypothesis. Indeed, according to mechanical results, opaque PET addition should reduce mesophase fraction more than TiO₂ addition in standard rPET at the same amount of filler. Fig. 6c shows that they behave similarly. It can be suggested that this measurement is not precise enough to show the differences between the two sets of systems. As mentioned earlier, this analysis is difficult to perform accurately on crystallized samples [29]. The crystalline contribution, which needs to be

subtracted by peak deconvolution for this analysis, may have been underestimated for opaque samples or overestimated for standard rPET + TiO₂ samples. In this work, the degree of crystallinity was more precisely assessed than the mesophase fraction and is more consistent with the mechanical properties results. As all these characteristics come from the same phenomena, namely molecular orientation during spinning, they are preferred to explain mechanical properties.

Nonetheless, the lack of molecular orientation during melt spinning is mainly due to TiO₂ particles, as observed by the results of the systems composed of the reference filled with TiO₂ from the masterbatch. It can be suggested that TiO₂ submicron particles physically disturb the chain orientation during stretching, as described by Taniguchi *et al.* [11]. However, opaque PET formulation shows clearly lower mechanical properties than REF + TiO₂ from the masterbatch, meaning that the amount of filler is not the only characteristic impacting the spinning process. The opaque PET matrix's rheological properties or chemical composition may also play an important role. Since opaque rPET is a blend of multiple commercial formulations, co-monomers, contaminants, or additives' compositions remain unknown and may have an impact on spinnability.

Even though the molar mass of each formulation is very similar, along with the viscosity, the raw materials' rheological properties are slightly different in elongation. The opaque PET grade draw down force is lower than the reference. This reduced elongational viscosity could be responsible for the poor orientation during spinning, as the amount of stress undergone by the filament during spinning determines the degree of crystallinity and the molecular orientation [28,41]. Then, this decrease in molecular orientation results in a lower tenacity. In addition, the lower draw ratio at break suggests a lower drawability and, consequently, the impossibility of increasing the take-up speed, *i.e.*, the stress in the spinline.

Another point impacting the molecular orientation, and thus the tenacity is the differences in the ratio of elastic versus viscous behavior observed in shear rheology at low deformation (see Fig. 3b). Opaque PET has a lower $\tan \delta$ than standard rPET with and without TiO₂ addition. It has been previously observed that a higher elastic behavior decreases the spinnability of the polymer melt, although it was for much higher behavior differences [40]. In addition, a lower $\tan \delta$ can suggest that the molar mass distribution may be higher for opaque PET formulation than REF + TiO₂ formulation for the same average molar mass. A wider molar mass distribution centered on the same average value induces a shorter chain length, which can hinder molecular orientation during spinning by the relaxation phenomenon and Brownian motion, according to Ziabicki *et al.* [5].

4. Conclusions

The pilot high-speed spinning tests carried out in this work show that opaque rPET is less spinnable than standard rPET, supporting the a priori hypothesis developed with lab shear and extensional rheology measurements. Indeed, it was observed that:

- The degree of crystallinity is lower for opaque PET compared to standard rPET, from 44 % to 31 % respectively.
- Mesophase fraction seems to decrease from 25 % to 15 % due to a reduced molecular orientation during high-speed spinning.
- The tenacity of the melt-spun filaments decreases with the addition of opaque PET, from 29 cN/tex without opaque PET to 19 cN/tex at 100% opaque PET. The formulations containing TiO₂ from the commercial masterbatch and no opaque PET follow the same results but to a lesser extent, with a tenacity of 23 cN/tex at 6.8 % of filler (6 % of TiO₂).
- The more TiO₂ is added, the lower the crystallinity, molecular orientation, and tenacity.
- Opaque PET filaments have lower properties than standard rPET filled with TiO₂ from the masterbatch at the same filler content.

These results show that (i) TiO₂ particles are partially responsible for the structure modification initiated by opaque PET leading to poor filaments properties, and (ii) the particle amount is not the only characteristic modifying spinnability. Indeed, opaque PET has a more negative impact on spinning than TiO₂ blended into standard rPET at the same filler content.

It was observed that the opaque PET matrix has a higher elastic behavior and a lower elongational viscosity than the standard matrix. Both results are often depicted as negative for the spinning process, which could explain the results of this work. Indeed, the lower elongational viscosity of opaque PET may induce lower stress in the spinline resulting in lower molecular orientation. The higher elastic behavior can induce more die swell and less chain entanglement after the die, decreasing the effectiveness of drawing on molecular orientation. However, the systems studied are blends of multiple commercial formulations, so the co-monomers, contaminants, or additives' precise composition remains unknown and may also have impacted the spinnability.

As a perspective, as both particles and matrix impact the opaque rPET spinnability, its improvement could arise both from particle-matrix interaction modifications or matrix molar mass increase. However, the filler volume fraction is low, so the variations of particle-matrix interactions may be complex to study. On the other hand, the molar mass increase can lead to a reduction in the process window.

Part B: Impact of Particles-Matrix Interactions on High-speed Spinning Process

1. Introduction

The impact of Opaque rPET on melt-spun fiber structure and properties has been assessed and compared to the standard rPET properties. It has been observed that opaque rPET is less spinnable than standard rPET. In addition, opaque PET filaments have lower properties than standard rPET filled with TiO₂ from masterbatch at the same content of filler, indicating that particle amount is not the only characteristic modifying spinnability. It has been suggested that the matrix rheological properties were responsible for this lower spinnability. However, another aspect than the amount of filler and the matrix properties could be the particle-particle and particle-matrix interactions, mainly controlled by the particle surface treatment or dispersing additives [43,44].

Consequently, the second part of this chapter aims to evaluate the influence of particle surface treatment on opaque rPET spinnability, and to modify the particle-matrix interactions with additives. Two different TiO₂ grades with hydrophobic and hydrophilic surface treatment were blended at 6 wt.% in standard rPET and compared to standard rPET blended with 6 wt.% TiO₂ from masterbatch (sample used in the part A of this chapter). Moreover, a commercial dispersing additive from Lubrizol was used at two different concentrations on 50%-opaque systems to modify the particle-matrix interactions. Both sets of systems underwent pilot high-speed spinning, and the filament mechanical properties and crystallinity were measured and compared.

2. Experimental section

2.1. Materials

The previously described Standard rPET and opaque rPET matrices were used.

2.1.1. TiO_2 powder

Two TiO_2 powder rutile grades were provided by Penncolor, R33804, and R13836. The first one, according to the technical data sheet, has a 4 wt.% hydrophilic surface treatment while the second one has a 3 wt.% hydrophobic one. These properties were checked and described in Fig. 1, using FT-IR, TGA and contact angle analysis (detailed in the next section).

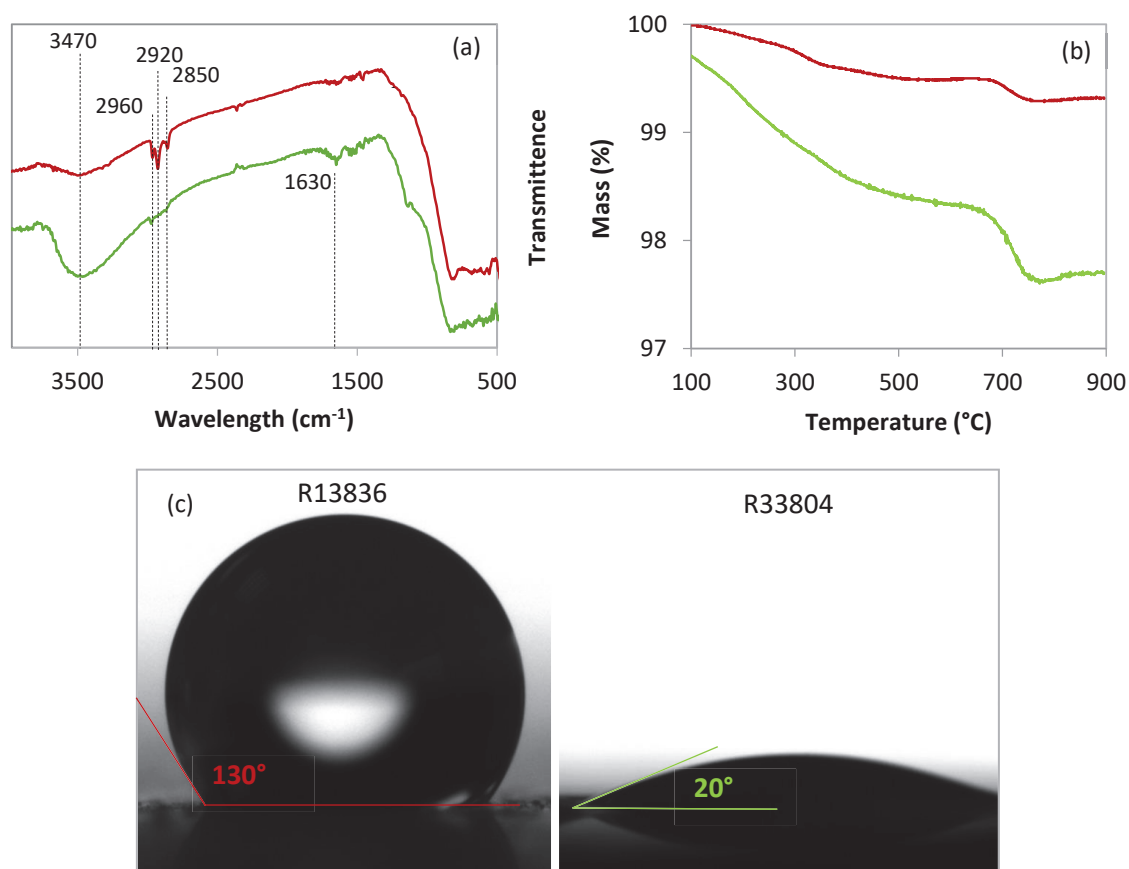


Figure 1: (a) Infrared spectroscopy spectrums, (b) mass loss versus temperature, (c) Static water contact angle; of two rutile TiO_2 grades: R33804 (green) and R13836 (red) from Penncolor.

One can see the hydrophilicity of the R33804 powder in Fig. 1a with a massive and wide band at 3500 cm^{-1} , revealing hydrogen bonding and thus the presence of water. The other powder has a much lower band. The hydrophilic surface treated powder also presents a band located at 1630 cm^{-1} , corresponding to O-H bending vibration in the adsorbed water, supporting the previous observation. The band located at 2850 cm^{-1} and 2920 cm^{-1} correspond to the C-H band for the $CH(-CH_3)$ and $CH(-CH_2-)$ groups [45], only present for hydrophobic surface treatment. Moreover, Fig. 1b shows that the surface treatment is less than 1 wt.% for the hydrophobic one

and 2.5 wt.% for the hydrophilic one. They show two degradations, the first one at around 300°C corresponds to the organic surface treatment, whereas the second at 700°C corresponds to an inorganic layer, mainly composed of aluminum according to the literature [46,47]. Water contact angle, presented in Fig. 1c, also shows strong differences between the two surfaces treatment, with 20° and 110° for hydrophilic and hydrophobic grades, respectively.

2.1.2. Additive

A polymeric dispersant, Solplus DP310, was kindly provided by Lubrizol. It is a high thermal stability fatty acid that aims to improve pigment dispersion in thermoplastics. Its melting temperature is 105°C, and its density is 0.952. According to Margarita *et al.* [48], it is a poly (12-hydroxy-stearic acid) ($C_{18}H_{36}O_2$) with a degree of polymerization from 1 to 10, and it has a carboxylic end groups. that kind of additive is widely used for particles dispersion due to its ability to adsorb onto the hydroxyl sites of the surface of the particles *via* hydrogen bonding. The specific absorption of polymeric dispersant on the particle surface is 2 to 3 mg.m⁻² according to Lubrizol and others [49]. The specific surface of TiO₂ particles is around 7 m².g⁻¹ as its density is 4230 kg.m⁻³ and its diameter is 200 nm. Thus, the theoretical optimal concentration of additives is 1.5-2 % on the weight of the particles. The fillers' concentration is 3.3 wt.%. Thus, the additive concentration should be around 0.05 wt.%. However, the particle size distribution in opaque PET matrix is not controlled, and many other nano-sized particles are present at low concentrations in the standard rPET bottles. Consequently, a concentration of 0.1 wt.% and 0.2 wt.% of Solplus DP310 were tested in this study.

2.1.3. Extruded blends

For high-speed melt spinning, different blends of standard rPET and opaque rPET matrices were produced by extrusion into two sets of systems, as summarized in Tables 1 and 2. The set of systems A studies the influence of TiO₂ surface treatment on the standard rPET matrix filled with 6 wt.% of particles. The set of systems B studies the impact of the DP310 additives on the 50%-O matrix. The samples REF+6%-Ti_MB and 50%-O are used in this chapter's first part.

Table 1: Characteristics of the extruded blends constituting the set A, based on standard rPET extruded matrix (REF).

Sample Name	REF+6%-Ti_MB	REF+6%-Ti_il	REF+6%-Ti_ob
Composition	standard rPET + 6 % TiO ₂ from masterbatch (From chap.III.A)	standard rPET + 6 % TiO ₂ R33804 (hydrophilic grade)	standard rPET + 6 % TiO ₂ R13836 (hydrophobic grade)
Filler content (wt.%)	6.8	6.8	6.8
η_0(Pa.s) at 280°C	77	66	85

Table 2: Characteristics of the extruded blends constituting the set B, based on 50%-O extruded matrix.

Sample name	50%-O	50%-O+ 0.1 DP310	50%-O+ 0.2 DP310
Composition	standard rPET + opaque PET 50/50 (From chap.III.A)	Standard rPET + opaque PET 50/50 + 0.1 % Solplus DP310	Standard rPET + opaque PET 50/50+ 0.2 % Solplus DP310
Filler content (wt.%)	3.3	3.3	3.3
η_0 (Pa.s) at 280°C	86	74	70
Intrinsic viscosity (IV) (dL.g⁻¹)	0.55	0.56	/

2.2. Processing Methods

The different systems were dried, extruded, and melt-spun. Details are described in the first part of this chapter. However, the injector pressure was kept at 5 bars instead of 5.4 bars in the previous trial due to process concerns. The injector pressure of each sample is detailed in Table 3.

Table 3: Pressure of the injector responsible for the drawing in the high-speed spinning pilot process.

Name	Set of Systems A				Set of Systems B	
	6%-Ti_ob	6%-Ti_il	6%-Ti_MB	50%-O	50%-O+0.1% DP310	50%-O+0.2% DP310
Injector pressure (bars)	5	5	5.4	5.4	5	5

2.3. Characterization Methods

2.3.1. TiO_2 characterization

Infrared spectroscopy, TGA, and contact angle were carried out on TiO_2 powder to characterize their surface treatment. The infrared spectrums were obtained in a Thermo scientific Nicolet iN10 MX Infrared imaging microscope equipped with a DTGD detector. Measurements were performed on compacted pellets in transmission mode within the range of 4000–500 cm^{-1} , with a resolution of 8 cm^{-1} and 256 scans. TGA analyses were carried out similarly as described in Part A. Water contact angle measurements were done *via* the sessile drop technique on a Dataphysics OCA 15+ apparatus at room temperature on compacted powder pellets. A delay of 10 seconds was maintained before measuring the contact angle *via* the SCA 20 software.

2.3.2. Filaments Characterization

See part A for rheological behavior, intrinsic viscosity, crystallinity, and tensile strength measurements.

3. Results and discussion

3.1 Extruded blends

The rheological behavior of the different blends is shown in Fig. 2. The variations of $|\eta^*|$ versus the angular frequencies are plotted in Fig. 2a for standard rPET + 6 wt.% TiO₂ systems and Fig. 2b for 50%-O + additives systems. The Newtonian viscosity is presented in Tables 1 and 2. The behavior is similar from one sample to another, especially for 50%-O systems, meaning that DP310 has no influence on the molar mass during the extrusion process. Concerning REF+TiO₂ systems, a slight difference can be seen as the REF+ 6% Ti_MB has the lowest viscosity. It is probably because of the presence of 12 wt.% masterbatch PET/ TiO₂ 50/50, which probably has a lower viscosity than the reference. In addition, the system with hydrophilic TiO₂ has a lower viscosity than the hydrophobic one. It is likely due to water absorption during extrusion, enhancing hydrolytic degradation for the hydrophilic TiO₂ system.

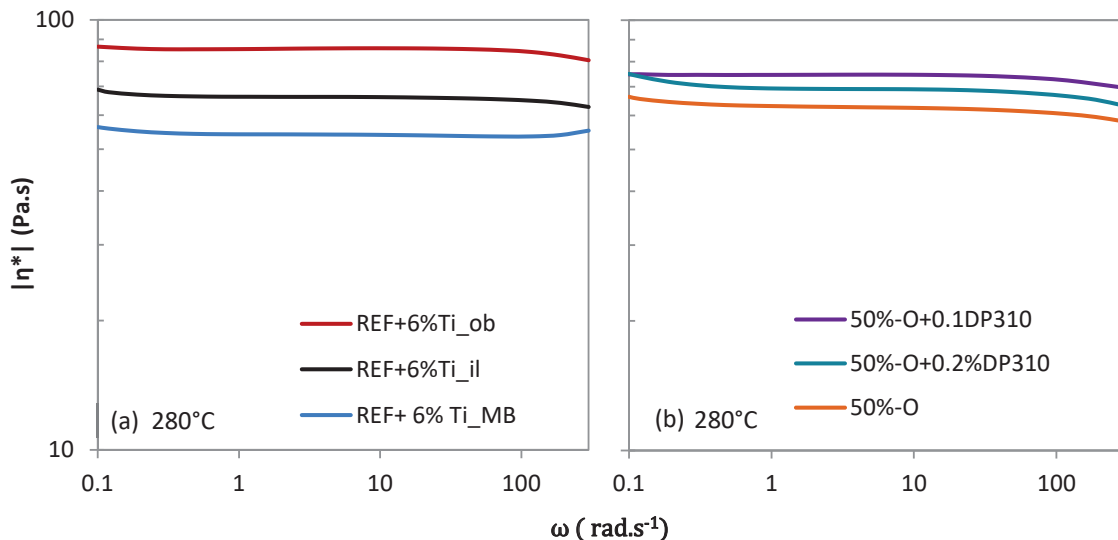


Figure 2: Absolute complex shear viscosity at 280°C of (a) standard rPET + TiO₂ systems and (b) 50%-O + additives systems.

3.2 Melt-spun Filaments

Filaments of both sets of systems were prepared *via* the high-speed spinning process. The degree of crystallinity and the mechanical properties of the melt-spun filaments were determined. The objectives are to evaluate the influence of the TiO₂ particles' surface treatment on spinnability (systems A) and the impact of DP310 on 50%-O spinnability (systems B).

3.2.1 Crystallinity

The degree of crystallinity of each filament is shown in Table 4. The degree of crystallinity of systems with hydrophobic and hydrophilic treated particles is similar. The particle surface treatment does not seem to have any influence on the filaments' crystallinity. However, the

crystallinity of the sample REF+6%Ti_MB is higher than the two others, probably because of the difference in drawing pressure during spinning. Indeed, this sample was drawn at 5.4 bars, while the two new samples were drawn at 5 bars.

For the 50%-O-based samples, the degree of crystallinity is equivalent for each formulation while there drawing pressure is different. Thus, the dispersing agent enhances slightly the crystallinity, allowing these formulations to reach the one of neat 50%-O, drawn at 5.4 bars instead of 5 bars.

Table 4: Main properties of the two sets of melt-spun filaments

Name	Set of systems A			Set of systems B		
	6%-Ti_ob	6%-Ti_il	6%-Ti_MB	50%-O	50%-O+0.1% DP310	50%-O+0.2% DP310
Filler content (wt.%)	6.8 ± 0.5	6.8 ± 0.5	6.8 ± 0.5	3.3 ± 0.3	3.3 ± 0.3	3.3 ± 0.3
Degree of crystallinity (%)	36 ± 2.5	34 ± 2	38 ± 1	38 ± 1.5	38 ± 1	38 ± 2
Titer (dtex)	5.4 ± 0.5	5.5 ± 0.4	7.9 ± 1.1	4.6 ± 0.2	4.1 ± 0.2	4.5 ± 0.3
Tenacity (cN/tex)	24.4 ± 1.9	22.7 ± 1.3	23 ± 1	23 ± 1	26.8 ± 0.9	26.7 ± 1.1
Deformation at break (%)	73 ± 10	74 ± 9	68 ± 4	73 ± 5	77.3 ± 6	70 ± 4

3.2.2 Mechanical properties

Stress versus elongation curves are shown in Fig. 3, describing the influence of TiO₂ surface treatment (a) and the influence of dispersing agent on 50%-opaque rPET (b). Their tenacity is also presented in Fig. 4 (a) and (b).

No significant mechanical properties differences can be seen between the three TiO₂ grades (see Fig. 3a and Fig. 4a). The mechanical properties of the system filled with TiO₂ from masterbatch are similar to the two other systems. The surface treatment has consequently no influence on the spinnability of rPET filled with 6 wt.% of TiO₂.

On the contrary, differences can be observed in 50%-O-based systems presented in Fig. 3b and 4b. The addition of DP310 increases the tenacity of the 50%-opaque matrix at the same process condition from 23 to 26.7 cN/tex without decreasing the elongation at break. In addition, the stress is higher at a given elongation with the dispersing agent than without, so that the curve shape gets closer to the standard rPET one. As for crystallinity, the addition of DP310 improve the filament properties. The dispersing agent seems efficient to compensate the TiO₂ negative influence on high-speed melt spinning.

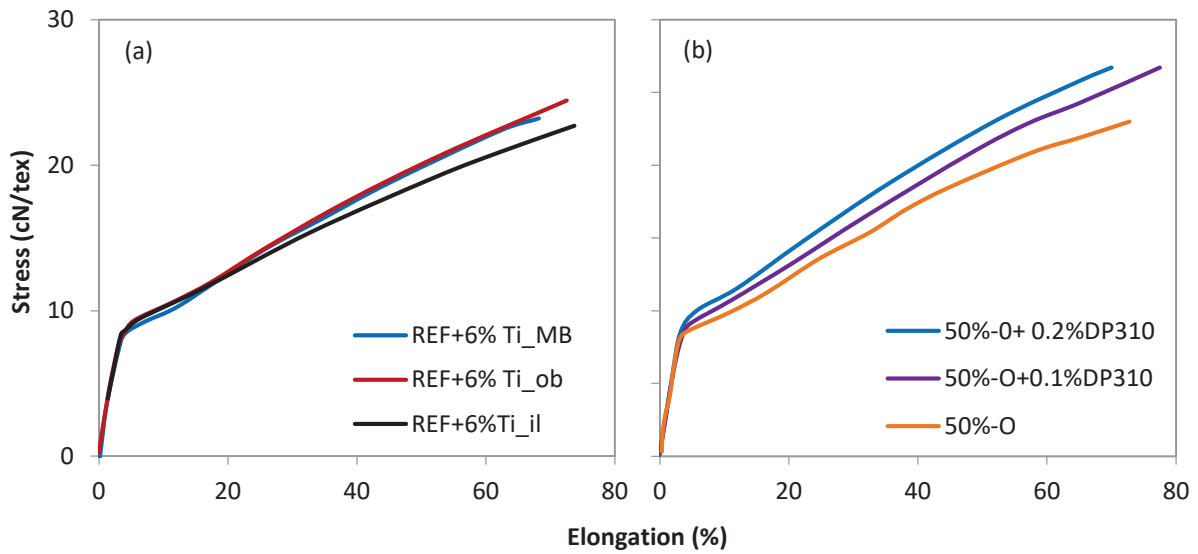


Figure 4: Stress versus elongation of filaments from (a) set of systems A and (b) set of systems B.

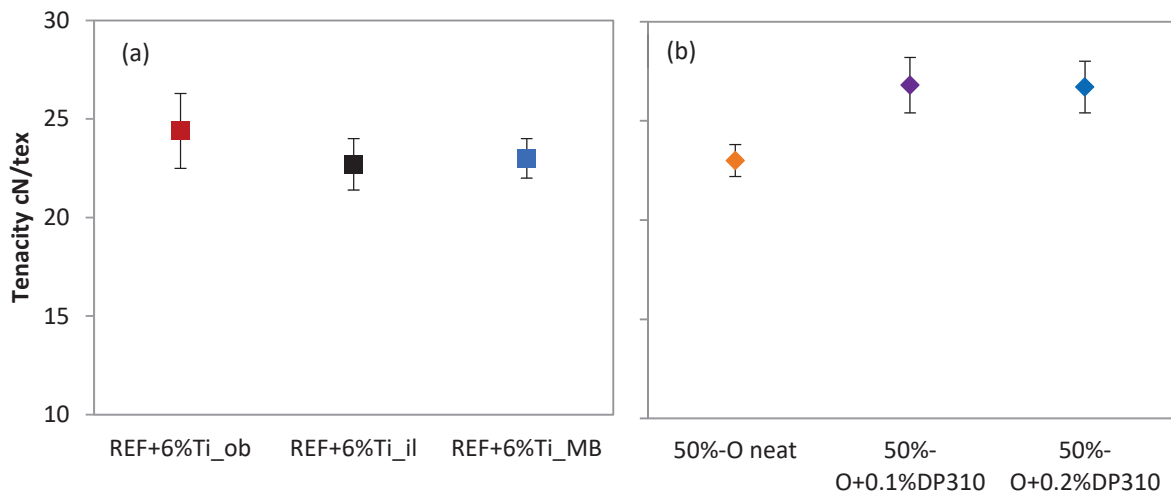


Figure 5: Tenacity of filaments from (a) set of systems A and (b) set of systems B.

3.3 Discussion

In this project, the filler volume fraction is low, but its impact on systems spinnability is strong, as observed in the first part of this chapter. Investigations on particle-matrix interactions influence on spinnability have been made according to two approaches, and led to contrary results.

On the one hand, the set of systems A indicates that the surface treatment of the particles is not influencing the spinnability of a 6 % filled PET. Indeed, two extremely different surface treatments lead to the same behavior. Thus, the unknown surface treatment of particles contained in opaque PET should not be a key point, whether it is hydrophobic or hydrophilic. Therefore, the concentration of particles is the only key point concerning the impact of the opaque PET filler in high-speed spinning.

On the other hand, the additive Solplus DP310 from Lubrizol seems to improve the spinnability of opaque PET. Thus, according to this approach, the particle-matrix or particle-particle interactions seem to be of interest. However, understanding the mechanism of commercial polymeric dispersants such as Solplus DP 310 is beyond the aim of this project. What is usually explained is a steric stabilization of the particles by the additive, avoiding any particle agglomerates. The additive end groups is adsorbed to the surface of the particles *via* the carboxylic end groups, and the additive hydrophobic tail prevents the particles' flocculation by steric repulsion, overcoming the Van der Waals forces [50]. Those additives are widely used in highly filled polyethylene systems, where the matrix is strongly non-polar, the filler is polar, and the concentration of particles is high.

It can be suggested that this additive may reduce the particle-matrix interactions, decreasing the disturbing role of TiO_2 during molecular orientation. Indeed, PET has carboxylic end groups promoting hydrogen bonding with hydroxyl groups of TiO_2 surface, which may reduce the chain mobility during spinning, and prevent the molecular orientation. It can be suggested that if the particle adsorbs the additive instead of PET, the PET chains are freer to orient themselves during spinning. It can be supposed from systems A results that the hydrogen bonds between PET and TiO_2 occur whatever the surface treatment. Indeed, as both lead to the same properties, PET end groups and TiO_2 have strong interactions reducing the flocculation formation on one hand, but reducing the molecular motion during orientation on the other hand. The addition of DP 310 may reduce these interactions and consequently increase the molecular orientation and therefore the mechanical properties as observed by samples from set B. However, these assumptions are difficult to explore. The understanding behind these results is to be deepened. What could also be tried is a more elevated concentration such as 0.3 % because the 0.2 % blends have slightly better results than 0.1 %.

4. Conclusion

On the one hand, the properties of melt-spun filaments of standard rPET filled with 6 wt.% TiO_2 presenting strong hydrophobic and hydrophilic surface treatments were characterized and compared to a system filled with TiO_2 from a PET/ TiO_2 50/50 masterbatch used in the first part of chapter III. No noticeable differences have been observed between the three samples in terms of mechanical properties. Thus, the TiO_2 surface treatment seems to have no impact on the spinnability of rPET filled with TiO_2 . Consequently, the lower spinnability of opaque PET compared to standard rPET filled with TiO_2 at the same content of particles (see Part A) cannot be imputed to a difference in particle surface treatment. Therefore, this difference is due to the matrix properties such as molar mass. Its improvement will be the subject of the next chapter.

On the other hand, a polymeric dispersant has been used at two different concentrations on 50%-opaque matrix. An improvement of the mechanical properties was observed with both concentrations. It can be suggested that it reduced the particle-matrix interactions and therefore reduce the TiO_2 negative impact on molecular orientation during spinning. However, work is needed to better understand these results and to optimize the additive concentration.

References

1. Odet, F.; Ylla, N.; Fulchiron, R.; Cassagnau, P. Recyclability of Opaque PET from High Speed Melt Spinning: Determination of the Structures and Properties of Filaments. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*.
2. Plastics Europe Plastics-the Facts 2021 Available online: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2019-Plastics-the-facts.pdf> (accessed on 11 December 2021).
3. Wwww.epa.gov 2018 Fact Sheet Available online: https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-11/documents/2018_ff_fact_sheet.pdf (accessed on 18 January 2022).
4. Sarioğlu, E.; Kaynak, H.K. Polyester - Production; Characterization and Innovative Applications. In *Polyester - Production, Characterization and Innovative Applications*; Nurhan Onar Camlibel, Ed.; Intechopen, 2018.
5. Ziabicki Orientation Mechanisms in the Development of High-Performance Fibers. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1993**, *92*, Na, 1–7.
6. Ziabicki, A.; Jarecki, L.; Sorrentino, A. The Role of Flow-Induced Crystallisation in Melt Spinning. *E-Polymers* **2004**, *4*, 1, 1–14, doi:10.1515/epoly.2004.4.1.823.
7. Gupta, R.K.; Kothary, V.B. *Manufactured Fibre Technology*; Springer Science & Business Media, Ed.; Springer Science & Business Media: Dordrecht, The Netherlands, 1997; ISBN 978-94-010-6473-6.
8. White, J.L.; Cakmak, M. Orientation Development and Crystallization in Melt Spinning of Fibers. *Adv. Polym. Technol.* **1986**, *6*, 3, 295–337, doi:10.1002/adv.1986.060060307.
9. Ziabicki, A. Effects of Molecular Weight Spinning and Mechanical Properties of High-Performance Poly (Ethylene Terephthalate) Fibers Correlation of Molecular Weight. *Polish Acad. Sci.* **1996**, *66*, 11, 705–712.
10. Chen, K.; Liu, Y.; Ji, H.; Zhang, Y.; Song, M.; Jiang, Q.; Zhang, Y.; Wang, H. The Evaluation of Structure and Properties of High-Strength Polyester Industrial Fibers with Different Polycondensation Processes. *J. Text. Inst.* **2021**, *112*, 5, doi:10.1080/00405000.2020.1777623.
11. Taniguchi, A.; Cakmak, M. The Suppression of Strain Induced Crystallization in PET through Sub Micron TiO₂ Particle Incorporation. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 19, 6647–6654, doi:10.1016/j.polymer.2004.06.056.
12. Liu, Z.; Yang, Y.; Wang, Y.; Gan, X.; Wang, N. Preparation and Properties of Opaque Polyethylene Terephthalate/TiO₂ Filaments. *Medziagotyra* **2021**, *27*, 3, 325–329, doi:10.5755/j02.ms.24524.
13. Ma, H.; Zeng, J.; Realff, M.L.; Kumar, S.; Schiraldi, D.A. Processing, Structure, and Properties of Fibers from Polyester/Carbon Nanofiber Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 11, 1617–1628, doi:10.1016/S0266-3538(03)00071-X.
14. Litchfield, D.W.; Baird, D.G. The Role of Nanoclay in the Generation of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers with Improved Modulus and Tenacity. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 23, 5027–5036, doi:10.1016/j.polymer.2008.08.064.
15. Jang, K.H.; Kim, B.C.; Hahm, W.G.; Kikutani, T. High-Speed Melt Spinning of Nanoparticle-Filled High Molecular Weight Polyethylene Terephthalate. *Int. Polym. Process.* **2008**, *23*, 4, 370–376, doi:10.3139/217.2127.
16. Zhang, X.; Tian, X.; Zheng, J.; Yao, X.; Liu, W.; Cui, P.; Li, Y. Relationship between Microstructure and Tensile Properties of PET/Silica Nanocomposite Fibers. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2008**, *47*, 2, 368–377, doi:10.1080/00222340701849277.

17. Zoller, P.; Bolli, P. Pressure-Volume-Temperature Relationships of Solid and Molten Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Macromol. Sci. Part B* **1980**, *18*, 3, 555–568, doi:10.1080/00222348008243730.
18. Tuminello, W.H. Determining Molecular Weight Distributions from the Rheological Properties of Polymer Melts. In Proceedings of the 71st Soc. Rheol.; Madison, Wisconsin, 1999.
19. Solomon, O.; Z.Z. Ciutta Determination de La Viscosite Intrinseque de Solutions de Polymeres Par Une Simple Determination de La Viscosite. *J. Appl. Polym. Sci* **1962**, *6*, 24, 683–686.
20. Cogswell, F.N. Measuring the Extensional Rheology of Polymer Melts. *Trans Soc Rheol* **1972**, *16*, 3, 383–403, doi:10.1122/1.549257.
21. Münstedt, H. Extensional Rheology and Processing of Polymeric Materials. *Int. Polym. Process.* **2018**, *33*, 5, 594–618, doi:10.3139/217.3532.
22. Härth, M.; Kaschta, J.; Schubert, D.W. Shear and Elongational Flow Properties of Long-Chain Branched Poly(Ethylene Terephthalates) and Correlations to Their Molecular Structure. *Macromolecules* **2014**, *47*, 13, 4471–4478, doi:10.1021/ma5002657.
23. Aho, J. Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing. PhD Thesis, Tampere University of Technology, 2011.
24. Laun, H.M.; Schuch, H. Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **1989**, *33*, 1, 119–175, doi:10.1122/1.550058.
25. Gupta, V.B.; Kumar, S. Determination of Crystallite Orientation in Polyethylene Terephthalate Fibres. *Text. Res. J. Publ. Text. Res. Institute, Inc. Text. Found.* **1979**, *Jul*;49(7), 405–406, doi:10.1177/004051757904900707.
26. Wu, G.; Jiang, J.D.; Tucker, P.A.; Cuculo, J.A. Oriented Noncrystalline Structure in PET Fibers Prepared with Threadline Modification Process. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 12, 2035–2047, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960915)34:12<2035::AID-POLB9>3.0.CO;2-Y.
27. Todorov, L.V. Multiscale Morphology Evolution of PET and Its Nanocomposites under Deformation. PhD Thesis, Universidade do Minho Escola, 2010.
28. Ziabicki, A. *Processes of Fiber Formation*; Elsevier, Ed.; elsevier science publisher: Oxford OX5 1GB, UK, 2002; ISBN 0 08 044040 1.
29. Fu, Y.; Busing, W.R.; Jin, Y.; Affholter, K.A.; Wunderlich, B. Structure Analysis of the Noncrystalline Material in Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2, 803–822, doi:10.1002/macp.1994.021950236.
30. Perret, E.; Hufenus, R. Insights into Strain-Induced Solid Mesophases in Melt-Spun Polymer Fibers. *Polymer (Guildf)*. **2021**, *229*, July, 124010, doi:10.1016/j.polymer.2021.124010.
31. Prevorsek, D.C.; Kwon, Y.D.; Sharma, R.K.; Corporation, A.C.; Prevorsek, D.C.; Kwon, Y.D.; Sharma, R.K. Structure and Properties of Nylon 6 and PET Fibres: The Effects of Crystallite Dimensions. *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 11, 2310–2328, doi:10.1007/BF00552253.
32. Wojdyr, M. Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 5 PART 1, 1126–1128, doi:10.1107/S0021889810030499.
33. Perret, E.; Braun, O.; Sharma, K.; Tritsch, S.; Muff, R.; Hufenus, R. High-Resolution 2D Raman Mapping of Mono- and Bicomponent Filament Cross-Sections. *Polymer (Guildf)*. **2021**, *229*, 124011, doi:10.1016/j.polymer.2021.124011.
34. Tanaka, M.; Young, R.J. Review Polarised Raman Spectroscopy for the Study of Molecular Orientation Distributions in Polymers. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 3, 963–991, doi:10.1007/s10853-006-6595-7.

