



**HAL**  
open science

## Prédiction du comportement mécanique en soufflage du PET recyclé à partir d'analyses thermomécaniques

Nathan Sylvestre, Jean-Luc Bouvard, Mikaël Derrien, Xavier Monnier,  
Christelle Combeaud

### ► To cite this version:

Nathan Sylvestre, Jean-Luc Bouvard, Mikaël Derrien, Xavier Monnier, Christelle Combeaud. Prédiction du comportement mécanique en soufflage du PET recyclé à partir d'analyses thermomécaniques. 25<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, Aug 2022, Nantes, France. hal-03902313

**HAL Id: hal-03902313**

**<https://hal.science/hal-03902313v1>**

Submitted on 15 Dec 2022

**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.

# Prédiction du comportement mécanique en soufflage du PET recyclé à partir d'analyses thermomécaniques

**N. SYLVESTRE<sup>a</sup>, J.L. BOUVARD<sup>a</sup>, M. DERRIEN<sup>b</sup>, X. MONNIER<sup>b</sup>,  
C. COMBEAUD<sup>a</sup>**

a. MINES ParisTech, Université PSL, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF),  
CNRS UMR 7635, Sophia, Antipolis, France

[nathan.sylvestre@mines-paristech.fr](mailto:nathan.sylvestre@mines-paristech.fr), [christelle.combeaud@mines-paristech.fr](mailto:christelle.combeaud@mines-paristech.fr), [jean-luc.bouvard@mines-paristech.fr](mailto:jean-luc.bouvard@mines-paristech.fr)

b. Sidel Blowing & Services SAS, Avenue de la Patrouille de France, CS 60627 Octeville-  
sur-Mer, 76059 Le Havre, France

[Mikael.Derrien@sidel.com](mailto:Mikael.Derrien@sidel.com), [Xavier.Monnier@sidel.com](mailto:Xavier.Monnier@sidel.com)

## Résumé :

*Alors que la réglementation européenne impose l'incorporation d'au moins 30 % de PET recyclé (RPET) dans les bouteilles plastiques d'ici 2030, le soufflage de ce matériau est plus complexe que son équivalent vierge : gamme de formage plus restreinte, difficulté à obtenir une distribution d'épaisseurs homogène, nécessité de souffler plus chaud mais sans cristalliser thermiquement. Dans l'étude présentée ici, la caractérisation mécanique du RPET en grandes déformations constitue une première étape vers la compréhension de son comportement en soufflage pour un ajustement plus efficace des paramètres de mise en forme sur ligne de production.*

## Abstract:

*While the European regulation imposes the incorporation of at least 30% of recycled PET (RPET) in plastic bottles by 2030, blowing this material is more complex than its virgin equivalent: more restricted forming range, difficulty in obtaining a homogeneous thickness distribution, need to blow hotter but without thermal crystallization. In the study presented here, the mechanical characterization of RPET in large deformations is a first step towards understanding its blowing behavior for a more efficient adjustment of the forming parameters on the production line.*

**Mots clefs : PET recyclé, analyse thermomécanique, cinématique de soufflage, corrélation d'images**

# 1 Introduction

Le poly(éthylène téréphtalate) (PET) est un polyester thermoplastique semi-cristallin synthétisé par polycondensation du diméthyltéréphtalate ou de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol, aujourd'hui largement produit sous formes de fibres textiles, de films et de corps creux (flaconnage, bouteilles). Le succès du PET dans les bouteilles s'explique par sa transparence, ses propriétés barrières et ses propriétés mécaniques, directement liées à la microstructure bi-orientée induite par l'élongation du PET. Le développement de la microstructure du PET lors du soufflage-étirage, largement décrit dans la littérature, consiste en l'alignement des chaînes amorphes en conformation *trans* dans la direction d'étirage, formant ainsi des zones pré-ordonnées (mésophases) dans lesquelles des interactions fortes de type  $\pi$ - $\pi$  et liaisons H entraînent un durcissement structural de la matière suivi d'une cristallisation induite, ces deux derniers phénomènes étant à l'origine de la régularité d'épaisseur et des propriétés mécaniques et barrières de la bouteille [1]–[6].

Le taux naturel d'étirage (TNE), auquel se produit le durcissement structural du PET, doit être atteint juste avant l'entrée en contact de la bouteille avec les parois du moule refroidies afin d'obtenir les propriétés mécaniques et barrières suffisantes tout en évitant un endommagement dû à un sur-étirage. Le taux de bi-orientation final est déterminé par les géométries de la préforme et du moule de la bouteille, tandis que le TNE dépend de l'architecture et de la longueur des chaînes et de l'écart du polymère à la relaxation principale  $\alpha$ , cet écart étant piloté par le couple {Température ; Vitesse de déformation}.

Ainsi, comme le montrent Deloye, Haudin et Billon [7], [8], les variations d'architecture et de longueurs de chaînes entre les résines PET présentes sur le marché entraînent des différences de gammes de formage et de comportements au soufflage qui nécessitent d'ajuster les paramètres de soufflage à la résine mise en forme.

Or, l'absence de tri entre les différents grades de PET clair en centre de tri et chez les régénérateurs [9], [10] génère des flux de PET recyclés (RPET) hétérogènes et variables en termes de formulation, d'architecture et de longueur de chaîne. En raison de l'influence de ces paramètres sur les conditions nominales de soufflage, les industriels rencontrent des difficultés pour anticiper et s'adapter à la soufflabilité des résines recyclées [8]. La variabilité des RPET est donc un frein à leur incorporation dans les bouteilles plastiques, malgré l'obligation légale d'incorporer au moins 25 % de RPET dans les bouteilles d'ici 2025 et au moins 30 % d'ici 2030 [11], [12].

Face à la complexité du soufflage des RPET (notamment des gammes de formage plus restreintes, une difficulté à obtenir une distribution d'épaisseurs homogène et la nécessité de souffler le RPET plus chaud que le VPET tout en évitant la cristallisation thermique), une meilleure compréhension, voire une prédiction de la variabilité du comportement du RPET en soufflage apparaît nécessaire pour pouvoir *in fine* ajuster les paramètres de mise en forme aux variations de soufflabilité de la résine recyclée. Dans ce cadre, l'objectif de ce travail de thèse est d'identifier des indicateurs matière d'ordre 1 permettant de mesurer et de prédire la variabilité de comportement en soufflage-étirage d'un RPET qui aura subi un certain nombre de recyclages mécaniques.

