



# Comportement mécanique et cristallisation induite par la déformation du poly(éthylène furandicarboxylate) lors d'étirages uniaxiaux

Emilie Forestier

Noëlle Billon, Christelle Combeaud

Centre de Mise en Forme des Matériaux- UMR 7635



Nicolas Sbirrazzuoli, Nathanaël Guigo

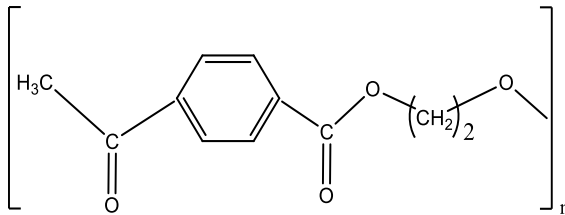
Institut de Chimie de Nice- UMR 7272



# Marché des bouteilles

- ❖ Un million de bouteilles en plastique sont vendues chaque minute dans le monde
- ❖ Leader dans ce domaine depuis les années 80

→ Poly(éthylène téréphtalate)

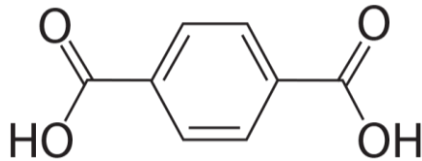


**PET**

- ❖ Bonnes propriétés thermiques, mécaniques et barrières
- ❖ Transparence

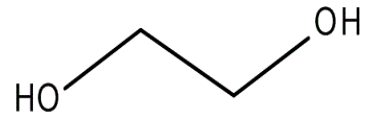


# Synthèse du PET



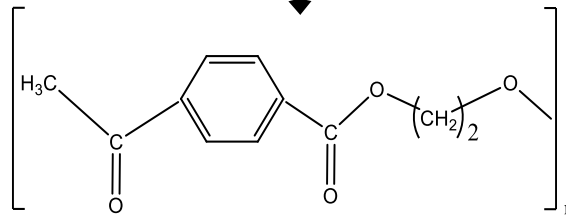
Acide Téréphtalique

TA



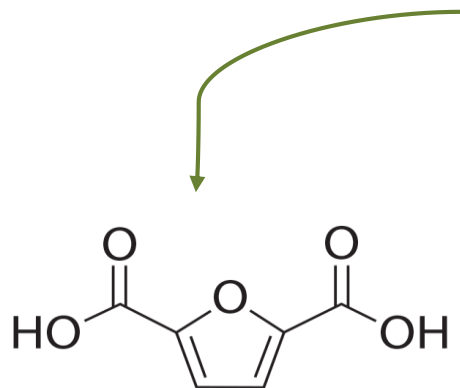
Ethylène glycol

EG

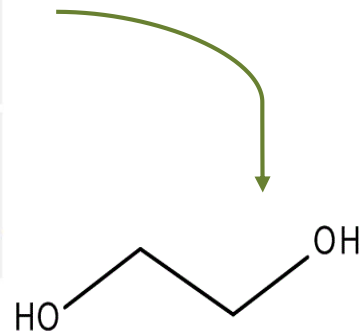
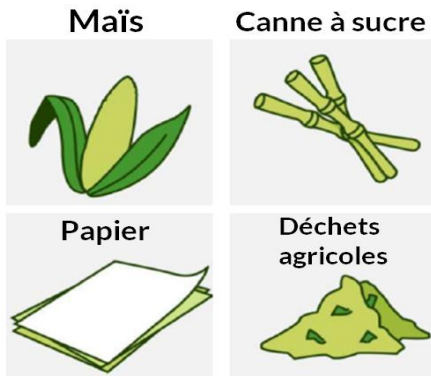


PET (30% biosourcé)

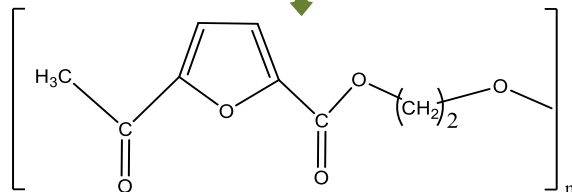
# Analogue biosourcé du PET: le PEF



**Acide Furan Dicarboxylique**  
**FDCA**



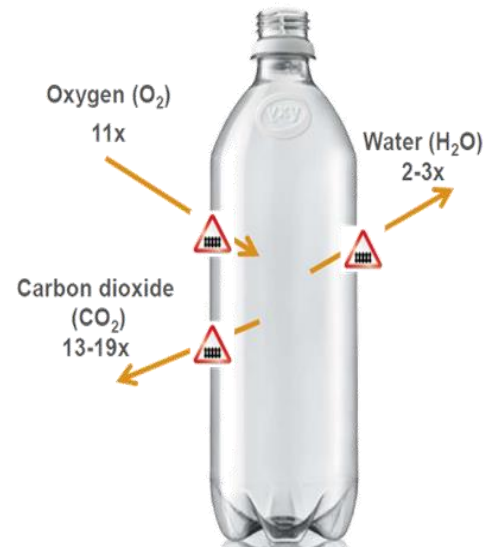
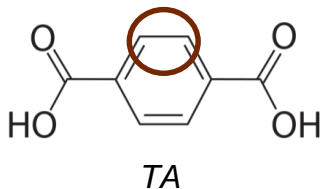
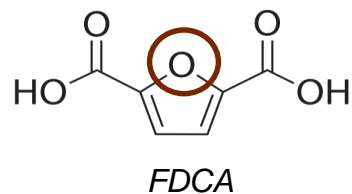
**Ethylène glycol**  
**EG**



**PEF (100% biosourcé)**

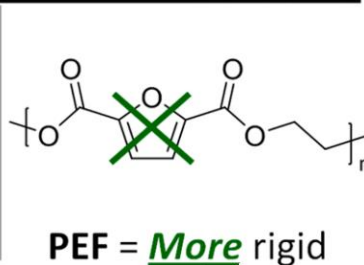
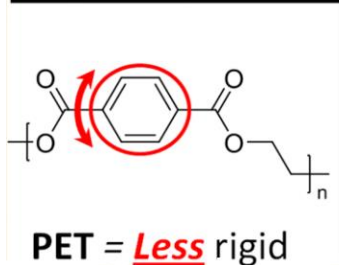
# PEF vs PET

## ❖ Analogie structurale



- ❖ Matériau plus rigide (T<sub>g</sub> = 85°C vs 75°C)
- ❖ Cristallisation plus lente
- ❖ Meilleures propriétés barrières
- ❖ Paramètres à prendre en compte pour la mise en forme

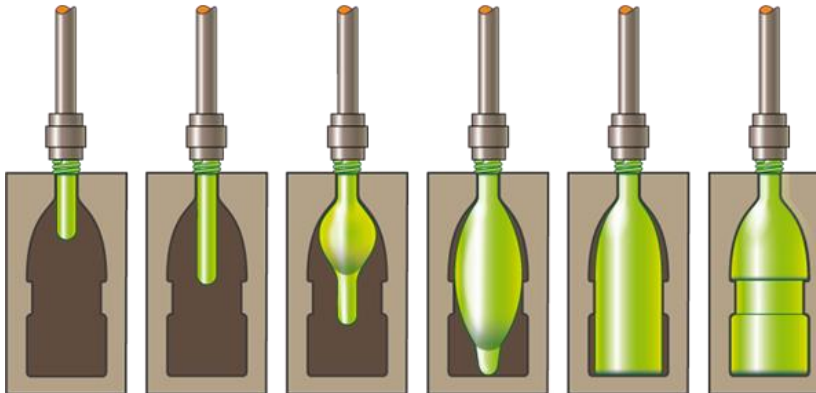
## Polyester performance ∝ *ring-flipping*



Burgess and al. *Macromolecules*.2014;47:1383-91

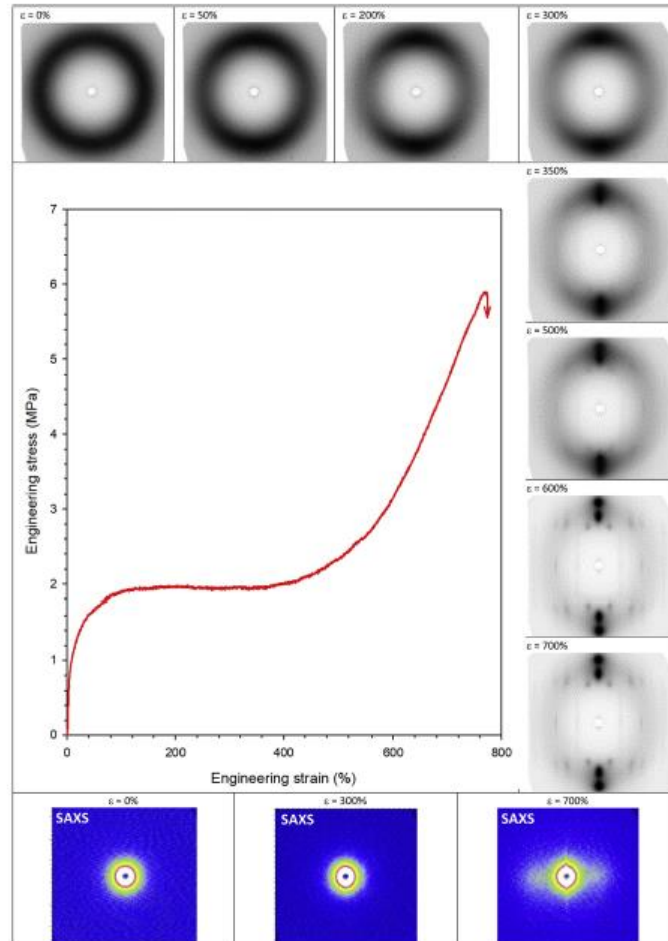
# Fabrication d'une bouteille

- ❖ Procédé ISBM: « *Injection Stretch Blow Moulding* »
- ❖ Préforme amorphe
- ❖ Etirage et soufflage à chaud
- Association d'étirage uni-axial et biaxial entre la transition vitreuse et la cristallisation froide
- Cristallisation du matériau
- Amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et barrières



# Etirage du PEF

- ❖ Etirage du PEF à 85°C,  $\dot{\epsilon}=7,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- ❖ Observation du développement microstructural par in-situ WAXS/SAXS
- ❖ Apparition d'un durcissement structural  $\epsilon \geq 450\%$
- ❖ Développement d'une microstructure organisée



G. Stoclet and al., *Polymer*. doi:10.1016/j.polymer.2017.11.071.



*Le PEF et le PET sont chimiquement analogues, mais le sont-ils également mécaniquement et microstructuralement?*

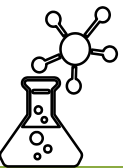






## ❖ Propriétés du PEF et du PET non-étirés

→ Comportement mécanique en petite déformation



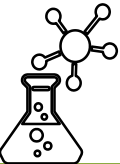


## ❖ Propriétés du PEF et du PET non-étirés

→ Comportement mécanique en petite déformation

## ❖ Etude dans la gamme de formage

→ Comportement mécanique aux grandes déformations





## ❖ Propriétés du PEF et du PET non-étirés

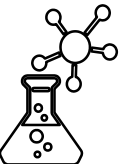
→ Comportement mécanique en petite déformation

## ❖ Etude dans la gamme de formage

→ Comportement mécanique aux grandes déformations

## ❖ Microstructure induite

→ Influence du traitement thermique post-étirage





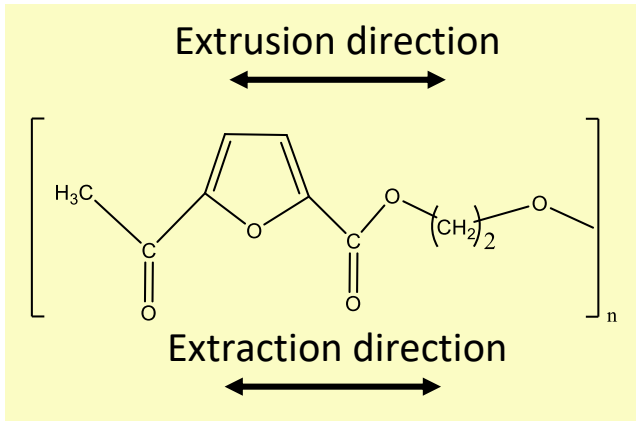
# Propriétés du PEF et du PET non-étirés



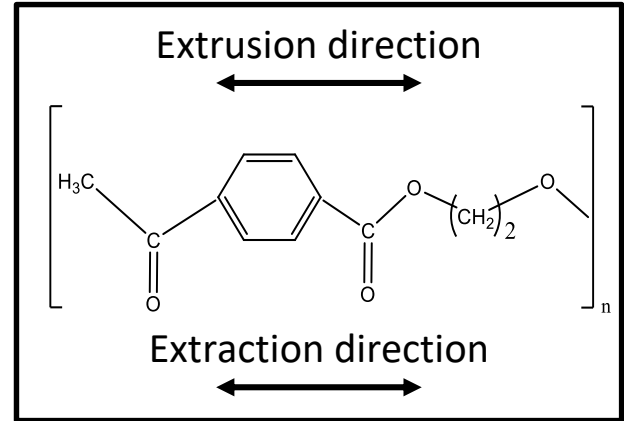
# I) Matériaux

- ❖ Feuilles extrudées de 700  $\mu\text{m}$  d'épaisseur
- ❖ Prélèvement des échantillons dans la direction d'extrusion