35. Kim, E.S.; Oh, H.J.; Kim, H.J.; Kim, C.G.; Park, S.Y.; Jeong, Y.G.; Hahm, W.G. Effect of Polycondensation Catalyst on Fiber Structure Development in High-Speed Melt Spinning of Poly (Ethylene Terephthalate). *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 12, doi:10.3390/polym11121931.
36. Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 4, 855–874, doi:10.1007/s10853-010-5113-0.
37. Braun, J.H.; Baidins, A.; Marganski, R.E. TiO₂ Pigment Technology: A Review. *Prog. Org. Coatings* **1992**, *20*, 2, 105–138, doi:10.1016/0033-0655(92)80001-D.
38. Christopher W. Macosko *Rheology: Principles, Measurements and Applications*; 1994; Vol. 86; ISBN 1560815795.
39. Yang, Z.; Xin, C.; Mughal, W.; Li, X.; He, Y. High-Melt-Elasticity Poly(Ethylene Terephthalate) Produced by Reactive Extrusion with a Multi-Functional Epoxide for Foaming. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 8, 1–9, doi:10.1002/app.45805.
40. Beyreuther, R.; Vogel, R. Spinnability of Polymer Melts - A Complex Problem in Basic Research. *Int. Polym. Process.* **1996**, *11*, 2, 154–158, doi:10.3139/217.960154.
41. Doufas, A.K.; McHugh, A.J.; Miller, C. Simulation of Melt Spinning Including Flow-Induced Crystallization Part I. Model Development and Predictions. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2000**, *92*, 1, 27–66, doi:10.1016/S0377-0257(00)00088-4.
42. Beyreuther, R.; Brüning H.; Brüning, H. *Dynamics of Fibre Formation and Processing*; Springer Berlin Heidelberg, 2007; ISBN 9783540462217.
43. Margarita, M.; Auscher, M.; Fulchiron, R.; Périé, T. Rheology and Applications of Highly Filled Polymers : A Review of Current Understanding Progress in Polymer Science Rheology and Applications of Highly Filled Polymers : A Review of Current Understanding. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *66*, December, 22–53, doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.007.
44. Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Ruan, W.H. Surface Modification of Nanoscale Fillers for Improving Properties of Polymer Nanocomposites : A Review. **2006**, *22*, 7, 787–796, doi:10.1179/174328406X101247.
45. Lai, S.M. ; Liu, J.L.; Huang, C.Y.; Lai, W.J.; Zeng, J.W.; Cheng, K.C.; Huang, C.W. Preparation and Properties of Polyethylene Terephthalate (PET)/near Infrared Reflective Pigment (NIR) Composites. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2013**, *52*, 10, 1355–1371, doi:10.1080/00222348.2013.766075.
46. Liu, Y.; Zhang, Y.; Ge, C.; Yin, H.; Wang, A.; Ren, M.; Feng, H.; Chen, J.; Jiang, T.; Yu, L. Evolution Mechanism of Alumina Coating Layer on Rutile TiO₂ Powders and the Pigmentary Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, doi:10.1016/j.apsusc.2009.04.013.
47. Veronovski, N.; Lešnik, M.; Verhovšek, D. Surface Treatment Optimization of Pigmentary TiO₂ from an Industrial Aspect. *J. Coatings Technol. Res.* **2014**, *11*, 2, 255–264, doi:10.1007/s11998-013-9553-8.
48. Rueda, M.M. ; Margarita, M. ; Rheology, R. Rheology and Processing of Highly Filled Materials Rhéologie et Mise En Œuvre de Formulations Polymères Hautement Chargées. **2017**.
49. Auscher, M.C. ; Fulchiron, R.; Fougereuse, N.; Périé, T.; Cassagnau, P. Zirconia Based Feedstocks: Influence of Particle Surface Modification on the Rheological Properties. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 18, 16950–16956, doi:10.1016/j.ceramint.2017.09.100.
50. Moloney, V.M.B.; Parris, D.; Edirisinghe, M.J. Rheology of Zirconia Suspensions in a Nonpolar Organic Medium. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 12, 3225–3232, doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb07958.x.

CHAPITRE IV

Modification de la structure moléculaire du PET opaque pour le filage à haute vitesse

Ce chapitre a pour objectif d'investiguer différentes stratégies de modification de la formulation du PET opaque afin d'améliorer son aptitude au filage. Les formulations « 50%-opaque », et « REF » étudiées au chapitre précédent ont été modifiées selon deux stratégies distinctes, l'utilisation de différents allongeurs de chaînes dans la première partie de ce chapitre et l'utilisation du procédé de post-condensation à l'état solide en seconde partie. Chaque partie évalue dans un premier temps les modifications effectuées sur les formulations du point de vue rhéologique, avant de réaliser des tests de filage à échelle pilote dans un second temps. Des relations structures-propriétés ont ensuite été établies après caractérisation des filaments obtenus. Ce chapitre est rédigé en anglais, la première partie faisant l'objet d'un article en cours de publication dans le journal ACS Applied Polymer Materials.

Table of contents

<i>Part A: Influence of chain extenders on recycled standard and opaque PET rheology and melt-spun filaments properties</i>	146
Abstract	146
1. Introduction	147
2. Experimental section	148
2.1. Materials	148
2.2. Processing Methods	150
2.3. Characterization Methods	151
3. Results and discussion	155
3.1 Rheological impact of chain extenders on rPET	155
3.2. Impact of chain extenders on high-speed spinning	163
4. Conclusion	172
Supporting information 1	173
Supporting information 2	173
<i>PART B: Impact of the molar mass modification without additives on high speed melt spinning process</i>	174
1. Introduction	174
2. Experimental Section	175
2.1 Materials	175
2.2 Processing Methods	176
2.3 Characterization Methods	177
3. Results and discussion	178
3.1 Extruded blends	178
3.2 Melt spinning filaments	180
4. Conclusion	185
References	186

Part A: Influence of Chain Extenders on Standard and Opaque rPET Rheology and Melt-spun Filaments Properties

Félix Odet, Noëllie Ylla, Karim Delage and Philippe Cassagnau

Univ-Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS, UMR 5223, 15 Bd Latarjet, 69622 Villeurbanne, France ; felix.odet@freudenberg-pm.com (F.O.); noellie.ylla@univ-lyon1.fr (N.Y.) ; karim.delage@univ-lyon1.fr (K.D.) ; philippe.cassagnau@univ-lyon1.fr (P.C.)

Abstract

This work aims to evaluate the spinnability of recycled poly (ethylene terephthalate) (rPET) modified by chain extenders. Pyromellitic anhydride (PMDA), JONCRYL ADR 4400, 2,2'-bis(2-oxazoline) (BOZ), and 1,3-phenylene-bis-oxazoline (PBO) were used from 0.1 wt.% to 1 wt.% on transparent post-consumer PET bottle flakes and opaque rPET flakes containing TiO₂ particles. The created molecular architectures were characterized in the first section. Secondly, their spinnability was assessed *via* a pilot high-speed spinning process. The corresponding shear rheology, intrinsic viscosity, and elongational rheology were reported. It was observed that PMDA and JONCRYL induce a more drastic increase in the draw down force and melt elasticity than BOZ and PBO due to chain branching. In the second section, melt-spun filaments were produced with a low content of chain extenders on standard rPET and opaque rPET matrices. Finally, their degree of crystallinity, crystalline structure orientation, and mechanical properties were determined. PMDA and JONCRYL strongly decrease the spinnability and, consequently, the properties of filaments. However, BOZ improves the opaque rPET filaments' tenacity.

Keywords: Recycling, chain extender, Opaque PET, rPET, TiO₂, high-speed spinning, filament tenacity

* **Corresponding author.** E-mail address: Philippe.Cassagnau@univ-lyon1.fr (Ph.Cassagnau)

1. Introduction

Recently, opaque PET bottles appear on the European market, mainly for milk bottles. This packaging seems to have lower molar mass and higher degradation rates than standard rPET bottles and appears to decrease the melt-spun fiber properties due to the particle's presence and the opaque PET matrix formulation, as observed in our previous work [1]. Therefore, opaque rPET materials may require chemical modification to achieve "standard rPET" recyclability.

Chain extenders, defined as polyfunctional chemicals of low-molar-mass, are known to increase molar mass, molar mass distribution, and draw down force in PET. They react with end groups of PET, either carboxylic or hydrolytic, to form either linear or branched structures. They have been widely studied, including to improve recycled PET properties. Di-epoxides, bis-oxazolines, and diisocyanate are commonly used for linear chain extension, and anhydrides-based or epoxy-based compounds are commonly used for branched structure [2,3]. Among them, the most widely used and studied compounds for branched structure are a multifunctional epoxide oligomer named JONCRYL ADR © and a tetra-functional modifier pyromellitic anhydride (PMDA) [4–12]. The use of these additives leads to an increase in intrinsic viscosity, molar mass distribution, and long-chain branching, resulting in higher melt elasticity and shear-thinning behavior. Regarding linear chain extension, 2,2'-bis(2-oxazoline) (BOZ) and 1,3-phenylene-bis-oxazoline (PBO) are commonly used to improve molar mass and reduce the carboxylic content of PET [2,3,13–16]. However, a decrease in the degree of crystallinity is often observed [2,9]. The use of chain extenders for fiber spinning production is scarcer in the literature, but Qu *et al.* [16] used PMDA to create long-chain branches in PET melt-spun filaments. They have shown that filaments' tenacity was increased at a fixed draw ratio while crystallinity and the maximal draw ratio achieved in stable conditions are reduced.

In this paper, four chain extenders (PMDA, JONCRYL, BOZ, and PBO) were blended to rPET and opaque rPET, which are made up of various transparent or opaque (milk bottle) scratches, respectively. First, their influences on the rPET rheology and molecular structure were compared. Intrinsic viscosity, shear rheology, and elongational rheology were measured to determine the molecular architecture of these modified rPET systems. Second, their impacts on the melt-spun filaments' mechanical properties were assessed. Blends of either standard rPET or 50 % opaque rPET modified by chain extenders were produced by reactive extrusion and processed by high-speed melt spinning. Then, the mechanical properties and the degree of crystallinity of the produced filaments were determined. As opaque rPET has a lower melt spinning ability than "standard" transparent rPET, the aim is to compensate for the opaque rPET presence in standard rPET flakes thanks to the addition of chain extenders.

2. Experimental Section

2.1. Materials

2.1.1. Raw materials

rPET transparent flakes, named “standard rPET” in this study, came from Freudenberg Performance Materials (Colmar, France) and were used as the reference. This rPET grade is constituted by various post-consumer PET bottles, mainly colored, some opaque and transparent. The postconsumer bottles undergo selective sorting, washing, drying, and grinding, allowing the flakes to contain less than 100 ppm PVC, 25 ppm metals, 20 ppm textile, and 150 ppm polyolefine. Opaque rPET flakes from milk bottles were used, coming directly from the injection blow-molding process of industrial collaborators of Freudenberg Performance Materials (Colmar, France) without being used by consumers. It contained 5.7 wt.% of TiO₂. The different properties of the raw materials are shown in Table 1.

Table 1: Properties of the raw materials: Standard rPET and Opaque rPET.

Name	Standard rPET	Opaque rPET
Composition	rPET transparent flakes	Opaque rPET flakes
Filler content (wt.%)	0.8	5.7
Intrinsic viscosity (IV) (dL.g⁻¹)^a	0.82	0.73
η_0 (Pa.s) at 280°C	175	175
Mn (g.mol⁻¹)^b	20,000	18,000
Melting temperature (°C)	246	252

^a Test conditions described in section 2.3

^b Test realized by Axel'one (Villeurbanne, France) from SEC triple detection with HFIP solvent

2.1.2. Chain extenders

Four different chain extenders were used in this study; their formulae and reaction mechanism are shown in Fig. 1. Pyromellitic di-anhydride (PMDA) at 97% purity was purchased from Sigma Aldrich. PMDA is a tetra-functional molecule of 218 g.mol⁻¹ reacting with hydroxyl end groups of PET in two steps as described in Fig. 1a. First, the two carboxylic groups of PMDA react with the hydroxylic groups of PET by ring opening. This creates two more carboxylic groups in PMDA, which also reacts with PET in the second step, to create a “star” structure. JONCRYL ADR 4400 at 97% purity, a multifunctional epoxy oligomer (14 functional groups, a molar mass of 7100 g.mol⁻¹ and epoxy equivalent weight of 485 g.mol⁻¹) that reacts with carboxylic end groups of PET, was purchased from BASF. 2,2'-bis(2-oxazoline) (BOZ) at 97% purity was purchased from

TCI Chemicals. It is a bi-functional molecule of 191 g.mol⁻¹, creating a linear chain extension by reacting with carboxylic end groups of PET. The oxazolyne rings react with carboxylic groups of PET, creating amide and ester groups [14]. Phenylene-1,3-bis-(2-oxazoline) (PBO) at 98% purity was purchased from ABCR; it is also a bi-functional molecule of 216 g.mol⁻¹, reacting with the PET carboxylic end groups according to the same mechanism.

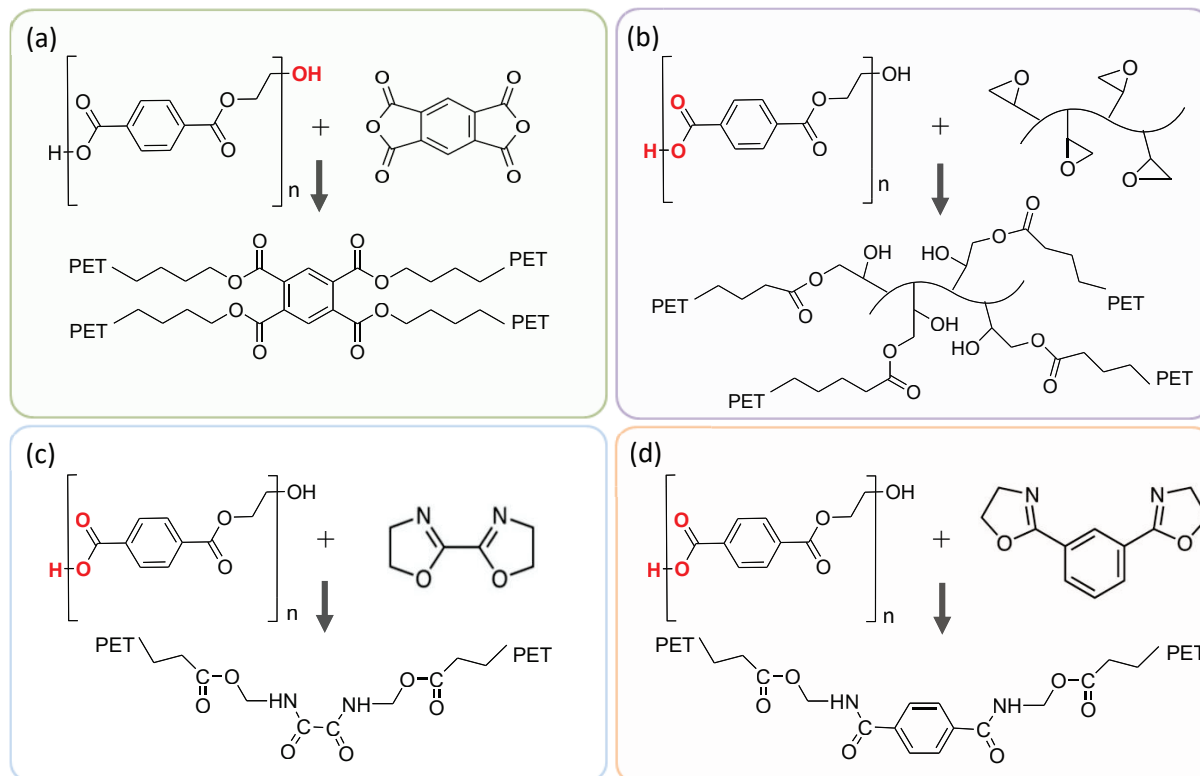


Figure 1: Schemes of molecules and reaction mechanism for (a) PMDA, (b) JONCRYL ADR 4400, (c) BOZ, and (d) PBO.

2.1.3. Stoichiometric Ratio

As each chain extender has different molar mass and functional groups and each PET matrix has distinct end groups' concentration, a ratio based on the theoretical stoichiometric ratio "X" is necessary to compare all the formulations. The stoichiometric ratio can be determined according to the following equation (1) [5,17]:

$$X = \left(\frac{M}{f}\right) \times EG \times 10^{-4} \quad (1)$$

Where f is the number of functional groups and M is the molecular weight of the chain extender. EG is the PET end groups content that reacts with the chain extender, assuming that PMDA reacts only with OH groups and JONCRYL, BOZ, and PBO react only with COOH groups, as observed in the literature [3,14,18]. Carboxylic end groups were measured by titration; the values are shown in Table 1. The hydroxyl end groups amount was calculated from the following Berkowitz equation [5,17]:

$$M_n = \frac{2,000,000}{(CV + CVh)} \quad (2)$$

Where *CV* is the carboxyl content and *CVh* is the hydroxyl end groups content. Different amounts (wt.%) have been tested for each chain extender. The corresponding stoichiometric ratio of each matrix is presented in supporting information 1.

2.1.4. Extruded Blends

For high-speed melt spinning, different formulations of chain extenders incorporated in two different PET matrices have been produced by extrusion, as summarized in Table 2. The standard rPET matrix was modified by each chain extender at one concentration. The other matrix was composed of a fifty-fifty blend of standard rPET and opaque rPET flakes, containing 3.3 % of TiO₂. It was modified by each chain extender at two different concentrations.

Table 2: Name and composition of the extruded blends based on standard and 50%-opaque rPET matrices.

Matrix	Systems neat	Systems with additives			
		PMDA	JONCRYL	BOZ	PBO
Standard rPET	REF	REF+PMDA 0.15	REF+ JONC 0.2	REF+BOZ 0.3	REF+PBO 0.4
Standard rPET + Opaque rPET 50/50	50%-O	50%-O+PMDA 0.15	50%-O+JONC 0.2	50%-O+BOZ 0.4	50%-O+PBO 0.3
		50%-O+PMDA 0.22	50%-O+JONC 0.35	50%-O+BOZ 0.5	50%-O+PBO 0.4

2.2. Processing Methods

First, PET samples were dried before any melt processing and each melted state analysis. The drying was performed in a vacuum oven at 115°C for 15h.

2.2.1. Melt Processing

Reactions with chain extenders were carried out in a Polylab HAAKE mixer of 50 cm³ at 275°C for 5 minutes at a rotor speed of 50 rpm. The time of the mixing process was fixed according to the end of the reaction (maximum torque value) of the slowest chain extender (PMDA).

2.2.2. Reactive Extrusion

Blends described in Table 2 were produced by an extrusion process. A twin-screw extruder (Diameter D = 18mm with an L/D of 60) was used at 275°C, 3 kg.h⁻¹, and 400 rpm. Before reactive extrusion, both matrices (*i.e.*, standard rPET and opaque rPET) were extruded separately to transform the flakes into pellets at 275°C (operating conditions: 4 kg.h⁻¹ and 800 rpm).

2.2.3. Melt spinning

High-speed melt spinning was carried out in a pilot system from Freudenberg Performance Materials, with a spin pack of 4 dies of 0.5 mm diameter. Samples were melted at 285°C in a transport screw before passing through a gear pump governing the throughput (Q) of material coming into the die. The throughput was fixed at 2.5 g.hole⁻¹.min⁻¹, corresponding to 2.12 cm³.min⁻¹ because the PET melt density is 1.17 [19]. The filaments underwent drawing to an aerodynamic injector with a pressure fixed in the first instance at 5 bars but adjusted for each system to remain in stable spinning conditions, *i.e.*, no filaments breaking. In addition, the two references, based on standard rPET and 50-opaque rPET matrices, were processed at 5.4 bars, the maximal pressure of the pilot set-up. The reference based on standard rPET matrix was drawn at two take-up speeds, 5.4 bars, and 5 bars, to ease the comparison between samples. The drawing pressures correspond to a take-up speed V_f of 2500 to 7000 m. min⁻¹. Indeed, V_f was calculated for each sample from their titer, according to the following equations:

$$V_f = DR \times V_0 \quad (3)$$

$$V_0 = \frac{Q}{\pi R_0^2} = \frac{2.1 \times 10^{-6}}{\pi \times (2.5 \cdot 10^{-4})^2} = 11 \text{ m. min}^{-1} \quad (4)$$

$$DR = \left(\frac{R_0^2}{R_f^2} \right) \quad (5)$$

$$R_f = \sqrt{\frac{\text{titer}}{\text{density}} \times \frac{1}{\pi}} \quad (6)$$

Where DR is the draw ratio, V_0 is the initial speed of the filament, and R_f is the final radius of the filament.

The main steps of the experimental process are synthesized in supporting information 2.

2.3. Characterization Methods

2.3.1. Rheology/absolute complex viscosity

A DHR rheometer from TA Instruments was used with a 25 mm diameter plate/plate geometry under slight airflow (10 mL.min⁻¹). The absolute shear complex viscosity ($|\eta^*(\omega)|$) was determined using frequency sweep analysis carried out at 280°C, 10 % deformation, and 100 rad.s⁻¹ to 0.1 rad.s⁻¹. The analysis was done from high frequencies to low frequencies to measure several points in the first minutes of the experiment, where no degradation can occur.

Because the points measured at low frequencies were consistent with those at high frequencies, it can be assumed that no degradation occurred during the experiment.

2.3.2. Intrinsic viscosity

Intrinsic viscosity (IV) was measured with an Ubbelohde viscometer at 25°C. Samples were solubilized in phenol/dichlorobenzene at 125°C for 20 minutes with a concentration of 5 g.L⁻¹. IV is calculated from the following equation from Ciuta *et al.* [20]:

$$IV \left(\frac{dL}{g} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{t - t_0}{C} \right) = \frac{\left(2 \times \left(\frac{t - t_0}{t_0} - \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right) \right)^{\frac{1}{2}}}{C} \quad (7)$$

Where t_0 is the elution time of the solvent, t is the evolution time of the solution containing the dissolved sample, and C is the concentration of the sample in the solvent. Once solubilized, the samples were filtered with a 0.4 μm mesh size filter.

2.3.3. Draw down Force

The elongational rheology behavior of PET was complex to study using classical methods due to samples sagging [6,21,22]. In addition, there were difficulties with elongational rheology describing the spinning process, which was strongly non-isothermal, with high and inconstant strain rates along the spinning line. Münstedt *et al.* observed contradictory results in the literature; strain hardening and branching can be beneficial or without influence, according to different studies [22,23]. Another approach is to use a haul-off system on a capillary rheometer for qualitative measurement. The filament coming out of the capillary at a speed V_0 is put into two pulleys and drawn with a wheel at a controlled speed V_f . The tension of the filament is measured on the first pulley using a weighing scale. Hence, the tensile drawdown force can be measured versus the take-up speed or the draw ratio, which is the ratio between the take-up speed V_f and the initial velocity of the filament going out of the capillary V_0 . From this experiment, closer to the melt spinning industrial process than usual methods, a qualitative spinnability can be observed with the tensile drawn-down force and its maximum before rupture (*i.e.*, draw down force) and the maximal draw ratio before breaking (BDR) [23,24]. The initial velocity, impacted by the swelling of the filament going out of the die, was calculated according to the following equation [24]:

$$V_0 = \frac{Q}{\pi R_0^2} \quad (8)$$

Where the throughput $Q = \pi R_{piston}^2 \cdot v_{piston}$ and the radius of the filament R_0 was measured for each sample.

The experiment was carried out at 275°C, with a die of 1 mm in diameter and 10 mm in length. The piston speed was fixed at 0.25 mm.s⁻¹ causing a shear rate of 450 s⁻¹ at the wall of the capillary die and a theoretical filament initial velocity without die swell $v_0 = 3.375$ m.min⁻¹. The haul-off wheel speed was increased at 0.025 m.s² until the breakage of the filament.

2.3.4. Degree of crystallinity

A DSC Q200 (TA Instrument, Waters Technologies Corporation) was used to measure the degree of crystallinity of three filaments per system. A 10°C. min⁻¹ ramp has been applied from ambient temperature to 275°C with a nitrogen flow of 40 ml. min⁻¹. Tzero pan from Ta Instrument were used to contains around 5 mg samples (coiled filaments). The degree of crystallinity of melt-spun filaments was measured according to the following equation:

$$X_c(\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^{th}} \quad (9)$$

With the enthalpy of fusion $\Delta H_m = \frac{\Delta H_m^{measured}}{1-\varphi}$, the enthalpy of cold crystallization $\Delta H_{cc} = \frac{\Delta H_{cc}^{measured}}{1-\varphi}$, and φ is the mass concentration of the filler, 0.8 wt.% and 3.3 wt.% for standard rPET and the 50%-opaque rPET matrix, respectively. For PET, the theoretical enthalpy of fusion ΔH_m^{th} for a fully crystalline PET is 120 J.g⁻¹ [25].

2.3.5. WAXS

The filaments' crystalline structure orientation was characterized using wide-angle X-ray scattering (WAXS) analysis. These experiments were carried out in a transmission mode on a Gemini diffractometer (Centre de Diffractométrie Longchambon, UCBL, Villeurbanne, France). The voltage of the X-ray copper tube was 50 kV, and the wavelength of the beam-line was 1.54 Å. The WAXS patterns were recorded by scanning 2θ from 5° to 50° with a CDD ATLAD detector of 135 mm diagonal size and 48 μm per pixel. The Hermans orientation factor for the c-axis of the crystalline cell f_c was determined according to the Wilchinsky approach applied to PET by Gupta *et al.* [26]. $f_c = 1$ corresponds to a perfectly oriented c-axis of the crystalline phase along the fiber axis, whereas $f_c = 0$ corresponds to a totally disoriented phase. This method, described more precisely elsewhere [1], requires the azimuthal scan of the three crystalline planes (010), (1 $\bar{1}$ 0), and (100), all containing the c-axis. The intensity diffracted by these planes was recorded as a function of the azimuthal angle Φ , by averaging 2θ from 16.7° to 18.7°, 21.5° to 24°, and 24.5° to 27° for the three planes, respectively. The mesophase fraction and orientation were also

determined with the WAXS measurements according to the Wu *et al.* [27] methods, described elsewhere [1].

2.3.6. Stress-strain Curves and Tenacity

The tensile properties and the titer of the filaments were determined using a Lenzing AG dynamometer (model Vibrodyn). The gauge length and crosshead speed were 20 mm and 50 mm.min⁻¹, respectively. The samples were prepared in the form of single filaments. Ten filaments were analyzed; an average stress-strain curve was obtained from each sample and reported. Tenacity and titer were measured, and the standard deviations (σ) were used to calculate a 95 % confidence interval (u) according to the following equation:

$$u = 2 \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

Where n is the number of samples measured. The confidence interval was used for the tenacity and take-up speed error bar.

3. Results and Discussion

3.1 Rheological Impact of Chain Extenders on rPET

3.1.1 Chain Extenders Reaction with Standard rPET

The influences of chain extenders on the rheology and the molecular structure of standard rPET were determined. As detailed in Fig. 2, the viscosity at low shear rates is highly impacted by chain extender addition, specifically with PMDA and JONCRYL. The classical and usual Newtonian behavior observed with neat rPET is conserved with BOZ and PBO addition at any content. However, a shear-thinning behavior can be observed for PMDA and JONCRYL samples at high content. The shear-thinning behavior indicates a broadening molar mass distribution or branched structures [6]. Indeed, they increase the relaxation time of the matrix so that the entanglement network constantly undone and rebuilt has less time to form when the shear stress increase, resulting in a decrease of the viscosity [28].

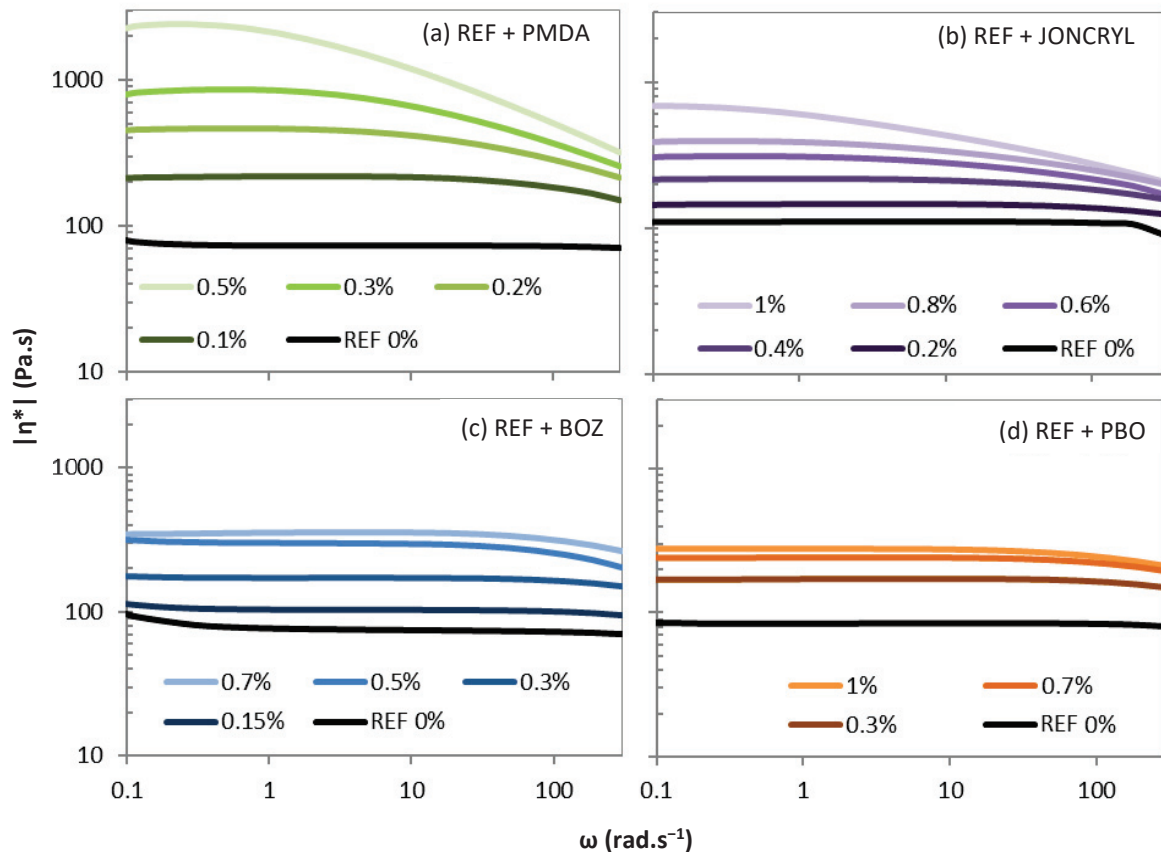


Figure 2: Absolute complex shear viscosity $|\eta^*(\omega)|$ at 280°C as a function of frequency of standard rPET formulations containing different amounts of the four chain extenders ((a) PMDA, (b) JONCRYL, (c) BOZ, (d) PBO).

In addition, the branched structure can be discriminated from the linear one with the Van Gorp–Palmen (vGP) plot, as shown in Fig. 3. According to Trinkle *et al.* [29,30] the phase angle δ is plotted versus the absolute value of the complex modulus $|G^*|$. The plateau at $\delta = 90^\circ$ represents

the viscous behavior of the polymer. This plateau reaches high frequencies for linear PET, as observed in Fig. 3 on each sample's reference (black curves). The decrease of the phase angle at the high modulus indicates an increase in the elastic response, as observed for each specimen compared to the reference. This behavior is emphasized by the amount of chain extender. The reducing plateau phenomenon, observed with PMDA and JONCRYL, is due either to molar mass distribution widening or branching. More precisely, the curve shape is unchanged with molar mass distribution widening while the branched structure changes the shape of the curve from convex to concave [5,30]. Fig. 3 shows that PET samples containing a high amount of PMDA and JONCRYL show a concave curve. The higher the concentration of both chain extenders, the shorter the plateau at 90°, the lower the phase angle, and the more convex the curve becomes. Thus, they create branched structures, explaining the molar mass increase, the elastic response, and the shear-thinning behavior. One can see that a high amount of PMDA does not lead to the same curve shape than JONCRYL. The PMDA curves are steeper than the JONCRYL ones, the phase angle at the high modulus is lower for PMDA than for JONCRYL. Several authors have also observed these differences and suggested that PMDA leads to a tree-like structure, whereas JONCRYL leads to a Comb-like structure after further investigations and according to their reaction mechanisms [5,6].

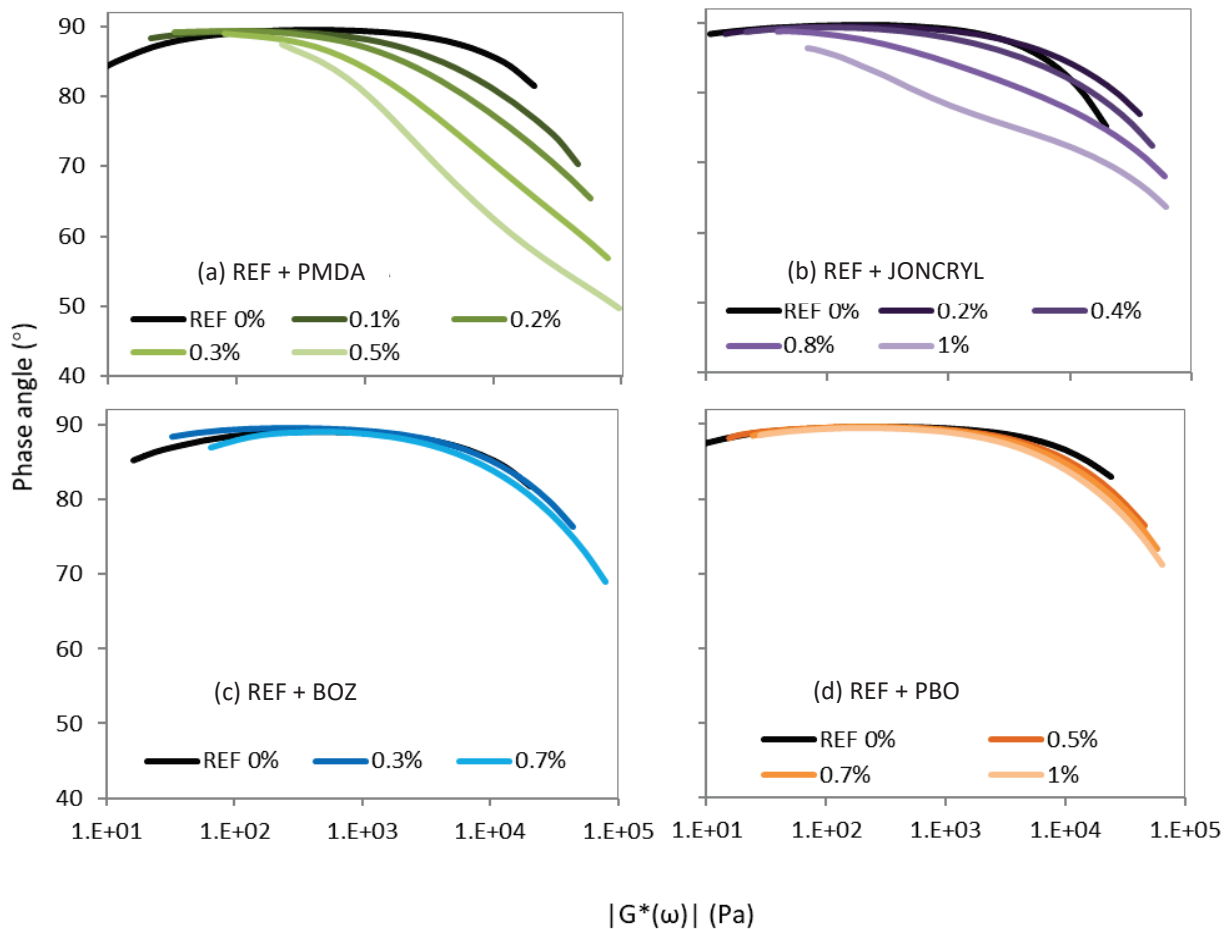


Figure 3: vGP plot at 280°C (Phase angle δ as a function of complex modulus $|G^*|$) of standard rPET formulations containing different amounts of the four chain extenders ((a) PMDA, (b) JONCRYL, (c) BOZ, (d) PBO).