Dans le cadre de cet article, nous décrivons dans un premier temps le matériau et les méthodes expérimentales utilisées, puis nous présenterons les résultats expérimentaux dont l'exploitation nous permettra de remonter à des paramètres matière liés à la soufflabilité du RPET, à savoir : le taux de cristallinité initial, la gamme de formage mesurée en DMA, le comportement en grandes déformations et le comportement en soufflage-étirage libre. Enfin, les conclusions et les perspectives amenées par nos premiers résultats seront présentées.

## 2 Matériaux et méthodes

### 2.1 Matériaux

Le PET recyclé choisi pour cette étude est le GR475 d'Indorama Ventures, avec une viscosité intrinsèque de 0.8 dL/g. Les éprouvettes de traction et les éprouvettes DMA ont été usinées dans des plaques de 1 mm d'épaisseur obtenues par surfacage à cœur de plaques de 3 mm d'épaisseur, mises en forme par injection. Les essais de soufflage-étirage libre ont été réalisés sur des préformes amorphes en RPET obtenues par injection.

### 2.2 Mesure du taux de cristallinité

Le caractère amorphe ou faiblement cristallin de notre RPET a été évalué par calorimétrie DSC et par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) en chambre plane de Debye-Scherrer.

Les analyses calorimétriques (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ont été réalisées avec une DSC Perkin Elmer 8000 sur des échantillons de RPET d'environ 3.5 mg prélevés dans les plaques surfacées à cœur. La matière a été soumise à un chauffage à 10 °C/min de 30 à 280 °C. La température de transition vitreuse  $T_g$  est déterminée par la méthode des tangentes au niveau du saut de capacité calorifique en montée. Le taux de cristallinité  $\chi_c$  est calculé en montée selon l'équation (1) :

$$\chi_{c \text{ montée}} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{\Delta H_{f0}} \quad (1)$$

avec  $\Delta H_f$  et  $\Delta H_{cf}$  les enthalpies de fusion et de cristallisations froide (J/g), et  $\Delta H_{f0}$  l'enthalpie de fusion théorique d'un PET 100 % cristallin ( $\Delta H_{f0} = 140$  J/g) [13].

Les plaques de RPET surfacées à cœur ont également été analysées par diffraction des rayons X (DRX) en chambre plane de Debye-Scherrer, avec un faisceau incident monochromatique émis par une anticathode de cuivre et filtré par un écran de nickel, de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 1.54$  Å, avec un voltage de 40 kV, une intensité de 30 mA, un temps d'exposition de 20 minutes et une distance film-échantillon de 7 cm.

### 2.3 Analyses DMA

La gamme de formage  $T_a$ - $T_c$  du RPET a été déterminée par analyse dynamique mécanique (DMA) sur une DMA de Mettler Toledo en mode traction sinusoïdale avec une pré-tension de 1 N, à une fréquence de 1 Hz, dans le domaine visco-élastique linéaire (déformation dynamique de 0.04 %). Un balayage entre 20 et 200 °C a été appliqué avec une rampe de 2 °C/min. La largeur et l'épaisseur des éprouvettes étaient d'environ 3 mm et 1 mm respectivement. La trace DMA ainsi obtenue permet de définir un « plateau caoutchoutique » borné par les températures  $T_a$  et  $T_c$ .

Le comportement visco-élastique linéaire du RPET a également été mesuré en fonction de la fréquence d'oscillation de 0.2 à 15 Hz, pour des isothermes comprises entre 75 et 105 °C avec un pas de 5 °C, en mode de traction. En nous basant sur le principe de l'équivalence temps-température développé par Williams, Landel et Ferry [14], qui définit une relation simple entre la fréquence de relaxation mécanique d'un polymère à une température  $T$  et sa fréquence à une température de référence  $T_0$ , appelée fréquence équivalente, nous avons translaté horizontalement et superposé nos différentes courbes isothermes sur l'isotherme de référence, obtenant ainsi une courbe maîtresse du module  $E'$  en fonction de la fréquence équivalente  $f_{eq}$  à une température de référence de 85 °C en petites déformations.

Cette démarche avait déjà été mise en œuvre et validée lors de précédentes études menées sur du PET (par exemple [8], [15]–[17]) dans le cadre d'analyses DMA en fréquences. Ces mêmes études ont étendu

et validé cette équivalence temps-température en grandes déformations, en faisant l'hypothèse que la fréquence équivalente mesurée en DMA ( $f_{eq} = a_{T/T_0} \times f$ ) pouvait être assimilée à une vitesse de déformation équivalente  $\dot{\epsilon}_{eq}$ . Pour cette raison, la grandeur indiquée sur l'abscisse de notre courbe maîtresse sera  $\dot{\epsilon}_{eq}$ .

## 2.4 Étirage uni-axial

En nous basant sur le principe de l'équivalence temps-température, nous avons étiré le RPET dans trois états physiques différents correspondant à trois vitesses de déformation équivalentes prises sur le plateau caoutchoutique de sa courbe maîtresse :  $10^{-2}$ ,  $3 \times 10^{-3}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  afin de balayer la gamme de formage rencontrée lors d'un soufflage industriel (entre  $10^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

Les essais ont été menés sur une machine d'étirage développée au CEMEF (Figure 1), en réalisant un suivi de la température de l'éprouvette avec un pyromètre, et une acquisition vidéo de l'étirage à 10 img/s. Les éprouvettes présentent un mouchetis noir sur fond blanc permettant la mesure du champ de déformation par corrélation d'images sur le logiciel VIC2D fourni par *Correlated Solution*.

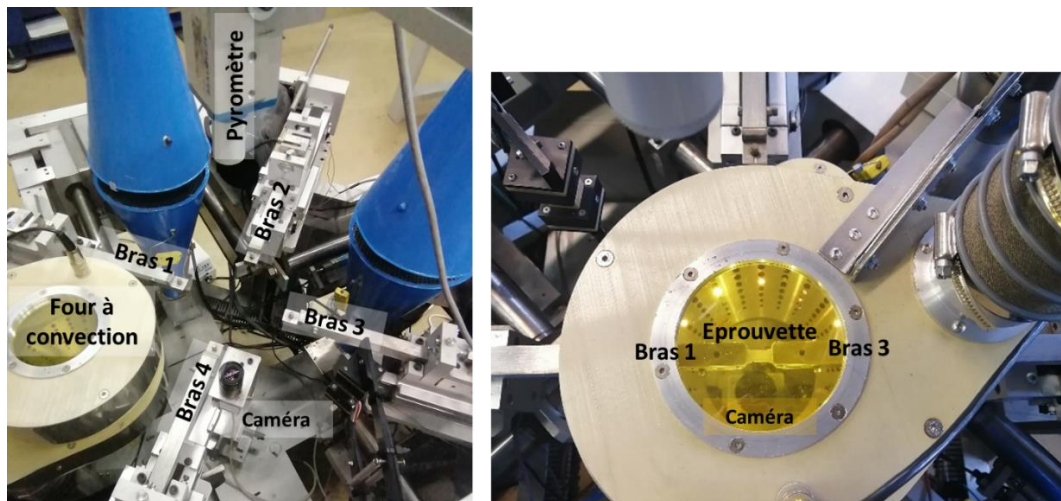


Figure 1. Prototype d'étirage de films. Photo de gauche : vue d'ensemble du prototype avant mise en place de l'éprouvette. Photo de droite : éprouvette positionnée dans le four entre les mors.