PEF



PET



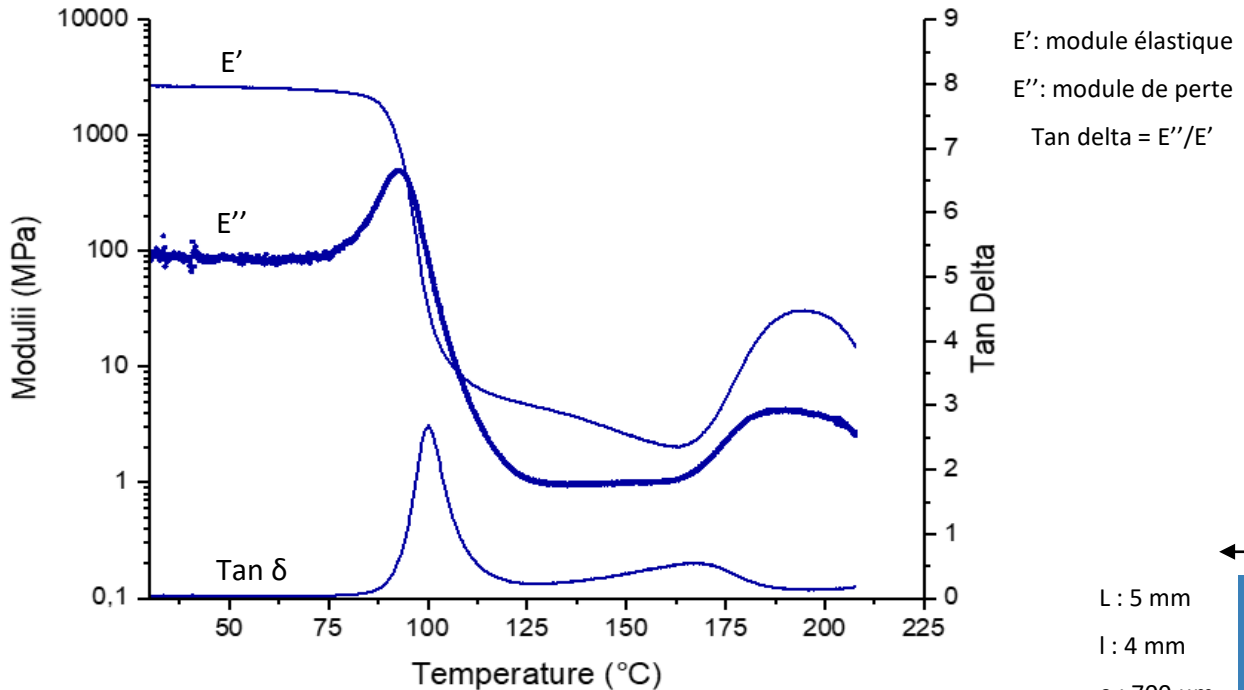
# I) Mesures DMTA PEF

❖ Chauffage à 1°C/min 25-210 °C, 1 Hz, 1N

❖ Mode Tension

❖ Déformation dynamique ( $10^{-3}$ )

— E' PEF  
• E'' PEF  
— Tan delta PEF



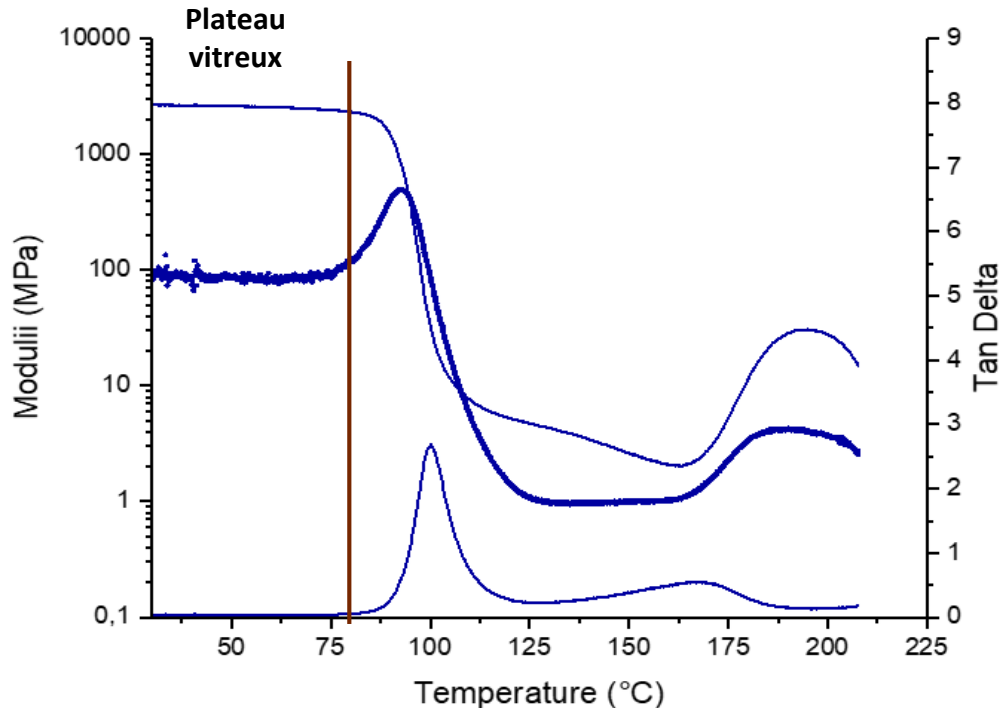
# I) Mesures DMTA PEF

❖ Chauffage à 1°C/min 25-210 °C, 1 Hz, 1N

❖ Mode Tension

❖ Déformation dynamique ( $10^{-3}$ )

— E' PEF  
• E'' PEF  
— Tan delta PEF



E': module élastique

E'': module de perte

$$\text{Tan delta} = E''/E'$$

L : 5 mm

l : 4 mm

e : 700 μm



# I) Mesures DMTA PEF

- ❖ Mode Tension
- ❖ Déformation dynamique ( $10^{-3}$ )

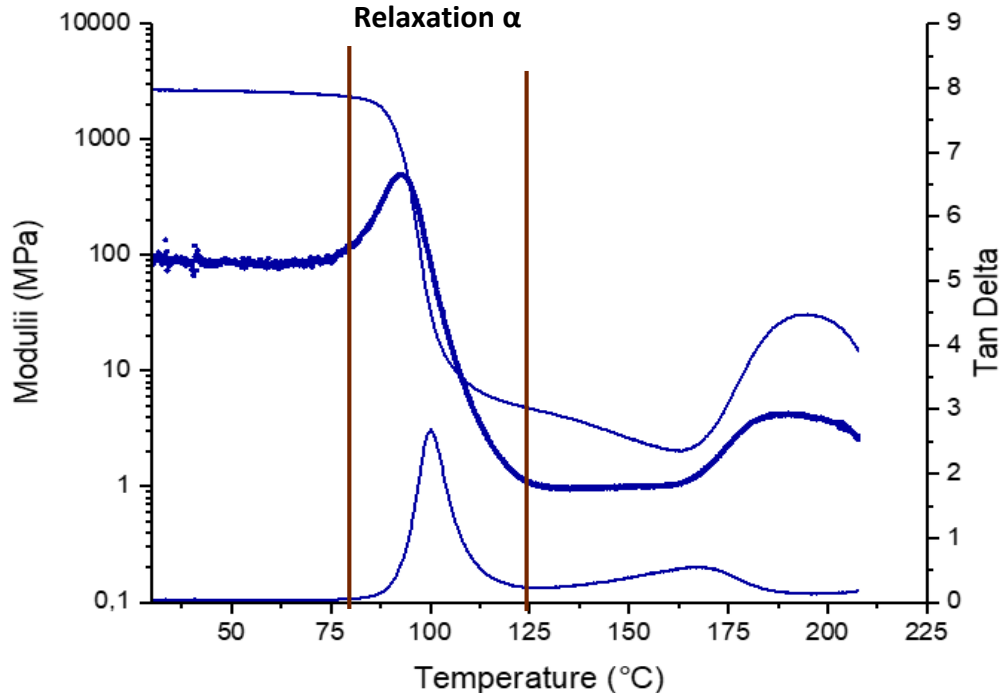
❖ Chauffage à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  **25-210 °C**, 1 Hz, 1N

—  $E'$  PEF  
•  $E''$  PEF  
— Tan delta PEF

Rigide

Plateau  
vitreux

Viscoélastique



$E'$ : module élastique

$E''$ : module de perte

$$\text{Tan delta} = E''/E'$$

L : 5 mm

l : 4 mm

e : 700  $\mu\text{m}$





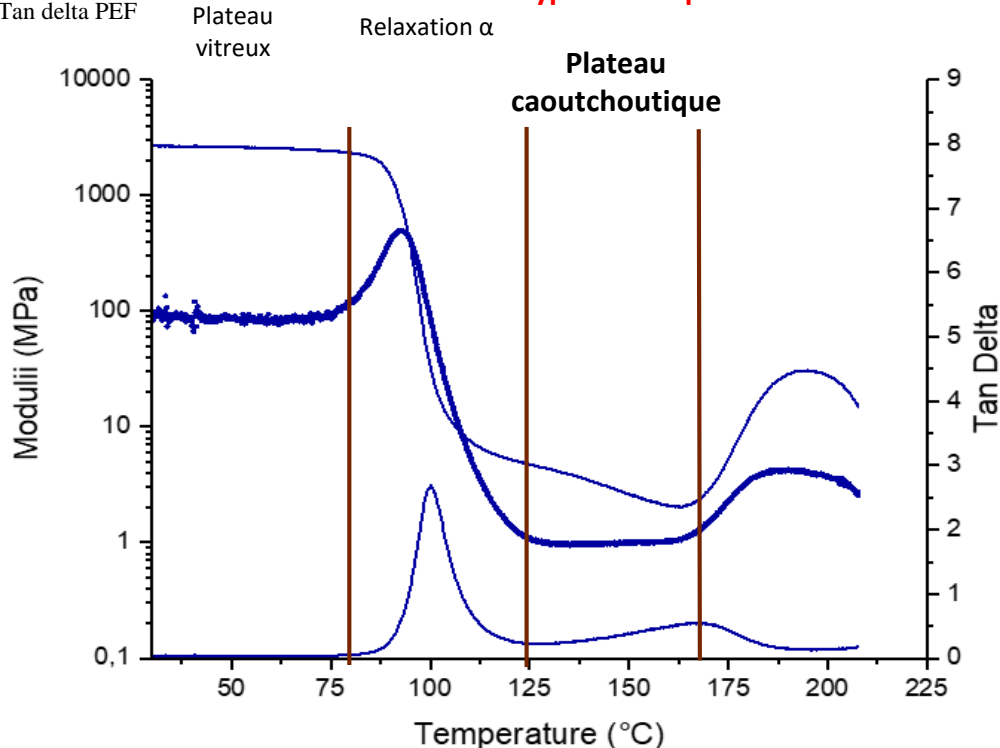
# I) Mesures DMTA PEF

- ❖ Mode Tension
- ❖ Déformation dynamique ( $10^{-3}$ )

❖ Chauffage à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  **25-210 °C**, 1 Hz, 1N

—  $E'$  PEF  
•  $E''$  PEF  
— Tan delta PEF

Rigide      Viscoélastique      **Hyper-élastique**



$E'$ : module élastique  
 $E''$ : module de perte  
 $\text{Tan delta} = E''/E'$

L : 5 mm  
l : 4 mm  
e : 700  $\mu\text{m}$



# I) Mesures DMTA PEF

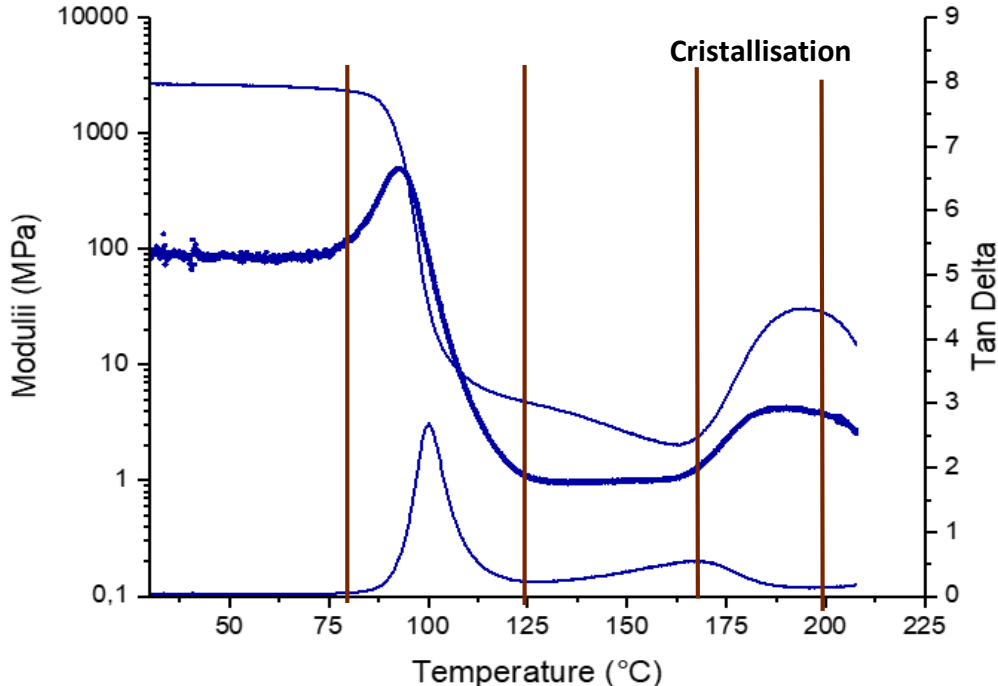
- ❖ Mode Tension
- ❖ Déformation dynamique ( $10^{-3}$ )