BOZ and PBO create linear chain extension as the viscosity and the molar mass increase, whereas the rheological behavior is similar to the reference one. Besides, one can note that the phase angle at the low complex modulus is decreasing, especially for the reference, due to the post condensation phenomenon.

Moreover, intrinsic viscosity was measured by viscometer analysis. The addition of more than 0.6% of JONCRYL and 0.5% of PMDA causes the impossibility of solution filtration due to gel content, as observed by other authors [4,5]. Thus, their intrinsic viscosity cannot be measured. The intrinsic viscosities of the other samples are shown in Table 3. The intrinsic viscosity is increased by every chain extender from 0.6 dL.g⁻¹ to 1 dL.g⁻¹ for long-chain branched systems and from 0.6 dL.g⁻¹ to 0.9 dL.g⁻¹ for linear chain extension systems. The branched structure may have a reduced impact on the IV compared to linear chain extension because the IV is almost similar between the different chain extenders whereas their shear viscosity is very different. It is due to the hydrodynamic volume of the branched macromolecules which is lower than the linear macromolecule [31].

Table 3: Main properties of standard rPET neat and processed with the four chain extenders at each concentration.

	REF+ PMDA					REF + JONCRYL					
Amount (wt.%)	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
IV (dL.g⁻¹)	0.57	0.7	0.8	0.9	/	0.64	0.7	0.74	/	/	/
draw down force at break (N)	/	0.005	0.007	0.065	0.55	/	0.004	0.009	0.03	0.07	0.2
Draw ratio at break	/	50	150	200	20	/	35	125	130	80	30
COOH content (mmol.kg⁻¹)	/	/	60	/	/	/	/	32	/	/	/

	REF+ BOZ				REF+ PBO				Standard rPET
Amount (wt.%)	0	0.15	0.3	0.7	0	0.3	0.7	1	/
IV (dL.g⁻¹)	0.65	0.71	0.77	0.9	0.64	0.74	0.78	0.81	0.82
draw down force at break (N)	/	0.003	0.0045	0.001	/	0.005	0.005	0.005	0.004
Draw ratio at break	/	20	60	190	/	55	120	100	60
COOH content (mmol.kg⁻¹)	/	/	/	6	/	/	12	/	27

The rheological behavior in elongation was studied according to the experimental system described in the section 2.2.3 using a capillary rheometer and a haul-off system. The draw-down force of the filament is plotted versus the take-up speed in Fig. 4 for each chain extender.

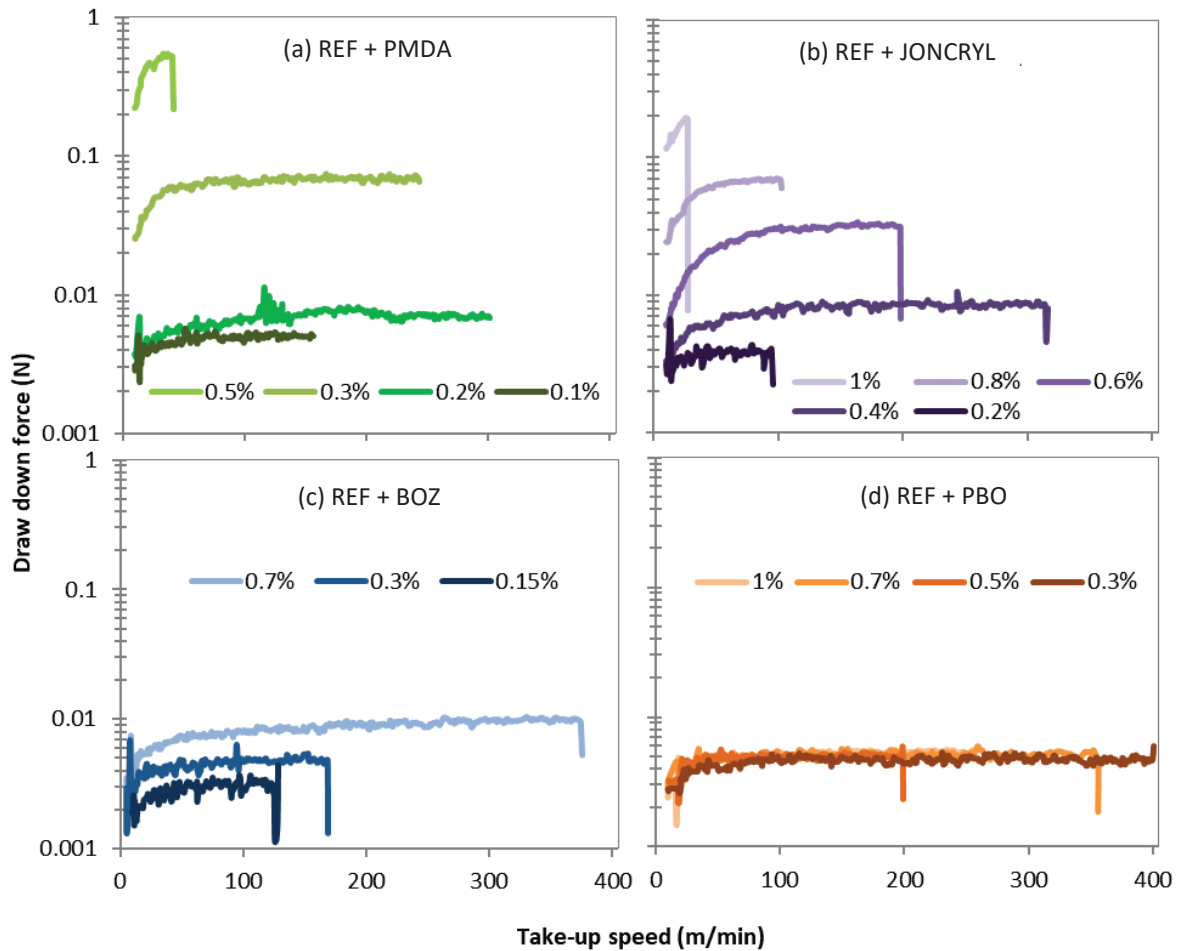


Figure 4: Draw-down force as a function of take-up speed at 275°C of standard rPET formulation containing different amounts of the four chain extenders ((a) PMDA, (b) JONCRYL, (c) BOZ, (d) PBO).

Firstly, because of the melt mixing process, the samples without chain extenders have undertaken such degradations that they cannot successfully pass through this experiment. When chain extenders are added, the analysis can be performed. One can see in Fig. 4 that the draw-down force quickly reaches a plateau when the take-up speed increases. Therefore, the elongational viscosity is unrelated to the elongational rates in these ranges of deformations, as observed by other authors [32]. When looking at the influence of each chain extender, PMDA and JONCRYL similarly impact the elongational rheology, with a drastic increase of the draw-down force and a decrease of the maximal take-up speed at a high content of chain extenders. The increase in the elongational viscosity and in the draw down force due to the branched structure is also observed in other works [24,33]. Furthermore, the decrease in drawability is particularly noticeable for JONCRYL, where the draw ratio constantly decreases with the concentration of additives. On the contrary, linear chain extenders do not considerably increase the draw-down force but keep a far higher drawability at any content than branching additives. Thus, branched structures drastically increase the draw down force but decrease the drawability at high levels of

additives, whereas linear chain extension improves slightly both draw down force and drawability.

However, when looking at the maximal draw ratio shown in Table 3, the drawability differences between systems are reduced because the draw ratio of branching PET is as high as linear PET. This is because of the significant die swelling of branched PET, which considerably reduces the initial velocity of the filament, increasing the draw ratio at a given take-up speed. At a fixed take-up speed, the branching chain extenders will engage a higher draw ratio and strain rate on the filament and consequently induce higher stress in the spinline. It could lead to better filament properties or breakage of the filament. However, die swelling is a drawback in melt spinning as it increases the initial filament diameter and reveals the elastic behavior of the polymer, which may induce cohesive fractures if the deformation applied is higher than the ability of the melt to relax [34–36].

Furthermore, the influence of elongational deformations can be discussed using the Déborah's number, which is defined as follows [35]:

$$De = \tau \times \dot{\epsilon} \quad (11)$$

Where τ is the relaxation time of the macromolecules and $\dot{\epsilon}$ is the deformation rate. The high-speed spinning process achieves deformation rates of 5000 s^{-1} at a take-up speed of $6000 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, according to Doufas *et al.* [37]. Indeed, the deformation rates are not applied linearly along the spinline but concentrated around the necking point, resulting in very high deformation rates. Regarding the draw down force experiment, a strain rate of 50 s^{-1} is regularly reached before filaments breaks. The relaxation time of PET is difficult to determine experimentally, but an approximation of the shortest relaxation time τ_N is the zero-shear viscosity divided by the plateau modulus G_N^0 . $G_N^0 = 10^6 \text{ Pa}$ for linear PET, according to several authors [38,39], and could be 10^5 Pa for a highly branched structure [38]. Consequently, τ_N is roughly equal to 10^{-4} for neat rPET ($\eta_0 = 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) and 10^{-2} for highly branched rPET, resulting in a Déborah number of 0.5 and 50, respectively, at high-speed spinning conditions. According to the literature, when the Déborah number $De \gg 1$, the elastic behavior of the melt dominates, resulting in strain hardening or melt fractures [40]. Moreover, the anisothermal conditions of the spinline induce a decrease in molecular mobility and create strain hardening at the necking point even if $De \ll 1$ in the melted states, as for neat rPET. Thus, such a drastic increase of the De number from 10^{-1} to 10 will lead to melt fractures far before attaining the high-speed spinning deformation rates. It is shown by the draw down force measurements (see Fig. 4) where highly branched filaments were breaking at strain rates lower than 10 s^{-1} .

However, the Déborah number of systems with low chain extender concentrations is more complex to evaluate. Indeed, higher take-up speeds are attained with the haul-off analysis, creating vibrations and perturbations in the spinline, leading to high fluctuations of the maximum strain rate before breaking. Thus, the Déborah number and the drawability required for high-speed spinning cannot be determined by this analysis. Only the following trends and comparisons between samples can be assessed: (i) PMDA and JONCRYL systems increase the draw down force but decrease drawability at a concentration higher than 0.2 % and 0.4 %, respectively; (ii) BOZ slightly increases the draw down force and improves the drawability at every concentration; and (iii) PBO does not impact the draw down force but shows the highest drawability compared to other additives.

As the chain extenders have different molecular weights and reactive sites, a more precise comparison involves the stoichiometric ratio more than the weight percent. The impact of chain extenders on rPET at an equivalent stoichiometric ratio is shown in Fig. 5, plotting the zero-shear viscosity (Fig. 5a) and the draw down force (Fig. 5b) versus the stoichiometric ratio and the draw down force versus the zero-shear viscosity (Fig. 5c). PMDA and JONCRYL behave similarly with a high increase of zero-shear viscosity and draw down force at a low stoichiometric ratio, whereas BOZ and PBO need to be added in significant stoichiometric ratios to increase the zero-shear viscosity, and to a lesser extent the draw down force. The evolution of the draw down force compared to the viscosity during the haul-off experiment is shown in Fig. 5c. PMDA and JONCRYL are more efficient than BOZ and PBO for increasing the draw down force at a given shear viscosity. One can see that the shear viscosity at process shear rates is significantly lower than zero-shear viscosity for branched structures due to shear-thinning behavior. Branched structures more strongly increase the elongational viscosity and the melt elasticity behavior than the viscosity at

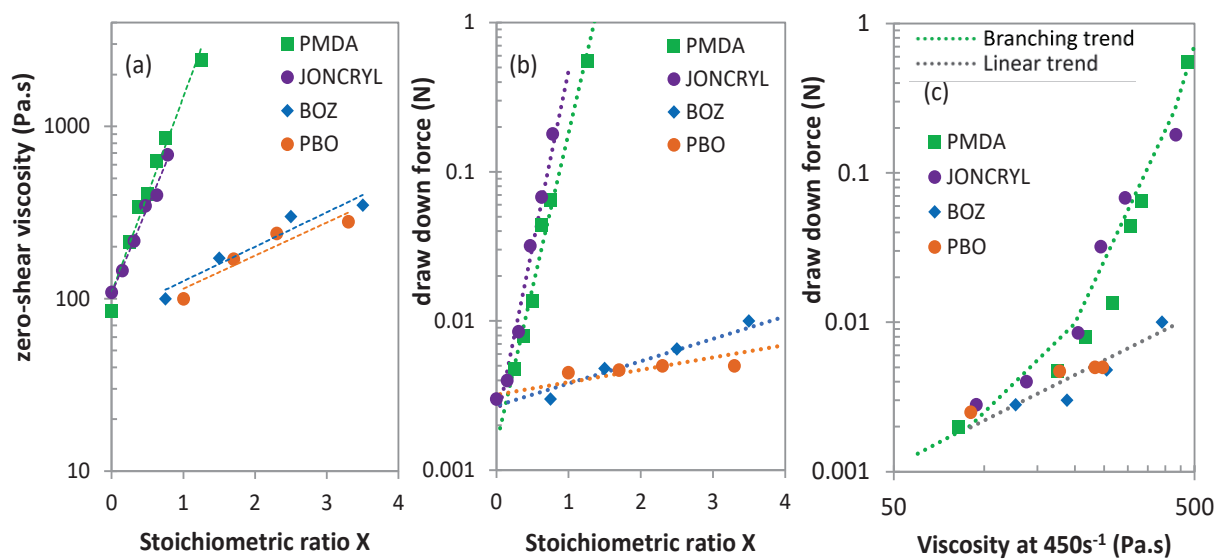


Figure 5: Comparison of main systems properties with (a) zero-shear viscosity (280°C) vs. stoichiometric ratio, (b) melt draw down force vs. stoichiometric ratio, and (c) draw down force vs. viscosity at a shear rate of 450 s⁻¹.

high shear rates or the intrinsic viscosity. On the contrary, linear chain extended structures poorly increase the draw down force and significantly increase the shear viscosity and intrinsic viscosity. However, the maximum take-up speed of branched structures is lower than the one with a linear chain extension, leading to filament breaking during high-speed spinning.

3.1.2 Thermal Stability

The influence of chain extenders on the stability of viscosity in time at process temperatures was investigated. Indeed, the industrial melt spinning process induces a long residence time at high temperature, resulting in thermo-oxidative degradations. The viscosity versus time was measured to characterize the melt stability at process temperature. Fig. 6 shows the normalized zero shear viscosity versus the time for each sample.

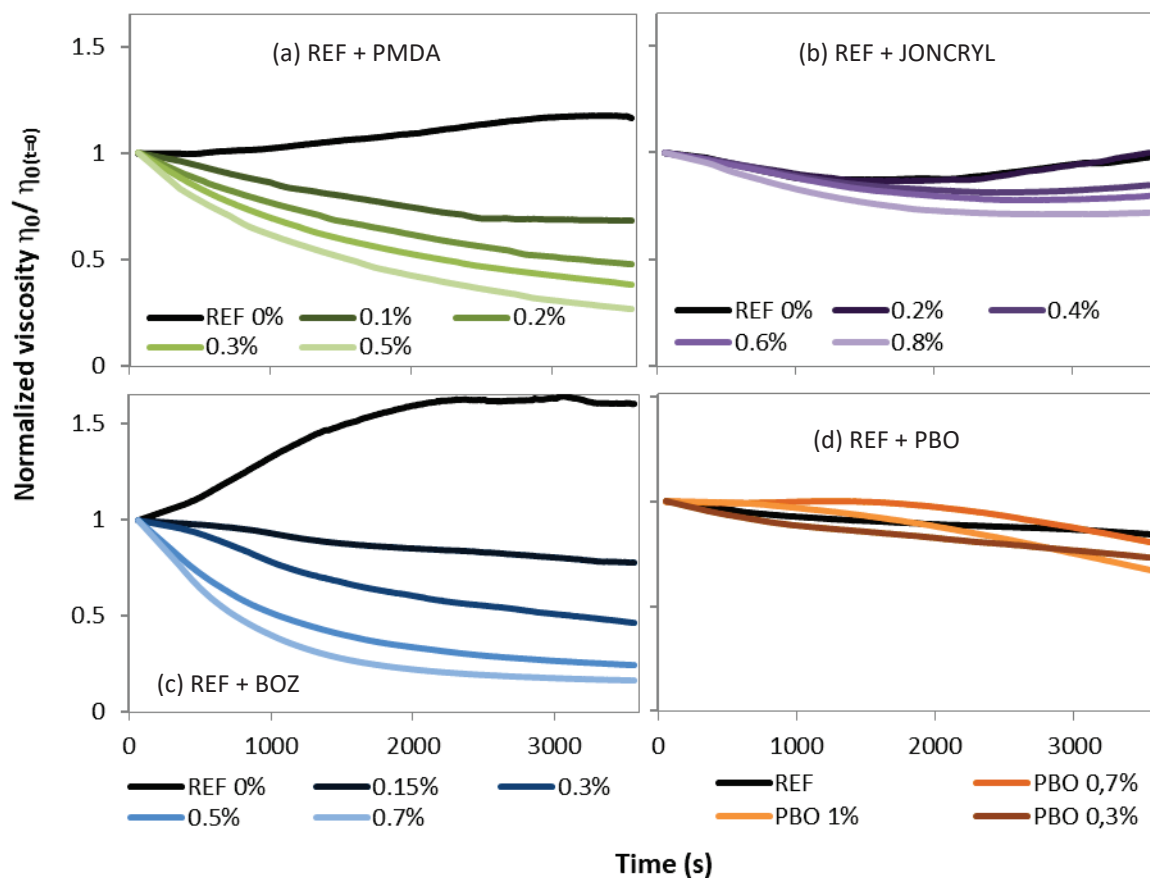


Figure 6: Normalized zero-shear viscosity as a function of time at 280°C of standard rPET formulation containing different amounts of the four chain extenders.

It can be seen from Fig. 6 that the more chain extenders are added, the more degradations will occur, resulting in decreasing viscosity over time. The higher the initial shear viscosity, the higher the molar mass, thus the more impactful the random chain scission occurring during thermo-oxidative degradations. The polycondensation phenomenon is also less likely to happen with high viscosity samples since end groups concentration is lower.

Moreover, the viscosity loss and its kinetics are different depending on the chain extenders used. Specimens modified by PMDA and BOZ have stronger and quicker degradations than those with JONCRYL and PBO. It is mainly due to carboxylic content in the melt, shown in Table 3, since the thermo-oxidative degradations are catalyzed by carboxylic end groups, according to Zimmerman *et al.* [41] and Bikiaris *et al.* [42]. PMDA reaction implies the consumption of the hydroxyl end groups and the creation of carboxylic end groups when the four reactive sites are not all linked to PET chains. Thus, PMDA modified samples have higher carboxylic end groups than other systems, 60 mmol.kg⁻¹ against 6, 12, and 32 for BOZ, PBO, and JONCRYL systems, leading to stronger degradations. The three other chain extenders react with carboxylic end groups of PET, decreasing its amount in the melt and preventing the catalyst of thermo-oxidative degradation. Fig. 5 clearly shows that JONCRYL addition does not lead to strong degradations as for PMDA. Instead, there is a slow degradation rate and stabilization after 2000 seconds, highlighting the equilibrium between degradation and post condensation due to a low ratio of carboxylic end groups compared to hydroxyl end groups. PBO, which also reacts with carboxylic end groups, acts as a stabilizing additive, where the viscosity is kept constant for 1500 seconds before slightly decreasing. Surprisingly, BOZ addition implies the strongest degradations even though carboxylic end groups are consumed by the reaction. It could come from unreacted BOZ molecules acting as a lubricant or the sensitivity of the oxazolinic ring to acid leading to side reaction and thus degradations, as observed by Cardi *et al.* [13].

The stabilization of the melt viscosity over time is improved by JONCRYL and PBO addition, whereas it deteriorates with PMDA and BOZ addition. The carboxylic end group content is the main factor impacting the melt stability, which needs to be the lowest possible.

3.1.3 Chain Extenders Reaction with Opaque rPET

The influences of PMDA, JONCRYL, and BOZ have been briefly characterized on opaque PET matrix according to the same experiments as standard rPET matrix. The zero-shear viscosity and the draw down force are plotted versus the stoichiometric ratio in Figures 7a and 7b. The draw down force versus the viscosity at process shear stress is shown in Fig. 7c. It can be observed that the influence of each chain extender on the opaque PET matrix is similar to that of the standard rPET matrix (*i.e.*, a drastic shear and elongational viscosity increase with long-chain branching chain extender concentration and a slight increase with the linear chain extender). However, these additives are slightly less impactful at the same stoichiometric ratio on opaque rPET matrix, with lower zero-shear viscosity and draw down force at high chain extender concentration than observed in Fig. 5. TiO₂ particles may disturb the chain extender reactions, especially at high concentrations of additives. An rPET matrix composed of 50% opaque PET and

50% standard rPET, as used further, should therefore behave similarly to the systems observed in this section.

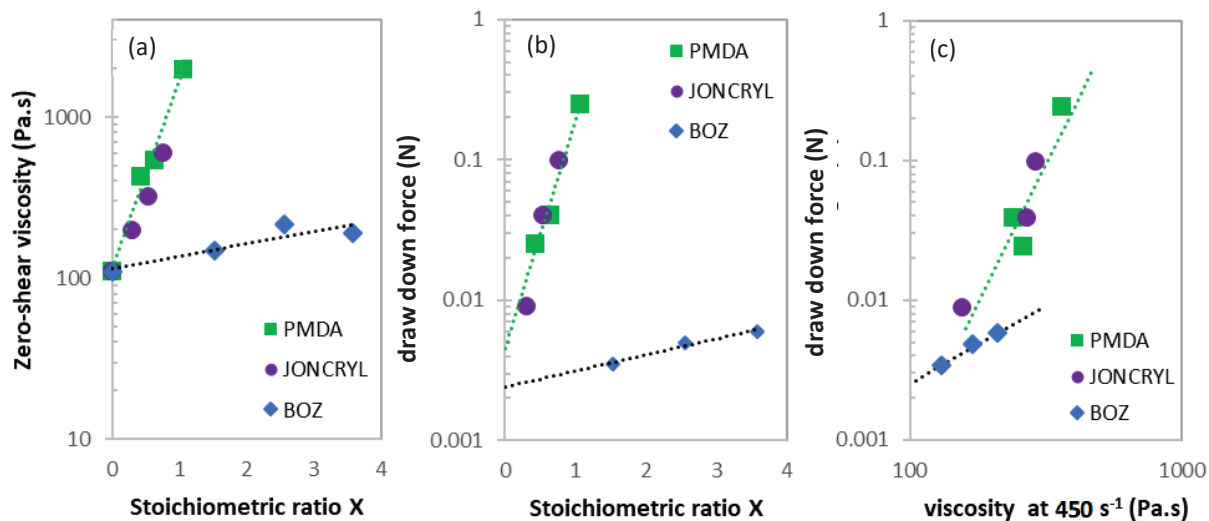


Figure 7: Comparison of modified opaque rPET systems properties; (a) zero-shear viscosity at 280°C vs. stoichiometric ratio, (b) draw down force vs. stoichiometric ratio, and (c) draw down force vs. viscosity at a shear rate of 450 s⁻¹.

To summarize, each chain extender has increased standard rPET and opaque rPET molar mass and viscosity. PMDA and JONCRYL are more efficient at a given stoichiometric ratio than BOZ and PBO, especially regarding melt viscosity. However, the viscosity increases of PMDA and JONCRYL modified systems is not only due to molar mass improvement but also to the creation of long-chain branched structures, determined according to their elastic behavior (visible on the vGP plot and in the drastic increase of the draw down force). Moreover, the new molecular architecture changes the spinnability of the different systems. The branching chain extenders increase the draw down force and thus the melt elasticity but decrease drawability. As the draw ratio fit for high-speed melt spinning cannot be reached in lab experiments, a decrease in the draw ratio in the haul-off analysis cannot be accepted, potentially leading to instabilities in the industrial spinline. Therefore, the maximal chain extender concentration fit for spinning must lie under the concentration where the draw ratio starts to decrease (*i.e.*, 0.2 % for PMDA, 0.4 % for JONCRYL, and 0.5 % for BOZ and PBO).

3.2. Impact of Chain Extenders on High-speed Spinning

In this section, the influence of chain extenders on the high-speed spinning process and filament properties were assessed on both standard and opaque rPET. The formulations used are shown in Table 2, which were elaborated by reactive extrusion. The IV and η_0 value of each system is shown in Table 4. One can observe that each modified system has a higher viscosity and IV than the references and are concordant with the first section of this paper, meaning that the chain extender reaction was effective and superior to inevitable degradations during extrusion. Each

system was then melt-spun with the high-speed melt spinning pilot trials detailed in the experiment section. The literature on melt spinning has extensively shown that filaments' mechanical properties, as well as crystallinity, comes from molecular orientation during spinning [43–46]. Molecular orientation initiates stress-induced crystallization and produces a noncrystalline-oriented phase, often called mesophase, mainly responsible for the tenacity of the filament. Thus, filaments' properties were characterized according to their degree of crystallinity, crystalline phase and mesophase orientation, and mechanical properties.

3.2.1. Degree of crystallinity

The degree of crystallinity of each system is detailed in Table 4 and plotted against the filaments diameter and the take-up speed in Fig. 8. The take-up speed was calculated from the titer of the filaments according to equations (3 to 6). It can be observed that the degree of crystallinity decreases for both sets of systems compared to their respective reference. The main impactful parameter on crystallinity in high-speed spinning is the strain rate, often substituted by the take-up speed as the initial velocity and the stretching distance are kept constant [43,47]. The higher the take-up speed, the higher the molecular orientation and stress-induced crystallization and the lower the filament's diameter. This consistent behavior is observed in Fig. 8 as high diameter samples, *i.e.*, low take-up speed samples, have lower crystallinity than others. It is also observed with the two REF samples (Fig. 8a), as the one drawn at 5.4 bars has a higher take-up speed and thus a noticeably higher crystallinity than the one drawn at 5 bars.

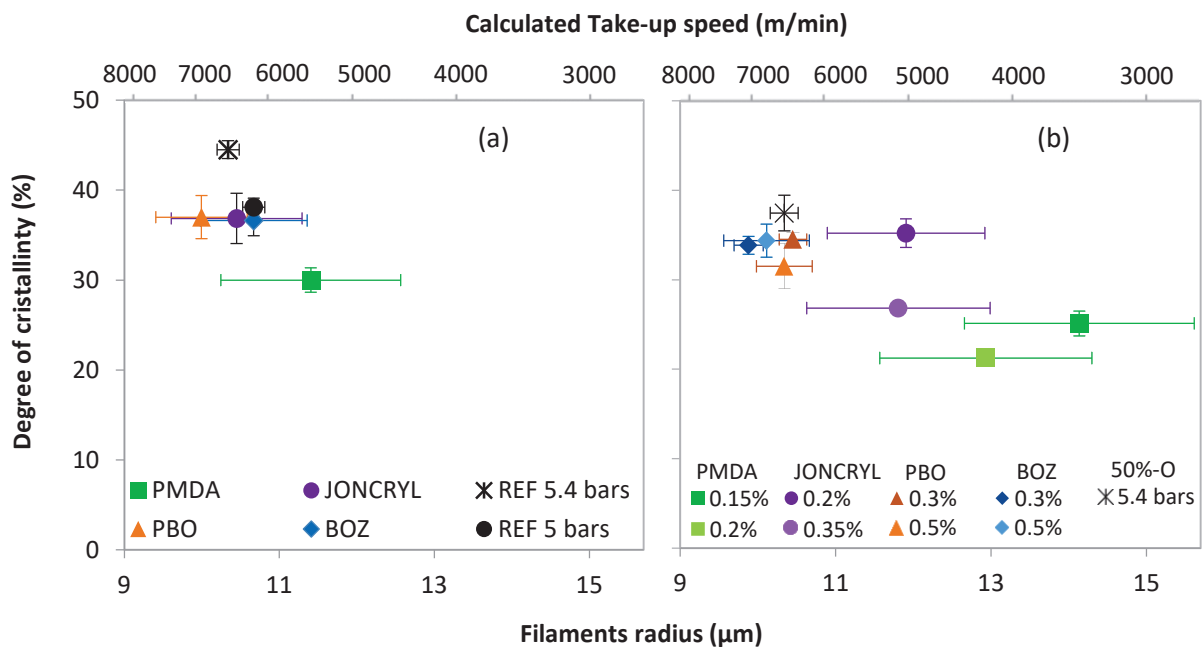


Figure 8: Degree of crystallinity as a function of the filament diameter (bottom) and calculated take-up speed (top) of (a) standard rPET-based systems and (b) 50%-opaque rPET systems.

Moreover, the chain extenders' presence seems to slightly decrease the stress-induced crystallization phenomenon at an equivalent take-up speed compared to the reference. Indeed, all

the linear chain extenders PET systems and REF+JONCRYL sample have a slightly lower degree of crystallinity than the reference “REF 5 bars” while they are all drawn at 5 bars, corresponding to the same take-up speed. It can be suggested that as stress-induced crystallization results in extreme molecular orientation during drawing, it may be disturbed by irregularities such as long-chain branches or the additives’ molecules.

Whether because of a decrease in the take-up speed or because of the molecular structure (when the take-up speed could be maintained at the maximum), the degree of crystallinity seems to decrease for each formulation, or at least stagnate. It is important to maximize the degree of crystallinity as it guarantees better dimensional stability (shrinkage). It also plays a role in mechanical properties although it is the molecular orientation of the non-crystalline phase that is important, as described below.

Table 4: Main properties of the different modified extruded blends and melt-spun filaments.

Name	Melt properties			Filament properties			
	η_0 (Pa.s)	IV (dL.g ⁻¹)	Xc (%)	Draw ratio	Titer (dTex)	Tenacity (cN/tex)	Elongation (%)
REF 5.4 bars	30	0.56	44 ± 1	375 ± 10	4.6 ± 0.1	29.1 ± 0.8	58 ± 4
REF 5 bars			38 ± 1.4	360 ± 20	4.9 ± 0.2	27.6 ± 0.8	58 ± 5
REF+PMDA 0.15	64	0.55	30 ± 1.3	310 ± 50	5.6 ± 0.9	21.6 ± 0.6	95 ± 8
REF+JONC 0.2	80	0.58	37 ± 1.5	370 ± 50	4.7 ± 0.6	23 ± 1.5	92 ± 10
REF+ BOZ 0.3	110	0.69	37 ± 1.3	350 ± 40	4.9 ± 0.5	29 ± 1	75 ± 4
REF+PBO 0.4	84	0.63	37 ± 0.5	400 ± 40	4.3 ± 0.4	29.6 ± 1.2	75 ± 7
50%-O neat	49	0.55	37 ± 2	375 ± 10	4.6 ± 0.2	23 ± 0.7	73 ± 3
50%-O+PMDA 0.15	86	0.56	25 ± 1.4	200 ± 30	8.6 ± 2.5	15.5 ± 1	146 ± 11
50%-O+PMDA 0.2	120	0.61	21 ± 0.6	240 ± 40	7.2 ± 1.9	13.8 ± 0.6	158 ± 9
50%-O+JONC 0.2	43	0.55	35 ± 1.6	280 ± 40	6.1 ± 1.3	20.3 ± 1.9	75 ± 8
50%-O+JONC 0.35	57	0.55	27 ± 0.5	290 ± 50	6 ± 1.5	17.5 ± 1.6	136 ± 7
50%-O+BOZ 0.4	120	0.68	34. ± 1	410 ± 12	4.2 ± 0.2	27.3 ± 0.9	78 ± 8
50%-O+BOZ 0.5	120	0.73	34 ± 1.9	390 ± 33	4.4 ± 0.4	24.8 ± 0.8	72.3 ± 5
50%-O+PBO 0.3	95	0.61	34 ± 1	370 ± 10	4.7 ± 0.2	25.6 ± 0.9	87 ± 3
50%-O+PBO 0.5	80	0.69	32 ± 2.4	374 ± 20	4.6 ± 0.3	23.7 ± 1	84 ± 6

3.2.2. Molecular Orientation

The orientation of the c-axis of the crystalline structure of some systems was assessed via WAXS measurements. The Hermans orientation factor of BOZ and JONCRYL modified systems is shown in Table 5. As found in another work [1], the orientation in PET filaments is almost maximal for all samples because stress-induced crystallization arises from extreme molecular orientation. The slight decrease between samples may come from the mesophase contribution. Therefore, the mesophase fraction and orientation were calculated from the WAXS measurement accordingly to Wu et. al. [27] methods. This method consists in evaluating the non-crystalline signal intensity versus the azimuthal angle to evaluate the oriented non-crystalline phase fraction and orientation, compared to the isotropic amorphous phase (visible at an azimuthal angle of 90°). This method is more detailed elsewhere [1]. The mesophase fraction is depicted in Table 5, and the mesophase orientation is qualitatively shown in Fig. 9.

Table 5: Crystalline phase orientation factor and mesophase fraction of several systems.

	Standard rPET-based systems			50%-opaque-based systems		
Formulation	REF 5.4 bars	REF+JONC 0.2	REF+ BOZ 0.3	50%-O 5.4 bars	50%-O+JONC 0.2	50%-O+BOZ 0.4
F_c	0.98	0.98	0.99	0.97	0.97	0.98
Mesophase fraction (%)	18	5	19	10	7	12

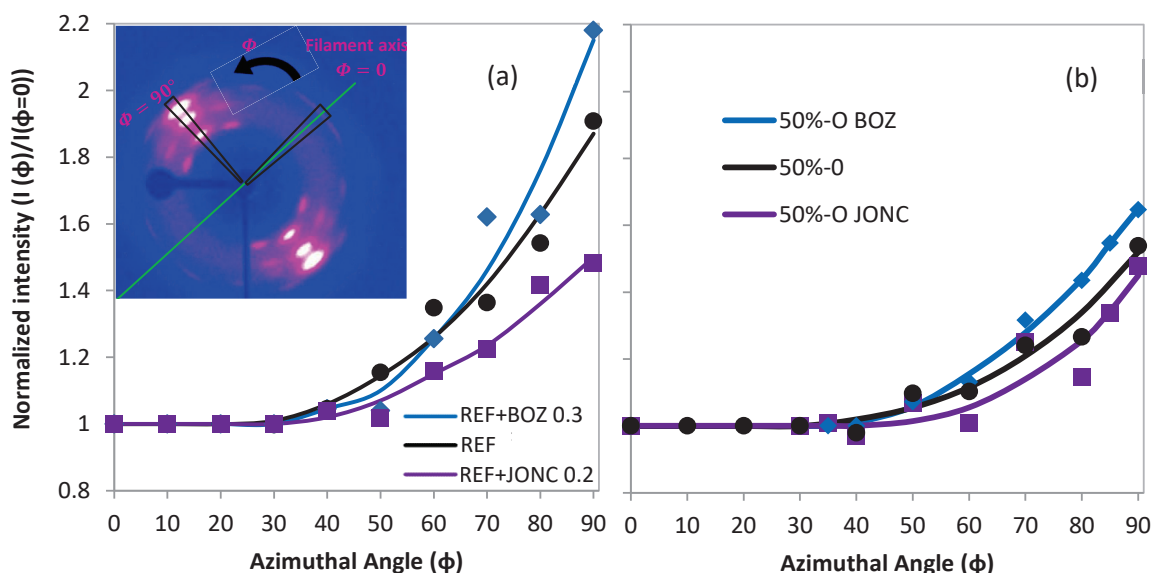


Figure 9: Mesophase intensity versus the azimuthal angle of (a) standard rPET-based systems and (b) 50%-opaque-based systems. The curves are normalized by the intensity at 0° , and the crystalline phase contribution has been subtracted by peaks deconvolution using Fityk software (version 0.9.8, General Public License [57]).

It can be seen from Table 5 and Fig. 9 that BOZ improves the mesophase fraction and orientation, whereas JONCRYL decreases for both matrices-based systems. As this method implies the subtraction of crystalline contributions, the mesophase orientation has not been precisely determined with an orientation factor, but Fig. 9 qualitatively shows that the steepest curves are the BOZ-modified systems. Thus, BOZ addition improves the mesophase orientation and fraction, which should improve the mechanical properties. Indeed, mesophase has a major role in the filaments' mechanical properties, as developed by Prevorsek *et al.* [46]. However, it may decrease the degree of crystallinity, as seen earlier. It can be suggested that a higher molecular weight may result in higher stress in the spinline and, consequently, a higher molecular orientation, but the presence of the linear chain extender in the melt may hinder crystallization.