Les conditions d'étirage visées sont présentées dans le Tableau 1. Pour essayer d'atteindre une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\epsilon}_{eq}}{a_{T/T_0}}$  constante, nous appliquons un chargement avec une vitesse de déplacement exponentielle des bras.

Vitesse de déformation équivalente $\dot{\epsilon}_{eq}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Couple T ( $^{\circ}\text{C}$ ) / $\dot{\epsilon}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\dot{\epsilon}_{eq}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) réellement obtenue (moyenne sur trois essais avant le durcissement structural)
$\dot{\epsilon}_{eq1} = 0.01 \text{ s}^{-1}$	95 / 0.26	$(3.5 \pm 1.2) \times 10^{-2}$
$\dot{\epsilon}_{eq2} = 0.003 \text{ s}^{-1}$	100 / 0.25	$(5.5 \pm 0.9) \times 10^{-3}$
$\dot{\epsilon}_{eq3} = 0.001 \text{ s}^{-1}$	100 / 0.082	$(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-3}$

Tableau 1. Conditions de mono-étirage des éprouvettes en RPET

Selon les essais, les paramètres VIC2D utilisés sont : un subset entre 17 et 23 pixels, un pas (step) d'un ou deux pixels, et une taille de filtre de 9 points. La déformation moyenne est extraite dans le carré d'analyse blanc placé au centre de l'éprouvette, visible sur la Figure 2.

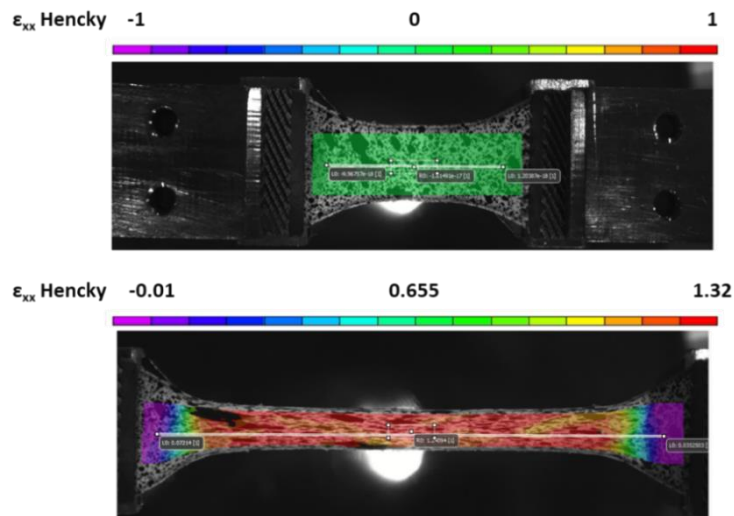


Figure 2. Champs de déformation vraie  $\epsilon_{xx}$  obtenus lors d'un essai d'étirage uni-axial à 95°C et 0.25 s<sup>-1</sup> à l'instant initial et en cours de déformation

La température réelle et la vitesse de déformation longitudinale  $\dot{\epsilon}_{xx}$  locale calculée avec VIC2D nous ont permis de remonter à la vitesse de déformation équivalente réelle au moyen de la loi WLF et de l'équivalence temps-température. Cette vitesse équivalente évolue au cours de l'essai mais reste relativement stable avant le durcissement structural. La valeur moyenne de  $\dot{\epsilon}_{eq}$  avant le durcissement structural, moyennée sur trois essais, est indiquée dans le Tableau 1 afin de positionner nos essais sur la courbe maîtresse du RPET (Figure 8 et Figure 10).

De plus, les données de force et de déformation locale nous ont permis de remonter aux courbes contrainte vraie – déformation de Hencky calculées selon l'hypothèse d'isotropie transverse. Ces courbes présentent une augmentation abrupte de la pente au durcissement structural. Pour chaque condition d'essai, le taux naturel d'étirage (TNE), i.e. le taux d'étirage auquel se produit le durcissement, a été déterminé au croisement des tangentes avant et après le changement de pente. L'évolution du TNE en fonction de la vitesse de déformation équivalente  $\dot{\epsilon}_{eq}$  à une température de référence de 85 °C a ainsi été déterminée grâce à nos trois conditions d'étirage.

Enfin, une comparaison 2D/3D a été réalisée sur deux essais d'étirage enregistrés avec trois caméras. Les écarts relatifs entre les courbes contrainte vraie – déformation vraie 2D et 3D avant le TNE sur nos deux essais comparatifs valent respectivement 3.1 % et 6.0 %. Ces écarts peuvent paraître importants, mais en réalité une comparaison visuelle des courbes montre une bonne superposition (l'essai avec un écart relatif de 6 % est présenté sur la Figure 3). Si l'on s'intéresse aux TNE, les écarts relatifs entre les TNE calculés en 2D et en 3D sur nos deux essais comparatifs valent respectivement 2.5 % et 0.6 %.

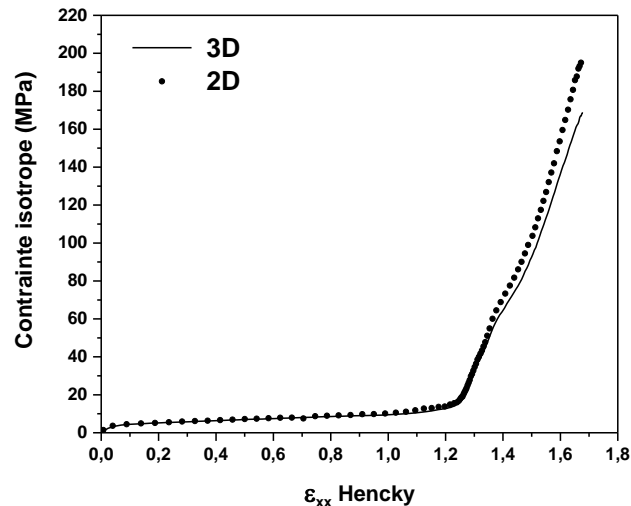


Figure 3. Comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie obtenues avec VIC3D (trait plein) et VIC2D (points)

## 2.5 Soufflage-étirage libre

Des essais de soufflage-étirage libre, c'est-à-dire sans moule, ont été menés sur un prototype développé par Sidel, permettant le suivi de la pression dans la bulle et l'acquisition vidéo du soufflage-étirage à 500 img/s avec une caméra rapide Phantom Miro C110 (Figure 4). Les préformes en RPET présentent un mouchetis blanc sur leur demi-circonférence, permettant la mesure du champ de déformation par corrélation d'images sur le logiciel VIC2D fourni par *Correlated Solution*.