❖ Chauffage à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  **25-210 °C**, 1 Hz, 1N

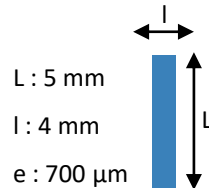
—  $E'$  PEF  
 •  $E''$  PEF  
 — Tan delta PEF

Rigide      Viscoélastique      Hyper-élastique

Plateau vitreux      Relaxation  $\alpha$       Plateau caoutchoutique



$E'$ : module élastique  
 $E''$ : module de perte  
 $\text{Tan delta} = E''/E'$



# I) Mesures DMTA PEF

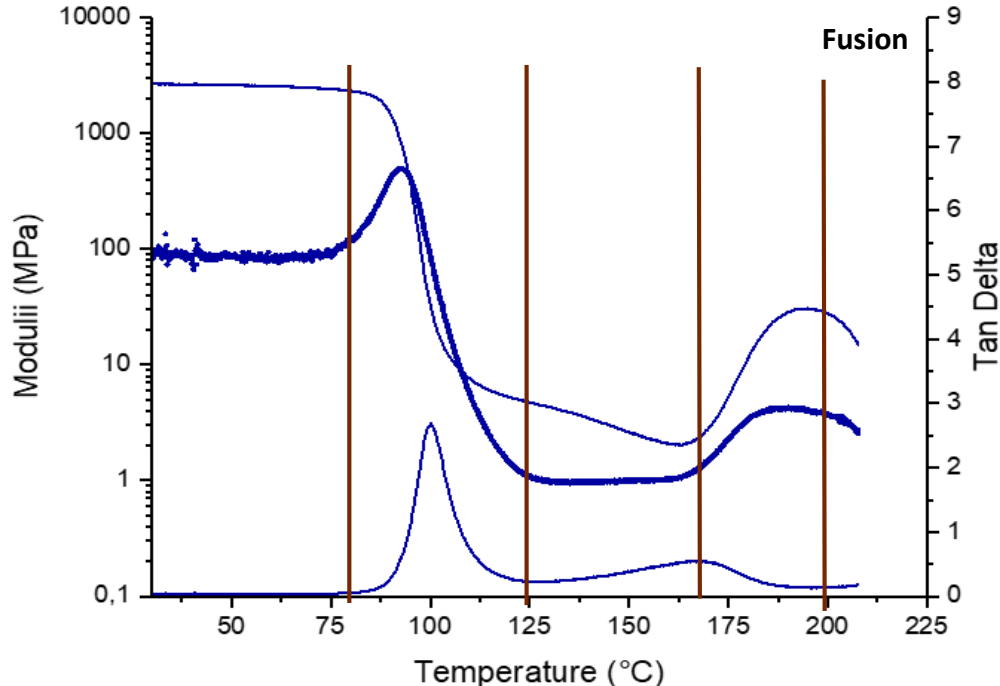
- ❖ Mode Tension
- ❖ Déformation dynamique ( $10^{-3}$ )

❖ Chauffage à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  **25-210 °C**, 1 Hz, 1N

- $E'$  PEF
- $E''$  PEF
- Tan delta PEF

Rigide      Viscoélastique      Hyper-élastique

Plateau vitreux      Relaxation  $\alpha$       Plateau caoutchoutique      Cristallisation



$E'$ : module élastique  
 $E''$ : module de perte  
 $\text{Tan delta} = E''/E'$

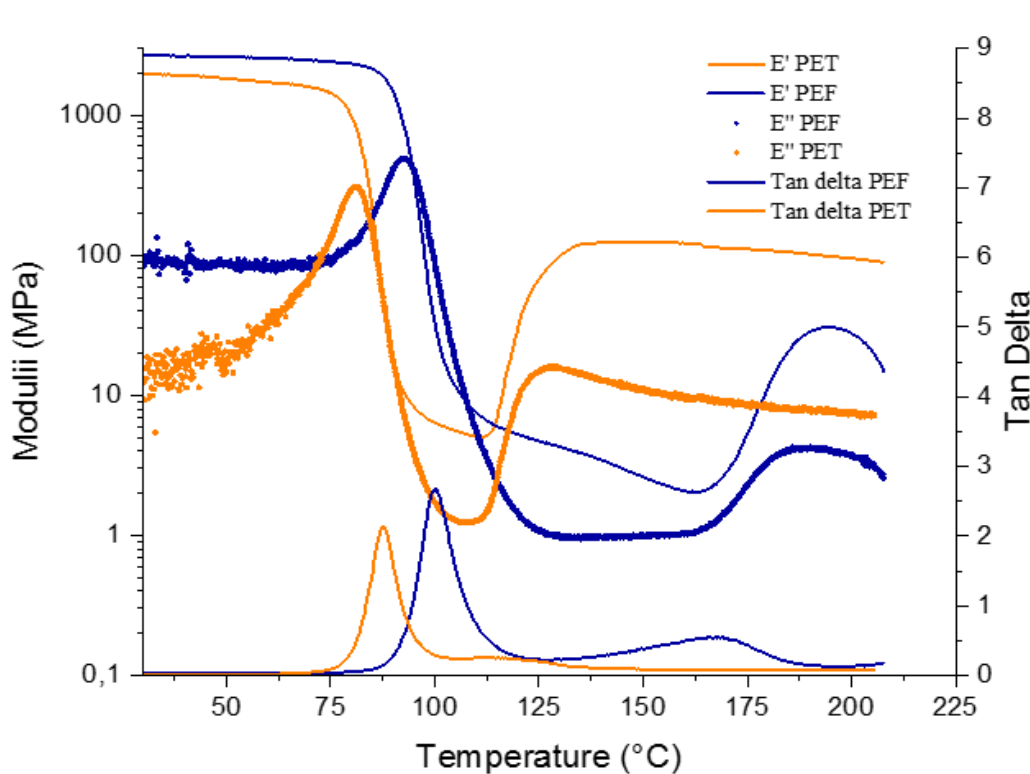
L : 5 mm  
 l : 4 mm  
 e : 700  $\mu\text{m}$



# I) Mesures DMTA: PEF vs PET

❖ Chauffage à 1°C/min 25-210 °C, 1 Hz, 1N

- ❖ Mode Tension
- ❖ Déformation dynamique ( $10^{-3}$ )



E': module élastique

E'': module de perte

$$\text{Tan delta} = E''/E'$$

$$T\alpha (\text{PET}) = 87^\circ\text{C}$$

$$T\alpha (\text{PEF}) = 100^\circ\text{C}$$

L : 5 mm

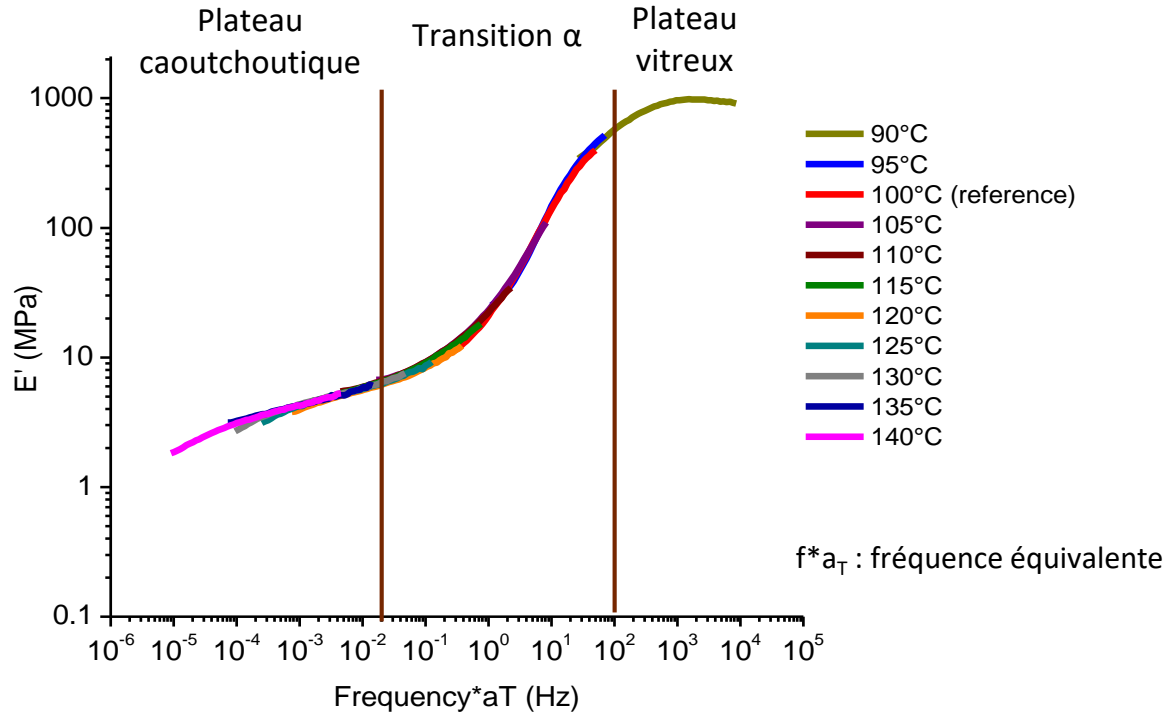
l : 4 mm

e : 700 μm



# I) Courbe maîtresse PEF à $T_{ref} = 100^{\circ}\text{C}$

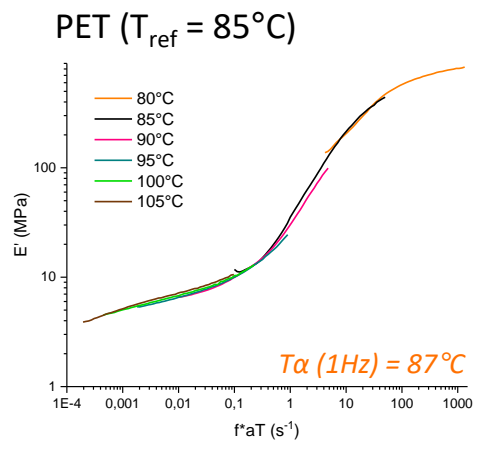
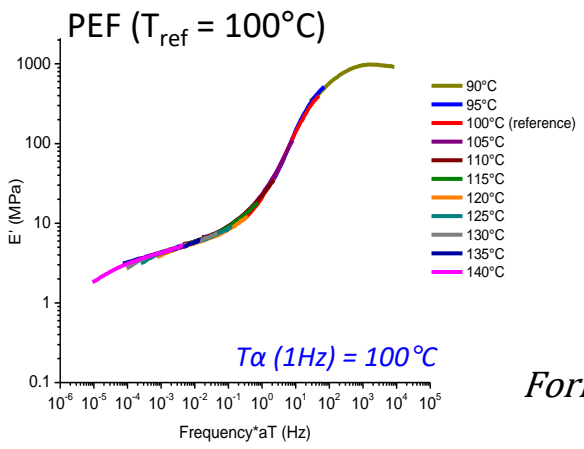
- ❖ Glissement des scans en fréquence sur la température de référence
- ❖  $a_T$  : facteur de glissement propre à chaque température



→ Comportement mécanique du PEF peut être représenté par une courbe maîtresse

# I) Equivalence Temps/Température

- ❖ Comportement mécanique des polymères amorphes dépend du couple Temps / Température
- ❖ Sollicitation rapide = Sollicitation à basse température



Formalisme de WLF

$$\log(a_T) = \frac{-C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)}$$

$C_1^0 = 7,27$  et  $C_2^0 = 43,19^{\circ}C$

$6 \leq C_1^0 \leq 25$

$25^{\circ}C \leq C_2^0 \leq 100^{\circ}C$

$C_1^0 = 6,55$  et  $C_2^0 = 27,56^{\circ}C$

# I) Courbes maîtresses: PEF vs PET

- ❖ Courbes maîtresses: même état de référence des matériaux
- ❖ **PEF** : plateau vitreux plus élevé
- chaîne plus rigide
- ❖ **PET** : plateau caoutchoutique plus élevé
- densité d'entrelacements plus grande