3.2.3. Mechanical Properties

The mechanical properties of each blend were characterized. Figures 10a and 10b show the stress-strain curves of standard rPET-based systems and 50%-O ones, respectively. The tenacity against the filaments' radius and take-up speed is shown in Fig. 11a for standard rPET-based blends and Fig. 11b for 50%-opaque ones.

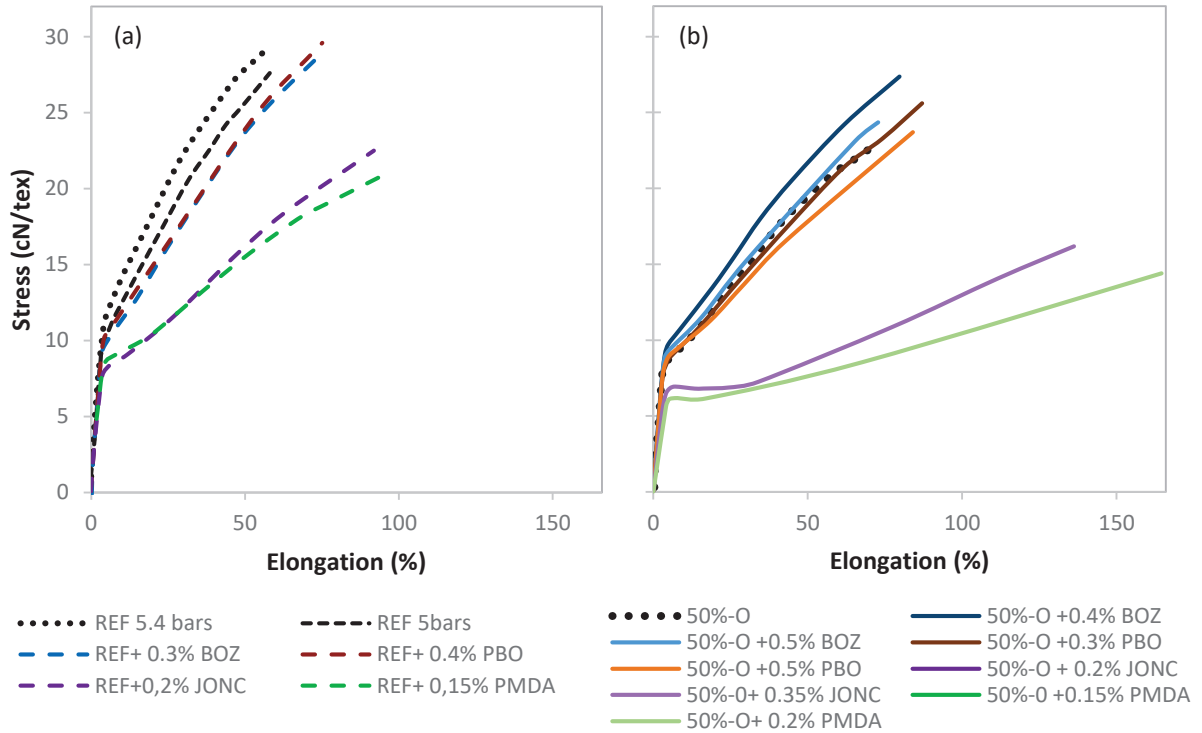


Figure 10: Stress as a function of elongation of (a) standard rPET-based systems and (b) 50%-opaque rPET systems.

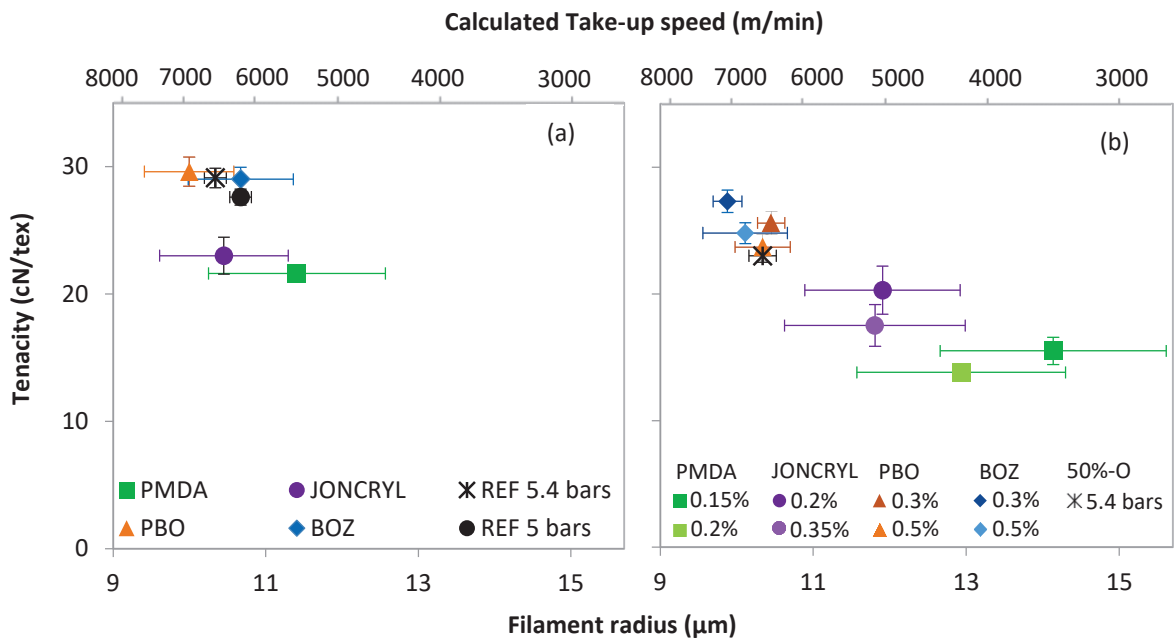


Figure 11: Tenacity as a function of take-up speed of (a) standard rPET-based systems and (b) 50%-opaque rPET systems.

For both sets of systems, the stress at a given elongation and the tenacity are strongly decreased with branching additives, whereas the elongation is increased. Looking at first to the standard rPET-based blends, no formulation can compete with the reference neat regarding the stress value at a given elongation, whether at 5.4 bars or 5 bars. However, the final stress at breaks (*i.e.*, the tenacity) of PBO and BOZ systems is equivalent to the 5.4-bars-reference and higher than the 5-bars one. Furthermore, it can be seen that the tensile strength difference between 5.4 bars and 5 bars is much lower than their crystallinity difference. Stress induced-crystallization seems to be more sensitive to drawing pressure than mechanical properties, so these properties seem not to be linked by a simple causal relationship, as observed in the literature. Indeed, the mesophase was determined as more important than crystalline phase in the mechanical properties [46].

The later observation is much more visible for 50%-opaque systems. The addition of linear chain extenders led to higher tenacity compared to neat 50%-O, whereas their degree of crystallinity is lower (see Fig. 8). The addition of BOZ increases the stress value at a given elongation and improves the tenacity from 23 to 27 cN/tex. PBO also increases 50%-O filaments' tenacity, but to a lesser extent, at 25 cN/tex. Moreover, when looking at 50%-O-based systems where two concentrations of chain extenders were tested, it can be observed that the lower concentration is better for most additives, except for BOZ. This suggests that the optimum chain extender concentration is low (*i.e.*, the use of chain extenders is rapidly counterproductive). In addition, it can be seen that the chain extenders' influence is similar in both sets of systems; the presence of opaque PET in the matrix does not change the additives' impact. However, as the 50%-opaque reference has lower mechanical properties than the standard rPET reference due to lower molar mass and TiO₂ which hinders molecular orientation, as observed in a previous study [1], the improvement of the mechanical properties with linear chain extenders becomes more significant than for standard rPET.

Melt-spun filaments' mechanical properties arise from molecular orientation at the necking point during spinning which is mainly driven by the strain rate, *i.e.*, the take-up speed, according to the literature [37,43,44,47,48]. This is also observed in this study, as low take-up speed systems possess lower tensile strength, than high take-up speed systems (Fig. 10 and 11), especially for 50%-O-based systems (Fig. 10b and 11b). In addition, the relation between molecular orientation and mechanical properties is also observed in this study, although indirectly. Indeed, Fig. 12, plotting the mesophase fraction versus filaments' tenacity for some samples, shows that the higher the mesophase fraction, the higher the tenacity.

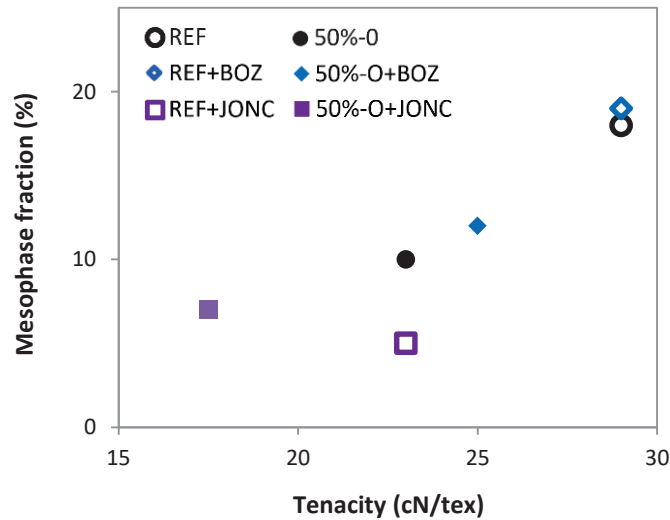


Figure 12: Mesophase fraction versus the tenacity of filaments made-up by standard rPET and 50%-O matrices modified by BOZ and JONCRYL.

Thus, the poor tenacity, very high elongation, and high diameter of filaments of 50%-O modified by PMDA and JONCRYL (see Fig. 11b and Table 5) suggest a poor molecular orientation, confirmed by the mesophase fraction and orientation measurements shown in Figures 9 and 12. The uses of PMDA and, to a lesser extent, JONCRYL induce strong instabilities during spinning, leading to a reduced take-up speed and various effective strain rates. It results in a high standard deviation on filaments' properties, poor molecular orientation, and consequently poorer mechanical properties compared to linear PET. At low contents of branching additives, similar take-up speeds as the reference can be reached. However, the tenacity stays far lower than in other systems, as shown in Figures 10a and 11a. Thus, the branched structure may strongly decrease the molecular orientation and consequently the tenacity at a fixed take-up speed, as observed in Figures 11 and 12.

On the contrary, a higher molecular weight without branching induced by linear chain extenders slightly enhances tenacity and molecular orientation, as observed in Figures 10b and 12 and others [43]. However, it is only noticeable for 50%-opaque-based systems and not for standard rPET ones. It can be suggested that the low molecular orientation and mechanical properties of neat opaque rPET are due to lower molar mass and TiO_2 particles [1], which are improved by linear chain extenders due to significative molar mass increase. The decrease in stress-induced crystallization due to additives is minor compared to this improvement. Concerning standard rPET-based systems, the molecular weight improvement does not clearly result in better filaments mechanical properties. It can be suggested that the process conditions, especially the drawing pressure, no longer fit with the modified standard rPET molar mass. An increase in drawing pressure is maybe required to improve the filaments' properties.

When looking back to the first part of this work, increasing the draw down force is counterproductive for high-speed melt spinning application if the drawability of the melt is reduced. The molecular orientation of unmodified PET at the necking point during spinning causes the predominance of elastic behavior [40,44,49,50]. Thus, the increase of the relaxation time and the elastic behavior could lead either to higher molecular orientation or instabilities and cohesive fracture. The creation of a branched structure leads to a drastic increase in the melt elasticity with an increase of the Déborah number by a factor of 100 for highly modified systems, to the point that instabilities and melt fracture occur at low strain rates, as observed in the first part of this paper. At low concentrations of chain extenders, the modifications of the rheological behavior do not lead to melt fracture, but the molecular architecture containing long chain branching decreases the crystallinity and the mechanical properties probably by hindering the molecular orientation. However, it can be suggested from linear chain extender results that increasing the molecular weight without the creation of a branched structure may slightly increase the draw down force and the Déborah number at a range where no instabilities or melt fractures occur, improving the tension in the spinline and, thus, the filament's properties.

4. Conclusion

As seen in the first section of this paper, the use of chain extenders leads to drastic molecular architecture modifications, such as a long-chain branched structure with PMDA and JONCRYL and higher molar mass with BOZ and PBO. At the lab scale, the increase of the draw down force improves the spinnability until it decreases the draw ratio of filaments before breaking, as observed for a high concentration of branching additives. Thus, low concentrations of PMDA and JONCRYL (0.15 %-0.2 % and 0.2 %-0.35 %, respectively) and intermediate concentrations of BOZ and PBO (0.3 %-0.5 % and 0.4 %-0.5 %, respectively) were selected for new formulations used in the high-speed spinning process.

In the second section of the paper, the melt-spun filament structure and properties were analyzed. At first, branching chain extenders led to lower stability during spinning, so they were spun at a lower take-up speed, and the properties of the filaments had a higher variability than the others. It has been suggested that branching increases the elastic behavior to the point that it creates instabilities and melt fractures. When the take-up speed reaches those of the references, at low JONCRYL content, the degree of crystallinity, molecular orientation, and mechanical properties are still lower than the references, for both standard rPET or opaque rPET systems. The molecular architecture seems to hinder molecular orientation and thus the final properties of the filament. However, linear chain extender systems do not create instabilities in PET filaments, their take-up speed and standard deviation are similar as the references. Their molar mass is increased, causing higher stress in the spinline. Thus, their tenacity can be slightly higher than the reference, especially for 50%-opaque-based systems, with 27.2 cN/tex and 25.6 cN/tex for 0.4 % BOZ and 0.3 % PBO, respectively, against 23 cN/tex for the neat 50%-0. However, the crystallinity of the filaments is not improved, the irregularities created by additives may hinder the stress-induced crystallization.

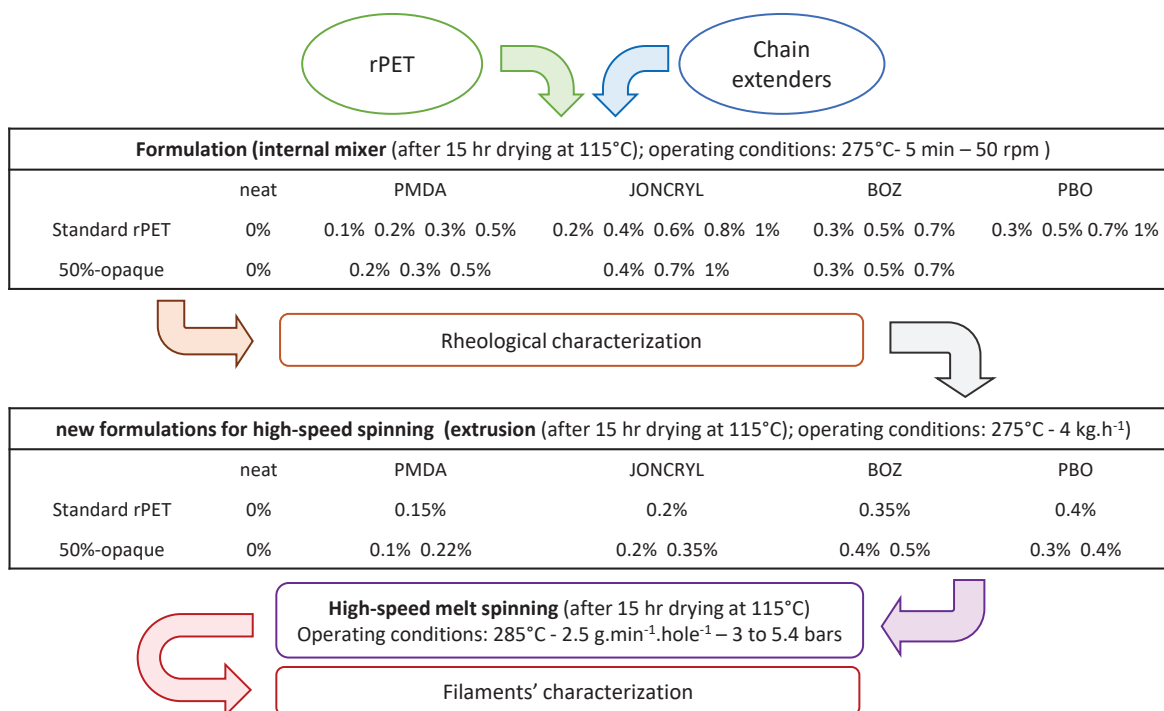
The modification of the PET structure by adding long-chain branched chains is counterproductive for high-speed spinning. On the one hand, it induces instabilities that imply a reduction of the take-up speed, and, on the other hand, it induces a lower molecular orientation and crystallization at the same strain rates due to the branched structure itself. However, the increase of molar mass with linear chain extenders improves the mechanical properties of 50%-opaque filament but slightly decreases its degree of crystallinity. As a perspective, it can be suggested that a molar mass improvement without additives such as solid states polycondensation [35,51] could increase the mechanical properties of the filament without decreasing its degree of crystallinity.

Supporting information 1

wt.%	Standard rPET-based systems				50%-opaque rPET-based systems		
	PMDA	JONCRYL	BOZ	PBO	PMDA	JONCRYL	BOZ
0.1	0.25						
0.2	0.5	0.16			0.42		
0.3	0.75		1.5	1	0.63		1.5
0.4		0.31				0.3	
0.5	1.25		2.5	1.7	1		2.5
0.6		0.47					
0.7			3.5	2.3		0.53	3.6
0.8		0.63					
1		0.8		3.3		0.75	

Amount of chain extenders and the corresponding stoichiometric ratio (X) for each chain extender and each matrix.

Supporting information 2



Flow-chart of the main steps of the experimental process.

PART B: Impact of the Molar Mass Modification Without Additives on High-speed Spinning Process

1. Introduction

The impact of chain extender on standard and opaque rPET on melt-spun fiber properties has been assessed. It has been observed that all chain extender increases the molar mass. However, bi-functional chain extender led to linear molecular structure, whereas multifunctional chain extender (PMDA and JONCRYL) led to branching structure which strongly reduces the spinnability of both standard and opaque rPET matrices. When spinnability was maintained, *i.e.*, at low content of chain extender, the mechanical properties were still lower for branched systems. On the other hand, BOZ and PBO improve the filaments' mechanical properties for the opaque rPET matrix due to molar mass increase, but induce a lower degree of crystallinity. An increase of molar mass without impurities or additives could therefore lead to both tenacity and crystalline improvement.

Consequently, the second part of this chapter aims to evaluate the impact of molecular weight modification on spinnability and melt-spun filament properties without modifying the molecular architecture. It has been widely observed in the literature that molecular weight has an impact on PET spinnability [43,52–54]. It has been observed that an increase in molar mass improves spinnability [53], increases the stress in the spinline [50], and consequently improves molecular orientation, crystallinity, and tenacity. In this work, the molecular weight of the standard rPET matrix was modified *via* the SSP process, carried out on standard rPET and 50%-opaque materials for 8 hr and 17 hr. The SSP process aims to pursue the polycondensation reaction at the solid state, leading to a molar mass increase and a reduction of acetaldehyde and carboxylic end groups [55]. The method consists of exposing PET pellets to a temperature near 200°C under a nitrogen flow and constant stirring. The chain mobility is sufficient to restart the polycondensation reaction. As the kinetics of the reaction is low, long residence times are usually performed. Finally, a third way was tried on 50%-O matrix only, consisting in adding 10 wt.% virgin PET with high molecular weight.

These blends were separated into two sets. Set A contains the modified-standard-rPET systems; set B contains the modified-50%-O systems. These samples were characterized with IV and rheological measurement and melt-spun with a pilot high-speed spinning process. The properties of the filaments were characterized according to their degree of crystallinity and mechanical properties.

2. Experimental Section

2.1 Materials

Standard rPET and opaque rPET flakes described previously were extruded to produce the two sets of systems detailed in Table 1. The first set contains 3 blends and deals with the SSP process on the standard rPET matrix. It contains a system with standard rPET without SSP as the reference “REF”; a sample with a time exposition to SSP of 8 hr “REF_SSP_8”, and a sample with a time exposition of 17 hr “REF_SSP_17”.

The second set contains four blends, the first one being the 50%-opaque reference without modification, “50%-O”, taken from chapter III. It also contains two samples based on the 50%-based matrix modified by SSP with 8 hr and 17 hr SSP process, “50%-O_SSP_8” and “50%-O_SSP_17”. Finally, it is composed of a sample based on the 50%-opaque matrix, blended with 10 % vPET of high viscosity grade, named 50%-O+10%HV. The high viscosity PET grade was supplied by DUFOR Polyester Specialties in the commercial name of “CumaPET E05 200”, with an IV of 0.95 dL.g⁻¹.

Table 1: Composition of the two sets of systems made-up by extrusion.

Set A: SSP-modified systems				
Name	REF	REF_SSP_8	REF_SSP_17	
Composition	standard rPET	standard rPET flakes modified by 8 hr of SSP	standard rPET flakes modified by 17 hr of SSP	
Number of extrusion cycle	2	2	1	
Filler content (wt.%)		0.8		
Set B: Modified 50%-O				Taken from chap. III
Name	50%-O_SSP_8	50%-O_SSP_17	50%-O+10% vPET	50%-O
Composition	standard rPET+ opaque mix rPET 50/50 modified by SSP (8 hr and 17 hr)		standard rPET+ opaque mix rPET 50/50 + 10 wt.% vPET HV	standard rPET+ opaque mix rPET 50/50
Number of extrusion cycle	2	1	1	2
Filler content (wt.%)	3.3		3.1	3.3

2.2 Processing Methods

2.2.1 SSP

Solid-state polycondensation was performed on a pilot process from Axel'one (Villeurbanne, France), composed of a 50 L rotating round-bottomed flask heated by an oil bath and swept by a nitrogen flow. The process starts with a drying step at 90°C for 15 hr and a crystallization step at 120°C for 2 hr. Then, the temperature was increased to 200°C under a nitrogen stream to initiate SSP. As the SSP pilot set-up is designed for pellets, SSP was first realized on two cycles extruded pellets of both matrices, standard, and 50%-opaque, for 8 hr. A kinetic of the IV increase has been done on the standard rPET matrix, presented in Fig. 1. The final IV is around 0.64 dL.g⁻¹ and 0.68 dL.g⁻¹ for standard rPET and opaque rPET matrices, respectively. However, the SSP process can be heterogeneous, so the IV of a few pellets may not be precisely representative.

Another SSP process was carried out on raw materials, *i.e.*, flakes, for 17 hr. The aim is to produce higher molar mass-increased matrices and to be closer to the industrial process, where SSP can only be done on flakes before extrusion. As the set-up was not adapted to the flakes' shape, no live sampling could be performed for kinetic purposes, but the final IV reached 0.98 dL.g⁻¹ and 0.89 dL.g⁻¹ for standard rPET and opaque rPET, respectively.

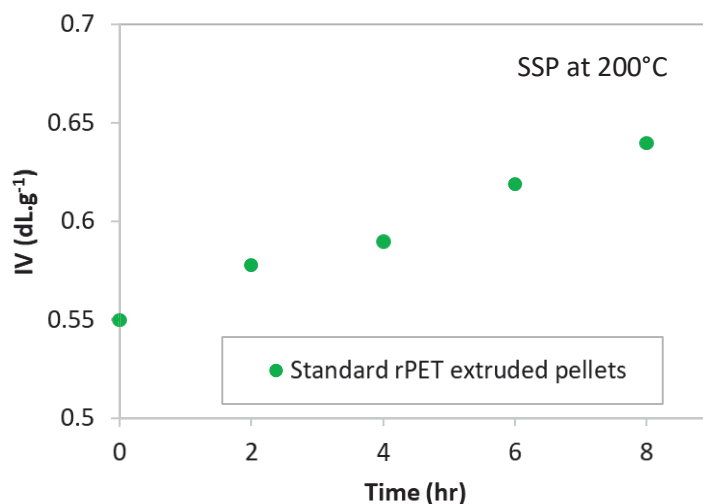


Figure 1: SSP kinetics of standard rPET extruded pellets: IV versus times.

2.2.2 Extrusion

The extrusion process was carried out to produce the blend described in Table 1. A twin-screw extruder (Diameter D=18mm with an L/D of 60) was used at 275°C, with a flow rate of 4 kg.h⁻¹ and a screw rotational speed of 300 rpm. The samples REF_SSP_17, 50%-O_SSP_17, and 50%-O+10%HV underwent only one extrusion cycle instead of two as in the first part of this

chapter to avoid polymer degradations and to maintain the highest molar mass possible. The sample REF, 50%-O, REF_SSP_8, and 50%-O_SSP_8 were extruded twice.

2.2.3 Melt spinning

The different systems were melt-spun as described in the first part of this chapter. The drawing pressure was maintained at 5 bars for both sets of systems. Only the sample 50%-O, taken from chapter III, was drawn at 5.4 bars. This drawing pressure difference is due to process concerns.

2.3 Characterization Methods

See part A for rheological behavior, intrinsic viscosity, crystallinity, and tensile strength measurements.

3. Results and Discussion

3.1 Extruded Blends

The different processes on standard rPET and opaque rPET flakes have modified the melt viscosity and the intrinsic viscosity of the samples, indicating a change in molecular weight. The shear viscosity of the standard rPET matrix modified by the SSP process is shown in Fig. 2a, and those with the 50%-O SSP-modified matrices are shown in Fig. 2b. Their respective intrinsic viscosities are shown in Table 2.

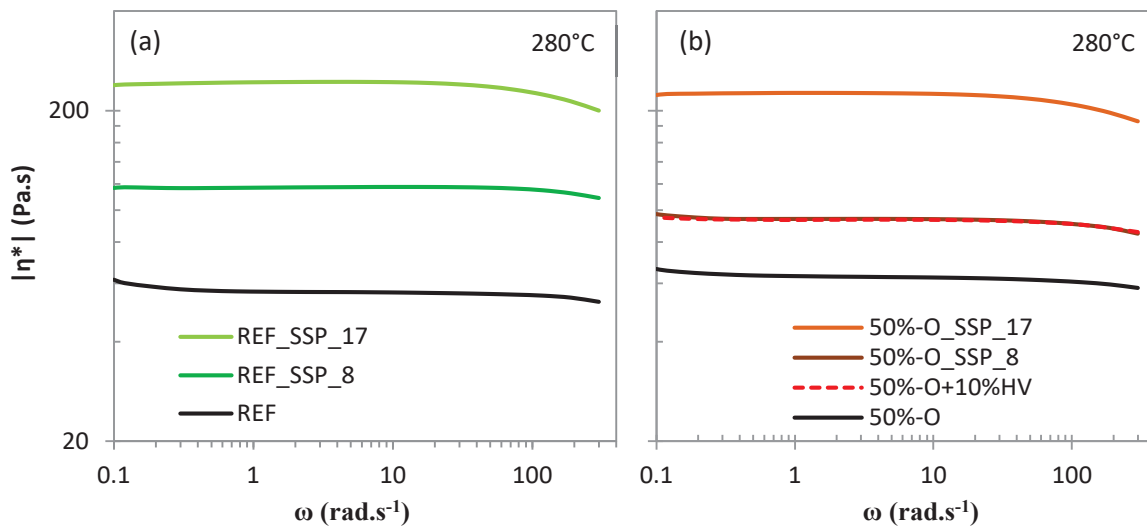


Figure 2: Absolute complex shear viscosity versus angular frequency at 280°C, of (a) set of systems A based on standard rPET matrix, (b) set of systems B based on 50%-O matrix.

It can be observed that both standard rPET and 50%-opaque-based systems behave similarly, as shown in Fig. 2a and 2b. The shear viscosity reaches 200 Pa.s for the systems based on raw materials modified by SSP, against 60 with the references systems. The systems with SSP step after the extrusion process have intermediate viscosity, with 120 Pa.s and 94 Pa.s for standard rPET-based and 50%-O-based systems, respectively. The modified 50%-O matrix with 10 % vPET has the same viscosity as the later samples. The viscosity has been successfully increased at different levels depending on the SSP process duration.

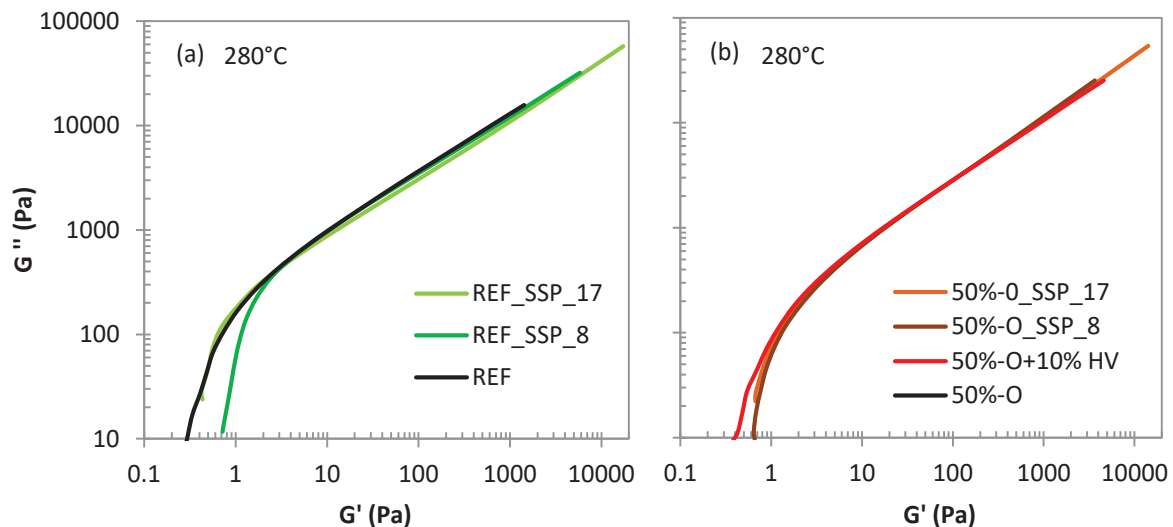
Intrinsic viscosity measurements agree with the shear rheology results. Standard rPET raw materials IV is 0.82 dL.g⁻¹ and becomes 0.62 dL.g⁻¹ and 0.55 dL.g⁻¹ after one and two extrusion cycles, respectively. After an SSP process of 8 hr, the standard rPET IV became 0.64 and 0.76 dL.g⁻¹ after 17 hr of SSP and one extrusion cycle. Opaque rPET raw materials IV is 0.76 dL.g⁻¹ and becomes 0.55 dL.g⁻¹ after two extrusion cycles. 8 hr of SSP brings the IV at 0.62 and 0.72 dL.g⁻¹ with 17 hr of SSP and one extrusion cycle. Shear rheological and intrinsic viscosity results confirm that molar mass is modified at different levels by the several SSP processes used in this section.

Table 2: IV and zero-shear viscosity of the two set of systems based on standard rPET and 50%-opaque rPET materials

Set A: Modified standard rPET				
Name	REF	REF_SSP_8	REF_SSP_17	
Intrinsic viscosity (IV) (dL.g ⁻¹)	0.56	0.64	0.76	
Zero-shear viscosity (280°C) (Pa.s)	57	115	250	

Set B: Modified 50%-O				from chap. III
Name	50%-O_SSP_8	50%-O_17	50%-O+10% vPET	50%-O
Intrinsic viscosity (IV) (dL.g ⁻¹)	0.62	0.72	/	0.55
Zero-shear viscosity (280°C) (Pa.s)	94	225	93	60

Furthermore, the broadening of the molecular weight distribution and the presence of branching has been indirectly measured according to the Cole-Cole plot (G'' is plotted versus G') and $\tan \delta$ plot presented in Fig. 3 and 4, respectively. The loss modulus G'' and the elastic modulus G' of frequency sweep analysis are presented in Fig. 5. Post condensation in the rheometer causes the curve inflection at low ω ($< 5 \text{ rad.s}^{-1}$ in Fig. 5) and low G' ($< 10 \text{ Pa}$ in Fig. 3), and thus this region should not be considered.

Figure 3: Cole-Cole plot, i.e., G'' versus G' ; of standard rPET-based systems (a) and 50%-opaque-based systems (b).

It can be seen from Fig. 3 that whatever the process and resulting molar mass of the samples, no differences are visible in this plot. In theory, At a fixed G'' , the higher the G' , the higher the elastic behavior of the sample, and the broadened the molar mass distribution. Branching can also induce the same tendency [8]. Thus, the molecular architecture and the polydispersity are not strongly modified here. However, the $\tan \delta$ plot (see Fig. 4) shows some slight differences between samples. The longer the SSP process, the lower the $\tan \delta$, suggesting a higher elastic

behavior. The molar mass distribution may be slightly broadened by the SSP process, especially at 17 hr. If a branched structure is not created, a broadening of MWD may arise for high molar mass samples, which may decrease the spinnability.

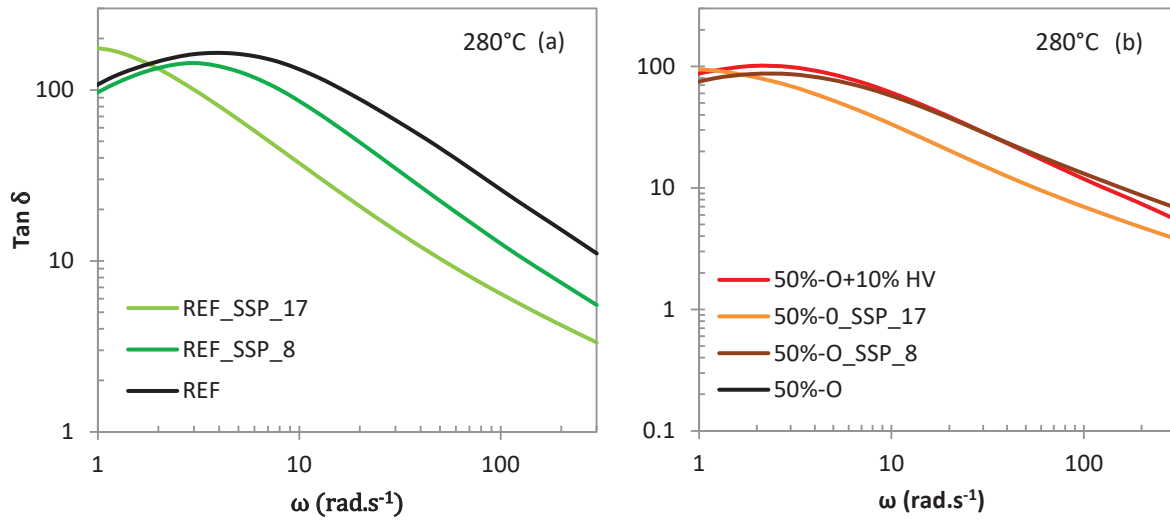


Figure 4: $\tan \delta$ versus ω of (a) standard rPET-based systems and (b) 50%-O-based systems.

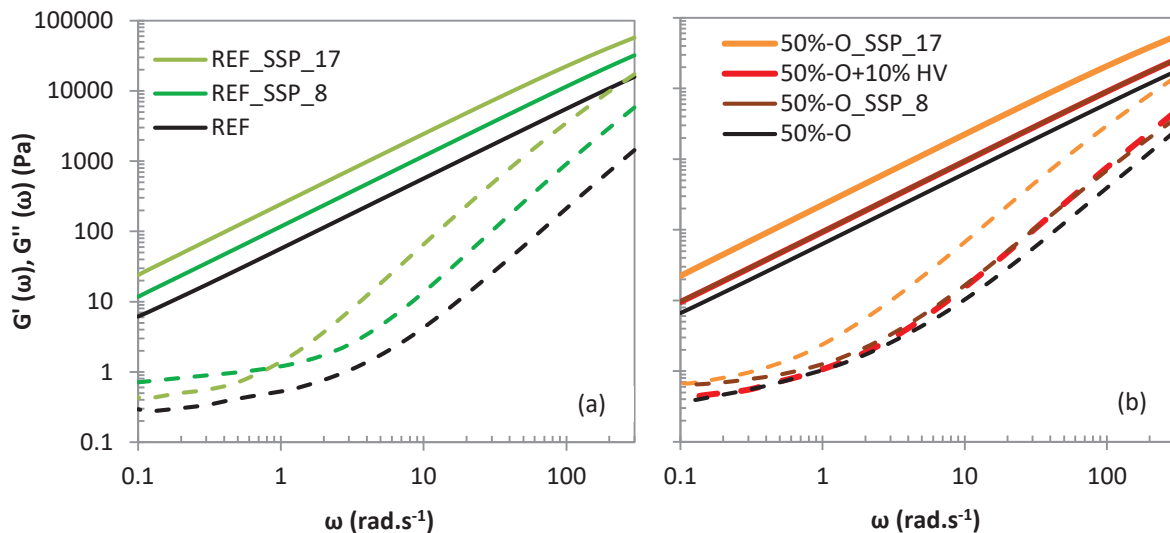


Figure 5: $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ of standard rPET-based systems (a) and 50%-opaque-based systems (b).