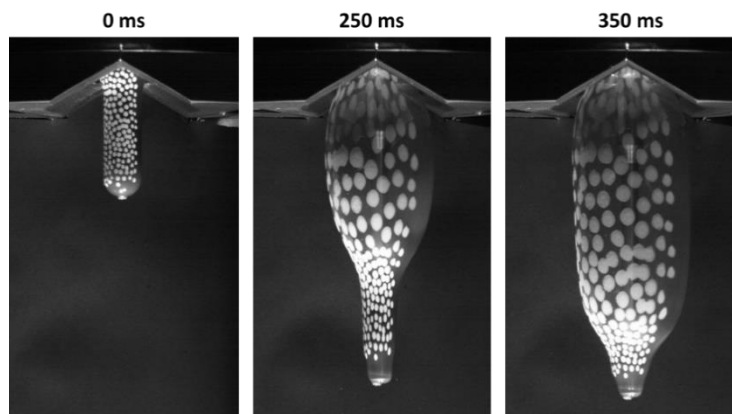


Figure 4. Images enregistrées par la caméra rapide à différents instants du soufflage-étirage libre

Les techniques de caractérisation présentées ci-dessus visent quatre objectifs :

1. Vérifier que le polyester étudié ici se trouve dans un **état microstructural autorisant sa déformation à des taux élevés**. Seul un état amorphe ou faiblement cristallin permet un tel comportement.
2. **Définir la gamme de formage** (couple Température / Vitesse de déformation) pour laquelle le RPET présente un comportement de type visco-hyperélastique (caoutchoutique). Ce comportement permet en effet l'atteinte de grands niveaux de déformation sans endommagement de la matière via des changements conformationnels des macromolécules. Il est impératif de se placer dans cette gamme de formage pour réussir à souffler une bouteille. En-dessous de cette gamme (à une plus faible température ou pour une plus grande vitesse de déformation), le polymère à l'état vitreux sera trop rigide et trop fragile pour être soufflé. Au-delà de cette gamme, le durcissement structural de la matière n'aura pas lieu. La microstructure finale sera alors instable et la bouteille présentera des propriétés mécaniques insuffisantes.

3. Mesurer l'influence du couple Température / Vitesse de déformation sur le **comportement caoutchoutique du RPET en grandes déformations** et en particulier sur son taux d'étirage au durcissement (Taux naturel d'étirage ou TNE) lors d'essais d'étirage à chaud.
4. Mesurer le **comportement en soufflage-étirage libre du RPET** (taux et vitesses de déformation).

Ces différents paramètres matière (le taux de cristallinité initial, la gamme de formage mesurée en DMA, le comportement en grandes déformations et le comportement en soufflage-étirage libre) sont connus pour être liés à la soufflabilité du PET [1]–[6], et donc du RPET. Leur mesure (présentée dans cet article sur le RPET GR474 d'Indorama Ventures) et leur suivi en fonction du nombre de recyclages mécaniques (prévu dans de prochains travaux) nous permettra de mieux comprendre le comportement en soufflage du RPET et surtout l'évolution de son comportement en fonction du nombre de recyclages.

## 3 Résultats

### 3.1 Caractère amorphe des plaques

Le thermogramme du RPET mesuré par DSC, moyenné sur deux échantillons prélevés sur une plaque de RPET surfacée à cœur, est présenté sur la Figure 5. Le taux cristallinité moyen du RPET vaut  $11.6 \pm 1.4$  %. Nos plaques sont donc presque amorphes, comme le confirme le cliché DRX obtenu en chambre plane de Debye-Scherrer en transmission (Figure 6), dont l'anneau diffus est caractéristique du caractère amorphe isotrope du RPET. Le thermogramme DSC permet également de déterminer la gamme de formage  $T_g - T_{c,onset}$  de notre RPET, comprise entre  $76.1 \pm 0.5$  °C et  $112.6 \pm 4.3$  °C. La température de cristallisation froide  $T_{c,midpoint}$  (prise au maximum de l'exotherme de cristallisation froide) vaut quant à elle  $130.3 \pm 0.6$  °C.

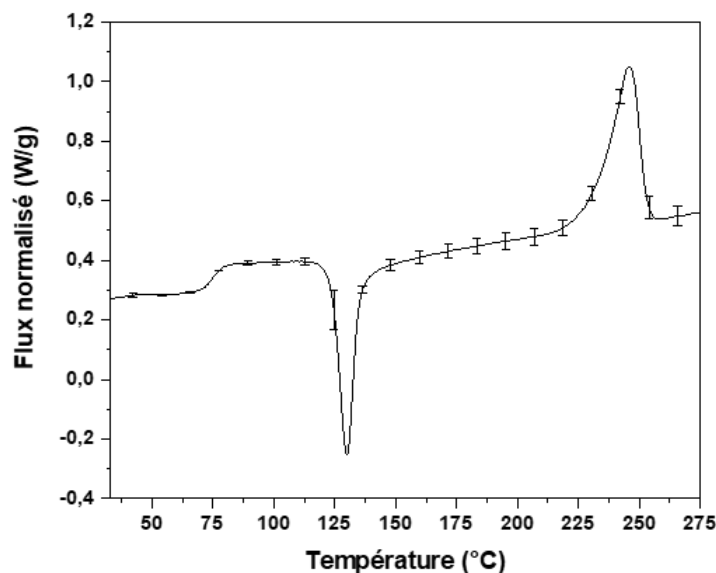


Figure 5. Thermogramme DSC en première montée à 10 °C/min, moyenné sur deux échantillons prélevés dans la même zone (centre) d'une plaque de RPET surfacée à cœur