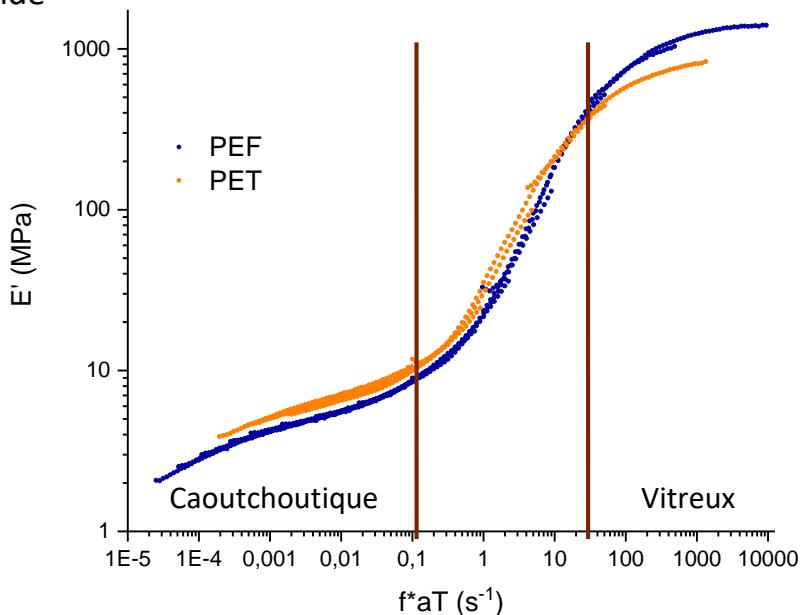
$$M_e = \frac{\rho RT}{E'}$$

$$N = \frac{M_e}{M_0}$$

	PEF	PET
$M_e$ (g.mol <sup>-1</sup> )	5081	845
N	28	4

$T_\alpha$  (1Hz) = 100°C et  $T_{ref}$  = 100°C (PEF)

$T_\alpha$  (1Hz) = 87°C et  $T_{ref}$  = 85°C (PET)



S.K. Burgess, *Macromolecules*. 47 (2014) 1383–1391.



# Etude dans la gamme de formage

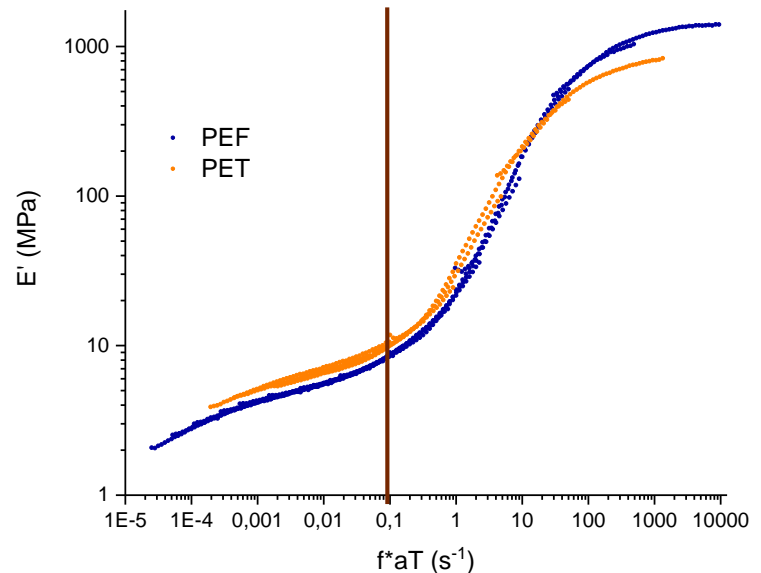




# II) Des petites aux grandes déformations

- ❖ Hypothèse:  $f * a_T \approx \dot{\epsilon} * a_T$  ( $\dot{\epsilon}$ : vitesse de déformation  $s^{-1}$ )
- ❖ Vitesse de déformation équivalente:  
→  $\dot{\epsilon} * a_T = 0,1 s^{-1} \rightarrow \dot{\epsilon} = \frac{0,1}{a_T} s^{-1}$  ( $a_T$ : coefficient de translation dépendent de la température)
- ❖  $\dot{\epsilon} * a_T = 0,1 s^{-1}$ : début du plateau caoutchoutique

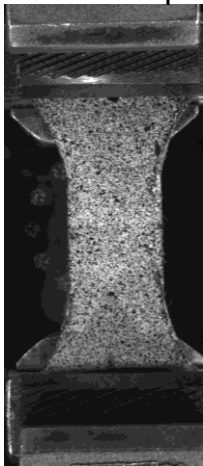
- ❖ **Postulat:** même écart à la  $T\alpha$   
→ Matériau dans le même état  
→ Même comportement mécanique



## II) Présentation d'Etifi

- ❖ Etirage uni-axial (vitesse exponentielle)
- ❖ Suivi thermique (pyromètre)
- ❖ Suivi optique (caméra)
- ❖ 5 minutes de préchauffe
- ❖ Trempe ou Recuit

Echantillon peint



Pyromètre

Vitre transparente aux IR  
ZnSe (T=70%)

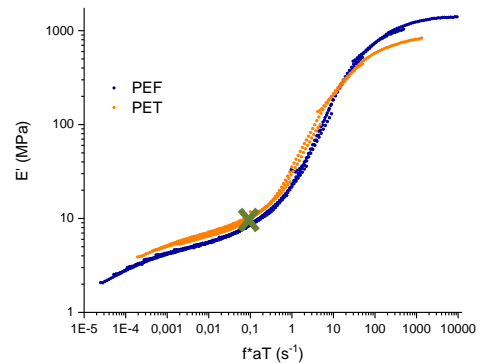
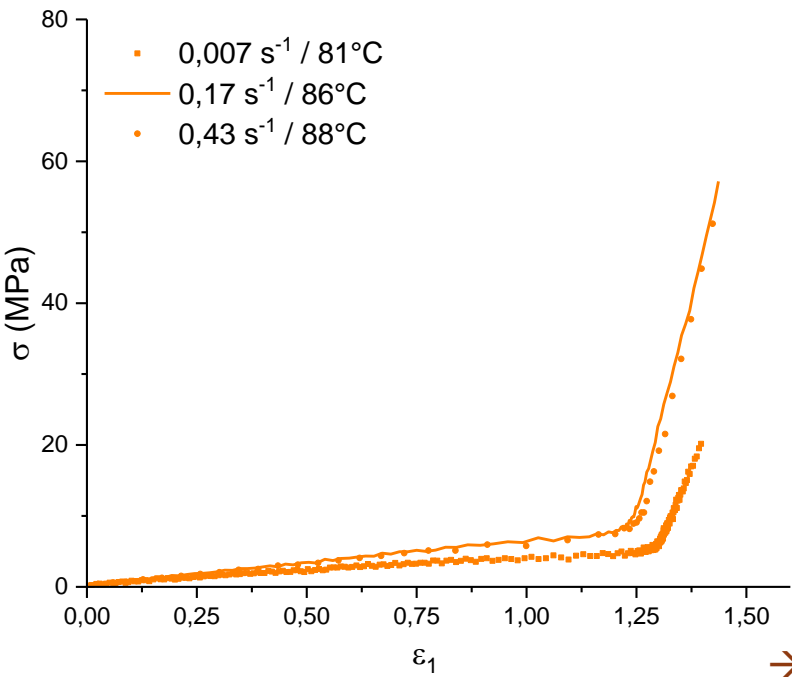
Vitre transparente aux  
radiations visibles  
Pyrex

Caméra



# II) Courbes contrainte/déformation PET

❖  $a_T \dot{\epsilon} = 0,1 \text{ s}^{-1}$  (début du plateau caoutchoutique)



→ Courbes proches

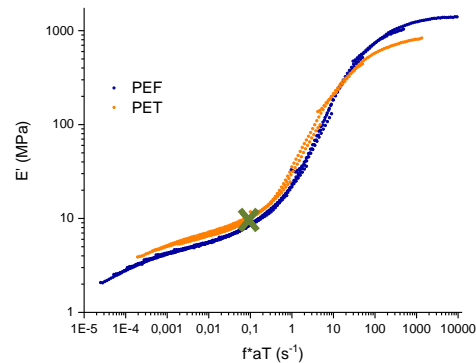
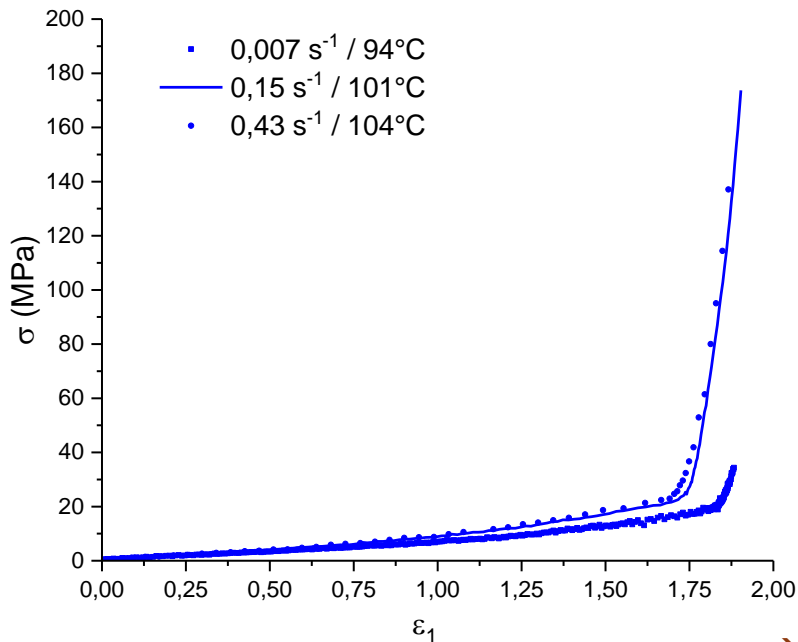
→ Superposition au début de l'essai

→ Gamme sensible, contrôle de la T° important

→ Influence de la peinture

# II) Courbes contrainte/déformation PEF

❖  $a_T \dot{\epsilon} = 0,1 \text{ s}^{-1}$  (début du plateau caoutchoutique)



→ Courbes proches

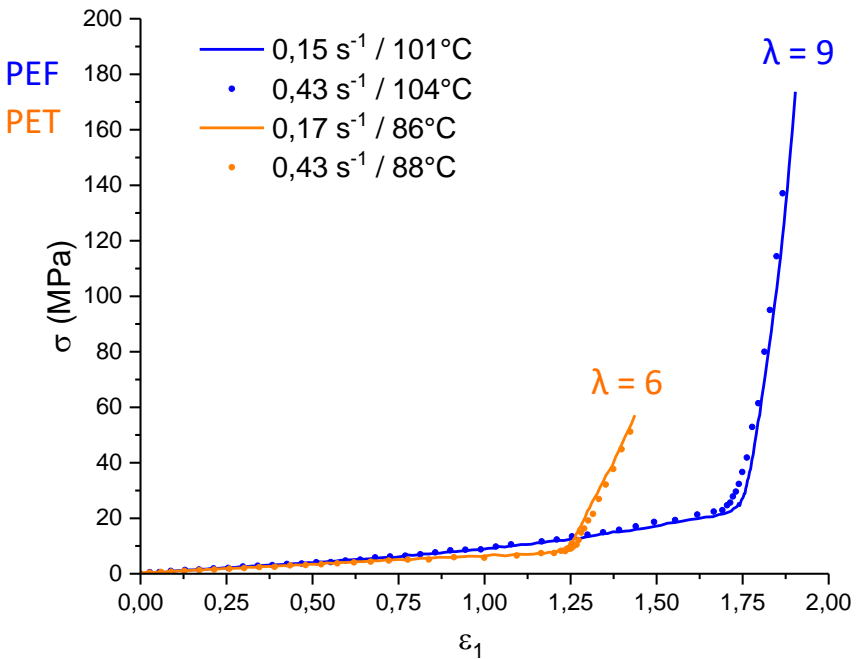
→ Superposition au début de l'essai

→ Gamme sensible, contrôle de la T° important

→ Influence de la peinture

# II) Courbes locales PEF vs PET

❖  $a_T \dot{\epsilon} = 0,1 \text{ s}^{-1}$



❖ Vitesse exponentielle

$$v(t) = \frac{L_0 * \dot{\epsilon}}{2} * e^{\dot{\epsilon} * t}$$

❖ Déformations locales

$$\epsilon_1(t) = \ln\left(\frac{L(t)}{L_0}\right) \text{ et } \epsilon_2(t) = \ln\left(\frac{l(t)}{l_0}\right)$$