3.2 Melt-spun Filaments

High-speed spinning tests were carried out on a pilot process with the extruded blends described in Table 1. The objective is to study the influence of molecular weight on the spinnability of standard rPET and 50%-opaque matrices as the SSP process successfully modifies the shear and intrinsic viscosity, suggesting a modification of the samples' molar mass. The degree of crystallinity and tenacity of these filaments has been characterized and presented in Table 3.

Table 3: Main properties of the two sets of melt-spun filaments based on standard rPET and 50% opaque rPET matrices.

Set A: SSP on standard rPET				
Name	REF	REF_SSP_8	REF_SSP_17	
Intrinsic viscosity (IV) (dL.g⁻¹)	0.56	0.64	0.76	
Injector pressure (bars)	5	5	5	
Titer (dTex)	4.8 ± 0.3	5 ± 0.2	5.45 ± 0.1	
Degree of crystallinity (%)	38 ± 1.4	41 ± 1.1	40 ± 1.5	
Tenacity (cN/tex)	31 ± 0.6	32.9 ± 0.9	31.2 ± 0.9	
Deformation at break (%)	71 ± 8	75 ± 7	84 ± 5	
True stress at break	53 ± 4	56 ± 4	57 ± 4	

Set B: Modified 50%-O				from chap. III
Name	50%-O_SSP_8	50%-O_SSP_17	50%-O+10% vPET	50%-O
Intrinsic viscosity (IV) (dL.g⁻¹)	0.62	0.72	/	0.55
Injector pressure (bars)	5	5	5	5.4
Titer (dTex)	5 ± 0.2	4.8 ± 0.2	4.5 ± 0.2	4.6 ± 0.2
Degree of crystallinity (%)	38 ± 1.5	36 ± 0.5	41 ± 0.6	38 ± 2.4
Tenacity (cN/tex)	26 ± 0.2	28 ± 0.7	29 ± 0.7	22.9 ± 0.7
Deformation at break (%)	95 ± 5	94 ± 7	86 ± 3	73 ± 3
True stress at break (cN/Tex)	51 ± 3	54 ± 4	53 ± 4	40 ± 3

3.2.1 Crystallinity

When looking at the crystallinity of the set of systems A presented in Table 3, the SSP-modified samples have higher crystallinity than the reference at an equivalent take-up speed, suggesting that the higher the molar mass, the higher the crystallinity.

However, the crystallinity of REF_SSP_8 seems to be slightly higher than REF_SSP_17, whereas its molar mass is inferior. As the titer of REF_SSP_17 is significantly higher than REF_SSP_8, it can be suggested that the drawing pressure is less efficient on this sample to initiate the molecular orientation phenomenon and thus the stress-induced crystallization, resulting in a higher filament diameter and a lower crystallinity. It could be due to the significant increase in molecular weight increasing elongational viscosity. Thus, more force is needed to increase the filament's speed and induce molecular orientation, as observed by others [56]. The tensile

strength properties are supporting this suggestion, as the REF_SSP_17 sample has lower tenacity and higher elongation at break than REF_SSP_8, revealing a lack of molecular orientation [37]. The molar mass increase has changed the optimal process range, resulting in lower filament properties at the tested process parameters. A higher drawing pressure is needed to maintain a high take-up speed of around 6000 m.min⁻¹, *i.e.*, to make filaments of 4.6 dtex [1], which should have led to higher crystallinity and tensile strength of REF_SSP_17 compared to other samples. Unfortunately, the maximum pressure (5 bars) was already attained for the trial.

The crystallinity of samples from set B is depicted in Table 3. The drawing pressure is variable between the samples of systems B drawn at 5 bars and the 50%-O reference, taken from chapter III, drawn at 5.4 bars. Therefore, the comparison between each 50%-O-based blend is delicate. In addition, the filler amount (3.3 ± 0.5 wt.%) may not be homogeneous, increasing the standard deviation value. Thus, the differences between SSP samples are not significant.

However, the 50%-O+10 HV sample has higher crystallinity than the others, even though its viscosity increase is lower than the 50%-O_SSP_17 system. As this sample is a blend with 10 wt.% virgin PET spinning grades, it can be suggested that not only the molar mass has changed. Impurities may have been reduced, and the chemical formulation of this grade may be more convenient for spinning than the recycled bottle grade.

3.2.2 Mechanical Properties

Stress-strain curves are shown in Fig. 6, describing the influence of the SSP process on (a) standard rPET-based filaments, and (b) on 50%-O-based filaments' mechanical properties. In addition, their tenacity, elongation at break, and true stress at break are presented in Fig. 7a and 7b, respectively.

The tensile strength of the samples of the set of systems A, shown in Fig. 5a, does not show strong differences. REF_SSP_8 has a slightly higher tensile strength at a given elongation than the REF, whereas it is the contrary for REF_SSP_17. However, the latter has a higher elongation at breaks, and a higher titer, as detailed in Table 3. More precisely, the titer increases with the molar mass of the samples, as well as their elongation at breaks. It suggests a lower take-up speed during spinning, despite the constant drawing pressure, as explained earlier. Increasing the drawing pressure would improve the take-up speed, the molecular orientation, and consequently the filament tenacity. This suggestion is supported by the true stress at break values, presented in Fig. 6a. The sample REF_SSP_17 has the highest value, followed by the REF_SSP_8 and then the REF. It evolves along their molar mass.

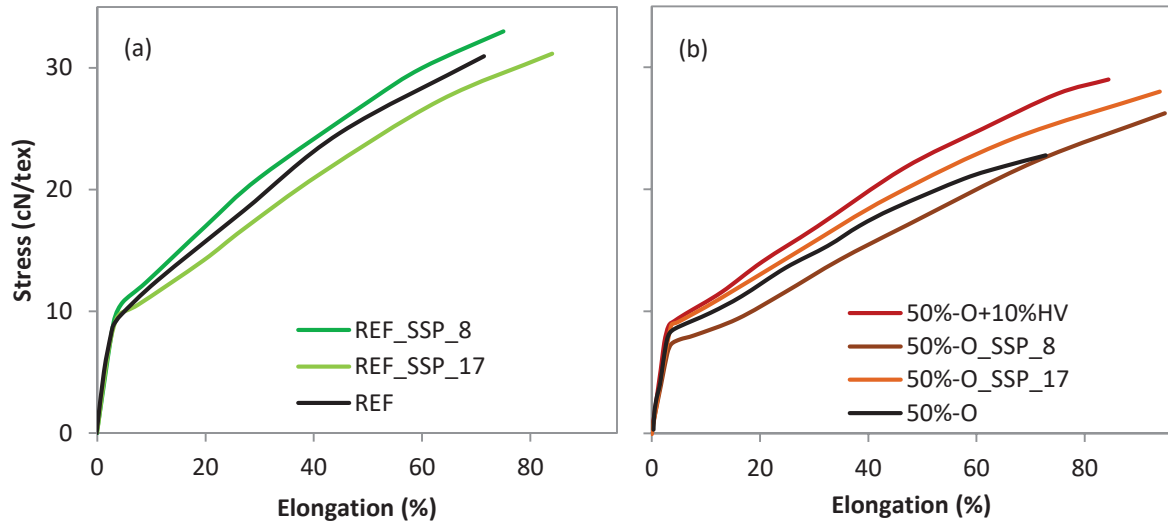


Figure 6: Stress-strain curves of samples based on standard rPET (a) and 50%-opaque matrices (b).

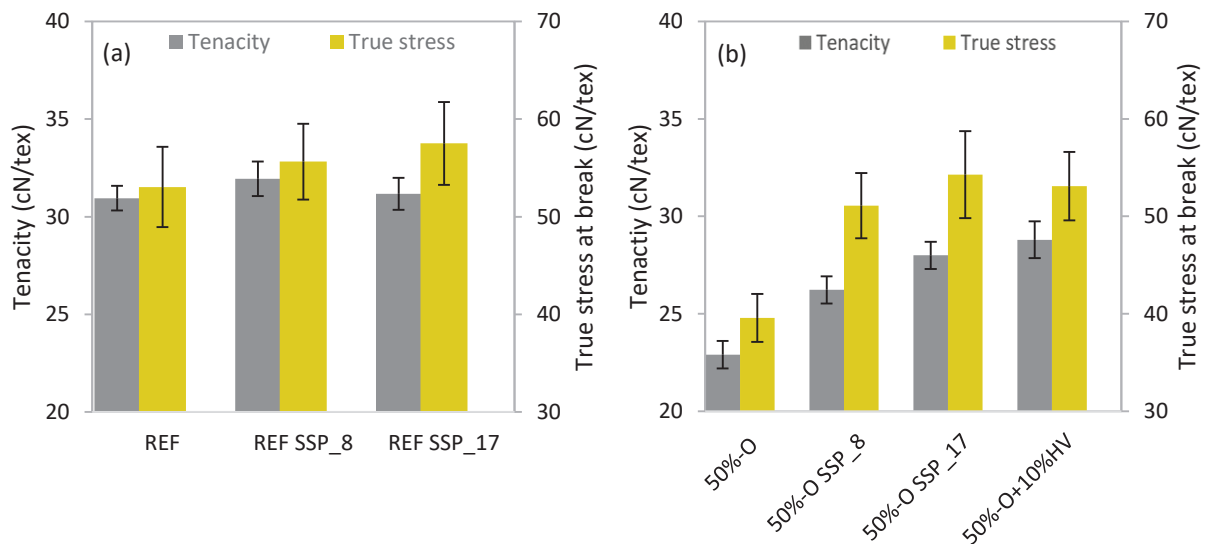


Figure 7: Tenacity and true stress at break of (a) Set of systems A based on standard rPET matrix, and (b) set of systems B based on 50%-O matrix.

The mechanical properties trend of set B is more obvious, either for tenacity shown in Fig. 6b or true stress at break shown in Fig. 7b. Fig. 6b shows indeed that SSP-modified systems have higher tensile strength than the reference, even though the drawing pressure is lower (5 bars versus 5.4 for the reference). The tenacity is increased from 23 to 26 and 28 cN/tex from SSP_8 and SSP_17 samples, respectively. The elongation at break is also increased, from 73 % to 94 % and 95 %. True stress is therefore improved as well, as shown by Fig. 7b. Thus, the SSP process successfully improves the 50%-opaque mechanical properties by improving its molecular weight. Furthermore, the sample blended with 10% vPET high viscosity grade has the highest tensile strength and tenacity, similarly to the crystallinity results. As mentioned earlier, the increase in molar mass is not the only parameter in this formulation, which makes it more efficient.

It can be suggested that a higher molecular weight induces higher stress in the spinline and consequently higher crystallinity and mechanical properties, accordingly to the literature [50,52]. This improved stress may also compensate for the TiO₂ presence, which decreases the molecular orientation [1], as 50%-O modified systems have been improved more importantly than the standard rPET one. In addition, the tenacity can be improved further by optimizing the process for the standard rPET-based systems, as mentioned above. Indeed, the titer and elongation at breaks of SSP-modified samples are significantly higher than the 50%-O one.

The true stress at break, less dependent on the spinning parameter (drawing) and closer to the polymer properties than tenacity, is plotted against the zero-shear viscosity in Fig. 8a and against the IV in Fig. 8b. Fig. 8 shows a good correlation between true stress at break and viscosity and IV, *i.e.*, molar mass. The higher the molar mass, the higher the true stress at break. The 50%-O sample without modification is particularly low, but the SSP process success to increase the true stress until almost reaching the standard rPET trend. The slightly lower mechanical properties of 50%-opaque-based systems at fixed molar mass are due to TiO₂ [1]. However, this difference is much lower with SSP-modified systems than with neat systems. Thus, in ideal process conditions, SSP is relevant for improving mechanical properties, especially when TiO₂ is present and reduces the molar mass orientation.

An increase in the molar mass results in increased stress in the spinline, enough to improve the mechanical properties while not inducing melt fracture or instabilities. Where a branched structure increases drastically the draw down force, *i.e.*, the tension in the spinline leading to instabilities or molecular orientation decreases, the SSP process modification is shaded enough to improve the filaments' mechanical properties and crystallinity. However, when the molar mass is too high, the drawing pressure needs to be adjusted, as for REF_SSP_17 samples.

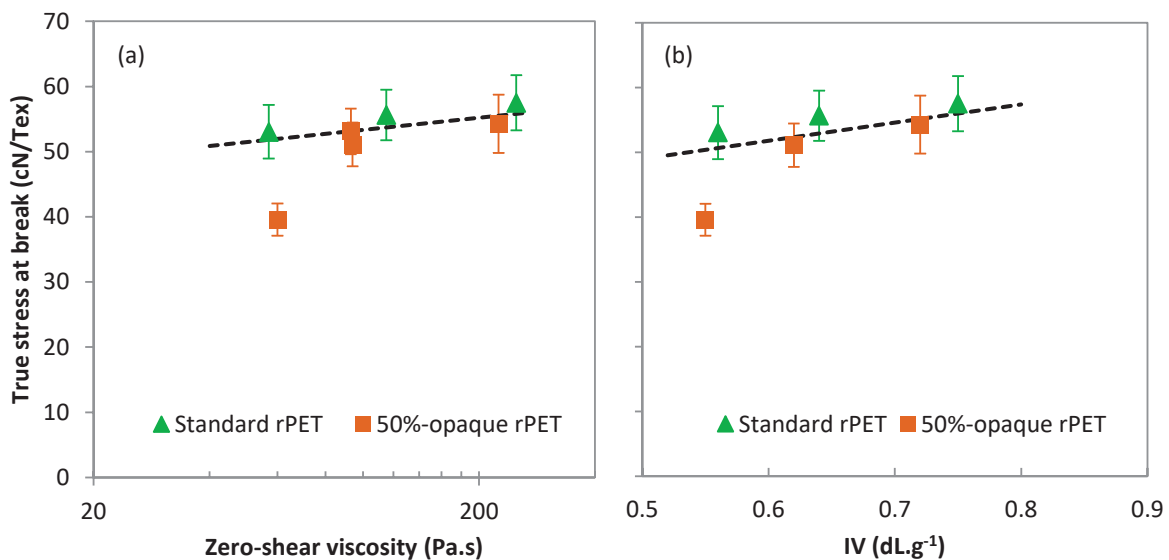


Figure 8: True stress at break versus (a) the zero-shear viscosity at 280°C and (b) the IV; of the two sets of systems.

4. Conclusion

In this section, the molar mass of rPET from standard and 50%-opaque matrices were increased without modification of the molecular architecture. To this end, the SSP process was carried out at 200°C for 8 hr and 17 hr, and virgin high molecular weight PET was blended at 10 wt.%. It successfully increases the molar mass at different levels, according to shear viscosity and IV measurements. High-speed melt spinning was carried out on these formulations. It was observed that:

- The 50%-O filaments' tensile strength was improved by SSP due to the molar mass increase. The higher the molar mass, the higher the tenacity and elongation at break.
- The standard rPET matrix true stress at break was also slightly improved by SSP. However, the tenacity can be reduced due to reduced take-up speed at a given drawing pressure. An adjustment of the take-up speed is needed to process the highest molar mass samples.
- The TiO₂ negative impact on 50%-O matrix is almost compensated by the molar mass increase, which probably increases the molecular orientation.
- Adding 10 % vPET high viscosity is also a good way to improve the filaments' mechanical properties.

The formulations studied here seem to better improve the opaque rPET spinnability than linear chain extenders addition. Indeed, BOZ addition in a 50%-opaque matrix led to the tenacity of 27.2 cN/tex and a true strain of 48.4 cN/tex at best, against 28 cN/tex and 54 cN/tex for 17h SSP process. The crystallinity is also higher, at 38 % versus 34 %.

References

1. Odet, F.; Ylla, N.; Fulchiron, R.; Cassagnau, P. Recyclability of Opaque PET from High Speed Melt Spinning: Determination of the Structures and Properties of Filaments. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*.
2. Awaja, F.; Pavel, D. Recycling of PET. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 7, 1453–1477, doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
3. Inata, H.; Matsumura, S. Chain Extenders for Polyesters. IV. Properties of the Polyesters Chain-extended by 2,2'-bis(4H-3,1-benzoxazin-4-one). *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 8, 2769–2776, doi:10.1002/app.1987.070340812.
4. Makkam, S.; Harnnarongchai, W. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified BY Reactive Extrusion. *Energy Procedia* **2014**, *56*, Na, 547–553, doi:10.1016/j.egypro.2014.07.191.
5. Yang, Z.; Xin, C.; Mughal, W.; Li, X.; He, Y. High-Melt-Elasticity Poly(Ethylene Terephthalate) Produced by Reactive Extrusion with a Multi-Functional Epoxide for Foaming. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 8, 1–9, doi:10.1002/app.45805.
6. Härth, M.; Kaschta, J.; Schubert, D.W. Shear and Elongational Flow Properties of Long-Chain Branched Poly(Ethylene Terephthalates) and Correlations to Their Molecular Structure. *Macromolecules* **2014**, *47*, 13, 4471–4478, doi:10.1021/ma5002657.
7. Daver, F.; Gupta, R.; Kosior, E. Rheological Characterisation of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Modified by Reactive Extrusion. *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, *204*, 1–3, 397–402, doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.11.090.
8. Incarnato, L.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Acierno, D. Structure and Rheology Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 18, 6825–6831, doi:10.1016/S0032-3861(00)00032-X.
9. Awaja, F.; Daver, F.; Kosior, E.; Cser, F. The Effect of Chain Extension on the Thermal Behaviour and Crystallinity of Reactive Extruded Recycled Pet. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *78*, 3, 865–884, doi:10.1007/s10973-005-0454-0.
10. Xu, X.; Ding, Y.; Qian, Z.; Wang, F.; Wen, B.; Zhou, H.; Zhang, S.; Yang, M. Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites during Melt Extrusion: Effect of Clay Catalysis and Chain Extension. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1, 113–123, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.09.009.
11. Saron, C.; Bimestre, B. Mechanical Recycling of PET Waste from Non-Woven Fabrics by Reactive Extrusion with Chain Extenders. *J. Res. Updat. Polym. Sci.* **2014**, *3*, 3, 170–177, doi:10.6000/1929-5995.2014.03.03.4.
12. Forsythe, J.S.; Cheah, K.; Nisbet, D.R.; Gupta, R.K.; Lau, A.; Donovan, A.R.; O'Shea, M.S.; Moad, G. Rheological Properties of High Melt Strength Poly(Ethylene Terephthalate) Formed by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 5, 3646–3652, doi:10.1002/app.23166.
13. Cardi, N.; Po, R.; Giannotta, G.; Occhiello, E.; Garbassi, F.; Messina, G. Chain Extension of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with 2,2'-Bis(2-oxazoline). *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 9, 1501–1509, doi:10.1002/app.1993.070500903.

14. Liu, B.; Xu, Q. Effects of Bifunctional Chain Extender on the Crystallinity and Thermal Stability of PET. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2013**, *01*, 06, 9–15, doi:10.4236/msce.2013.16002.
15. Karayannidis, G.P.; Psalida, E.A. Chain Extension of Recycled Poly (Ethylene Terephthalate) with 2 , 2'- (1 , 4-Phenylene) Bis (2-Oxazoline). *J Appl Polym Sci* **2000**, *77*, 10, 2206–2211.
16. Qu, M.; Lu, D.; Deng, H.; Wu, Q.; Han, L.; Xie, Z.; Qin, Y.; Schubert, D.W. A Comprehensive Study on Recycled and Virgin PET Melt-Spun Fibers Modified by PMDA Chain Extender. *Mater. Today Commun.* **2021**, *29*, October, 103013, doi:10.1016/j.mtcomm.2021.103013.
17. Awaja, F.; Daver, F.; Kosior, E. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Chain Extension by a Reactive Extrusion Process. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 8, 1579–1587, doi:10.1002/pen.20155.
18. Awaja, F.; Daver, F.; Kosior, E. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Chain Extension by a Reactive Extrusion Process. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, doi:10.1002/pen.20155.
19. Zoller, P.; Bolli, P. Pressure-Volume-Temperature Relationships of Solid and Molten Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Macromol. Sci. Part B* **1980**, *18*, 3, 555–568, doi:10.1080/00222348008243730.
20. Solomon, O.; Z.Z. Ciutta Determination de La Viscosité Intrinsèque de Solutions de Polymères Par Une Simple Détermination de La Viscosité. *J. Appl. Polym. Sci* **1962**, *6*, 24, 683–686.
21. Cogswell, F.N. Measuring the Extensional Rheology of Polymer Melts. *Trans Soc Rheol* **1972**, *16*, 3, 383–403, doi:10.1122/1.549257.
22. Münstedt, H. Extensional Rheology and Processing of Polymeric Materials. *Int. Polym. Process.* **2018**, *33*, 5, 594–618, doi:10.3139/217.3532.
23. Aho, J. Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing. PhD Thesis, Tampere University of Technology, 2011.
24. Laun, H.M.; Schuch, H. Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **1989**, *33*, 1, 119–175, doi:10.1122/1.550058.
25. Taniguchi, A.; Cakmak, M. The Suppression of Strain Induced Crystallization in PET through Sub Micron TiO₂ Particle Incorporation. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 19, 6647–6654, doi:10.1016/j.polymer.2004.06.056.
26. Gupta, V.B.; Kumar, S. Determination of Crystallite Orientation in Polyethylene Terephthalate Fibres. *Text. Res. J. Publ. Text. Res. Institute, Inc. Text. Found.* **1979**, *Jul*;49(7), 405–406, doi:10.1177/004051757904900707.
27. Wu, G.; Jiang, J.D.; Tucker, P.A.; Cuculo, J.A. Oriented Noncrystalline Structure in PET Fibers Prepared with Threadline Modification Process. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 12, 2035–2047, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960915)34:12<2035::AID-POLB9>3.0.CO;2-Y.
28. Christopher W. Macosko *Rheology: Principles, Measurements and Applications*; 1994; Vol. 86; ISBN 1560815795.
29. Trinkle, S.; Friedrich, C. Van Gorp-Palmen-Plot: A Way to Characterize Polydispersity of Linear Polymers. *Rheol. Acta* **2001**, *40*, 4, 322–328, doi:10.1007/s003970000137.
30. Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C. Van Gorp-Palmen Plot II - Classification of Long Chain Branched Polymers by Their Topology. *Rheol. Acta* **2002**, *41*, 1, 103–113,

doi:10.1007/s003970200010.

31. Nait-Ali, L.K.; Bergeret, A.; Colin, X. Un Modèle Cinétique Pour Prédire Les Modifications de Structure Macromoléculaire Du PET Pendant Son Recyclage Mécanique. *Mater. Tech. EDP Sci.* **2011**, *99*, 4, 373–390, doi:10.1051/mattech/2011002.
32. Rauschenberger, V.; Laun, H.M. A Recursive Model for Rheotens Tests. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **1997**, *41*, 3, 719–737, doi:10.1122/1.550880.
33. Kil, S.B.; Augros, Y.; Leterrier, Y.; Månson, J.A.E.; Christel, A.; Borer, C. Rheological Properties of Hyperbranched Polymer/Poly(Ethylene Terephthalate) Reactive Blends. *Polym. Eng. Sci.* **2003**, *43*, 2, 329–343, doi:10.1002/pen.10028.
34. Petrie, C.J.S.; Denn, M.M. Instabilities in Polymer Processing. *AIChE J.* **1976**, *22*, 2, 209–236, doi:10.1002/aic.690220202.
35. Malkin, A.Y.; Petrie, C.J.S. Some Conditions for Rupture of Polymer Liquids in Extension. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **1997**, *41*, 1, 1–25, doi:10.1122/1.550881.
36. Cogswell, F.N. Converging Flow and Stretching Flow: A Compilation. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **1978**, *4*, 1–2, 23–38, doi:10.1016/0377-0257(78)85004-6.
37. Doufas, A.K.; McHugh, A.J.; Miller, C. Simulation of Melt Spinning Including Flow-Induced Crystallization Part I. Model Development and Predictions. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2000**, *92*, 1, 27–66, doi:10.1016/S0377-0257(00)00088-4.
38. Yilmazer, U.; Xanthos, M.; Bayram, G.; Tan, V. Viscoelastic Characteristics of Chain Extended/Branched and Linear Polyethylene Terephthalate Resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 11, 1371–1377, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20000314)75:11<1371::AID-APP8>3.0.CO;2-5.
39. Wu, S. Chain Structure and Entanglement. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1989**, *27*, 4, 723–741, doi:10.1002/polb.1989.090270401.
40. Ziabicki, A.; Tian, J. “Necking” in High-Speed Spinning Revisited. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **1993**, *47*, C, 57–75, doi:10.1016/0377-0257(93)80044-C.
41. Zimmerman, H.; Kim, N.T. Investigations on Thermal and Hydrolytic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20*, 10, 680–683, doi:10.1002/pen.760201008.
42. Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P. Effect of Carboxylic End Groups on Thermooxidative Stability of PET and PBT. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 2, 213–218, doi:10.1016/S0141-3910(98)00094-9.
43. White, J.L.; Cakmak, M. Orientation Development and Crystallization in Melt Spinning of Fibers. *Adv. Polym. Technol.* **1986**, *6*, 3, 295–337, doi:10.1002/adv.1986.060060307.
44. Ziabicki, A. *Processes of Fiber Formation*; Elsevier, Ed.; elsevier science publisher: Oxford OX5 IGB, UK, 2002; ISBN 0 08 044040 1.
45. Gupta, R.K.; Kothary, V.B. *Manufactured Fibre Technology*; Springer Science & Business Media, Ed.; Springer Science & Business Media: Dordrecht, The Netherlands, 1997; ISBN 978-94-010-6473-6.
46. Prevorsek, D.C.; Kwon, Y.D.; Sharma, R.K.; Corporation, A.C.; Prevorsek, D.C.; Kwon, Y.D.;

- Sharma, R.K. Structure and Properties of Nylon 6 and PET Fibres: The Effects of Crystallite Dimensions. *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 11, 2310–2328, doi:10.1007/BF00552253.
47. Ziabicki, A.; Jarecki, L.; Sorrentino, A. The Role of Flow-Induced Crystallisation in Melt Spinning. *E-Polymers* **2004**, *4*, 1, 1–14, doi:10.1515/epoly.2004.4.1.823.
48. Ziabicki, A. Theoretical Aspects of High-Speed Spinning. *Sen'i Gakkaishi* **1982**, *38*, 9, 409–417, doi:10.2115/fiber.38.9_P409.
49. Kulkarni, J.A.; Beris, A.N. A Model for the Necking Phenomenon in High-Speed Fiber Spinning Based on Flow-Induced Crystallization. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **1998**, *42*, 4, 971–994, doi:10.1122/1.550913.
50. Garg, S.K. Critical Stress for Crystallization in the Threadline during High-speed Spinning of Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 6, 2111–2116, doi:10.1002/app.1984.070290618.
51. Chen, K.; Liu, Y.; Ji, H.; Zhang, Y.; Song, M.; Jiang, Q.; Zhang, Y.; Wang, H. The Evaluation of Structure and Properties of High-Strength Polyester Industrial Fibers with Different Polycondensation Processes. *J. Text. Inst.* **2021**, *112*, 5, doi:10.1080/00405000.2020.1777623.
52. Ziabicki, A. Effects of Molecular Weight Spinning and Mechanical Properties of High-Performance Poly (Ethylene Terephthalate) Fibers Correlation of Molecular Weight. *Polish Acad. Sci.* **1996**, *66*, 11, 705–712.
53. Han, C.D.; Lamonte, R.R. Studies on Melt Spinning--1. Effect of Molecular Structure and Molecular Weight Distribution on Elongational Viscosity. *Trans Soc Rheol* **1972**, *16*, 3, 447–472, doi:10.1122/1.549260.
54. Shimizu, B.J.; Okui, N.; Kikutani, T.; Toriumi, K. HIGH SPEED MELT SPINNING OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE (PET); EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT. **1978**, *34*, 3, 93–98.
55. Stéphane, J. Stratégies de Modifications Physico-Chimiques Des Polyesters Semi-Cristallins . Application à La Fabrication de Bouteilles En Poly (Éthylène Téréphthalate). Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2006.
56. Koyama, K.; Suryadevara, J.; Spuriell, J.E. Effect of Molecular Weight on High-speed Melt Spinning of Nylon 6. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31*, 7, 2203–2229, doi:10.1002/app.1986.070310723.
57. Wojdyr, M. Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 5 PART 1, 1126–1128, doi:10.1107/S0021889810030499.

CHAPITRE V

Changement d'échelle : Tests à l'échelle industrielle de production

Ce chapitre a pour objectif de reproduire une partie des précédentes études à l'échelle industrielle. L'influence du TiO_2 et l'influence du PET opaque sur le filage industriel du PET standard seront évaluées, en utilisant les matières premières post-consommation réellement représentatives du marché. L'ajout de PMDA, JONCRYL et PET vierge haute viscosité sera aussi étudié. Par ailleurs, quelques paramètres de procédé seront ajustés, tels que la pression d'étirage et le débit d'extrudeuse. Enfin, ce chapitre abordera les relations observées durant ce projet entre matière première et produit fini.

Table des matières

Changement d'échelle : Tests à l'échelle industrielle de production.....	191
1. Introduction.....	193
2. Matériels et méthodes	194
2.1 Matériaux	194
2.1.1 Le Flakes 302.....	194
2.1.2 Le PET opaque post-consommation	194
2.1.3 Mélange-maître TiO ₂	194
2.1.4 Additifs.....	194
2.1.5 Formulations mises en forme par extrusion-filage « spunbond ».....	195
2.2 Méthodes de mise en forme	195
2.2.1 Echelle pilote.....	195
2.2.2 Echelle industrielle.....	196
2.3 Méthodes d'analyse	198
2.3.1 Caractérisations de la matière première	198
2.3.2 Caractérisation des filaments	198
2.3.3 Caractérisation de la nappe	199
3. Résultats.....	200
3.1 PET opaque post-consommation	200
3.1.1 Caractérisation de la matière première.....	200
3.1.2 Test à échelle pilote	201
3.2 Passage à l'échelle industrielle.....	203
3.2.1 Propriétés des filaments	204
3.2.2 Propriétés de la nappe.....	209
3.2.3 Bilan	214
4. Relations entre les propriétés de la matière première et la qualité du produit fini	215
4.1 Influence des charges.....	215
4.1.1 Taux de charges	215
4.1.2 Nature et morphologie des charges	215
4.1.3 Interactions charges-matrices	216
4.2 Influence de la matrice.....	216
4.2.1 Masse molaire.....	216
4.2.2 Dégradation	217
4.2.3 Propriétés rhéologiques	217
4.2.4 Relations filaments-nappes	221
5. Conclusion	222
Références	223
Annexe 1	223

1. Introduction

Le procédé de filage industriel est différent du système pilote utilisé jusqu'à présent, tant au niveau de la préparation des échantillons, de l'extrusion, et du filage à proprement parler. Il comprend de nombreux paramètres d'optimisation permettant une mise en forme plus poussée par rapport au procédé pilote, modifiant les propriétés du filament. De plus, il permet de concevoir le produit fini, *i.e.* la nappe de filage, tandis que le procédé pilote ne produit que des filaments. Ces différences par rapport au système pilote sont autant d'aspects modifiant les relations entre les propriétés de la matière première et la qualité du produit fini. Il est donc nécessaire d'étudier ce changement d'échelle à l'échelle industrielle d'une partie des expérimentations effectuées précédemment.

Dans ce but, les quelques kilogrammes de PET opaques de différents grades fournis par les industriels de l'emballage ne suffisent pas. Un gisement industriel de bouteille post-consommation en PET opaque blanc a donc été utilisé. Ce gisement a été mis en place récemment par certains centres de tri français, et constituera très probablement l'approvisionnement futur de FPM en PET opaque. Il est donc représentatif des propriétés de la future matière première entrant dans le procédé de FPM. Ses propriétés seront caractérisées et comparées au mélange de flakes opaque post-industriel « 100%-0 », utilisé jusqu'à présent pour étudier les effets du PET opaque.

Dans un second temps seront présentées les propriétés des filaments et nappes de non-tissé produites par le procédé spunbond industriel. De nombreuses formulations ont été testées, permettant d'étudier l'influence du PET opaque post-consommation, l'influence du TiO_2 , et l'influence d'additifs sur le filage à échelle réelle. Quelques paramètres du procédé ont aussi été étudiés pour ajuster la fenêtre de procédé aux matières testées. Le taux de cristallinité et la résistance à la traction des filaments seront présentés, ainsi que la résistance à la traction et le retrait de la nappe de non-tissé.

Enfin, seront discutées les relations entre les propriétés de la matière première et la qualité du produit fini, à échelle pilote et industrielle. L'objectif est de déterminer les aspects clés contrôlant le filage du PET recyclé, opaque ou non.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériaux

2.1.1 Le Flakes 302

Le Flakes 302 de FPM a été utilisé (standard rPET dans les chapitres précédents).

2.1.2 Le PET opaque post-consommation

Un flux de PET opaque blanc post-consommation « 100%-O_PC » a été utilisé. Il comprend une multitude de bouteilles usagées en PET opaque blanc. Une étape de sur-tri a été réalisée par FPM en amont, permettant d'obtenir un flakes de même pureté que le Flakes 302.

2.1.3 Mélange-maître TiO_2

Un mélange maître PET/ TiO_2 50/50 a été utilisé, déjà décrit dans le chapitre II.

2.1.4 Additifs

Différents additifs ont été utilisés dans ce chapitre pour augmenter la masse molaire du PET opaque. Du PMDA a été utilisé à faibles concentrations fournies par NACHMANN sous forme de mélange-maître PBT/PMDA 70/30. Du JONRYL ADR 44 000 a été utilisé, fourni par BASF et décrit dans le Chapitre IV. Du PET vierge haute viscosité « vPET_HV » a aussi été employé, fourni par DUFOUR Polyester specialites, grade CumaPET E05 200. Ses propriétés rhéologiques sont présentées et comparées au Flakes 302 en Fig. 1, avec la mesure de la viscosité complexe en cisaillement et de la force d'étirage à la rupture.

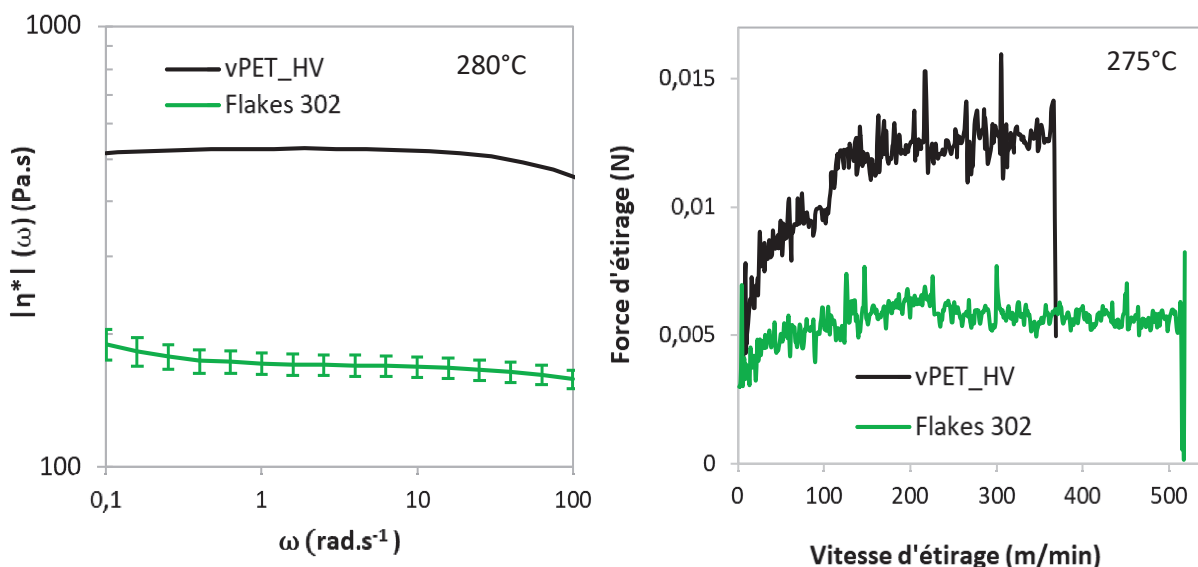


Figure 1 : Propriétés rhéologiques de l'additif PET_HV : (a) valeur absolue de la viscosité complexe en cisaillement en fonction de ω ; (b) Force d'étirage en voie fondu (\propto viscosité élongationnelle app.) en fonction de la vitesse d'étirage.