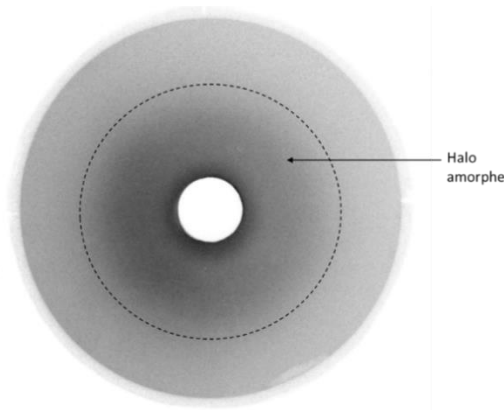


Figure 6. Cliché de Debye-Scherrer obtenu sur un échantillon mince (1 mm) issu d'une plaque de RPET surfacée à cœur, exposé 20 min à une source de 1.54 Å ; 40 kV, 30 mA ; échantillon et film distants de 7 cm

### 3.2 Gamme de formage

La gamme de formage [ $T_\alpha - T_{c,onset}$ ] du RPET déterminée par analyses DMA en mode traction sinusoïdale à 1 Hz (Figure 7 courbes rouges) est comprise entre  $T_\alpha = 84.7 \pm 1$  °C (prise au maximum du pic de  $\tan(\delta)$ ) et  $T_c = 116.0 \pm 1$  °C (mesurée au niveau de l'augmentation abrupte du module  $E'$  à l'état caoutchoutique).

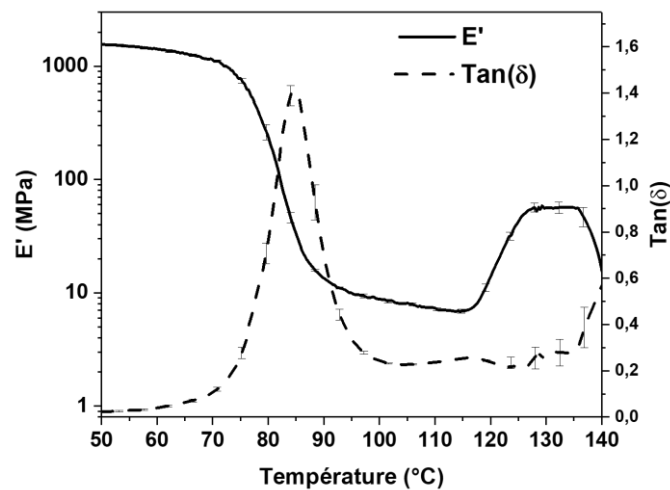


Figure 7. Module de stockage  $E'$  (trait plein) et tangente de l'angle de perte  $\tan(\delta)$  (trait pointillé) du RPET mesurés par analyse DMA en mode traction sinusoïdale à une fréquence de 1 Hz dans le domaine visco-élastique (moyenne sur six essais).

### 3.3 Courbe maîtresse et étirage uni-axial

La courbe maîtresse en Figure 8 permet de définir la vitesse de déformation équivalente  $\dot{\epsilon}_{eq}$  et donc l'état caoutchoutique dans lequel on souhaite solliciter notre matière recyclée lors des essais d'étirage.

Les facteurs de glissement  $a_{T/T_{ref}} = \frac{\dot{\epsilon}_{eq}}{\dot{\epsilon}_T}$  sont quant à eux déterminés lors des scans en fréquence (Figure 9)

et permettent de définir les couples  $T$  (°C) /  $\dot{\epsilon}$  ( $s^{-1}$ ) à appliquer en pratique pour atteindre la vitesse de déformation équivalente souhaitée  $\dot{\epsilon}_{eq}$ . Nos essais DMA nous ont en effet permis de déterminer les

coefficients viscoélastiques  $C1$  et  $C2$  de la loi WLF :  $\log(a_{T/T_0}) = -\frac{C1*(T-T_0)}{C2+(T-T_0)}$  avec dans notre cas

$T_0 = 85$  °C,  $C1 = 6.5$  et  $C2 = 35.9$  °C.

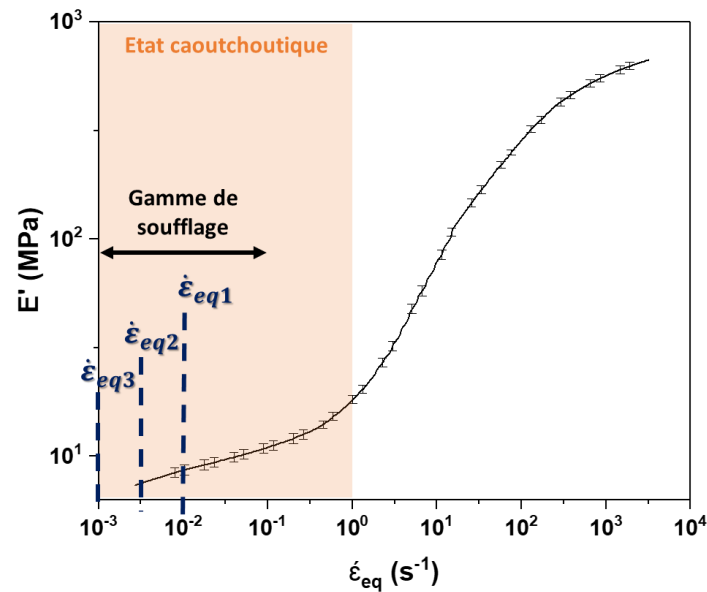


Figure 8. Courbe maîtresse du module de stockage  $E'$  en mode traction à une température de référence de 85 °C et une déformation d'environ 0.04 %. Moyenne sur cinq scans en fréquence de 0.2 à 15 Hz, entre 75 et 105 °C avec un pas de 5 °C. Les vitesses de déformation équivalentes visées lors des essais d'étirage sont indiquées en bleu.

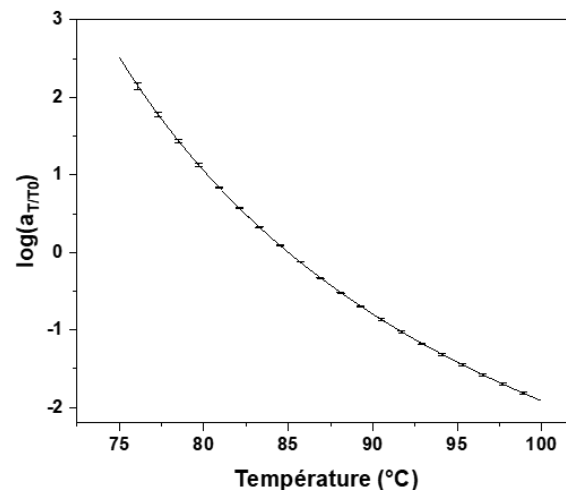


Figure 9. Facteur de glissement  $a_{T/T0}$  en fonction de la température.  $T_{réf} = 85$  °C. Moyenne des fits WLF de cinq scans en fréquence de 0.2 à 15 Hz, entre 75 et 105 °C avec un pas de 5 °C.