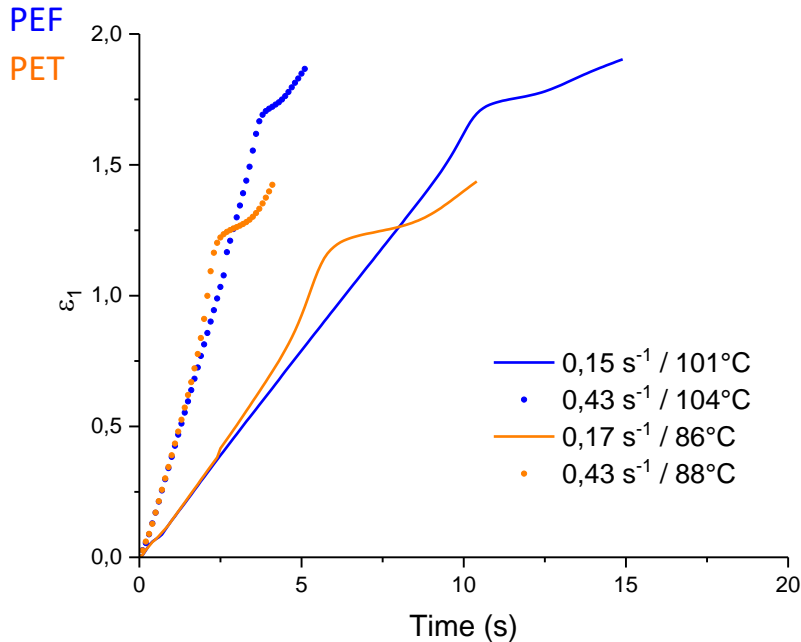
❖ Contrainte locale

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} = \frac{F(t)}{e_0 * l_0 * \exp(2 * \epsilon_2(t))}$$

- Durcissement structural pour les deux matériaux
- PEF atteint des taux d'étirage plus élevés
- Durcissement structural plus tardif pour le PEF

# II) Evolution de la déformation

❖  $a_T \dot{\epsilon} = 0,1 \text{ s}^{-1}$



❖ Vitesse exponentielle

$$v(t) = \frac{L_0 * \dot{\epsilon}}{2} * e^{\dot{\epsilon} * t}$$

❖ Déformations locales

$$\epsilon_1(t) = \ln\left(\frac{L(t)}{L_0}\right) \text{ et } \epsilon_2(t) = \ln\left(\frac{l(t)}{l_0}\right)$$

❖ Contrainte locale

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} = \frac{F(t)}{e_0 * l_0 * \exp(2 * \epsilon_2(t))}$$

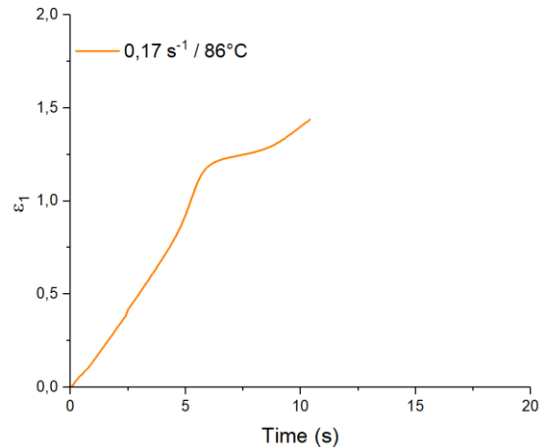
→ 2 régimes de vitesse de déformation

→  $\dot{\epsilon}$  constante jusqu'au durcissement structural

→ Contrôle plus difficile de  $\dot{\epsilon}$  après le durcissement structural

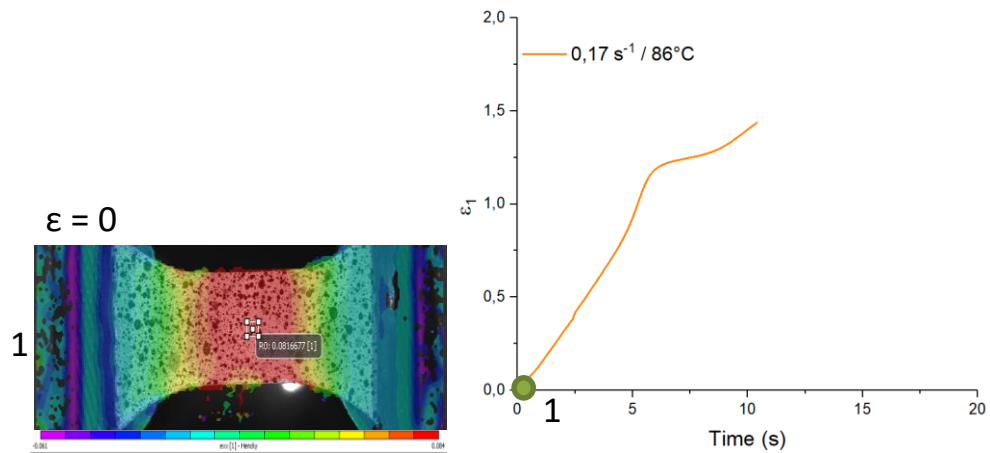
# II) Champ de déformation PET

## ❖ Essais lents



# II) Champ de déformation PET

## ❖ Essais lents

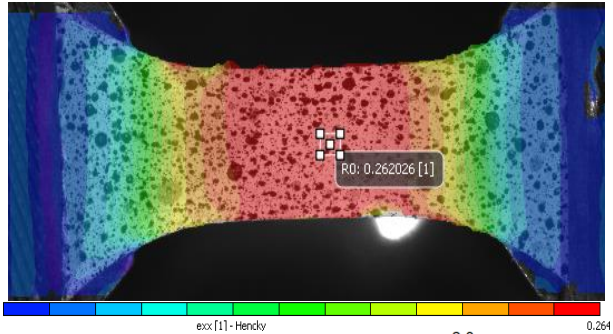




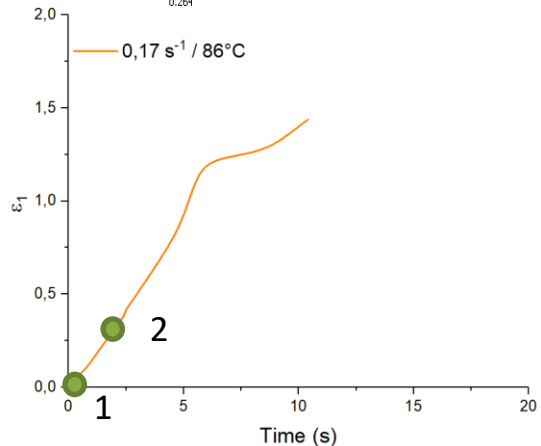
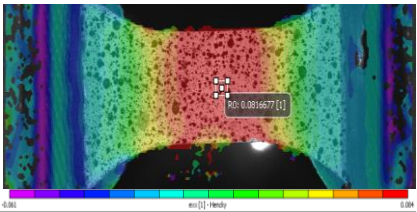
# II) Champ de déformation PET

## ❖ Essais lents

$\epsilon = 0,25$



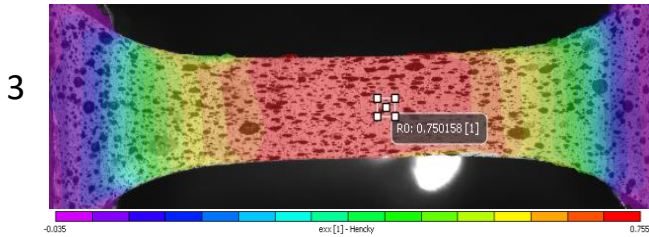
$\epsilon = 0$



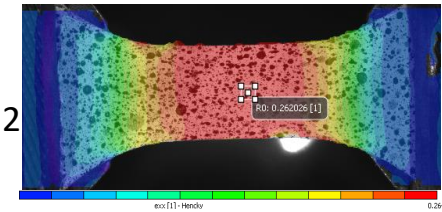
# II) Champ de déformation PET

## ❖ Essais lents

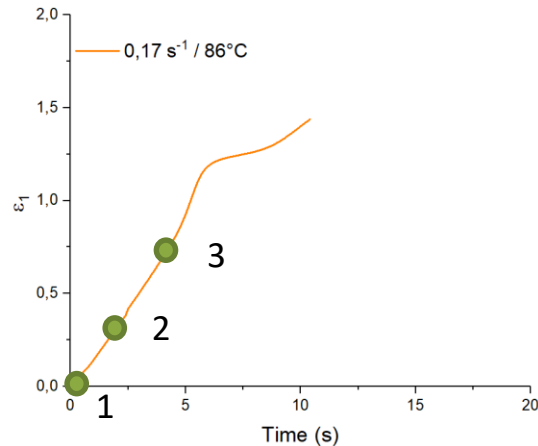
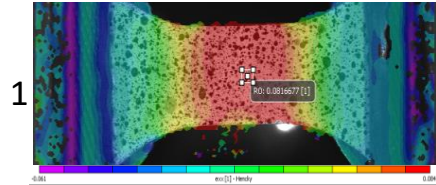
$\epsilon = 0,75$



$\epsilon = 0,25$



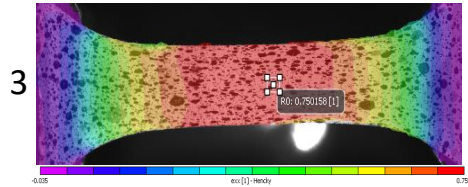
$\epsilon = 0$



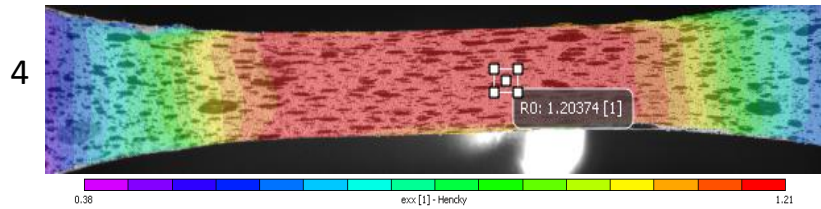
# II) Champ de déformation PET

## Essais lents

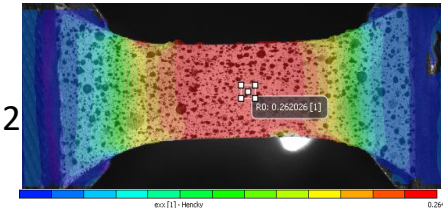
$\epsilon = 0,75$



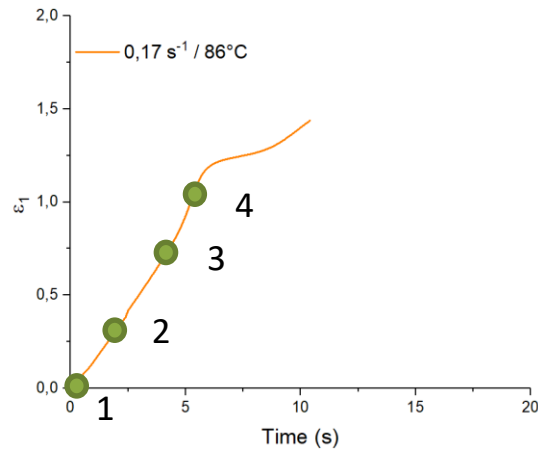
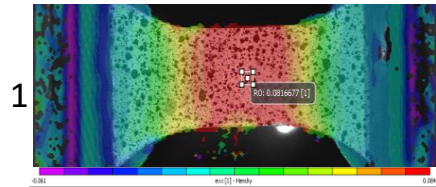
$\epsilon = 1,25$