Ce grade de PET a une viscosité de 500 Pa.s contre 170 Pa.s pour le Flakes 302, ainsi qu'une force d'étirage de 1,3 cN contre 0,55 cN. Cela traduit une masse molaire bien plus élevée. En contrepartie, la vitesse maximale ou taux de déformation avant rupture est plus faible. La force d'étirage étant assez élevé pour supporter les vibrations du procédé, la rupture du filament peut donc être imputée au caractère élastique du polymère, qui cause une fracture en voie fondue à haut taux de déformation. Néanmoins, incorporé en faibles proportions, il peut augmenter la masse molaire apparente des formulations sans diminuer l'aptitude au filage.

2.1.5 Formulations mises en forme par extrusion-filage « spunbond »

Différentes formulations contenant les matières premières et additifs cités précédemment ont été mises en forme par extrusion-filage. Le plan d'expérience peut être divisé en trois catégories selon leur objectif principal, comme détaillé dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Formulations des différents jeux de formulations du plan d'expérience à échelle industrielle.

Influence du TiO ₂ en mélange-maître sur le Flakes 302					
Nom	REF	REF+0,4%_Ti	REF+0,7%_Ti	REF+1,4%_Ti	REF+3%_Ti
Composition	Flakes 302	Flakes 302+ 0,8 % Mélange-maître PET/TiO ₂ 50/50	Flakes 302+ 1,4 % Mélange-maître PET/TiO ₂ 50/50	Flakes 302+ 2,8 % Mélange-maître PET/TiO ₂ 50/50	Flakes 302+ 6 % Mélange-maître PET/TiO ₂ 50/50
Influence du PET opaque sur le Flakes 302					
Nom	REF	50%-O		100%-O_PC	
Composition	Flakes 302	Flakes 302+ 100%-O_PC 50/50		100%-O_PC	
Ajout d'additifs sur le système 50%-O					
Nom	50%-O+0,1% PMDA	50%-O+0,1% JONC	50%-O+10%_HV	50%-O+20%_HV	
Composition	Flakes 302+ 100%- O_PC 50/50+ 0,1 % PMDA	Flakes 302+ 100%- O_PC 50/50+ 0,1 % JONCRYL	Flakes 302+ 100%- O_PC 50/50+ 10 % PET vierge HV	Flakes 302+ 100%- O_PC 50/50+ 20 % PET vierge HV	

2.2 Méthodes de mise en forme

2.2.1 Échelle pilote

Le PET opaque post-consommation a dans un premier temps été mis en forme par extrusion (2 cycles) puis filage à échelle pilote, (voir chapitre III pour la méthodologie). La pression d'étirage du système de filage a été fixée à 5 bars.

2.2.2 Échelle industrielle

Le procédé de filage à échelle industrielle est un procédé continu, dont les principaux paramètres des différentes étapes sont schématisés en Fig. 2 et 3, et sont détaillés ci-après.

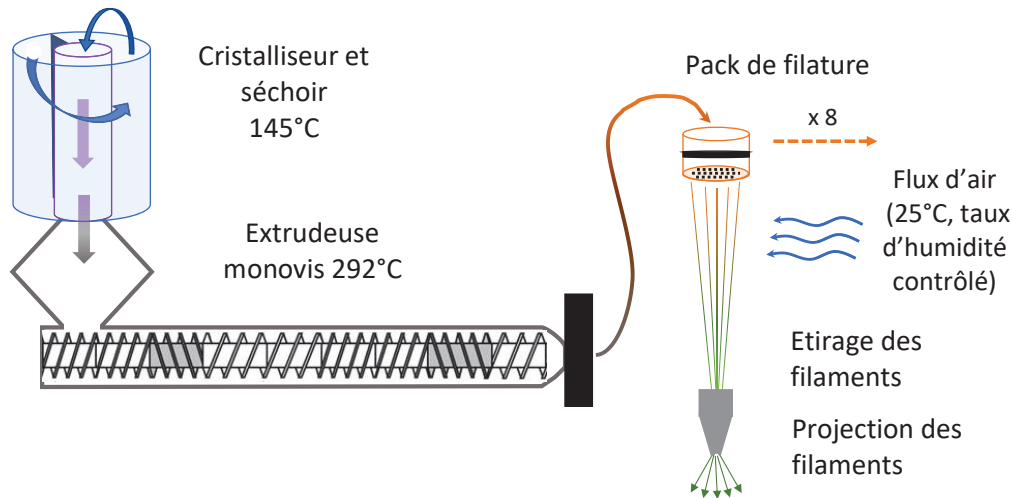


Figure 2 : Schéma de la partie extrusion-filage du procédé industriel.

2.2.2.1. Séchage et cristallisation

La matière première, entreposée dans des silos pour la référence et le PET opaque, dans des big-bags pour les additifs, est préalablement cristallisée et séchée avant leur mise en forme. La matière circule dans le cristallisateur au moyen d'un flux d'air à 160°C pendant quelques minutes, favorisant leur cristallisation, tout du moins en surface. Cette étape permet aux granulés ou flakes de ne pas coller entre eux durant l'étape de séchage. Cette seconde étape est effectuée à 140°C pendant 3h sans flux d'air et accompagnée d'un mélangeur mécanique, permettant d'homogénéiser le séchage.

2.2.2.2. Extrusion

L'extrusion est effectuée après séchage au moyen d'une extrudeuse monovis de diamètre 90 mm et de ratio L/D de 28. La température a été fixée à 293°C (température du mélange), le débit à 220 kg.h⁻¹ et la pression en sortie d'extrudeuse à 110 bars, engendrant une rotation de la vis autour de 62 tour.min⁻¹. En sortie d'extrudeuse, le polymère subit une étape de filtration (tamis de 80 µm) avant d'être transféré dans 8 pompes de titres. La pression en amont et en aval du filtre est mesurée, et lorsque le delta de pression est trop important, une purge est réalisée.

2.2.2.3. Filage et étirage

Les pompes de titres envoient le polymère fondu dans un pack de filage avec une vitesse de rotation fixée à 40 tour.min⁻¹. Le pack de filage contient un système de filtres (60 µm) et un jeu de filière avec 180 trous. Le débit est alors fixé à 2,5 g.min⁻¹.trou⁻¹. Le temps de séjour à 293°C est

estimé à 12 minutes environ. Le polymère passe ensuite dans les filières, de diamètre 0,5 mm et de longueur 1 mm. Le filament entre ensuite dans la chambre de filage (maintenue à 25°C et sous taux d'humidité contrôlé) et subit une phase d'étirage brusque provoquée par un flux d'air à haute pression dirigé vers le bas, placé 1,5 m sous les filières. La pression de ce flux est fixée à 4 bars. La partie extrusion-filage s'achève ici et laisse directement place à la phase de formation et de consolidation de la nappe de non-tissé, sans discontinuité entre les deux étapes, ce qui fait la spécificité du procédé spunbond. Le Tableau 2 récapitule les principaux paramètres du procédé. Par ailleurs, certains paramètres ont été modifiés sur deux formulations différentes, 50%-O et 50%-O+20%HV, comme défini dans le Tableau 3.

Tableau 2 : Paramètres principaux du procédé d'extrusion-filage.

	Extrudeuse	Pompes de titre	Pack de filage	Etirage
Température (°C)	293	293	293	17
Pression (bars)	110	/	/	4
Débit	220 Kg.h ⁻¹	2.5 g.min ⁻¹ .trou ⁻¹		/
Vitesse de rotation (tr.min⁻¹)	62	40	/	/

Tableau 3 : Paramètres modifiés pour les formulations 50%-O et 50%-O+20%HV.

Formulation	Débit de la pompe de titre	Pression d'étirage	Objectifs
50%-O+20% HV	40 tour.min ⁻¹	4 bars	Etudier l'influence de la pression d'étirage sur le 50%-O+20%HV
		4,5 bars	
		5 bars	
50%-O	40 tour.min ⁻¹	4 bars	Etudier l'influence de la pression d'étirage sur le 50% avec augmentation du débit
		45 tour.min ⁻¹	
		45 tour.min ⁻¹	

2.2.2.4. Formation de la nappe

Les filaments étirés sont ensuite projetés sur un tapis se déplaçant à vitesse constante dans la direction « x » (sens long, voir Fig. 3). La projection se fait au moyen de 8 buses bougeant latéralement, perpendiculairement à l'axe z. Ces 8 buses sont par ailleurs placées à différents points de l'axe x, elles forment alors des couches successives de filaments projetés aléatoirement, comme illustré sur le schéma en Fig. 3.

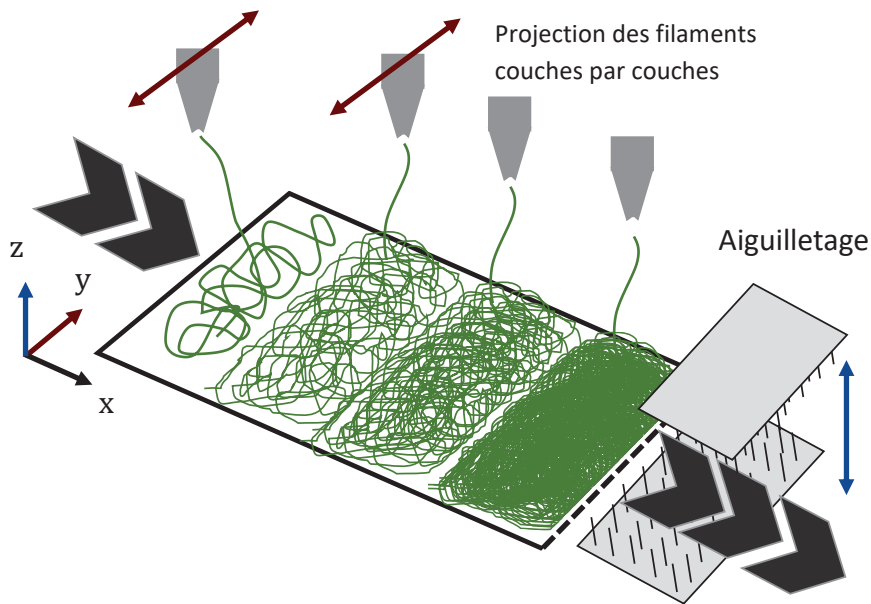


Figure 3 : Schématisation du procédé de formation et consolidation multi-étapes de la nappe.

Ces couches sont ensuite liées entre elles mécaniquement au moyen d'une aiguilleteuse, permettant d'entremêler les différentes couches selon l'axe « z ». Enfin, la nappe subit un traitement thermique en passant sur deux calandres ouvertes et chauffées à haute température. À noter que la température des calandres a été modifiée au cours du plan d'expérience de manière non contrôlée, modifiant les propriétés de la nappe, notamment concernant ses propriétés de retrait en température. Le plan d'expérience effectué est présenté en annexe 1, avec les principaux paramètres expérimentaux.

2.3 Méthodes d'analyse

2.3.1 Caractérisations de la matière première

La matière première 100%-O_PC a été caractérisée dans ce chapitre selon différentes méthodes plus amplement détaillées dans le chapitre II. Les propriétés thermiques et le taux de charges ont été analysés par DSC et ATG, les propriétés rhéologiques *via* un rhéomètre dynamique plan/plan et un rhéomètre capillaire. L'aptitude au filage a été évaluée qualitativement *via* le système de filage monté sur un rhéomètre capillaire.

2.3.2 Caractérisation des filaments

Les filaments, produits à échelle pilote et industrielle, ont été caractérisés selon leur taux de cristallinité et résistance à la traction, *via* des mesures DSC et tests de traction détaillés dans le chapitre III.

2.3.3 Caractérisation de la nappe

La nappe a été caractérisée selon les méthodes employées par l'entreprise. Celles-ci comprennent une mesure du retrait en température, une mesure de la répartition du grammage, et une mesure des propriétés mécaniques. Classiquement, les deux bobines constitutives d'une nappe sont analysées séparément afin de mesurer d'éventuelles dérives du procédé entre les deux extrémités du métier à tisser. Cependant, dans le cadre de ce test mené en quelques heures, le procédé est supposé constant. Les deux bobines seront donc supposées identiques, constituant le double d'échantillons par formulation.

Dans un premier temps, 10 échantillons rectangulaires sont prélevés au moyen d'un emporte-pièce de dans chacune des deux bobines produites par formulation, de manière à représenter toute la nappe dans sa largeur.

Pour chaque bobine, le grammage, *i.e.* la masse de l'échantillon divisée par sa surface, a été mesuré *via* une balance (Mettler) sur 10 échantillons de dimensions 200 x 100 mm². La résistance à la traction a été réalisée sur 2 séries de 5 échantillons de dimension 50 x 270 mm², au moyen d'un dynamomètre (SYNERGIE 1 000). La longueur de gauge est de 200 mm et la vitesse de traction est fixée à 400 mm.min⁻¹. Cette mesure est réalisée dans les deux directions de la nappe, dans le sens de la marche du procédé (sens long) et dans le sens perpendiculaire (sens travers). La force à la rupture obtenue est ensuite divisée par le grammage moyen de chaque nappe afin de calculer la ténacité. Enfin, le retrait en température a aussi été étudié. Cette analyse consiste à mesurer la différence de dimensions de trois échantillons de 500 x 100 mm avant et après traitement thermique en étuve, à savoir 15 minutes à 200°C. Cette mesure est réalisée en sens long et en sens travers.

Par formulation, 20 mesures sont donc effectuées pour la détermination du grammage, 10 pour la résistance à la traction en sens long, 10 en sens travers, 6 pour le retrait en sens long, et 6 en sens travers.

3. Résultats

3.1 PET opaque post-consommation

Un flux de PET opaque post-consommation a pu être utilisé dans ce chapitre « Opaque_PC ». N'existant pas au début du projet, quatre grades de PET opaque post-industriel fournis par les industriels du secteur ont été utilisés comme substitut à un vrai gisement de PET opaque post-consommation. Dans ce chapitre, la différence entre le mélange simulé « 100%-O » et le flux réel de PET opaque « Opaque_PC » a été évaluée, tant au niveau des propriétés des matières premières que des filaments produits *via* le système pilote de filage à haute vitesse.

3.1.1 Caractérisation de la matière première

Dans un premier temps, le taux de charges du PET opaque post-consommation (Opaque_PC) a été évalué à $4,7 \pm 0,5$ %. Il est donc inférieur aux 5,7 % de charges du PET opaque post-industriel « 100%-O », bien que proche. Son comportement thermique a aussi été vérifié par DSC, avec une fusion à 251°C contre 249°C pour le PET opaque post-industriel et 246°C pour le Flakes 302, soit un comportement similaire.

Les propriétés rhéologiques en cisaillement du PET Opaque_PC sont présentées en Fig. 4 (courbe rouge). Sa viscosité est plus faible que le Flakes 302 et l'échantillon 100%-O. La viscosité intrinsèque conforte aussi ce résultat, avec $0,7$ dL.g⁻¹ contre $0,73$ dL.g⁻¹ et $0,82$ dL.g⁻¹ pour le 100%-O et le Flakes 302, respectivement. Sa valeur de $\tan \delta$ est en revanche plus élevée que le 100%-O, pouvant laisser présager une meilleure aptitude au filage, du fait d'un comportement élastique moins élevé [1]. Son comportement à la dégradation est présenté en Fig. 4b, et se trouve être proche de l'échantillon 100%-O, bien que se dégradant un peu moins fortement.

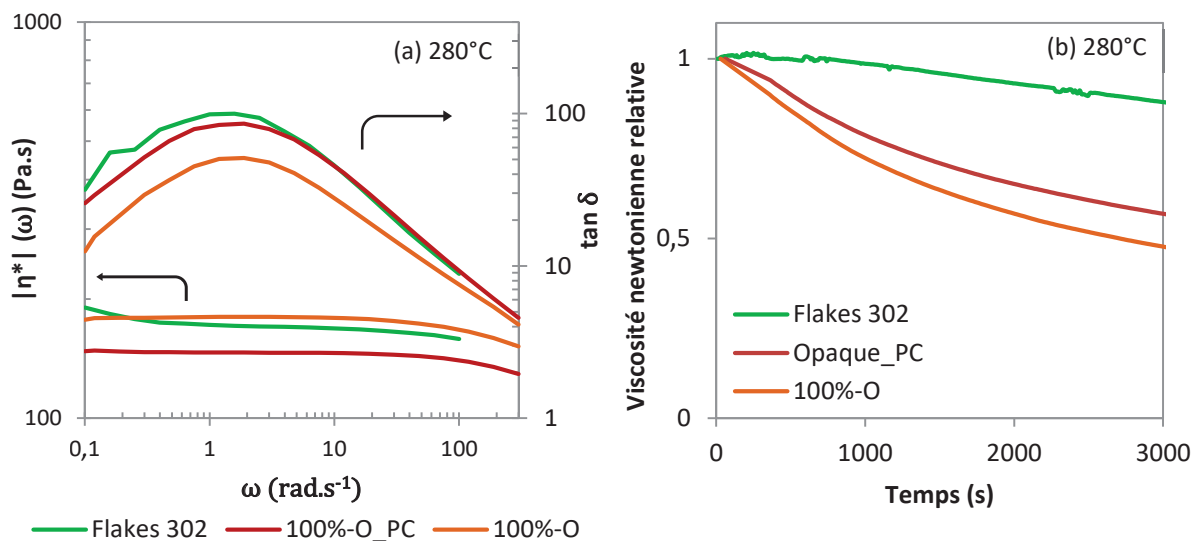


Figure 4 : (a) valeur absolue de la viscosité complexe en cisaillement et $\tan \delta$ en fonction de la fréquence d'oscillation ; (b) évolution de la viscosité newtonienne dans le temps ; des échantillons Opaque_PC, 100%-O et le Flakes 302.

De plus, le comportement élongationnel de l'Opaque_PC a été qualitativement mesuré et présenté en Fig. 5a. La force d'étirage est légèrement moindre que le 100%-O, amenant à une rupture prématurée probablement due aux vibrations lors de l'analyse, amenant à un faible taux d'étirage maximal. Par ailleurs, la Fig. 5b présente la viscosité en cisaillement dans le rhéomètre capillaire durant l'analyse, à haut taux de cisaillement (500 s^{-1}). Ici encore, l'Opaque_PC montre une viscosité plus faible que les autres échantillons. Ces résultats corroborent donc les observations précédentes, l'Opaque_PC possède une masse molaire plus faible que le 100%-O, amenant à une viscosité en cisaillement, une IV et une viscosité élongationnelle plus faibles.

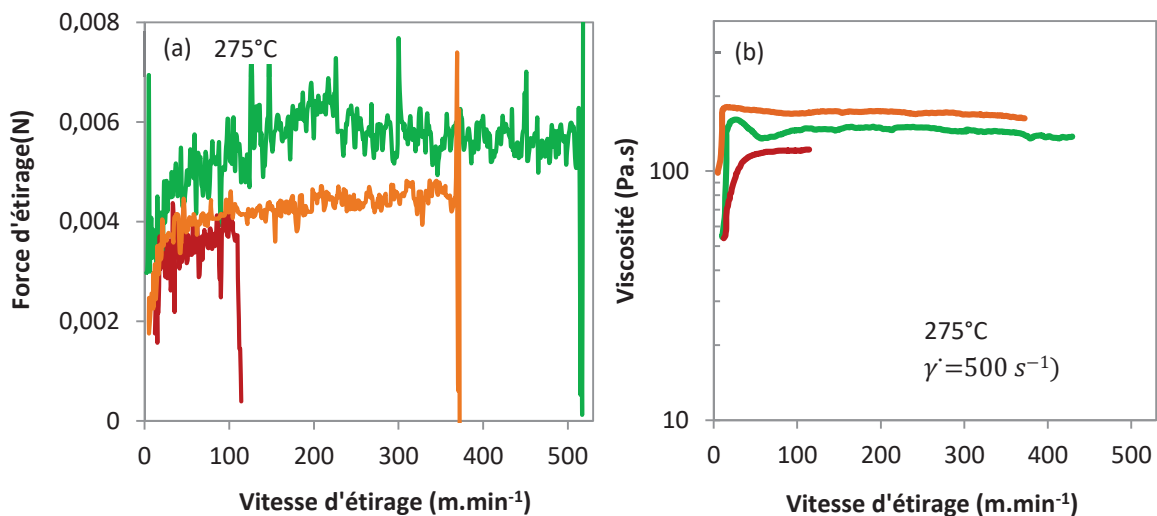


Figure 5 : Propriétés rhéologiques étudiées au rhéomètre capillaire avec (a) la tension du filament en fonction de la vitesse d'étirage, i.e. approximation de la viscosité élongationnelle, et (b) la viscosité en cisaillement durant l'analyse, à 500 s^{-1} .

Pour conclure quant à la caractérisation de ce nouvel échantillon de PET opaque, son taux de charges de 4,7 % est inférieur au 100%-O, ce qui devrait lui conférer une meilleure aptitude au filage, le taux de charges étant un paramètre majeur d'après le chapitre III [2]. En revanche, sa masse molaire est plus faible que l'échantillon 100%-O, constituant un point défavorable quant à son aptitude au filage, bien que moins impactant que le taux de charges [2].

3.1.2 Test à échelle pilote

3.1.2.1. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité de filaments à base de PET Opaque_PC est indiqué dans le Tableau 4. Il est comparé à l'échantillon 100%-O et la référence, tirés du chapitre III. Sa cristallinité est inférieure à la référence pour une pression d'étirage équivalente avec 33 % contre 44 %. Elle est équivalente à l'échantillon 100%-O, dont l'étirage a été réalisé à 5,4 bars. La différence d'étirage rend la comparaison difficile, car il a été observé que celle-ci est le principal paramètre impactant la cristallinité (voir partie B du chapitre IV). Il peut cependant être supposé que son taux de cristallinité soit plus élevé que l'échantillon 100%-O à taux d'étirage équivalent,

ce que laisse aussi supposer son plus faible taux de charges, impactant moins le filage. L'impact négatif du PET opaque post-consommation sur la stabilité dimensionnelle des filaments, et notamment du retrait, pourrait être plus ténu que le mélange 100%-O.

Tableau 4 : Propriétés des filaments en PET opaque post-consommation, et des formulations en PET standard et opaque tirées du chapitre III.

Nom	Systèmes du Chap III			PET opaque Post-consommation
	REF	100%-O		Opaque_PC
Pression d'étirage (bars)	5,4	5	5,4	5
Titre (dtex)	4.6 ± 0,2	4.9 ± 0,2	5.1 ± 0,3	4.8 ± 0,2
Cristallinité (%)	44 ± 1	38 ± 1,4	31 ± 2	33 ± 1
Ténacité (cN/tex)	29,2 ± 0,8	27,6 ± 1	19,1 ± 0,8	23,7 ± 0,7
Allongement à la rupture (%)	58 ± 4	58 ± 5	89 ± 8	91 ± 8

3.1.2.2. Propriétés mécaniques

La courbe contrainte-déformation de filaments à base de PET Opaque_PC a été mesurée et présentée en Fig. 6, la ténacité et l'allongement à la rupture sont présentés dans le Tableau 4. Il peut être constaté que les filaments ont une contrainte à la rupture et un allongement plus élevé que l'échantillon 100%-O. Son aptitude au filage semble donc meilleure que celle du flakes opaque créé dans le cadre de ce projet. Cette observation est confirmée par la Fig. 6b traçant la ténacité en fonction du taux de charges des systèmes du CHAP III et de l'échantillon Opaque_PC. Son comportement est proche du jeu de formulation REF + TiO₂ ou seul l'effet du TiO₂ était mesuré. L'impact du PET opaque post-consommation semble donc être moins important que prévu.

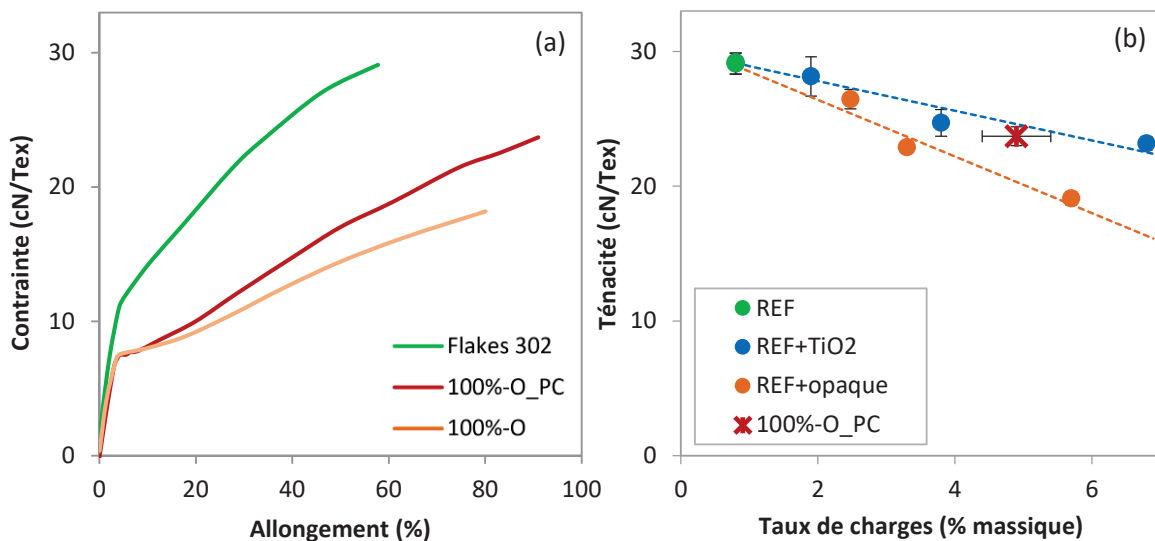
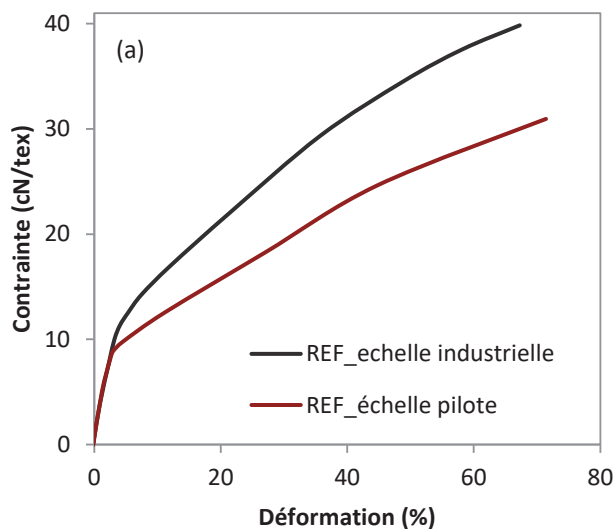


Figure 6 : Résultats de tests mécaniques de traction du PET opaque post-consommation comparés aux échantillons de PET standard et opaque ; (a) contrainte en fonction de l'allongement et (b) ténacité en fonction du taux de charges.

La caractérisation du PET opaque post-consommation sous forme de flakes puis des filaments produits à échelle pilote permet d'une part de conforter les tendances observées au cours de ce projet avec le PET opaque post-industriel non commercial. En effet, le PET Opaque_PC possède une masse molaire, un taux de charges et un comportement à la dégradation cohérent avec les différents grades opaques étudiés au chapitre II, et proches de l'échantillon 100%-O. Cependant, son aptitude au filage est meilleure que le mélange 100%-O du fait de son plus faible taux de charges. De plus, l'opaque-PC se situe plus proche du comportement d'un système PET standard + TiO₂ que d'un système REF+PET opaque à taux de charges équivalent (Fig. 6b), alors même que sa masse molaire est inférieure à l'échantillon 100%-O. Son comportement élastique plus faible que le 100%-O pourrait expliquer cette différence.

3.2 Passage à l'échelle industrielle

Comme évoqué précédemment, le procédé de filage à l'échelle industrielle est plus complexe et plus complet que le procédé à échelle pilote, les filaments produits sont donc de qualités différentes, comme en témoigne la Fig.7 présentant les courbes de contrainte-déformation de filaments de la référence (Flakes 302) produit selon les deux procédés. Le procédé industriel permet d'obtenir une plus grande résistance à la traction tout en conservant une déformation similaire. Le module d'Young est quant à lui inchangé, comme tout du long de cette étude, étant tributaire de la nature du matériau. Par ailleurs, l'orientation moléculaire est probablement très différente d'un procédé à l'autre. En effet, la différence de titre est importante, de même que la ténacité, significative d'une forte orientation moléculaire. Pourtant, le taux de cristallinité est similaire, autour de 44-45 %. L'influence du taux d'étirage sur le taux de cristallinité forme un plateau aux hautes vitesses d'étirage d'après littérature [3], probablement déjà atteint à l'échelle pilote pour le Flakes 302.



(b)	Echelle	
	Pilote	Industrielle
Titre (dtex)	4,6 ± 0,2	3,9 ± 0,1
Cristallinité (%)	44 ± 1	44 ± 1
Ténacité (cN/tex)	29,2 ± 0,8	39,8 ± 1
Allongement à la rupture (%)	58 ± 4	58 ± 4

Figure 7 : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) principales propriétés ; de filaments de Flakes 302 (REF) produit à échelle pilote et industrielle.

3.2.1 Propriétés des filaments

3.2.1.1 Influence du TiO₂ et du PET opaque

L'influence du taux de TiO₂ sur les propriétés des filaments est visible dans le Tableau 5 ainsi que sur la Fig. 8, traçant (a) les courbes contrainte-déformation et (b) la ténacité en fonction du taux de charges du premier jeu de formulations. La tendance est similaire à celle observée à l'échelle pilote. L'augmentation du taux de TiO₂ engendre une diminution de la résistance à la traction des filaments. Concernant l'allongement à la rupture, la tendance est peu visible. À noter que la formulation à 6 % en masse de TiO₂ testée à échelle pilote n'a pas été testée à échelle industrielle, d'où une tendance moins visible.

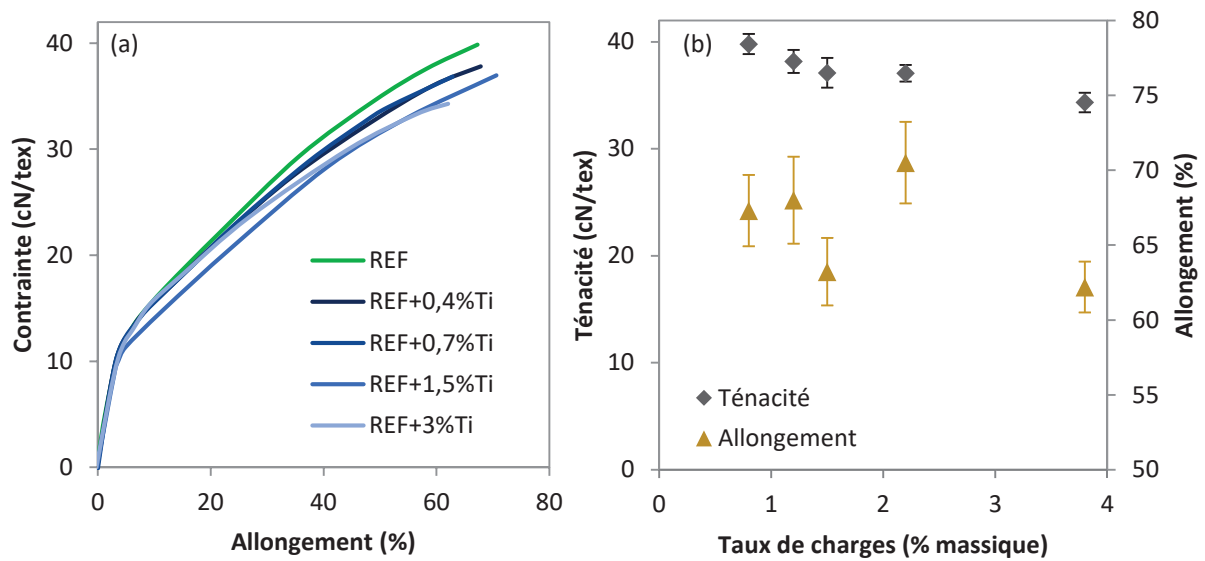


Figure 8 : Propriétés mécaniques du premier jeu de systèmes traitant de l'influence du TiO₂ sur le flakes 302 avec (a) les courbes contrainte-déformation, et (b) la ténacité et l'allongement en fonction du taux de charges.

Tableau 5 : Propriétés des filaments produits avec le premier jeu de formulation traitant de l'influence du TiO₂ en mélange-maître sur le Flakes 302.

	REF	REF+0,4%_Ti	REF+0,7%_Ti	REF+1,4%_Ti	REF+3%_Ti
Titre (dTex)	3,92 ± 0,15	4,12 ± 0,2	4,13 ± 0,4	4,12 ± 0,2	3,94 ± 0,3
Cristallinité (%)	44 ± 1,4	/	40 ± 1,7	41 ± 1,7	43 ± 2
Ténacité (cN/tex)	39,8 ± 1	38,2 ± 1,1	37,1 ± 1,4	37 ± 0,8	34,3 ± 0,9
Allongement à la rupture (%)	67,3 ± 2,4	68 ± 2,9	63,2 ± 2,3	70,5 ± 2,7	62 ± 1,7
Contrainte vraie à la rupture (cN/Tex)	66,6 ± 3,5	64,1 ± 4	58,8 ± 3,5	63,2 ± 3,5	55,7 ± 3

Par ailleurs, l'influence du PET Opaque_PC sur la résistance à la traction des filaments est présentée en Fig. 9. Les propriétés des filaments sont reportées sur le Tableau 6. Il peut être

observé une diminution de la résistance à la rupture lorsque le taux de PET opaque augmente, conformément à l'étude menée à échelle pilote. Il peut par ailleurs être noté que l'allongement diminue avec la concentration d'opaque, contrairement à l'échelle pilote où l'allongement augmentait. La contrainte vraie à la rupture (voir Fig. 10b) est alors nettement diminuée par l'ajout de PET Opaque_PC.

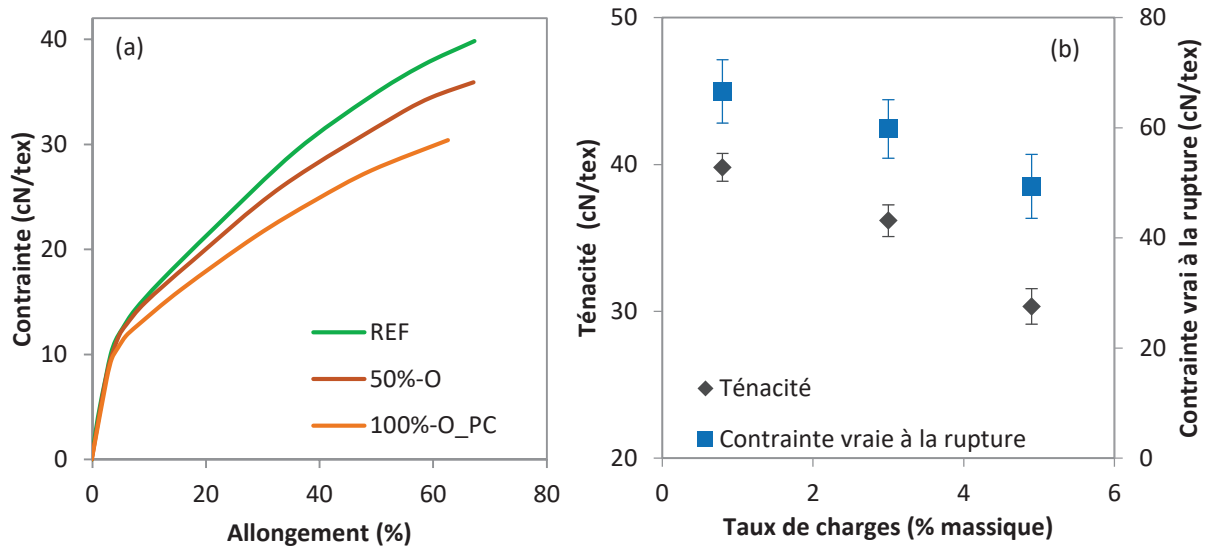


Figure 9 : Propriétés mécaniques du second jeu de systèmes traitant de l'influence du PET opaque sur le flakes 302 avec (a) les courbes contrainte-déformation et (b) la ténacité et l'allongement en fonction du taux de charges.

Tableau 6 : Propriétés des filaments produits avec le deuxième jeu de formulation traitant de l'influence du PET opaque sur le Flakes 302.