La Figure 10 A positionne nos essais d'étirage en termes de vitesses de déformation équivalentes sur la courbe maîtresse du RPET à 85 °C (il s'agit d'un zoom dans la zone caoutchoutique de la courbe maîtresse présentée sur la Figure 8). La Figure 10 B présente les courbes moyennées contrainte-déformation pour trois conditions d'étirage.

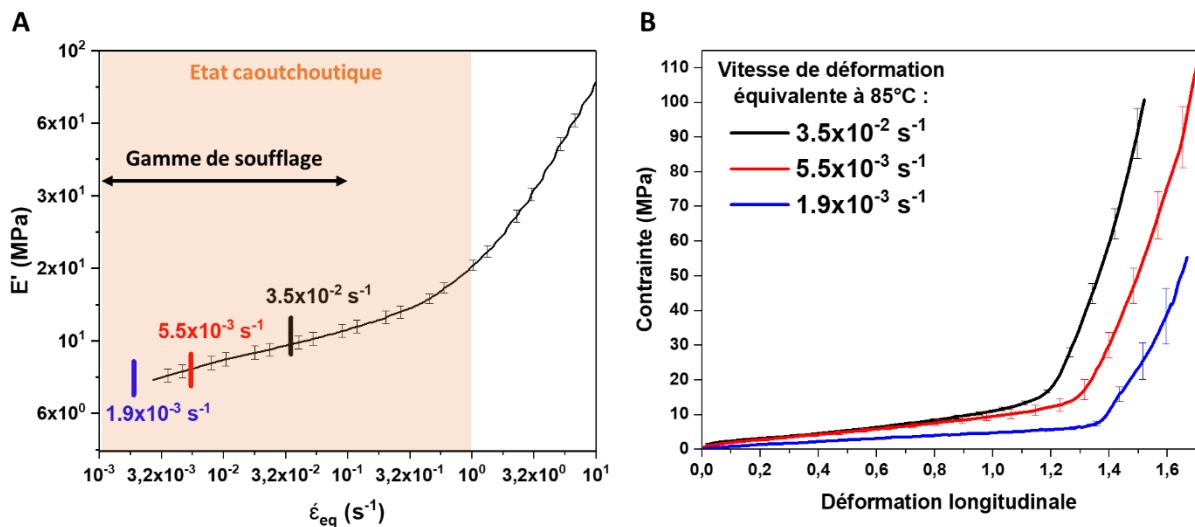


Figure 10. A : Localisation de nos essais d'étirage sur le plateau caoutchoutique de la courbe maîtresse du RPET d'après les vitesses de déformation équivalentes à 85 °C calculées à partir des analyses VIC2D. B : Courbes contrainte vraie - déformation de Hencky longitudinale obtenues pour trois conditions d'étirage. Chaque courbe est la moyenne de trois essais d'étirage.

Sur la Figure 10 B, on constate que le RPET présente une réponse visco-hyperélastique. En effet, les modules élastiques initiaux (pentes sur la première partie des courbes contrainte-déformation) dépendent de la vitesse de déformation équivalente et donc de l'écart à la transition  $\alpha$ . On observe également le phénomène de durcissement structural (augmentation abrupte de la contrainte) dû à l'alignement des chaînes étirées en conformation trans à l'origine d'interactions physiques fortes (interactions  $\pi$ - $\pi$  et liaisons H). Enfin, les différences des pentes contrainte-déformation après le durcissement structural témoignent à nouveau de l'influence de la vitesse de déformation équivalente sur la réponse du polymère : plus ce dernier est étiré rapidement (ou à faible température) plus son durcissement structural est important et précoce.

La Figure 11 compare les taux naturels d'étirage (TNE) en fonction de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_{eq}$  (TNE en échelle linéaire,  $\dot{\epsilon}_{eq}$  en échelle logarithmique). La déformation vraie de Hencky  $\epsilon = \ln(\frac{L}{L_0})$  et le taux d'étirage  $\lambda = \frac{L}{L_0} = \exp(\epsilon)$  au durcissement structural, bien qu'ils apportent les mêmes informations, sont tous les deux présentés ici afin de connaître leurs ordres de grandeurs respectifs. On constate que lorsque la matière est « plus chaude », i.e. pour des  $\dot{\epsilon}_{eq}$  plus petites, celle-ci durcit plus tardivement (à des TNE plus grands) car on laisse plus de temps aux chaînes pour relaxer et se désaligner. De plus, le TNE présente une relation linéaire avec  $\log(\dot{\epsilon}_{eq})$ , du moins dans la gamme de vitesses de déformation équivalentes considérée ici.

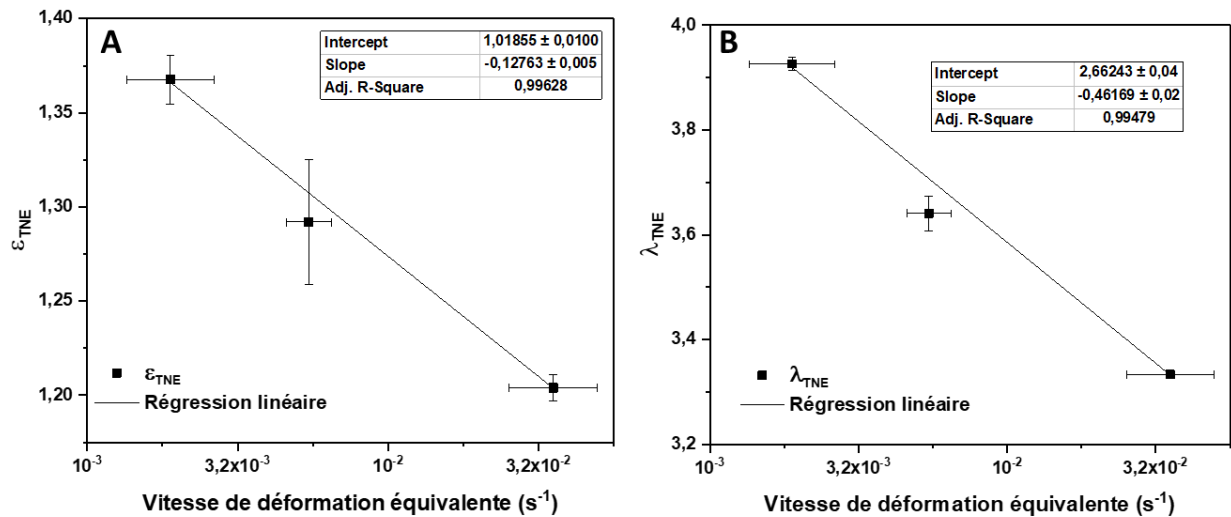


Figure 11. Déformation vraie de Hencky  $\epsilon_{TNE}$  (A) et taux d'étirage  $\lambda_{TNE}$  (B) au durcissement structural en fonction de la vitesse de déformation équivalente et régression linéaire.