$\epsilon = 0,25$

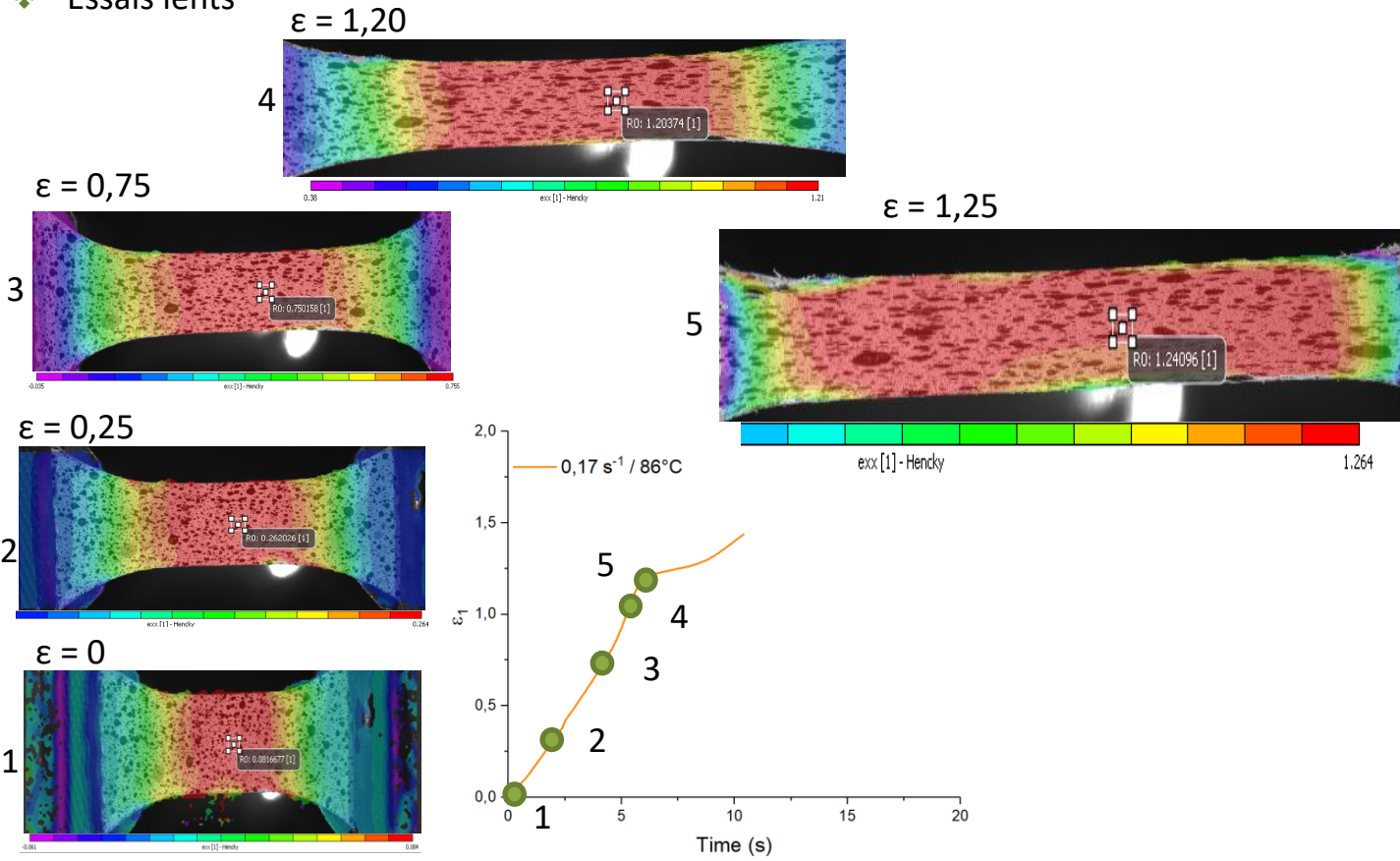


$\epsilon = 0$



# II) Champ de déformation PET

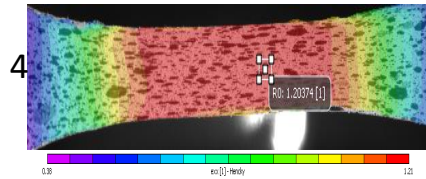
## Essais lents



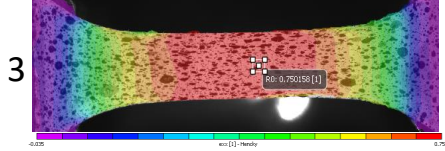
# II) Champ de déformation PET

## Essais lents

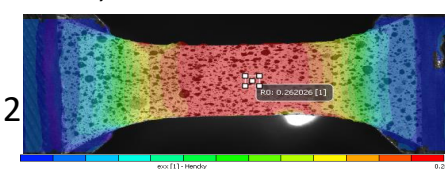
$\epsilon = 1,20$



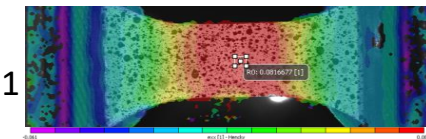
$\epsilon = 0,75$



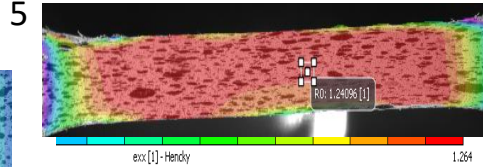
$\epsilon = 0,25$



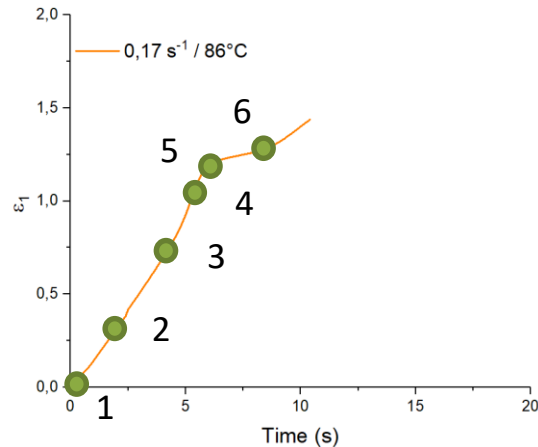
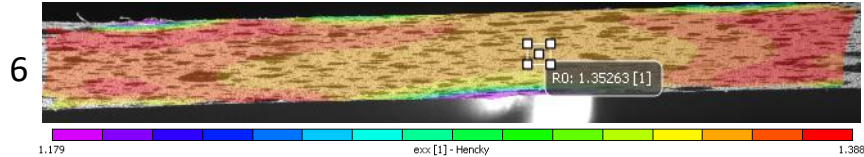
$\epsilon = 0$



$\epsilon = 1,25$

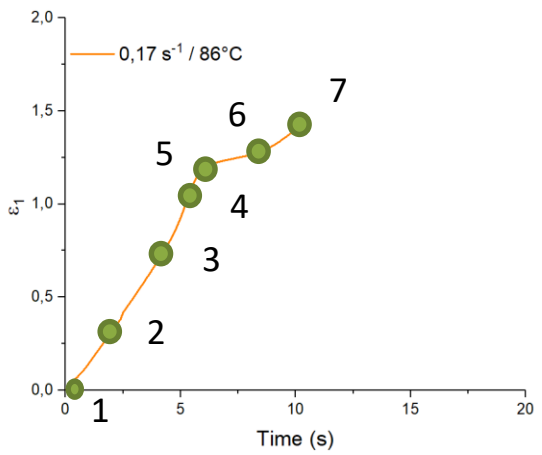
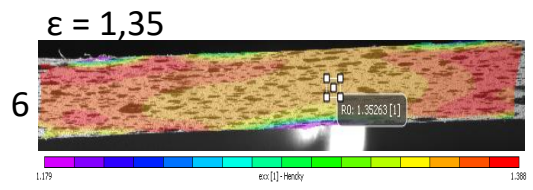
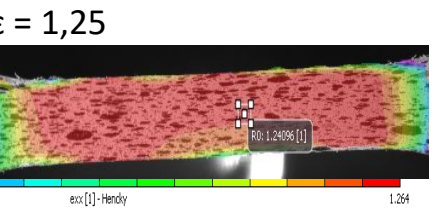
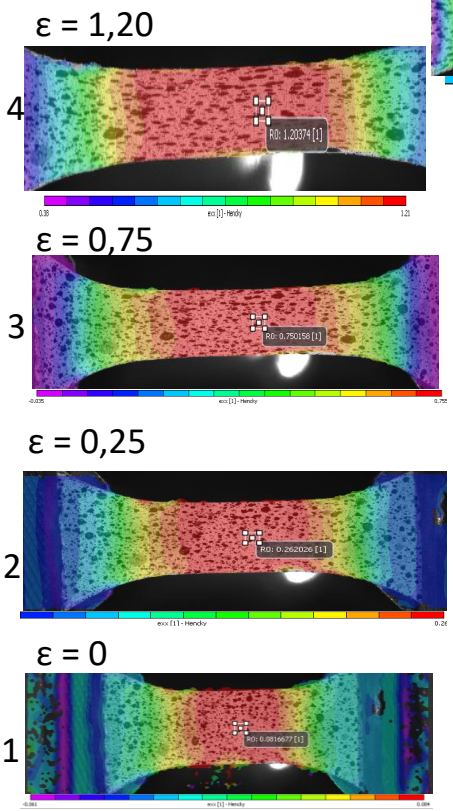


$\epsilon = 1,35$



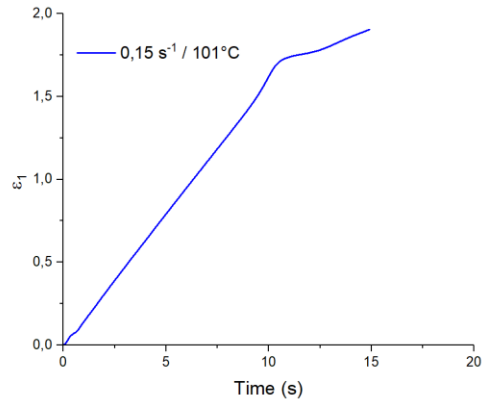
# II) Champ de déformation PET

## Essais lents



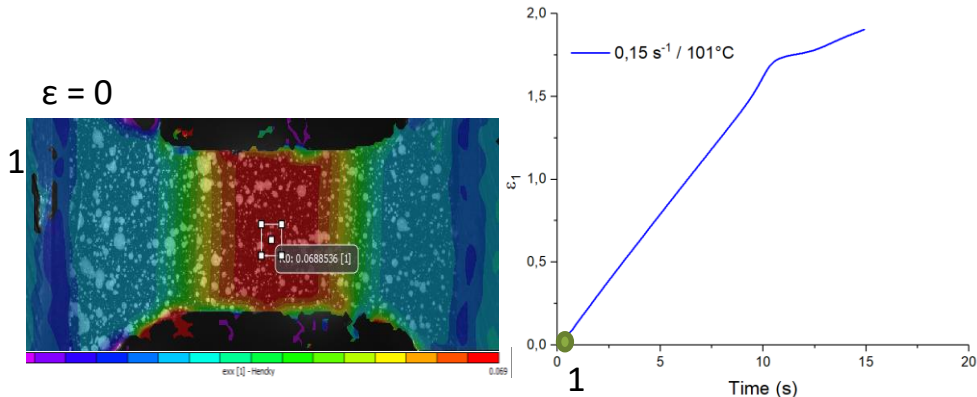
# II) Champ de déformation PEF

## ❖ Essais lents



# II) Champ de déformation PEF

## ❖ Essais lents

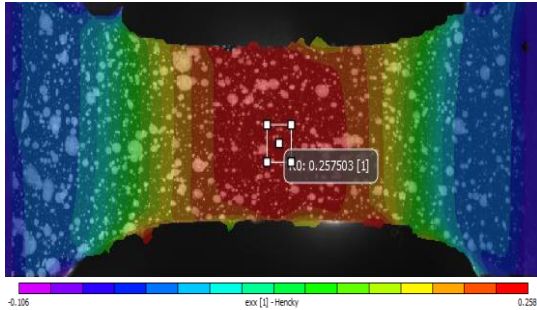




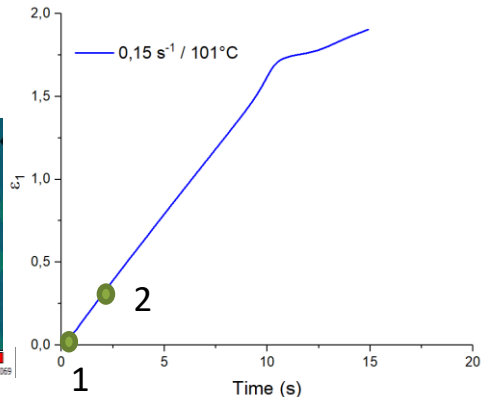
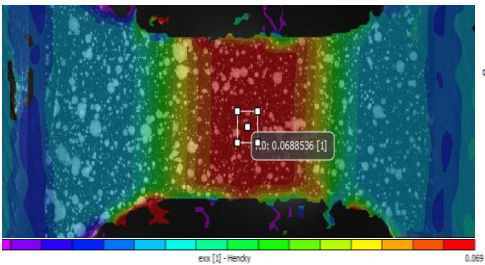
# II) Champ de déformation PEF

## ❖ Essais lents

$\epsilon = 0,25$

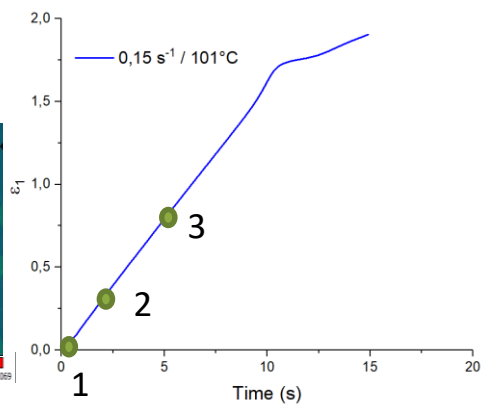
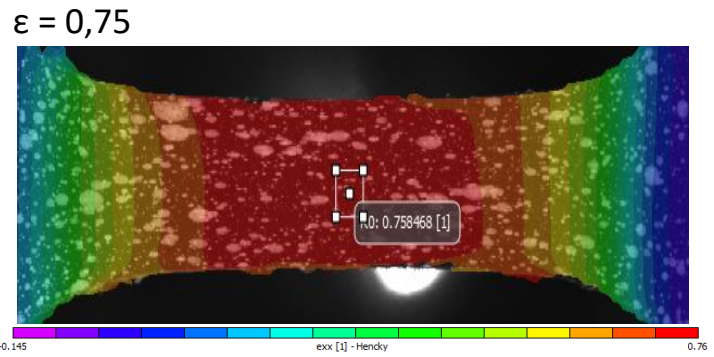
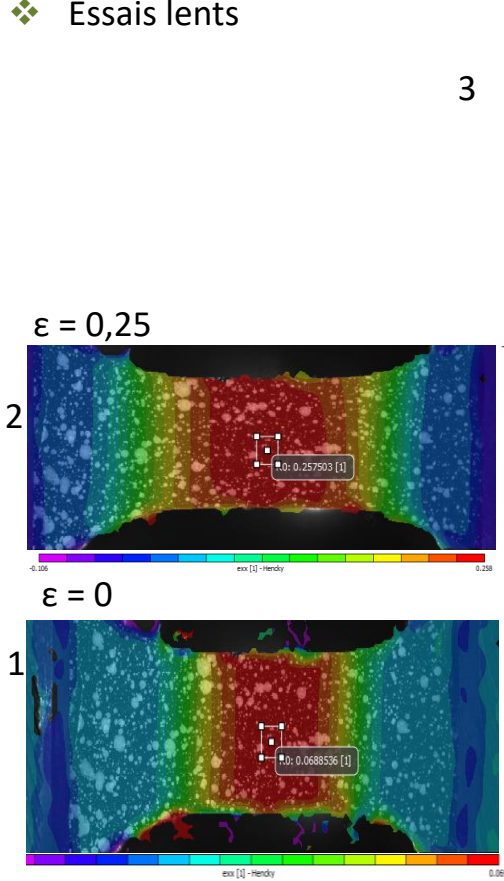