	REF	50%-O	100%-O_PC
Titre (dTex)	3,92 ± 0,15	4,12 ± 0,2	4,13 ± 0,3
Cristallinité (%)	44 ± 1,4	43 ± 1,2	41 ± 0,6
Ténacité (cN/tex)	39,8 ± 1	36,2 ± 1,1	30,3 ± 1,2
Allongement à la rupture (%)	67,3 ± 2,4	65,3 ± 2,1	62,7 ± 2,6
Contrainte vraie à la rupture (cN/Tex)	66,6 ± 3,5	59,8 ± 3,4	49,3 ± 3,7

De plus, la Fig. 10 compare les influences du TiO₂ et du PET opaque sur la résistance à la traction de filaments à échelle pilote et industrielle. La ténacité (a) et la contrainte vraie à la rupture (b) sont tracées en fonction du taux de charges des deux jeux de formulations (REF+TiO₂ et REF+PET opaque) à l'échelle pilote et à l'échelle industrielle. Il peut être constaté que la tendance globale est similaire entre l'échelle pilote et l'industrielle, avec un impact plus négatif du PET opaque sur les propriétés du filament comparé au TiO₂ seul, à taux de charges équivalents. Cependant, la différence entre PET opaque et TiO₂ est plus ténue à échelle industrielle. Le PET Opaque_PC est moins impactant que le PET opaque post-industriel comme supposé

précédemment. Par ailleurs, les propriétés des filaments de PET standard à échelle industrielle sont plus diminuées par l'ajout de l'un ou l'autre (TiO_2 ou PET opaque) qu'à l'échelle pilote. En effet, la pente des courbes de ténacité ou de contrainte vraie sont en moyenne plus prononcées à l'échelle industrielle que pilote, que ce soit vis-à-vis de l'ajout de TiO_2 ou de PET opaque.

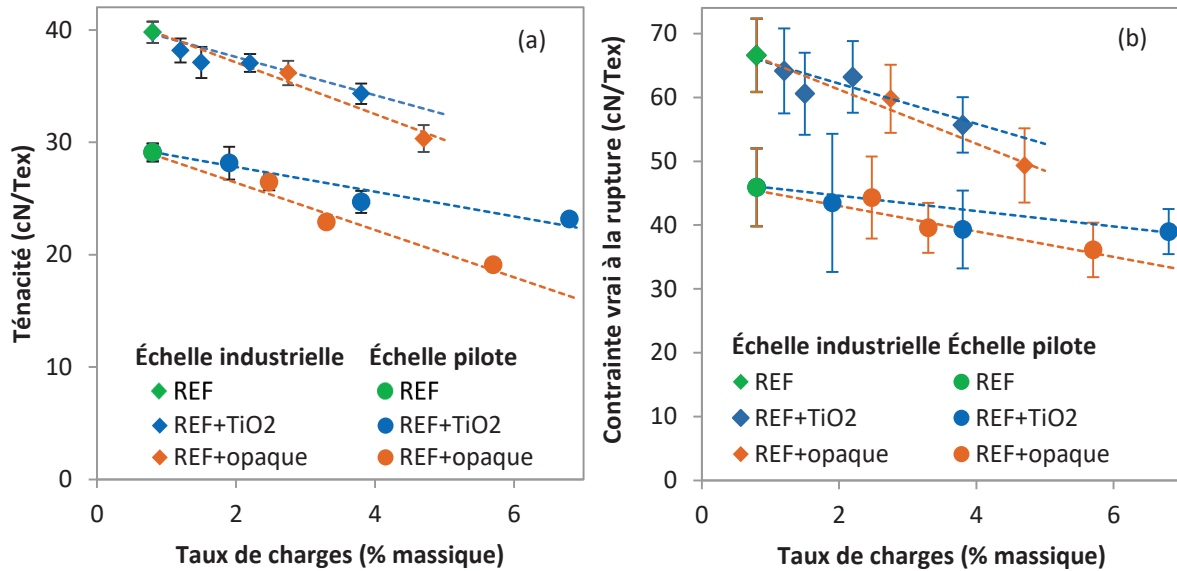


Figure 10 : (a) Ténacité et (b) contrainte vraie à la rupture en fonction du taux de charges pour les filaments des deux jeux de systèmes REF + TiO_2 et REF + PET opaque produit à échelle pilote et industrielle

Concernant le taux de cristallinité, les différences ne sont pas significatives pour le jeu de formulation contenant du TiO_2 (voir Tableau 5), les différences étaient déjà tenues à échelle pilote (chapitre III.A). Le PET 100% opaque a quant à lui un taux de cristallinité légèrement plus faible comparé à la référence, avec $41\% \pm 0.6$ contre $44\% \pm 1.4$. Cependant, cet écart est bien moindre comparé aux résultats à échelle pilote (31% contre 45%). Le procédé de filage industriel permet une conservation du taux de cristallinité, bien que la résistance à la traction soit impactée (voir Fig. 9a). Il peut être suggéré que quelle que soit la formulation, la cristallisation approche son taux maximal, mais la quantité et l'orientation de la mésophase varie, ce qui fait diminuer les propriétés mécaniques du PET opaque en conservant un taux de cristallinité élevé. Toutefois, cette supposition ne peut pas être étayée, une mesure de la fraction et de l'orientation de la mésophase aurait été nécessaire.

3.2.1.2 Influence des additifs

La formulation 50%-opaque a été modifiée par différents additifs comme définie dans la section 2.1. La résistance à la traction des différentes formulations est présentée en Fig. 11, et les propriétés des filaments dans le Tableau 7. Comme à l'échelle pilote, les formulations modifiées avec du PMDA et du JONCRYL possèdent un allongement élevé, mais une faible ténacité. La stabilité du procédé n'a en revanche pas été affectée, contrairement à l'échelle pilote où le taux

d'étirage a dû être réduit. Seule une légère augmentation de l'écart-type de la ténacité pour l'échantillon modifié par du PMDA laisse à penser à une légère instabilité. Le taux de cristallinité de ces formulations est significativement plus faible, suivent le même constat, avec $37 \% \pm 1$ et $39 \% \pm 1$ pour les formulations contenant du PMDA et du JONCRYL respectivement contre $43 \% \pm 1$ pour la matrice seule. La qualité des filaments est donc moindre, comme vu à échelle pilote.

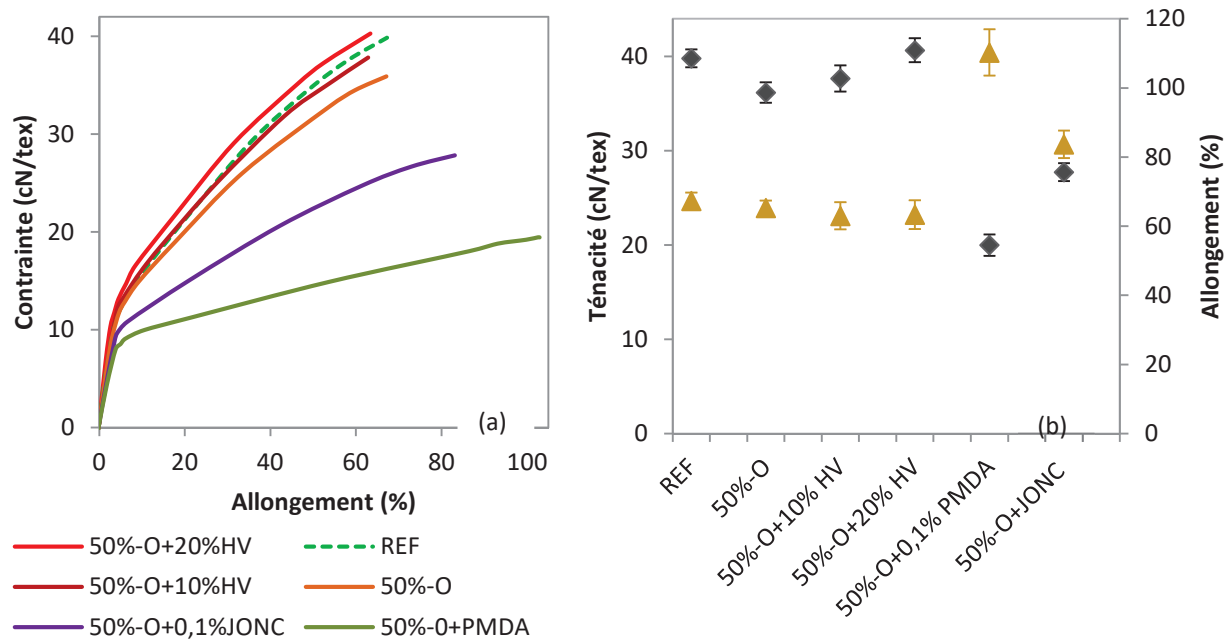


Figure 11 : Propriétés mécaniques du troisième jeu de systèmes traitant de l'influence d'additifs sur la matrice 50%-opaque, (avec le Flakes 302 à titre de comparaison (REF)) ; (a) Courbes contrainte-déformation, (b) ténacité et allongement.

Tableau 7 : Propriétés des filaments produits avec le troisième jeu de formulation.

	50%-O+0,1% PMDA	50%-O+0,1% JONC	50%-O+10%_HV	50%-O+20%_HV
Titre (dTex)	4,12 ± 0,2	4,13 ± 0,4	4,12 ± 0,2	3,94 ± 0,3
Cristallinité (%)	37 ± 1	39 ± 1	45 ± 1	45 ± 1
Ténacité (cN/tex)	38,2 ± 1,1	37,1 ± 1,4	37 ± 0,8	34,3 ± 0,9
Allongement à la rupture (%)	68 ± 2,9	63,2 ± 2,3	70,5 ± 2,7	62 ± 1,7
Contrainte vraie à la rupture (cN/Tex)	64,1 ± 4	58,8 ± 3,5	63,2 ± 3,5	55,7 ± 3

Par ailleurs, il peut être constaté que l'ajout de PET vierge haute viscosité à hauteur de 10 % et 20 % permet une augmentation de la résistance à la traction de la matrice 50%-opaque. Ce dernier permet même de dépasser la résistance à la traction de la référence sans PET opaque (pointillé vert). Comme vu au chapitre IV.B, cette solution permet entre autres de réduire le taux de charges et d'augmenter la masse molaire de l'échantillon sans induire de branchements ou de

défauts dans les chaînes de PET. Il en résulte une augmentation de l'orientation moléculaire, et donc des propriétés mécaniques. Le taux de cristallinité présenté dans le Tableau 7 tend aussi à conforter ce résultat avec une légère augmentation (qui reste peu significative : 45 % contre 43 %).

Certaines solutions testées à l'échelle pilote au cours de ce projet n'ont pas pu être testées. Les allongeurs de chaînes bi-fonctionnels sont en effet trop onéreux pour pouvoir être incorporés dans la formulation sur le long terme. L'additif de Lubrizol n'a pas pu être testé, car son étude n'était pas assez approfondie au moment du test à échelle industrielle. La polycondensation à l'état solide (PCS) nécessite des investissements conséquents et ne peut donc être envisagée qu'à long terme. Néanmoins, l'ajout de PET vierge haute viscosité conforte l'idée qu'une augmentation légère de la masse molaire est bénéfique pour le filage du PET opaque, comme vu à l'échelle pilote avec les allongeurs de chaînes linéaires et les mélanges modifiés par PCS.

3.2.1.3 Influence des paramètres de procédé

La modification des paramètres de procédé est une question vaste et complexe dont l'étude peut difficilement s'additionner à celle de l'influence de nouvelles formulations. Néanmoins, quelques paramètres ont été ajustés pour essayer de modifier les propriétés des filaments, à savoir le débit en sortie d'extrudeuse et la pression d'étirage. Ces nouveaux éléments ne constituent pas en soi une étude complète, mais permettent de mieux cerner les limites de l'étude qui ne prend pas assez en compte les paramètres de procédé, et peut constituer le point de départ de futures investigations sur le sujet.

La pression d'étirage a été augmentée sur la formulation 50%-opaque+20%HV, passant de 4 bars à 4,5 bars puis 5 bars. La courbe contrainte-déformation est visible en Fig. 12 et leurs propriétés sont indiquées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Propriétés des filaments à base de 50%-opaque mis en forme à différents débits et pressions d'étirage.

	50%-O +20% HV			50%-O		
	Débit (g.min ⁻¹ .trou ⁻¹)			Débit (g.min ⁻¹ .trou ⁻¹)		
	2,5	2,5	2,8	2,5	2,5	2,8
Pression d'étirage	4	4,5	5	4	4,5	5
Titre (dTex)	4 ± 0,4	4 ± 0,3	3,7 ± 0,3	4,1 ± 0,2	4,3 ± 0,2	4,5 ± 0,4
Cristallinité (%)	45 ± 1	44% ± 1	44 ± 1	43 ± 1,2	45 ± 1	43 ± 2,2
Ténacité (cN/tex)	40,7 ± 1,3	38,2 ± 1,7	35,7 ± 2,1	36,2 ± 1,1	40 ± 1,1	36,5 ± 2
Allongement à la rupture (%)	63 ± 5	61 ± 5	55 ± 3	65 ± 3	62 ± 3	52 ± 7

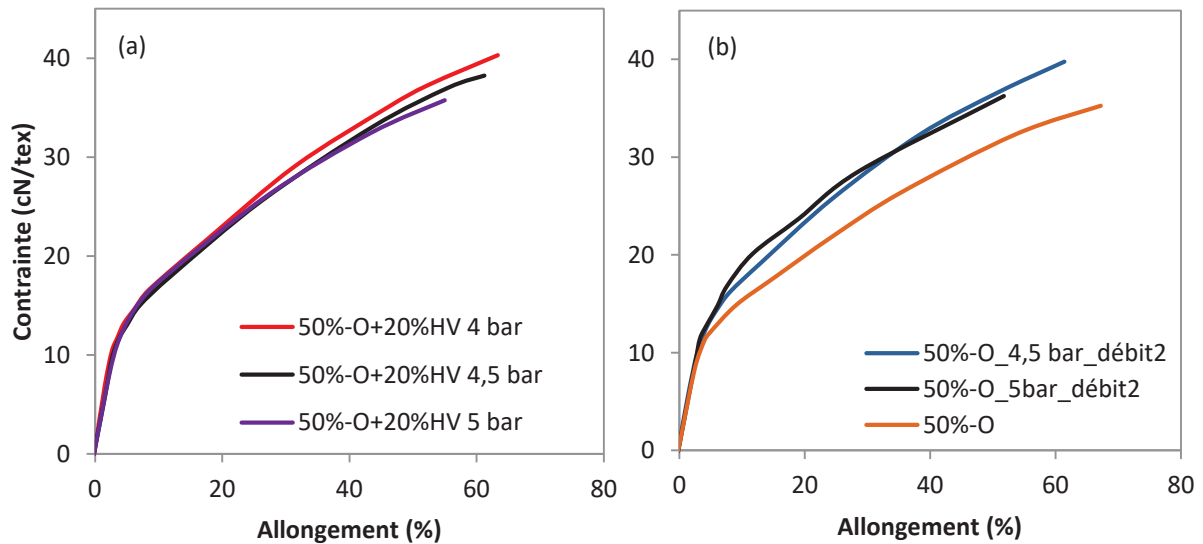


Figure 12 : Courbes contrainte-déformations (a) d'échantillons d'une même formulation dont la pression d'étirage a été augmentée ; (b) d'échantillons 50%-opaque dont la pression d'étirage et le débit ont été augmentés.

D'abord similaires, les courbes se distinguent juste avant la rupture, avec une plus faible ténacité et un plus faible allongement lorsque le taux d'étirage augmente. De manière analogue aux tests de débit à échelle pilote, la fenêtre de procédé optimisant la résistance à la traction a été dépassée. Une pression de 4 bars semble plus adaptée. L'origine de cet optimum reste floue, mais comme vu dans la littérature, une vitesse de filage trop élevée engendre un refroidissement trop brutal pouvant être néfaste à la structuration du filament [4].

De plus, l'influence de l'augmentation de la pression d'étirage couplée à une augmentation du débit en sortie d'extrudeuse a été mesurée sur la formulation 50%-opaque. Le débit a été augmenté de 12,5 % passant de 2,5 à 2,8 g.min⁻¹.trou⁻¹, et la pression d'étirage a été augmentée à 4,5 bars puis 5 bars. Les courbes contrainte-déformation des échantillons correspondants sont présentées en Fig. 12b, et les propriétés des filaments dans le Tableau 8. Il peut être constaté que l'augmentation du taux d'étirage de 4 bars à 4,5 bars, couplée à une augmentation du débit permet d'obtenir une plus haute résistance à la traction, avec pourtant un taux d'étirage en baisse d'après le titre des filaments qui augmente légèrement. Ce constat est concordant avec l'étude sur l'influence du débit sur la qualité du filament réalisée à échelle pilote. L'augmentation de la pression d'étirage de 4,5 à 5 bars a en revanche un effet légèrement négatif, avec une rupture prématurée. L'optimum de vitesse d'étirage semble là aussi avoir été dépassé. De plus, l'intervalle de confiance de la valeur de ténacité, présentée dans le Tableau 8, indique une bien forte variabilité des résultats concernant l'échantillon étiré à 5 bars par rapport aux deux autres, indiquant une instabilité au filage notable.

La fenêtre de procédé optimale se situerait donc à 4,5 bars de pression d'étirage et un débit de 2,8 g.min⁻¹.trou⁻¹. Ces paramètres permettent alors aux propriétés mécaniques de la

formulation 50%-0 d'équivaloir celles du Flakes 302 réalisée dans les conditions « classiques », avec une ténacité et une cristallinité équivalente (40 cN/tex et 44-45 % respectivement). Cette courte étude souligne l'importance des paramètres de procédé. Il aurait été intéressant d'effectuer la même méthode avec le Flakes 302 pour évaluer si la fenêtre de procédé optimale s'est décalée à cause du PET opaque ou si elle est indépendante de la matière entrante. Cette étude mérite d'être approfondie sur la base de critères plus quantitatifs (vitesses de déformation et contraintes).

3.2.2 Propriétés de la nappe

La nappe de non-tissé est coupée en deux à la fin du procédé, formant des bobines de 1 m de largeur. Les deux bobines sont généralement caractérisées séparément, afin d'observer les dérives de procédé dans le sens de la largeur. Ici, le procédé est considéré constant, la durée du test étant négligeable. La caractérisation de la nappe sera donc une moyenne des deux bobines, pour chaque formulation. Seront présentés ici la répartition des filaments sur la nappe, le retrait en température et la ténacité. De plus, ces deux dernières propriétés sont étudiées en « sens long » et en « sens travers ». En effet, la nappe est anisotrope, car le métier à tisser fait avancer la nappe au cours de sa consolidation dans le sens long. Comme précédemment, seront abordés l'effet du TiO₂, l'effet du PET opaque et l'effet d'additifs sur les propriétés.

3.2.2.1 Influence du TiO₂ et du PET opaque

Les propriétés des nappes des jeux de formulations A et B traitant de l'influence du TiO₂ et de l'influence du PET opaque sont présentées dans le Tableau 9 et 10, respectivement.

Tableau 9 : Propriétés des nappes du premier jeu de formulations traitant de l'influence du TiO₂ sur le Flakes 302.

	REF	REF+0,4%_Ti	REF+0,7%_Ti	REF+1,4%_Ti	REF+3%_Ti
Grammage (g.m⁻²)	139 ± 12	140 ± 14	144 ± 15	142 ± 26	145 ± 18
Ténacité (cN.m⁻².g⁻¹) sens long	29 ± 1,6	28,8 ± 0,7	25,9 ± 1	26,8 ± 1,4	27,5 ± 0,5
Ténacité (cN.m⁻².g⁻¹) sens travers	26,9 ± 2,4	26,0 ± 1,4	25,5 ± 2	25,0 ± 0,8	21,4 ± 1,6
Allongement (%) sens long	43,0 ± 2	45,7 ± 1,5	44,6 ± 1,2	41,7 ± 1	46,8 ± 1,5
Allongement (%) sens travers	54,2 ± 2,7	53,8 ± 1,7	50,1 ± 2	53,0 ± 1,6	54,0 ± 1,7
Retrait (%) Sens long	0,75 ± 0,15	0,75 ± 0,15	0,9 ± 0,15	0,75 ± 0,15	0,75 ± 0,15
Retrait (%) sens travers	0,5 ± 0,15	0,5 ± 0,15	0,85 ± 0,15	0,45 ± 0,15	0,55 ± 0,15

Tableau 10 : Propriétés des nappes du deuxième jeu de formulations traitant de l'influence du PET opaque sur le Flakes 302.

	REF	50%-O	100%-O
Grammage (g.m⁻²)	139 ± 12	144 ± 17	149 ± 17
Ténacité (cN.m⁻².g⁻¹) sens long	29 ± 1,6	27,3 ± 1,4	24,3 ± 1,1
Ténacité (cN.m⁻².g⁻¹) sens travers	26,9 ± 2,4	23,5 ± 2,1	21,3 ± 1,3
Allongement (%) sens long	43,0 ± 2	47,9 ± 1,8	52,0 ± 2,3
Allongement (%) sens travers	54,2 ± 2,7	61,4 ± 2,3	66,9 ± 1,6
Retrait (%) Sens long	0.75 ± 0,15	0.9 ± 0,15	1.2 ± 0,15
Retrait (%) sens travers	0.5 ± 0,15	0.3 ± 0,15	0.6 ± 0,15

La mesure de la répartition des filaments est une mesure de masse surfacique et permet, à travers son écart-type, d'étudier qualitativement l'homogénéité de la nappe en termes de quantité de filaments. Cette homogénéité dépend notamment de « l'éclatement » des filaments durant leur projection sur le métier à tisser. Pour favoriser cet éclatement, FPM ajoute empiriquement 0,7 % de TiO₂ dans leur formulation au niveau de l'extrudeuse. La Fig. 13a présente la masse surfacique et l'écart-type correspondant du jeu de formulation contenant du mélange-maître PET/TiO₂. Aux faibles concentrations, aucune différence ne peut être observée sur l'écart-type. Par ailleurs, la masse augmente du fait de la densité des particules. En revanche,

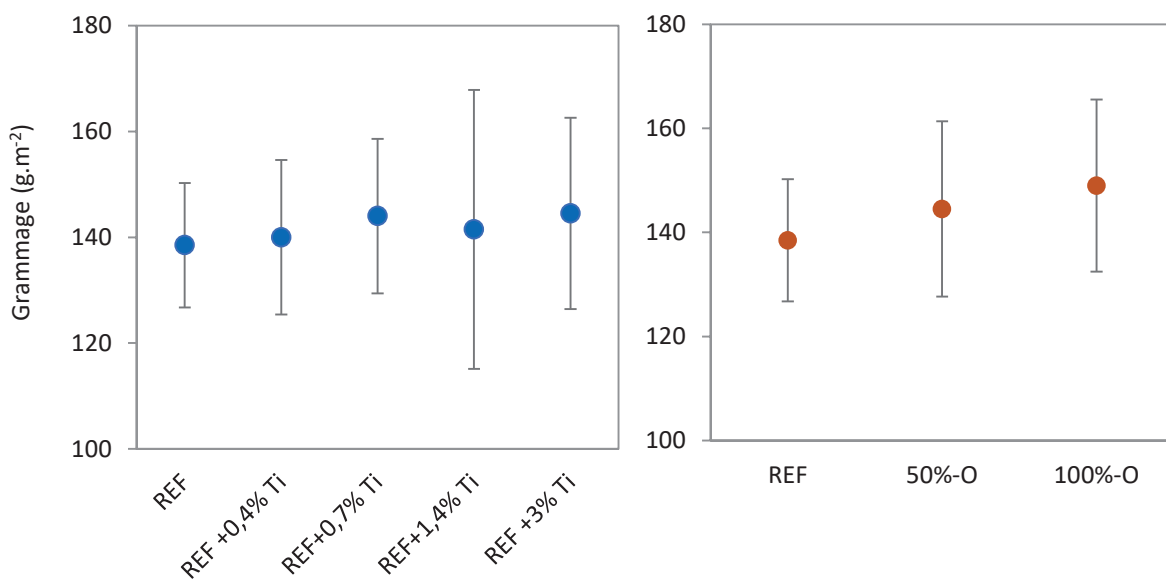


Figure 13 : Grammage et son écart-type comme indicateur de répartition des filaments sur la nappe pour le jeu de formulation contenant (a) du TiO₂ et (b) du PET opaque.

à haut taux de TiO₂, l'écart-type augmente, ce qui suggère une diminution de l'homogénéité. Dès 1,5 % massique, l'ajout de TiO₂ semble donc défavoriser l'éclatement de filaments sur la nappe.

D'autre part, la masse surfacique du jeu de formulation concernant le PET opaque est présentée en Fig. 13b. L'écart-type semble augmenter avec l'ajout de PET opaque, traduisant une légère diminution de l'homogénéité de la nappe.

Concernant la résistance à la traction présentée en Fig. 14a, la tendance observée sur les filaments semble aussi s'appliquer sur la nappe : la ténacité diminue lorsque le taux de TiO₂ augmente. L'influence du PET opaque sur les propriétés mécaniques de la nappe est plus nette, illustrée en Fig. 14b et dans le Tableau 10. La ténacité diminue lorsque la proportion de PET augmente, tandis que l'allongement augmente.

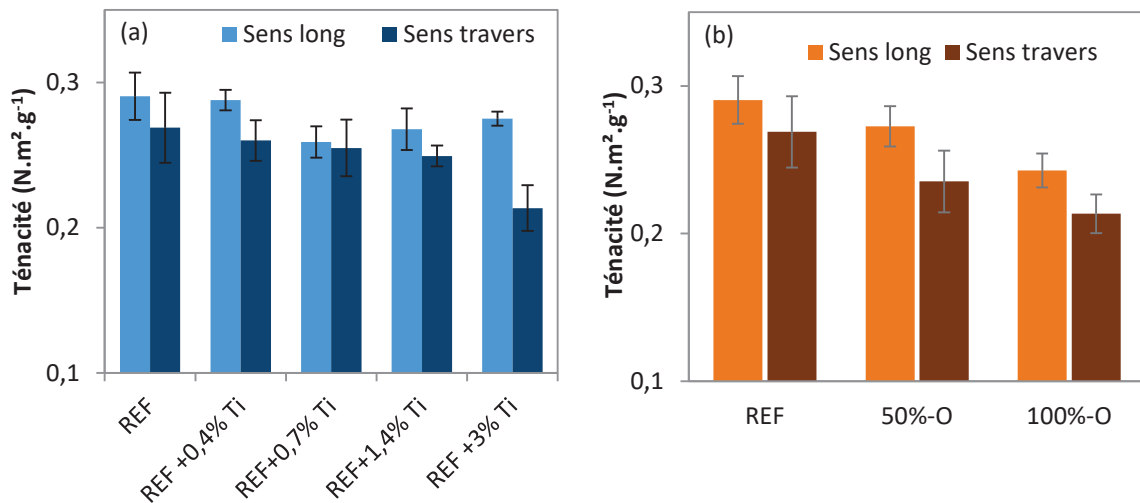


Figure 14 : Ténacité des nappes de non-tissé provenant des formulations du premier jeu (a) et deuxième jeu (b) de formulations.

Les tendances observées sont les mêmes que sur le filament, bien que moins nettes, plus bruitées. Ces propriétés ont été évaluées selon les moyens de caractérisation quotidiens de FPM. Le contrôle qualité de FPM se base sur des statistiques menées sur une grande population de données afin d'observer les dérives de production sur le long terme. Un essai court (comme réalisé dans ce projet) où la fiabilité du procédé est constante et les formulations varient dans un temps très court, nécessiterait des outils et une caractérisation plus poussée pour réduire les incertitudes de mesures. La nappe est en effet un produit hétérogène, complexe à caractériser. De plus, la mesure de ténacité de chaque échantillon, *i.e.* la force de traction à la rupture, a été calculée *via* la mesure de sa force à la rupture divisée par la masse surfacique moyenne de la nappe (moyenne des 20 échantillons par nappe), et non pas par la masse surfacique de chaque échantillon distinctement. Cette méthode simplifiée engendre donc une erreur de mesure supplémentaire, d'autant plus grande que l'écart-type sur la masse surfacique de l'échantillon est élevé.

3.2.2.2 Influence des additifs

L'influence des allongeurs de chaînes se répercute clairement sur les propriétés de la nappe, comme illustrée en Fig. 15. La ténacité est en effet réduite, l'allongement et le retrait sont augmentés. Ce comportement est cohérent avec les propriétés des filaments décrites plus haut. L'augmentation du retrait par rapport à la formulation 50%-O est représentative de la perte de cristallinité induite par les allongeurs de chaînes.

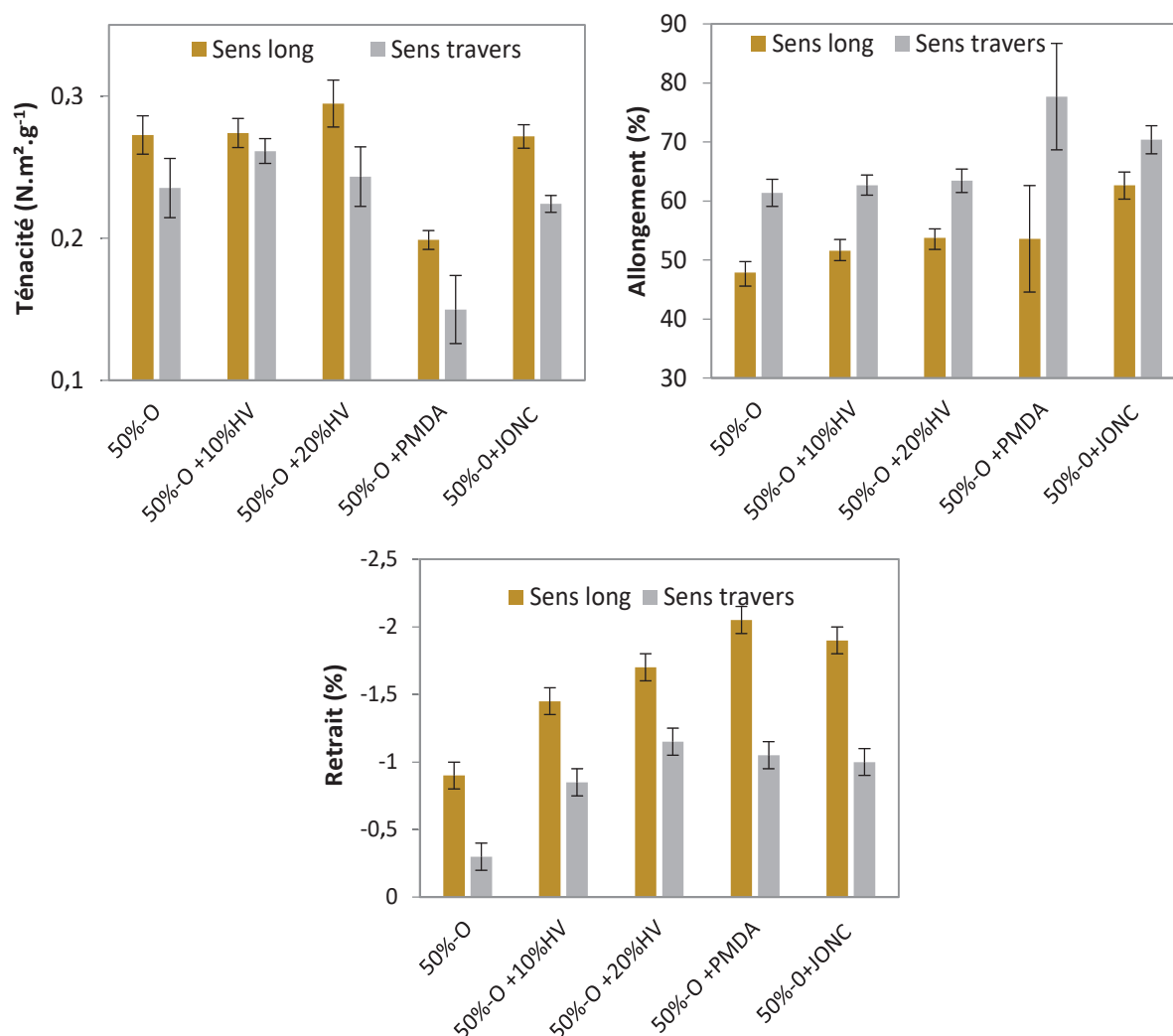


Figure 15 : Propriétés mécaniques des nappes de non-tissé provenant du troisième jeu de formulation avec (a) la ténacité, (b) l'allongement et (c) le retrait.

Concernant l'ajout de PET vierge haute viscosité, les tendances ne sont pas assez marquées pour tirer des conclusions, l'écart-type de mesures des différentes analyses étant trop important. Seul le retrait semble augmenter. Cela pourrait provenir de la plus grande orientation moléculaire des filaments, engendrant un retrait plus important. Cependant, le retrait de la nappe provient aussi de nombreux autres paramètres que les propriétés des filaments tels que le traitement thermique induit par les calandres. Ce comportement ne peut donc pas être expliqué, mais mériterait d'être confirmé et investigué par plus d'expérimentations.

3.2.3 *Bilan*

Pour conclure, toutes les formulations testées dans ce chapitre ont pu être mises en forme sous forme de nappe de non-tissé aux propriétés possédant les mêmes ordres de grandeur. L'introduction de PET opaque, TiO_2 , ou allongeurs de chaînes en faibles quantités ne nuit pas à la production d'une nappe de non-tissé. Cependant, les propriétés des nappes fluctuent, et les tendances vont dans le même sens que celles observées avec les filaments. Par ailleurs, la méthodologie employée pour caractériser les nappes ne semble pas optimale pour comparer différentes formulations. Une optimisation de cette méthodologie pour la réalisation de tests de ce genre pourrait être menée.

Pour en revenir aux formulations, il semblerait que le PET opaque diminue les propriétés de la nappe, de même que l'utilisation de JONCRYL et de PMDA. L'influence du TiO_2 est plus discrète, mais la concentration maximale en TiO_2 a été réduite par rapport aux tests à échelle pilote pour ne pas induire d'arrêt de production. L'utilisation de PET vierge haute viscosité, bénéfique pour les propriétés du filament, n'a pas causé de modifications significatives de la nappe. Un approfondissement sur ces formulations mérite d'être mené.

4. Relations entre les propriétés de la matière première et la qualité du filament

Un des objectifs de ce projet est de qualifier la recyclabilité du PET opaque vis-à-vis du procédé de FPM. Le chapitre III a permis d'étudier la qualité des filaments produits à échelle pilote avec les matières premières, notamment du PET opaque, largement caractérisé dans le chapitre II. Ce chapitre V reproduit cette étude, mais à échelle industrielle. L'objectif de cette partie est de discuter des liens observés entre les propriétés des matières premières et la qualité du filament produit à l'échelle pilote puis industrielle et ainsi préconiser des méthodes de caractérisation permettant de juger au mieux de l'aptitude au filage d'une matrice PET.

4.1 Influence des charges

4.1.1 Taux de charges

Le taux de charges, facilement déterminable, semble être le principal paramètre influant sur les propriétés du filament. Cet effet est visible aussi bien sur un système PET standard + TiO₂ que sur un système PET standard + PET opaque, à échelle pilote et industrielle. La présence de charges perturbe l'orientation moléculaire durant le filage à l'origine des propriétés du filament. La résistance à la traction et le taux de cristallinité sont donc diminués. Une analyse du taux de charges des nouvelles matières premières entrantes à l'usine serait donc pertinente.

Par ailleurs, pour limiter le taux de charges dans les filaments, il peut être suggéré de réduire ou arrêter l'ajout de l'additif sous forme de mélange maître PET/TiO₂. En effet, cet additif contient les mêmes charges que celles contenues dans le PET opaque, ce dernier peut donc jouer le rôle de l'additif. De plus, l'influence bénéfique de cet additif sur l'éclatement de la nappe n'a pas été observée lors du test à échelle industrielle, renforçant l'idée d'arrêter son incorporation dans la formulation. La caractérisation des nappes n'étant pas adaptée à une comparaison fine de différentes formulations, des tests de plus grande ampleur doivent être réalisés pour valider cette suggestion (moins de formulation, plus de temps de test).