### 3.4 Soufflage-étirage libre

Le protocole de soufflage-étirage libre mis en place chez Sidel et décrit dans la partie Méthodes a permis la mesure de la déformation de la bulle par corrélation d'images sur VIC2D (Figure 12) lors d'un essai de soufflage-étirage libre sur une préforme à 109 °C (température mesurée en un point de la préforme en sortie de four avant la stabilisation de 9 secondes qui précède le soufflage de la bulle).

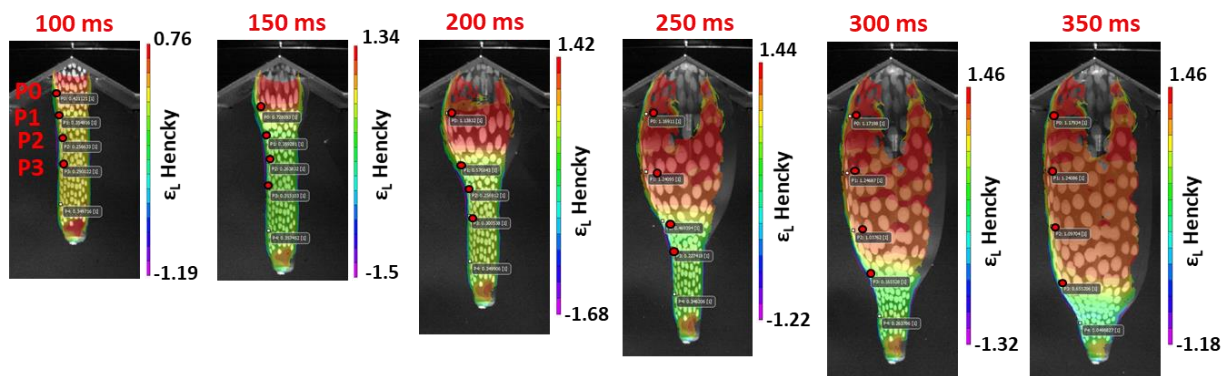


Figure 12. Champs de déformation longitudinale à différents instants du soufflage-étirage libre du RPET

Les déformations longitudinales (sens de la hauteur) ont été extraites en quatre points P0 à P3 (indiqués en rouge sur la première image de la Figure 12).

La Figure 13 présente la pression mesurée dans la bulle, ainsi que les taux d'étirage et les vitesses de déformations longitudinales calculées sur VIC2D sur les quatre points d'extraction P0 à P3.

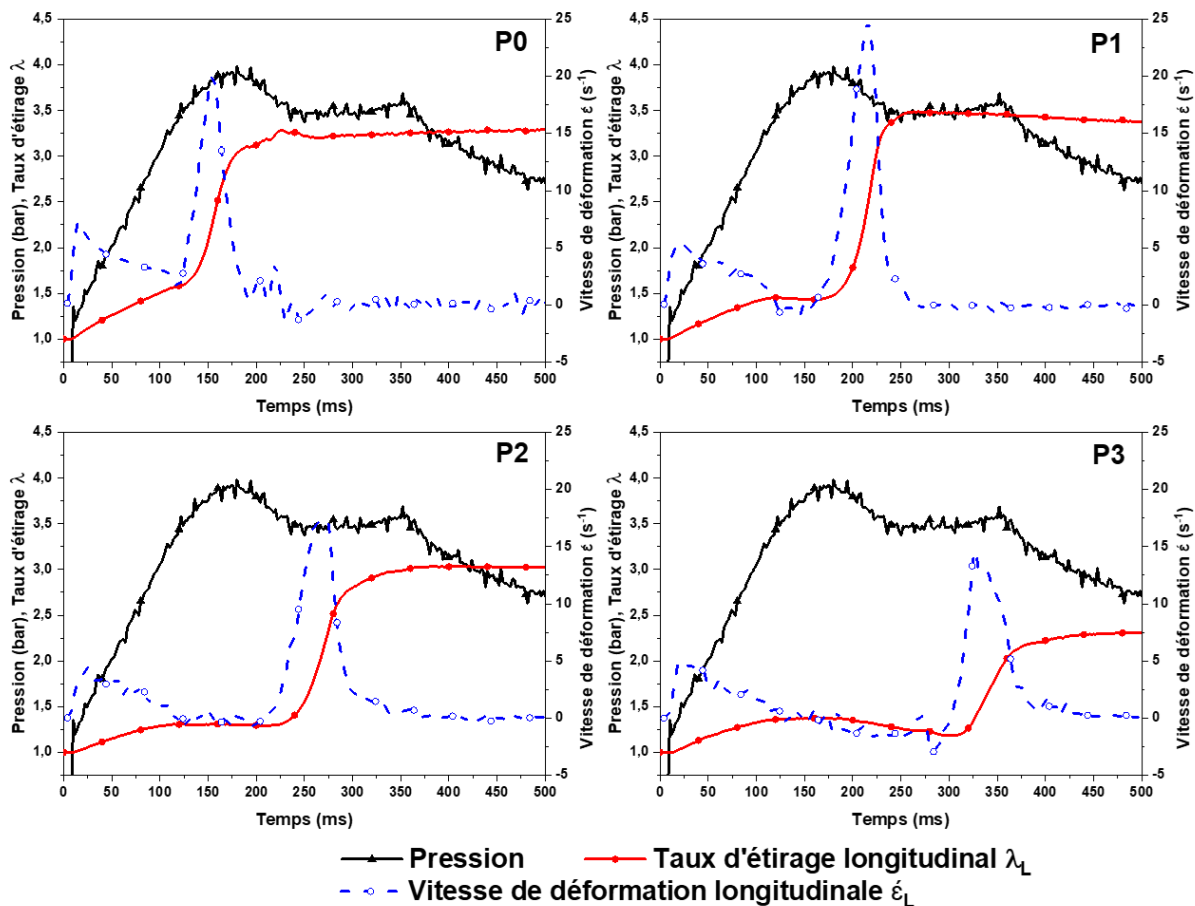


Figure 13. Pression, taux d'étirage et vitesses de déformation longitudinales mesurées en quatre points de la bulle

De 0 à 150 ms, l'augmentation linéaire de la pression s'explique par l'entrée d'air dans la préforme sans que cette dernière ne change significativement de volume. Un taux d'étirage longitudinal est cependant mesuré et s'explique par l'étirage de la préforme par la canne d'élongation.