$\epsilon = 0$



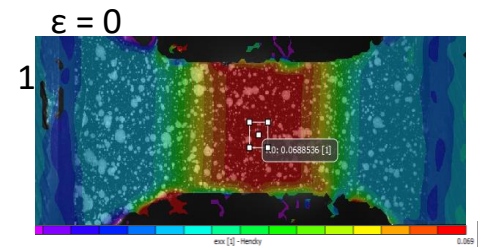
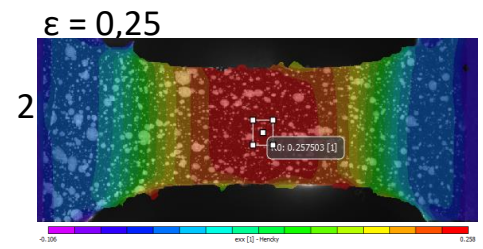
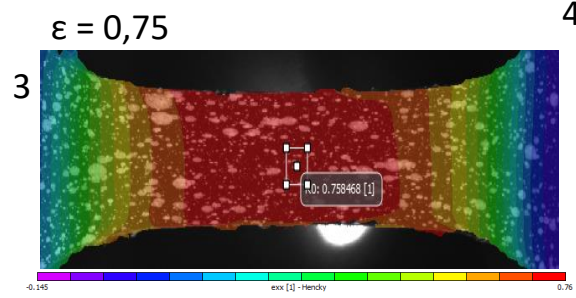
# II) Champ de déformation PEF

## ❖ Essais lents



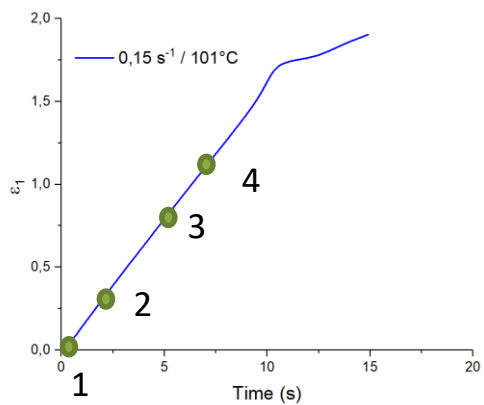
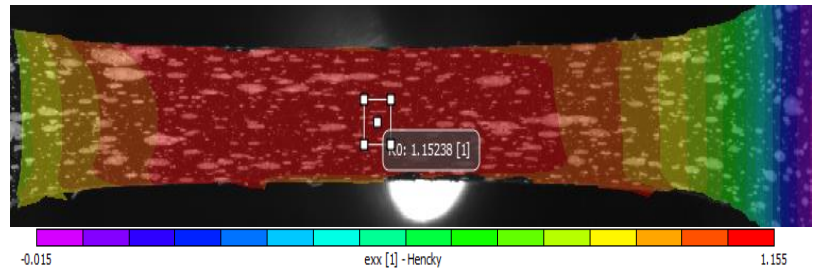
# II) Champ de déformation PEF

## ❖ Essais lents



$\epsilon = 1,15$

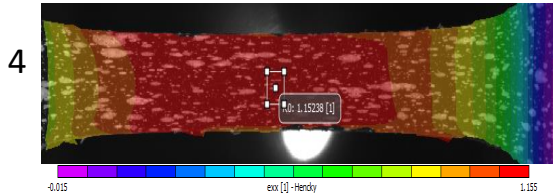
4



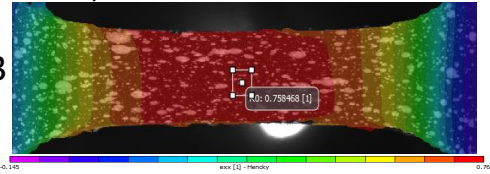
# II) Champ de déformation PEF

## Essais lents

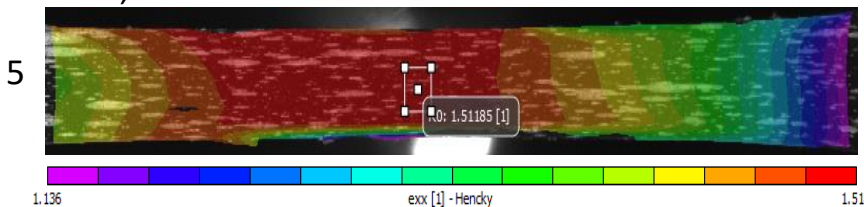
$\epsilon = 1,15$



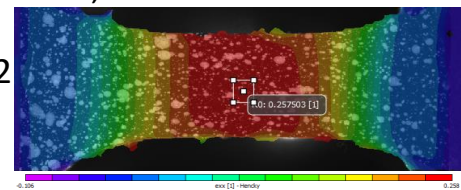
$\epsilon = 0,75$



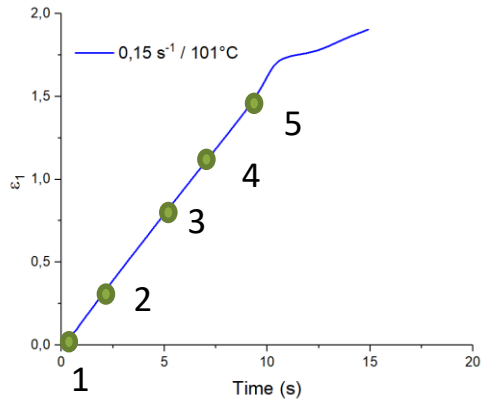
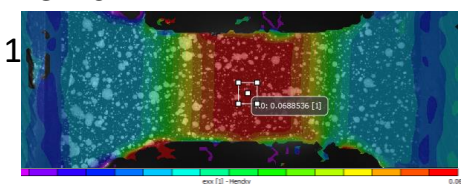
$\epsilon = 1,5$



$\epsilon = 0,25$

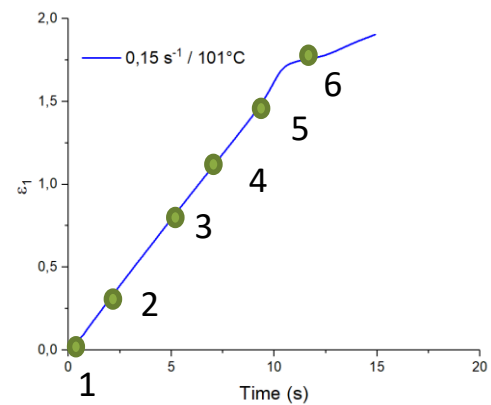
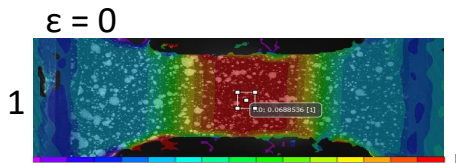
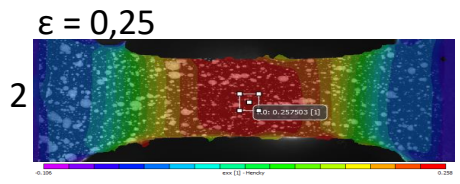
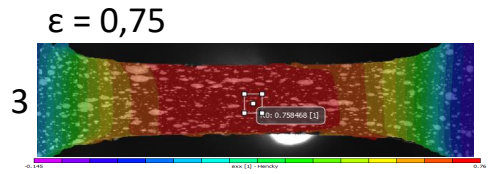
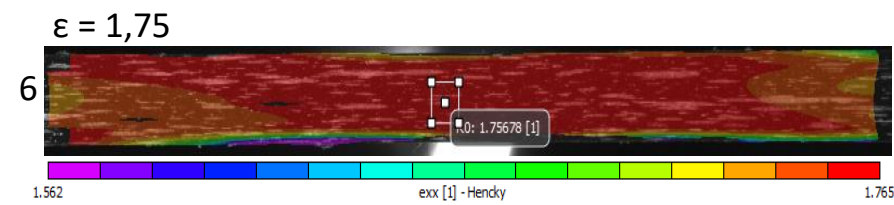
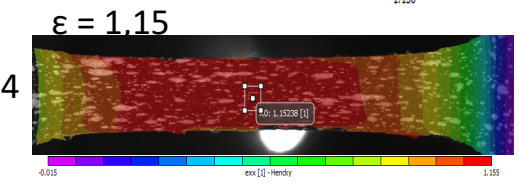
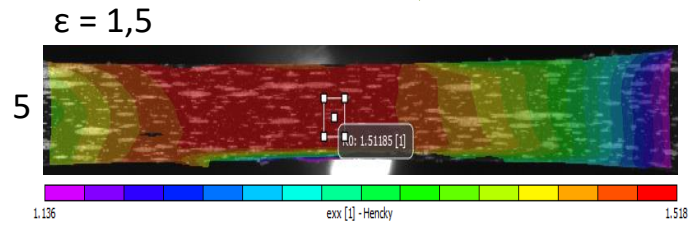


$\epsilon = 0$



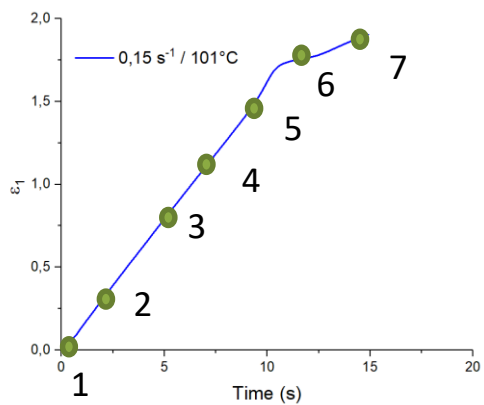
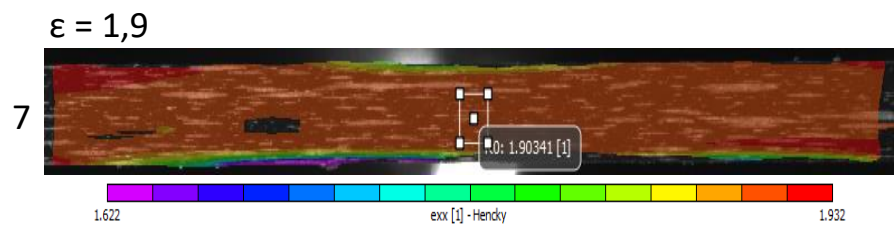
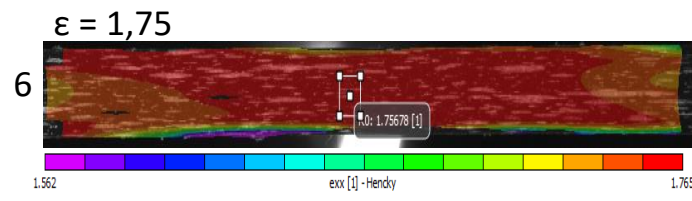
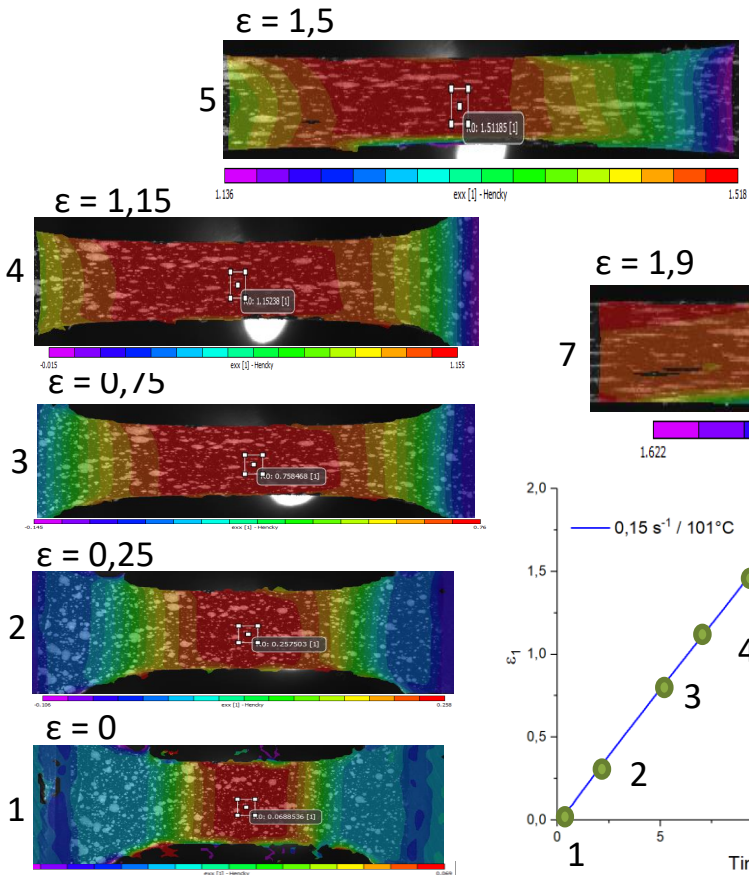
# II) Champ de déformation PEF