4.1.2 Nature et morphologie des charges

Les charges étudiées dans ce projet ont toutes la même nature et morphologie, l'influence de ces paramètres n'a donc pas été abordée. Le PET opaque contient du TiO₂ dans les formulations actuelles, mais certaines formulations en phase de test contiennent des charges de carbonate de calcium, de taille plus grande et de distribution de taille nettement plus élevée. Cela pourrait avoir un impact sur le filage différent de celui observé par le TiO₂, probablement plus marqué (diamètre

plus élevé). Des analyses au microscope électronique à balayage couplé à de l'EDX permettraient de vérifier la morphologie des charges présentes dans la matière entrante à l'usine.

4.1.3 *Intéactions charges-matrices*

Le traitement de surface des charges est complexe à contrôler sur la matière entrante à l'usine. La partie B du chapitre III utilisant deux grades de TiO₂ ayant un traitement de surface très différent a toutefois mis en évidence l'absence de différence entre les deux grades de TiO₂ concernant la stabilité au filage et les propriétés des filaments. Le traitement de surface n'aurait donc pas d'influence, les interactions particules-particules étant de toute façon négligeables du fait de leurs faibles concentrations (<2 % volumique).

Cependant, un agent dispersant commercial a été utilisé et a amélioré les propriétés du filament. Cet additif, un acide gras avec un groupement carboxylique, interagit avec les particules en formant probablement des liaisons hydrogène. Cela constitue en quelque sorte un traitement de surface supplémentaire. Dans ce cas-ci, les propriétés sont améliorées, résultat contradictoire avec ceux précédemment cités. Une étude plus approfondie mériterait d'être réalisée pour comprendre les mécanismes en jeu et mieux quantifier le gain de propriétés obtenues.

4.2 **Influence de la matrice**

Il a été observé dans le chapitre III que la matrice avait une influence sur le filage, puisque le PET opaque a de moins bonnes propriétés que le système PET standard + TiO₂ à taux de charges équivalent. Le chapitre III rend compte des difficultés à trouver les caractéristiques de la matrice influant sur ce procédé, les comportements étant proches. Néanmoins, quelques pistes ont été suggérées, dont certaines ont été étudiées par la suite.

4.2.1 *Masse molaire*

La masse molaire a été évaluée comme caractéristique influençant le filage d'après la synthèse bibliographique. La plus faible viscosité intrinsèque du PET opaque mesurée au chapitre II mis en relation avec les résultats du chapitre III conforte ce point. En effet, le chapitre III montre une plus faible aptitude au filage du PET opaque par rapport au Flakes 302 à taux de charges équivalent. Cependant, les mesures d'IV au sein de ce chapitre III ne montraient qu'une faible différence entre formulations, mettant en doute cette hypothèse. Le procédé d'extrusion et la présence de charges perturbant la mesure peuvent expliquer cette faible différence d'écart d'IV alors que la matière première est nettement différente.

Quoi qu'il en soit, le chapitre IV a permis de vérifier l'influence de la masse molaire (partie B), en améliorant l'aptitude au filage du PET opaque. La masse molaire a en effet été augmentée *via* le procédé de PCS. Il a été observé que les propriétés mécaniques étaient meilleures aux plus

hautes masses molaires. Cette amélioration peut par ailleurs être amplifiée en ajustant la fenêtre de procédé, le titre des filaments n'étant pas aussi faible qu'habituellement.

Une mesure de l'IV comme une analyse de suivi de la qualité de la matière première paraît donc pertinente pour FPM. Cette mesure pourrait s'accompagner d'une mesure rhéologique au rhéomètre capillaire pour s'affranchir de l'inhomogénéité du flakes. En effet, une mesure au rhéomètre capillaire permet d'analyser quelques dizaines de grammes et donc d'avoir une meilleure représentativité des matériaux étudiés. Toutefois, la viscosité en cisaillement du PET n'est pas uniquement influencée par la masse molaire, mais aussi par les charges et branchements. Les deux types de mesures sont alors nécessaires.

4.2.2 *Dégradation*

La stabilité de la viscosité en cisaillement dans le temps est facilement mesurable, mais pas son influence sur le filage. Le test à échelle pilote a en effet un temps de séjour très court. De plus, les dégradations du PET sont très sujettes aux conditions expérimentales, rendant difficile toute extrapolation entre une mesure au rhéomètre et le comportement à échelle industrielle. Néanmoins, les dégradations thermomécaniques induisent une réduction de masse molaire et un net élargissement de sa distribution, c'est-à-dire une augmentation du comportement élastique de la matrice. Ces caractéristiques ont une influence néfaste sur le filage, il peut donc être supposé que les dégradations soient à éviter. Le PET opaque se dégrade plus rapidement et plus fortement que le PET standard, d'où les tentatives de stabilisation à travers l'incorporation de JONCRYL et de PBO. L'un étant néfaste pour le filage pour cause de branchements, et l'autre étant trop cher, d'autres additifs stabilisants mériteraient d'être étudiés pour limiter les dégradations.

4.2.3 *Propriétés rhéologiques*

Le filage est un compromis entre étirabilité du polymère et contrainte dans la ligne de filage, que l'on a défini par le nombre de Déborah. Pour le faire varier, le temps de relaxation du polymère ou le taux de déformation du procédé peuvent être modulés. Dans ce chapitre, il a été succinctement observé qu'une vitesse de filage trop importante, augmentant le taux d'étirage, était néfaste pour le filage, pour des raisons peu claires. Pour augmenter la contrainte dans la ligne de filage, il vaut donc mieux augmenter le temps de relaxation du polymère, en jouant sur ses propriétés rhéologiques. Cependant, une trop forte augmentation conduit à une rupture du filament ou une forte diminution de la vitesse de filage (chapitre IV.A). Un compromis doit donc être trouvé.

4.2.3.1 Rhéologie en cisaillement

Un balayage en fréquence permet d'évaluer le comportement viscoélastique linéaire d'une matrice. Une composante élastique trop élevée, traduite par la valeur de $\tan \delta$ a été observée comme néfaste pour le filage dans la littérature. Ce projet corrobore cette suggestion à travers l'étude des allongeurs de chaînes multifonctionnels qui ont drastiquement augmenté la composante élastique, mais tout aussi drastiquement réduit la filabilité et les propriétés des filaments. Une forte augmentation du comportement élastique est donc à proscrire. La traduction du comportement élastique en rhéologie en cisaillement est principalement évaluée par le graphique de vGP. Cependant il n'est sensible qu'aux fortes modifications comme vu au chapitre IV.A où un allongeur de chaînes linéaire ne modifie en rien le graphique, qui a pourtant des effets (bénéfiques) sur le filage. Ils ne permettent donc pas de trouver le bon comportement rhéologique.

La mesure de $\tan \delta$ pourrait évaluer le comportement viscoélastique lorsque les modifications sont faibles ($\tan \delta = (G''(\omega)/G'(\omega))$, et devient faible lorsque G' est élevé). La Fig. 16a montre que $\tan \delta$ varie selon les formulations du chapitre IV.A, y compris celles modifiées par l'allongeur de chaînes linéaire (courbes bleues). Cependant, des formulations modifiées par du BOZ sont bénéfiques pour le filage d'après le chapitre IV, mais a le même comportement que la formulation modifiée par du JONCRYL pourtant néfaste pour le filage (voir Fig. 16b montrant des formulations extrudées du chapitre IV.A). $\tan \delta$ ne suffit donc pas pour décrire le comportement rhéologique adapté au filage lorsque l'architecture moléculaire est modifiée.

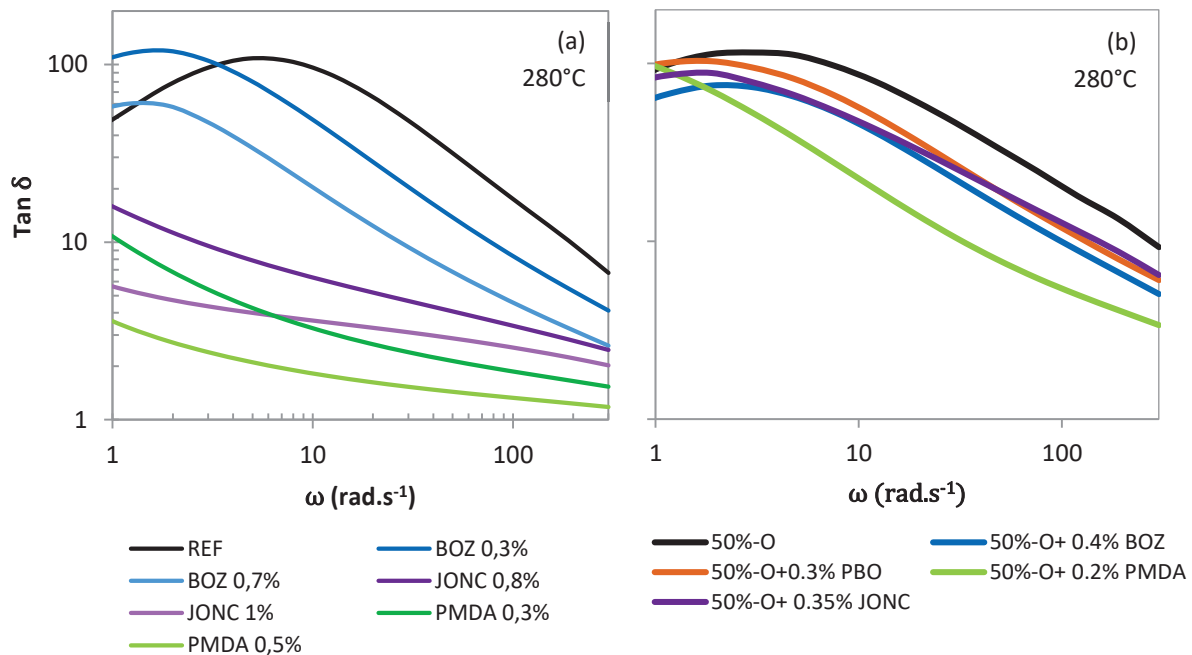


Figure 16 : $\tan \delta$ en fonction de la fréquence d'oscillation de formulations tirées du chapitre IV ; (a) Flakes 302 mélangé avec différents allongeurs de chaînes en mélangeur interne à hautes concentrations ; (b) Matrice 50%-opaque extrudés avec différents allongeurs de chaînes à faibles concentrations à destination du filage à échelle pilote.

Lorsqu'il s'agit de modifications légères du comportement viscoélastique (sans branchements dans notre cas), la retranscription de l'aptitude au filage par $\tan \delta$ se discute. La Fig. 17a reprend les valeurs de $\tan \delta$ de systèmes à base de PET transparent et PET opaque (chap. III.A). Ces formulations montrent que $\tan \delta$ est plus faible pour le PET opaque que pour le PET standard, à taux de charges équivalent. Les filaments de PET opaque ayant de moins bonnes propriétés qu'un système Flakes 302 + charges, cette étude conforte l'hypothèse suggérant de maximiser $\tan \delta$. Par ailleurs, la Fig. 4 présentée au début de ce chapitre montre que la valeur de $\tan \delta$ du PET opaque post-consommation est plus élevée que celle du PET opaque post-industriel, et que son aptitude au filage est aussi meilleure (voir Fig. 6). Cela conforte la corrélation entre $\tan \delta$ élevé et meilleure aptitude au filage, sans pour autant émettre un lien de causalité.

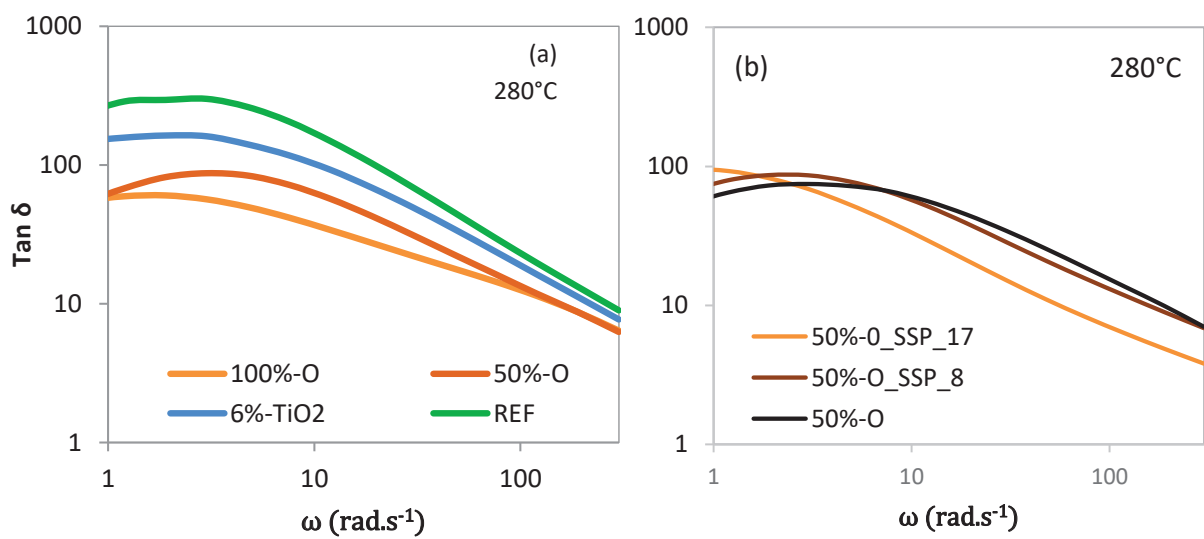


Figure 17 : $\tan \delta$ en fonction de la fréquence d'oscillation de formulations tirées (a) du chap. III.A (formulations de PET standard, PET opaque et REF+ TiO₂) et (b) du chap. IV.B avec les formulations à base de 50%-opaque modifiées par PCS.

Cependant, le chapitre IV.B. montre qu'une augmentation de la masse molaire, bénéfique dans le cadre du filage du PET opaque, entraîne une diminution de $\tan \delta$ comme illustré en Fig. 17b. En effet, l'échantillon ayant subi 17h de PCS a une valeur de $\tan \delta$ plus faible que l'échantillon ayant subi 8h de PCS ou celui non modifié, mais a aussi les meilleures propriétés mécaniques (voir chapitre IV.B). $\tan \delta$ ne semble alors pas un paramètre décisif lorsque la masse molaire varie, puisque dans un cas une formulation moins apte au filage que sa référence a une valeur de $\tan \delta$ plus faible (Fig. 17a et Fig. 4), alors que dans l'autre cas, c'est l'inverse (Fig. 17b).

Caractériser le comportement élastique par un balayage en fréquence semble donc pertinent pour anticiper l'aptitude au filage d'une formulation dans le cas de différences très marquées (diagramme de cole-cole et de vGP) ou au contraire lorsque les propriétés des matrices sont très proches, *i.e.* pas de changement d'architecture moléculaire ou de masse molaire (Fig. 4a et 17a). Dans le cas où l'architecture moléculaire aurait été légèrement modifiée ou les masses molaires augmentées, la mesure de $\tan \delta$ ne permet plus d'anticiper le comportement au

filage (Fig. 17b et 19b). Il est connu qu'une diminution de $\tan \delta$ peut être causée par un élargissement de la distribution des masses molaires. Un élargissement de la distribution de masses molaires sans augmentation de sa moyenne serait alors néfaste pour le filage.

4.2.3.2 Rhéologie élongationnelle

La viscosité élongationnelle apparente ou tout du moins son approximation a été étudiée qualitativement dans ce projet à l'aide du dispositif « haul-off ». La valeur de la force d'étirage permet d'anticiper la tension dans la ligne de filage, déterminante dans l'orientation moléculaire et la cristallisation induite [5]. La valeur du ratio d'étirage maximal permet d'évaluer la capacité du matériau à subir une forte déformation élongationnelle sans rompre, et est donc un aspect majeur de l'aptitude au filage d'un matériau. Cependant, cette analyse comporte des points faibles.

Premièrement, la technique d'étirage, mécanique, est très différente du procédé industriel, ou l'étirage est aérodynamique. Cet étirage induit de fortes vibrations augmentant avec la vitesse d'étirage, provoquant des ruptures de filaments aléatoires, et donc un écart-type très élevé. Ces ruptures ne sont pas causées par une rupture du polymère en voie fondu, et ne constituent donc pas une vraie limite d'étirabilité du matériau. Cela rend cette grandeur difficilement exploitable. Par ailleurs, les matériaux à faibles force d'étirage ne résistent pas aux vibrations et ont donc un faible ratio d'étirage maximal, ce qui ne correspond probablement pas à leur véritable comportement. En effet, le ratio d'étirage maximal a en théorie tendance à diminuer lorsque la force d'étirage est trop élevée, avec une composante élastique élevée, comme vu au chapitre IV avec les allongeurs de chaînes.

Par ailleurs, si la valeur de la force d'étirage semble efficace dans la détermination du comportement rhéologique optimal pour produire des filaments de qualité, à savoir observer une force d'étirage ni trop haute ni trop faible, cette propriété n'est pas assez discriminante. Comme vu au chapitre IV, une force d'étirage trop élevée accompagnée d'une réduction du ratio d'étirage est fortement pénalisant pour le filage et permet donc d'observer les comportements à éviter. En revanche, une augmentation légère de la force d'étirage a été observée à la fois dans le cas de formulations contenant 0,4 % de BOZ dont la filabilité était meilleure que celle du PET opaque à échelle pilote, mais aussi dans le cas de formulations contenant de faibles concentrations de PMDA et JONCRYL, conduisant cette fois à une forte détérioration de l'aptitude au filage. Ces deux types de formulations amènent à des aptitudes au filages très différentes et pourtant se comportent de manière similaire en rhéologie élongationnelle.

Il peut être suggéré que la discrimination de ces deux formulations se ferait plutôt à des taux de déformation plus élevés, proche de celles ayant cours durant le filage. À ces taux, la formulation branchée doit très probablement présenter une viscosité élongationnelle plus forte

que la formulation linéaire avec un phénomène de strain hardening, résultant en une composante élastique trop présente et donc à la rupture du filament. Les taux de déformation étudiés ne rendent donc pas compte du comportement optimal en situation réelle de filage. En effet, avec un rhéomètre capillaire, le taux de cisaillement dans la filière est de 500, et le taux de déformation élongationnelle en sortie de filière peut atteindre entre 50 et 100 s⁻¹ avant rupture du filament. Avec le système de filage à échelle pilote et industriel, le cisaillement dépasse les 5 000 s⁻¹ et le taux de déformation élongationnel, très complexe à mesurer, peut atteindre les 5 000 s⁻¹ au niveau de la striction d'après Doufas *et al.* [6]. Il y a donc un facteur 10 pour le cisaillement et entre 50 et 100 pour le taux de déformation élongationnel. Néanmoins, lorsque l'architecture du PET reste linéaire, cette mesure doit probablement moins varier avec l'augmentation du taux d'étirage, et pourrait donc être représentative. Par exemple, le PET opaque a montré une force d'étirage légèrement plus faible que le Flakes 302, et a conduit à la production de filaments de moins bonne qualité (même à taux de charges équivalent).

4.2.4 Relations filaments-nappes

Le filament a été considéré comme le produit fini du procédé durant ce projet, la nappe étant impossible à reproduire autrement qu'en utilisant le procédé industriel. Ce chapitre a néanmoins permis d'étudier succinctement ses propriétés. Les grandes tendances observées sur le filament se retrouvent sur la nappe, mais de manière plus ténue. Elle est moins impactée par les variations de formulations. Les formulations visant à améliorer le PET opaque ont particulièrement été décevantes lors de la caractérisation des nappes comparées aux améliorations obtenues sur le filament. La méthodologie de caractérisation des nappes employée peut jouer un rôle dans ce constat. En effet, FPM a surtout pour but d'observer les variations de procédé et les dérives sur le long terme. La caractérisation manque de précision pour comparer différentes formulations à un instant *t*. Une nappe de non-tissé est en effet un produit inhomogène, un grand nombre de mesures sont alors nécessaires pour représenter le comportement réel de la nappe. Une méthodologie spécifique à l'étude de nouvelles formulations pourrait être mise en place, avec notamment la mesure du grammage de chaque échantillon avant la mesure de rupture à la traction, afin d'obtenir une valeur de ténacité plus précise qu'en utilisant la valeur moyenne du grammage de la nappe.

Par ailleurs, la relation structure du filament-propriétés de la nappe est un sujet en soi et mériterait de plus amples études. La répartition des filaments projetés aléatoirement, l'anisotropie de la nappe causée par la vitesse du métier à tisser, la relation entre ténacité du filament et anisotropie de la nappe, le retrait engendré par les calandres sont autant de sujets qui méritent une attention particulière pour comprendre l'impact de nouvelles formulations sur le procédé.

5. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en œuvre certaines formulations à échelle industrielle ainsi que d'étudier un véritable gisement de PET opaque post-consommation. Ce dernier a montré une meilleure aptitude au filage que le PET opaque post-industriel utilisé précédemment, et ce malgré sa plus faible masse molaire. Son taux de charges est en effet moindre, et sa composante élastique moins présente. Néanmoins, sa filabilité reste moindre comparé au Flakes 302, notamment à cause des charges et dans une moindre mesure de sa plus faible masse molaire.

Le test à échelle industrielle a suivi les mêmes tendances observées à l'échelle pilote. La différence entre PET opaque post-consommation et Flakes 302 chargé en TiO_2 est cependant plus faible. L'utilisation de PMDA et JONCRYL a corroboré les résultats obtenus à l'échelle pilote, avec une forte réduction de la ténacité et de la cristallinité. L'ajout de PET vierge haute viscosité a permis de compenser totalement la présence de PET opaque à 50%. Cette solution, bien qu'imparfaite dans une optique de recyclage à 100 %, permet de valider la possibilité de consommer 50% d'opaque blanc (en plus de celui déjà présent dans le Flakes 302, à hauteur de 8–10 %) *via* le procédé de FPM. Le procédé de PCS n'a malheureusement pas pu être testé, ni l'utilisation d'agent dispersant, des pistes qui mériteraient un test à échelle industrielle.

La prise en compte de la nappe de non-tissé rajoute une couche de complexité au problème, avec une diminution des différences entre formulations, bien que certaines tendances soient toujours présentes. La difficulté de la caractérisation d'un tel produit a probablement été sous-estimée, la méthodologie employée par l'usine n'étant pas adaptée à l'étude de nouvelle formulation.

Enfin, ce chapitre a aussi été l'occasion de discuter des liens entre les propriétés de la matière première et la qualité du produit fini. Le taux de charges de TiO_2 semble être le paramètre le plus impactant sur la filabilité de la matière première. L'architecture moléculaire, devant rester linéaire, est aussi un aspect majeur. Dans une moindre mesure, l'influence de la masse molaire a été observée, avec une amélioration de la filabilité du PET opaque lorsque sa masse molaire était augmentée, que ce soit avec des allongeurs de chaînes linéaire, de la PCS ou du PET vierge haute viscosité. D'autre part, le comportement élastique, observé avec la grandeur $\tan \delta$ semble aussi être important, et se doit d'être minimisé. La rhéologie en cisaillement et en élongation employée dans ce projet ne permet de décrire que partiellement l'aptitude au filage d'une matrice du fait d'un nombre de Deborah non représentatif du procédé industriel.

Références

1. Beyreuther, R. ; Vogel, R. Spinnability of Polymer Melts - A Complex Problem in Basic Research. *Int. Polym. Process.* **1996**, *11*, 154–158, doi:10.3139/217.960154.
2. Odet, F.; Ylla, N.; Fulchiron, R.; Cassagnau, P. Recyclability of Opaque PET from High Speed Melt Spinning: Determination of the Structures and Properties of Filaments. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*.
3. Ziabicki, A.; Jarecki, L.; Sorrentino, A. The Role of Flow-Induced Crystallisation in Melt Spinning. *E-Polymers* **2004**, *4*, 1–14, doi:10.1515/epoly.2004.4.1.823.
4. Ziabicki, A. *Processes of Fiber Formation*; Elsevier, Ed.; elsevier science publisher: Oxford OX5 IGB, UK, 2002; ISBN 0 08 044040 1.
5. Garg, S.K. Critical Stress for Crystallization in the Threadline during High-speed Spinning of Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 2111–2116, doi:10.1002/app.1984.070290618.
6. Doufas, A.K.; McHugh, A.J.; Miller, C. Simulation of Melt Spinning Including Flow-Induced Crystallization Part I. Model Development and Predictions. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2000**, *92*, 27–66, doi:10.1016/S0377-0257(00)00088-4.

Annexe 1

Annexe 1 : Paramètres de procédé imposés (en noir) et mesurés (en bleu)

	Formulation	Vitesse vis extrudeuse (tr.min ⁻¹)	Pression en fin d'extrudeuse (bars)	Température (°C)	Vitesse pompe de titre (tr.min ⁻¹)	Pression d'étirage (bars)
Jeu 1	REF	63				
	REF+0,4% TiO2	62				
	REF+0,7% TiO2	63	110	293	40	4
	REF+ 1,4% TiO2	63				
	REF+ 3% TiO2	63			40	4
Jeu 2	50% opaque	63	110	293	45	4,5
		64			45	5
	100% opaque	80	108		40	4
	50%-O+10%_HV	63		293		4
						4
Jeu 3	50%-O+ 20%_HV	62		293		4,5
						5
	50%-O+ 0,1% PMDA (0,3% MB)	63	110	293	40	
	50% opaque + 0,1% JONCRYL	63		293		4
	50% opaque + 0,1% JONCRYL	64		297		

Conclusion générale

Au cours de ce projet, l'aptitude au recyclage mécanique de bouteilles de PET opaque a été évaluée au moyen d'une caractérisation des matières premières (chapitre II) et d'un test de filage à échelle pilote et industrielle (chapitres III et V). Par ailleurs, des stratégies d'amélioration de la filabilité du PET opaque ont été explorées dans la seconde partie du chapitre III, le chapitre IV et V. Enfin, les liens entre propriétés de la matière première et qualité du produit fini ont été discutés dans le chapitre V.

Le PET opaque possède des propriétés proches du PET dit standard. Cependant, il présente un taux de particules de TiO_2 rutile de 4-5 % en masse en moyenne (entre 5 et 9 % pour les bouteilles monocouches, et entre 2,5 et 4 % pour les bouteilles bicouches, ces dernières étant largement prédominantes dans le flux de bouteilles post-consommation). Sa masse molaire est aussi légèrement inférieure en moyenne, et sa stabilité à haute température moindre. Le TiO_2 n'est pas responsable de ces différences de propriétés, provenant du grade de PET utilisé. De plus, ces particules sont similaires aux additifs employés dans certains mélanges-maîtres utilisés par FPM. Le TiO_2 , et donc le PET opaque, ne semble alors pas incompatible avec le filage *via* le procédé de FPM.

En effet, les tests de filage réalisés aux chapitres III et V montrent que le filage du PET opaque est possible, bien que diminuant les propriétés des filaments. Il a été observé que les propriétés mécaniques et la cristallinité des filaments diminuaient lorsque du TiO_2 était ajouté dans du PET standard d'une part, et lorsque du PET opaque était ajouté dans du PET standard d'autre part. De plus, il a été constaté que l'influence du PET opaque était plus néfaste que l'ajout de particules de TiO_2 à taux de charges équivalent (surtout à échelle pilote). L'influence du traitement de surface a aussi été succinctement étudiée, et aucune différence n'a été observée entre les deux formulations contenant 6 % de TiO_2 , l'une ayant un traitement hydrophobe et l'autre hydrophile. Il peut donc en être conclu que le taux de charges est le principal paramètre impactant le filage dans le cas du PET opaque, suivi des propriétés de la matrice polymérique et notamment la masse molaire. La composante élastique de la matrice opaque (le mélange 100%-O utilisé à échelle pilote) semble aussi être une caractéristique impactant négativement le filage, étant légèrement plus marquée que celle du PET standard (tandis que le PET opaque post-consommation « Opaque_PC » a une composante élastique plus faible, proche du PET standard).

Des stratégies de modification de la structure moléculaire du PET en voie fondue ont alors été étudiées. Des allongeurs de chaînes, multifonctionnels et bi-fonctionnels, ont été utilisés. Leurs effets sur la rhéologie en cisaillement et en élongation ont été décrits aux faibles et moyens taux de déformation. Une très forte augmentation de la viscosité élongationnelle a été observée pour les formulations contenant des allongeurs de chaînes multifonctionnels du fait de la création de branchements. Les allongeurs de chaînes bi-fonctionnels ont quant à eux mené à une augmentation de la masse molaire, tout en gardant une structure linéaire. La réalisation de tests de filage à échelle pilote a montré que les branchements sont néfastes tandis que l'extension linéaire de chaînes est plutôt bénéfique (bien que le gain obtenu soit faible, et le coût de ces additifs élevé). L'étude de la rhéologie élongationnelle aux faibles taux de déformation n'a donc pas permis d'élaborer des formulations adaptées pour le filage aux hautes vitesses. Le nombre de Deborah est en effet trop différent entre l'expérimentation de laboratoire ($De=0,01$) et le filage à échelle pilote/industrielle ($De= 1$). Un comportement optimal à l'échelle de laboratoire (faible taux de déformation) ne le sera plus à l'échelle industrielle (très haut taux de déformation).

Néanmoins, une autre stratégie de modification de la matrice PET a été étudiée et s'est avérée plus efficace. L'augmentation de la masse molaire par le procédé de polycondensation à l'état solide (PCS) (Chapitre IV.B) a permis d'améliorer les propriétés mécaniques de filaments opaques (de 20 % pour la ténacité et 35 % pour la contrainte vraie). Cette stratégie permet en effet une légère augmentation du nombre de Deborah à un taux de déformation fixé, amenant une meilleure orientation moléculaire sans pour autant créer de rupture de filaments en voie fondue. Les propriétés mécaniques et le taux de cristallinité sont alors améliorés. Cependant, ces formulations nécessitent parfois des ajustements de la fenêtre de procédé et notamment une augmentation de la pression d'étirage. En effet, la force nécessaire pour induire un taux de déformation fixé devient plus élevée lorsque la masse molaire est augmentée, le taux d'étirage effectif diminue alors (le titre du filament est alors élevé, comme observé au chapitre IV.B).

Par ailleurs, il a été vu que l'augmentation du taux d'étirage pour des échantillons dont la masse molaire n'a pas été augmentée est néfaste (Chapitre V, lorsque la pression d'étirage a été augmentée sans être accompagnée d'une augmentation du débit). La vitesse de filage, impactant le refroidissement et donc la cinétique de cristallisation, ainsi que le nombre de Deborah, possèdent donc probablement un optimum propre à chaque matrice polymérique. L'estimation de ces optimums est complexe à déterminer (tant au niveau des temps de relaxation du PET que des taux de déformation réels durant le procédé) et dépasse donc le cadre de ce projet. D'autant plus que le débit initial semble aussi jouer un rôle dans la structure des filaments produits, rendant encore plus complexe la compréhension du procédé de filage. Néanmoins, le PET opaque semble avoir décalé le nombre de Deborah vers de plus faibles valeurs. De plus, le TiO_2 gêne

l'orientation moléculaire durant l'étirage, un nombre de Déborah plus important semble alors nécessaire pour la maintenir. Si la stratégie de modification du nombre de Déborah par l'augmentation du taux d'étirage ne donne pas de résultats positifs, celle par l'augmentation des masses molaires a bel et bien permis une amélioration de la filabilité du PET opaque. A contrario, la création de branchements provoque une trop forte augmentation du We , et dépasse donc largement l'optimum.

Enfin, un agent dispersant a été utilisé pour améliorer l'impact des charges de TiO_2 sur le filage. L'aptitude du PET opaque a effectivement été améliorée notablement par l'ajout de 0,2 % de cet agent dispersant. Cette stratégie a été effectuée sur la fin de ce projet, et ouvre donc plus de questions qu'elle n'en résout, en d'autres termes elle ouvre de nouvelles perspectives. En effet, l'influence du traitement de surface du TiO_2 ayant été jugé négligeable sur l'aptitude au filage du PET opaque, les raisons du bon fonctionnement de l'agent dispersant restent floues. De plus amples investigations méritent d'être menées sur ce sujet afin de conforter ce résultat et de comprendre les mécanismes en jeu.

Concernant les applications de FPM, il peut être retenu de ce projet :

- Le PET opaque contient des particules de TiO_2 rutile compatibles au filage (faible diamètre) à hauteur de 5 % en moyenne. Sa masse molaire est légèrement plus faible que le PET standard, et sa stabilité en température moindre.
- Le PET opaque a une aptitude au filage moindre que le PET standard, principalement dûe au taux de charges, mais aussi à la matrice PET et notamment sa masse molaire.
- La mesure du taux de charges et de l'IV semble donc nécessaire pour la qualification de la matière première.
- L'augmentation de masse molaire est bénéfique pour le filage du PET opaque, et probablement pour le PET standard si toutefois cette augmentation est accompagnée d'une augmentation de la pression d'étirage.
- La masse molaire peut être augmentée *via* le procédé de PCS, ou l'ajout d'allongeurs de chaînes linéaires.
- L'ajout d'allongeurs de chaînes multifonctionnels crée des branchements modifiant trop fortement le nombre de Déborah (engendre la rupture du filament) et empêche l'orientation moléculaire.
- La description rhéologique en élongation aux faibles ou moyens taux de déformation ne peut être utilisée pour évaluer l'aptitude au filage d'un matériau.

- La mesure de la composante élastique avec $\tan \delta$ peut être un moyen d'évaluer l'aptitude au filage d'un matériau dans une certaine mesure : en comparant des matériaux proches, dont la structure moléculaire n'a pas été modifiée et à masses molaires proches (PET opaque vs PET standard).
- L'ajout d'un agent dispersant semble améliorer les propriétés du PET opaque, bien que les raisons ne soient pas connues.
- Le PET opaque peut être utilisé par FPM, à hauteur de 50 % avec du PET standard, moyennant une solution explorée dans ce projet : augmentation de la masse molaire avec le procédé PCS ou l'ajout d'allongeurs de chaînes linéaires, l'utilisation d'agent dispersant, ou encore l'ajout de 10 % de PET vierge haute viscosité.

De nombreuses perspectives peuvent être imaginées, mais la piste la plus évidente semble être l'étude de l'agent dispersant. Un optimum de concentration reste à trouver ainsi que la compréhension des mécanismes mis en jeu. Par ailleurs, une optimisation des stratégies étudiées dans ce projet peut encore être menée, avec la détermination de l'IV ou masse molaire optimale (accompagnée de son taux d'étirage idéal) pour le filage du PET opaque ou du PET post-consommation en général. Un affinage de la caractérisation des propriétés rhéologiques adéquates au filage du PET recyclé peut aussi être pertinent, notamment l'étude de l'impact de la distribution de masses molaires et de la composante élastique sur le filage.

Aide-mémoire

Détails des échantillons :

➤ *Matières premières :*

- Flakes 302 : copeaux de bouteilles d'origine multiple. Matière de référence dans le cadre de cette thèse, aussi appelée « standard rPET ».
- PET opaque post-industriel : Flakes de 4 grades de bouteilles de lait post-industriel.
- PET opaque post-consommation : Flakes de bouteille de lait post-consommation d'origine multiple.
- PET vierge : grade de PET vierge utilisé par Freudenberg.

➤ *Formulation après mise en forme par extrusion :*

- REF : Formulation de référence composé uniquement de Flakes 302
- REF+ X : Formulation à base de Flakes 302 additionné d'un additif X, détaillé dans le tableau ci-dessous.
- 50%-O+X : Formulation à base d'un mélange de Flakes 302 et de PET opaque post-industriel 50/50 agrémenté d'un composé x.
- REF_SSP : Formulation à base de Flakes 302 ayant subi un traitement de polycondensation à l'état solide (Chapitre IV.B)
- 50%-O_SSP : Formulation à base d'un mélange de Flakes 302 et de PET opaque post-industriel 50/50 ayant subi un traitement de polycondensation à l'état solide (Chapitre IV.B)

Tableau 1: Détails des additifs utilisés dans ce projet

	Chapitre III.A	Chapitre III.B	Chapitre IV	Chapitre V
Additif X	- TiO ₂ en mélange-maître - PET Opaque post-industriel	- TiO ₂ en poudre - Lubrizol Solplus DP310	- Allongeur de chaînes (BOZ, PBO, PMDA, JONCRYL) - vPET (partie B)	- TiO ₂ en mélange-maître - PET Opaque post-consommation - Allongeurs de chaînes (PMDA, JONCRYL) - vPET HV

Définition propre au domaine du textile :

- Tex : unité de mesure de masse linéique : 1 tex ⇔ 1 g.km⁻¹ ; 1 dtex ⇔ 1 g/ 10 km
- Ténacité : valeur de la contrainte à la rupture mesurée sur un filament. La contrainte est mesurée en cN/Text avec : 1cN/Text ⇔ 7,1 MPa.