A environ 150 ms au niveau du pic de pression, on assiste à l'amorçage de la bulle (Figure 12), qui se traduit par une diminution de la pression sous l'effet de l'augmentation du volume. Le passage rapide et soudain de la bulle sur les points P0 à P3 entraîne une augmentation brutale du taux d'étirage longitudinal et un pic de la vitesse de déformation longitudinale. Logiquement, ce pic de vitesse de déformation coïncide avec le pic de pression au point P0 qui se trouve sous le col dans la zone d'amorçage de la bulle. Ce pic de vitesses est décalé dans le temps pour les autres points et arrive d'autant plus tardivement que le point de mesure est situé vers le fond de la préforme.

On note enfin que la propagation de la bulle de 250 à 350 ms se traduit par une pression constante, signifiant que l'entrée d'air dans la bulle et l'augmentation du volume coïncident.

Dans de futurs travaux, nous comparerons les TNE uni-axiaux et les TNE en soufflage (par « TNE en soufflage » nous désignons ici les taux d'étirage finaux mesurés en soufflage libre). En effet, les premiers résultats montrent que les TNE prédits d'après nos essais d'étirage uni-axiaux sont relativement proches des TNE réellement mesurés en soufflage libre dans la direction longitudinale. Cela confirme que le taux d'étirage final, et donc le durcissement de la bouteille, sont pilotés par le couple  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) /  $\dot{\epsilon}$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

## Conclusions

Cette étude a consisté d'une part à mesurer des paramètres matières intrinsèques reliés à l'aptitude au soufflage de la matière, via des mesures laboratoire sur plaques de RPET, et d'autre part à mettre en place une démarche expérimentale basée sur l'équivalence temps-température qui nous a permis de choisir judicieusement nos conditions d'étirage afin de se placer à des vitesses de déformation équivalentes proches de celles rencontrées en soufflage libre. Enfin, nous avons monté un protocole de soufflage-étirage libre permettant la mesure des taux d'étirage de la matière lors de gonflage de la bulle.

En perspective de ce travail, la mesure des taux d'étirage en soufflage ouvre la voie à une comparaison des TNE uni-axiaux et des TNE mesurés en soufflage. En effet, nos essais d'étirage pour différentes conditions de vitesses et de températures nous ont permis d'établir une corrélation entre le TNE et la vitesse de déformation équivalente (Figure 11).

Les premiers résultats montrent d'ailleurs que les TNE prédits d'après nos essais d'étirage uni-axiaux sont relativement proches des TNE réellement mesurés en soufflage libre dans la direction longitudinale. Cela confirme que le taux d'étirage final, et donc le durcissement de la bouteille, sont pilotés par le couple  $T$  (°C) /  $\dot{\epsilon}$  (s<sup>-1</sup>). En résumé, la prédiction du TNE en soufflage libre constitue une des prochaines étapes de notre démarche.

La démarche de caractérisation actuellement mise en place sera prochainement appliquée au RPET et à un PET vierge soumis à plusieurs boucles de recyclage, afin d'évaluer la dérive de leur comportement mécanique (gamme de formage, courbe maîtresse, facteur de glissement  $a_T$ , relation TNE- $\dot{\epsilon}_{eq}$ , cinématique de gonflage) en fonction du nombre de recyclages. Les résultats obtenus sur notre RPET seront ainsi comparés à un PET vierge de référence. A chaque boucle, des caractérisations microstructurales (DSC, DRX, FTIR-ATR) avant et après étirage viendront compléter les analyses mécaniques.

## Références

- [1] A. Ershad Langroudi, « Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse », These de doctorat, Lyon, INSA, 1999. Consulté le: 14 décembre 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/1999ISAL0053>
- [2] E. Gorlier, « Caractérisation rhéologique et structurale d'un PET. Application au procédé de bi-étirage soufflage de bouteilles », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
- [3] Y. Marco, « Caractérisation multi-axiale du comportement et de la micro-structure d'un semi-cristallin : Application au cas du P.E.T », phdthesis, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2003. Consulté le: 9 décembre 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005271>
- [4] E. Deloye, « Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET. - Etude expérimentale », PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [5] M. Picard, « Évolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; corrélation au durcissement structural », phdthesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Consulté le: 3 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00343353>
- [6] E. Forestier, « Strain induced microstructure in PEF, a biobased polymer, upon uniaxial and biaxial stretching above the  $\alpha$ -relaxation », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2021.
- [7] E. Deloye, J.-M. Haudin, et N. Billon, « Influence of chemical architecture of PET on ability to stretch blow moulding », *Int. J. Mater. Form.*, vol. 1, n° 1, p. 715-718, avr. 2008, doi: 10.1007/s12289-008-0315-6.
- [8] N. Billon, « Assessment for stretchability condition of polymers and Time-Temperature Superposition Principle; first step towards a test for recycled PET? », *Polymer*, vol. 231, p. 124145, sept. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124145.
- [9] C. Klein, C. de L. Llanos, et F. Gérardi, « Recyclability of plastic packaging », Cotrep (Comité Technique pour le Recyclage des Emballages Plastiques).
- [10] F. Awaja et D. Pavel, « Recycling of PET », *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n° 7, p. 1453-1477, juill. 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
- [11] L. Nouvelle, « La masse de rPET dans les bouteilles se calculera à l'unité », déc. 2021, Consulté le: 19 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.usinenouvelle.com/article/la-masse-de-rpet-dans-les-bouteilles-se-calculera-a-l-unite.N1593817>
- [12] « Pourquoi le plastique recyclé devient une denrée rare... et chère », *Les Echos*, 18 janvier 2020. <https://www.lesechos.fr/industrie-services/energie-environnement/pourquoi-le-plastique-recycle-devient-une-denree-rare-et-cher-1164105> (consulté le 19 avril 2022).
- [13] J. D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, et A. Ribes-Greus, « The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET) », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, n° 1, p. 98-107, janv. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.008.
- [14] M. L. Williams, R. F. Landel, et J. D. Ferry, « The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, n° 14, p. 3701-3707, juill. 1955, doi: 10.1021/ja01619a008.
- [15] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, et N. Billon, « Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET », *Polymer*, vol. 203, p. 122755, août 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122755.
- [16] E. Forestier *et al.*, « Strain-induced crystallization of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). Mechanical and crystallographic analysis », *Polymer*, vol. 187, p. 122126, janv. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2019.122126.
- [17] M. Girard, C. Combeaud, et N. Billon, « Effects of annealing prior to stretching on strain induced crystallization of polyethylene terephthalate », *Polymer*, vol. 230, p. 124078, sept. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124078.