## Essais lents



# II) Champ de déformation PEF

## Essais lents





# Microstructure induite



# III) Microstructure induite

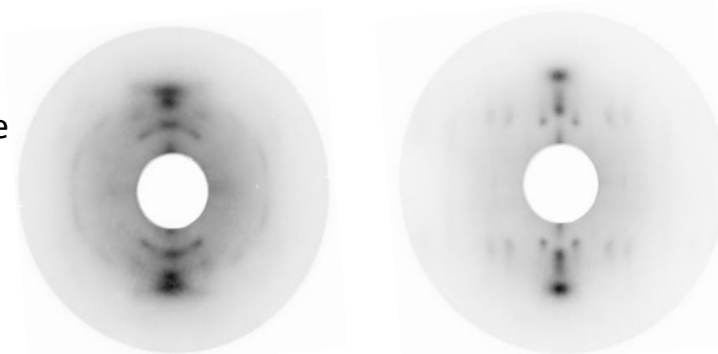
- ❖ Analyse Debye-Scherrer en chambre plane
- ❖ Tâches = diffraction de plans cristallins

$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

Distance écran-échantillon= 70 mm

Temps = 45 min

Recuit = 3 minutes à la température d'étrirage

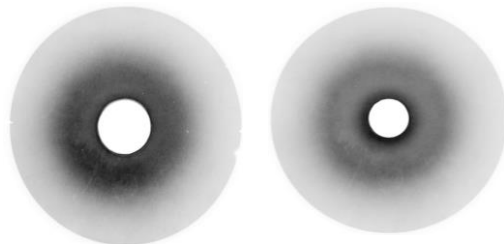


Recuit

Recuit



Traction direction

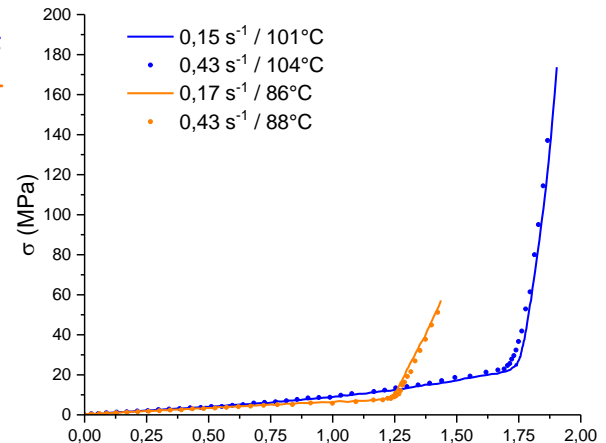


Amorphe

Amorphe

PEF

PET

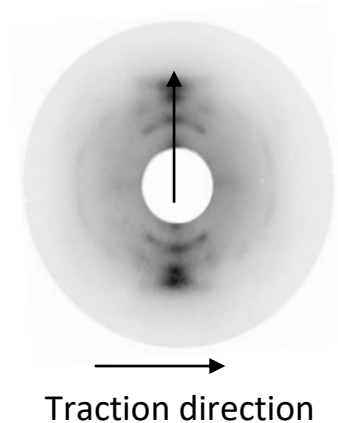
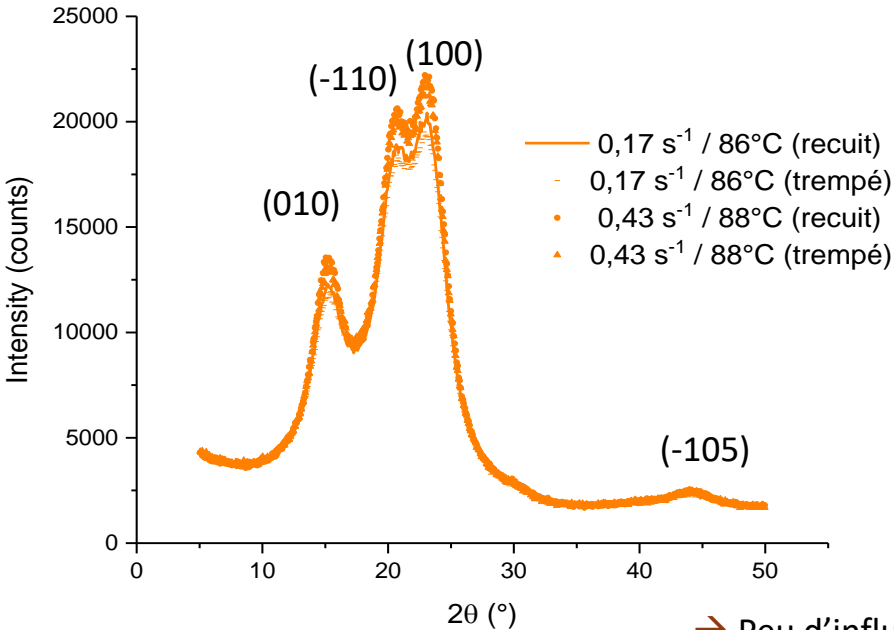




# III) Traitement post étirage PET

❖ Balayage radial dans la direction d'étirage  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  (Transmission)

Plans de type (hk0): plans contenant l'axe des chaînes



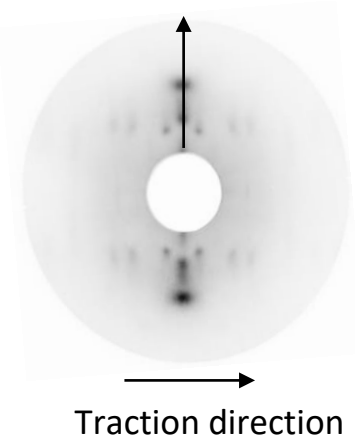
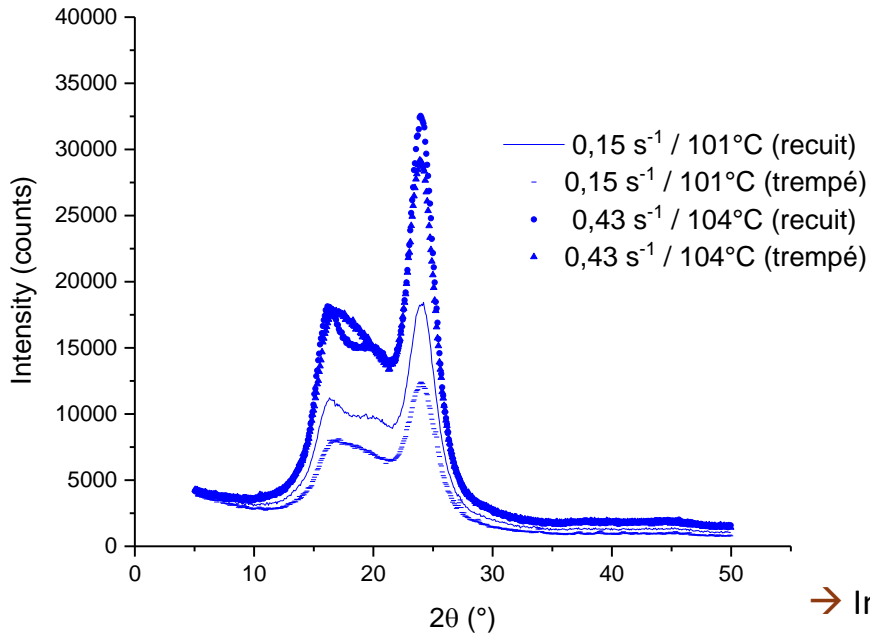
→ Peu d'influence du traitement post-étirage

→ Taux de déformation élevé ( $\lambda=6$ )

# III) Traitement post étirage PEF

❖ Balayage radial dans la direction d'étirage  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  (Transmission)

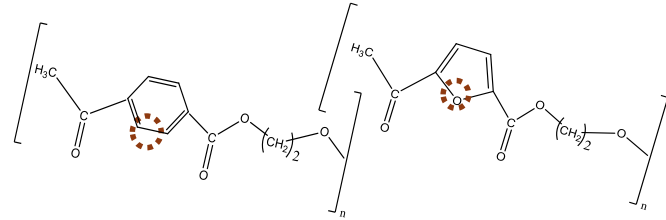
Plans de type (hk0): plans contenant l'axe des chaînes



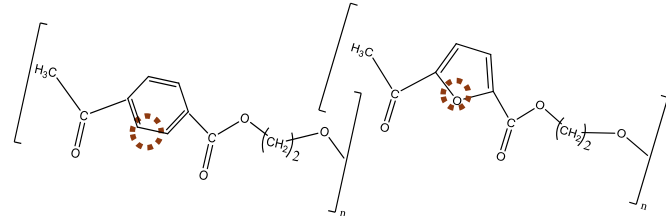
- Influence des conditions d'étirage
- Influence du traitement post-étirage
- Trempe: 2 pics / Recuit: 3 pics

# Conclusions

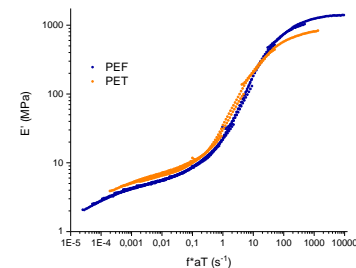
- ❖ PET et PEF sont chimiquement analogues
- ❖ PEF: chaîne plus rigide = meilleures propriétés thermiques, mécaniques et barrières
- ❖ PET: gamme d'étirage plus étroite et plus faible en température



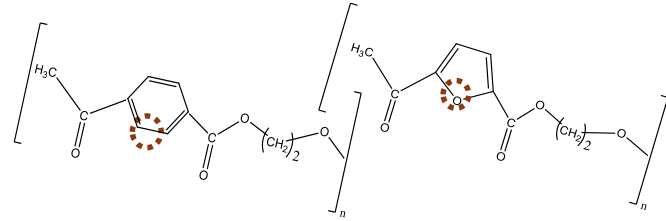
# Conclusions



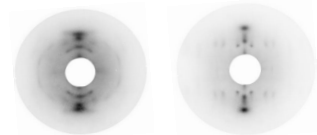
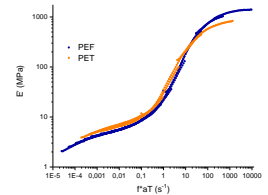
- ❖ PET et PEF sont chimiquement analogues
- ❖ PEF: chaîne plus rigide = meilleures propriétés thermiques, mécaniques et barrières
- ❖ PET: gamme d'étirage plus étroite et plus faible en température
- ❖ Construction de courbes maîtresses proches
- ❖ PEF peut atteindre des taux d'étirage plus élevés que le PET



# Conclusions

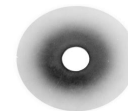


- ❖ PET et PEF sont chimiquement analogues
- ❖ PEF: chaîne plus rigide = meilleures propriétés thermiques, mécaniques et barrières
- ❖ PET: gamme d'étirage plus étroite et plus faible en température
- ❖ Construction de courbes maîtresses proches
- ❖ PEF peut atteindre des taux d'étirage plus élevés que le PET
  
- ❖ Création d'une structure organisée dans les deux matériaux
- ❖ Le traitement thermique et les conditions d'étirage ont plus d'influence sur la microstructure du PEF que sur celle du PET

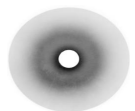


Recuit

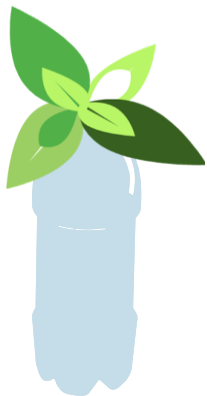
Recuit



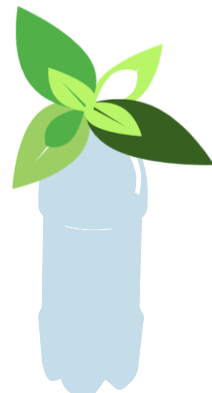
Amorphe



Amorphe



**! Merci de votre attention !**



Remerciements: Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME)

