



HAL
open science

Etirabilité de PET recyclés au-dessus de la transition vitreuse

Christelle Combeaud, Vincent Rohart

► **To cite this version:**

Christelle Combeaud, Vincent Rohart. Etirabilité de PET recyclés au-dessus de la transition vitreuse. 25ème Congrès français de Mécanique, Aug 2022, Nantes, France. hal-03902322

HAL Id: hal-03902322

<https://hal.science/hal-03902322>

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.

Etirabilité de PET recyclés au-dessus de la transition vitreuse

C. COMBEAUD^a, V. ROHART^a,

a. MINES ParisTech, PSL Research University, CNRS, Centre de Mise en forme des Matériaux (CEMEF), UMR 7635, 06904 sophia Antipolis Cedex, France,
christelle.combeaud@mines-paristech.fr,

Résumé :

De nos jours, le PET est un matériau polymère largement utilisé notamment dans le domaine de l'emballage alimentaire. Il présente la faculté de développer une microstructure pseudo-cristalline ou mésophase sous étirage, au-dessus de sa température de transition vitreuse. Les enjeux environnementaux d'aujourd'hui placent le recyclage des matériaux comme un enjeu crucial, et en particulier dans le cas des PET. Le recyclage mécanique du PET peut induire une diminution de la longueur des chaînes, au même titre que la présence de contaminants peut changer la formabilité du matériau. Deux PET vierges (vPET) et deux PET recyclés (rPET) possédant des viscosités intrinsèques comparables ont fait l'objet de cette étude. Les propriétés mécaniques initiales des feuilles extrudées avec les différents PET ont été analysées. Les quatre polymères ont ensuite étirés dans des conditions uni-axiales, pour des conditions d'étirage basée sur l'équivalence temps/température identifié dans le domaine des petites déformations. Un paramètre pertinent, le taux naturel d'étirage (TNE), a pu être proposé de façon à discriminer les différents types de comportements des quatre PET. La pertinence du TNE a pu être éprouvée dans des conditions de formage industriel et permet l'optimisation de la gamme de formage entre vPET et rPET, permettant également des développements microstructuraux plus aboutis.

Abstract :

PET is nowadays an interesting polymer, largely used for food packaging applications. It has the ability to develop a pseudo-crystalline structure or mesophase under stretching above its glass transition temperature. Environmental concerns have granted an increasing interest for recycled materials and thus recycled PET (rPET). Mechanical recycling of PET can affect the chains length as well as the contaminant concentration that will change its formability. Two rPET and two virgin PET (vPET) having dissimilar intrinsic viscosity were then studied by first analyzing the initial properties of the extruded sheets. The four grades were then stretched in uniaxial conditions, based on the time/temperature equivalence principle identified in the low deformations domain. A relevant parameter, the natural draw ratio (NDR) appears to be very efficient to discriminate the relative mechanical responses of the four grades. This parameter whose use has been comforted in industrial conditions allows to optimize the forming range of rPET, compared to vPET, promoting enhanced microstructural development.

Mots clefs : PET recyclés, Equivalence temps/température, Etirabilité

1 Introduction

De nos jours, le recyclage de matière première polymère pour l'emballage alimentaire est devenu une priorité, tant environnementale que sociétale. C'est le constat que fait la commission européenne [1]. L'objectif sera d'incorporer, à partir de 2025, 25% de plastique recyclé dans les bouteilles PET (et 30% dans toutes les bouteilles en plastique à partir de 2030) [2]. Les nouveaux matériaux hybrides que sont les PET recyclés doivent pouvoir répondre aux cahiers des charges existant du packaging alimentaire.

Dans le cas du PET, deux voies de recyclage co-existent. Le recyclage chimique, qui consiste, soit en une dépolymérisation totale en monomères, soit en une dépolymérisation partielle en oligomères des PETs collectés. C'est une voie coûteuse énergétiquement qui ne représente que 15 % des tonnages disponibles sur le marché mondial [3]. L'avantage réside dans le fait que ces matériaux ont subi des étapes de purification et que leurs caractéristiques sont très proches des matériaux vierges d'origine. La deuxième voie de recyclage est le recyclage mécanique, moins coûteuse énergétiquement [3, 4]. Cette voie consiste à transformer à nouveau, par voie fondue, le PET collecté, trié et lavé. La présence des contaminants (encre, papier, autres polymères...) est certaine et va dépendre de la qualité de collecte et de tri. De plus, le fait de fondre à nouveau le polymère va induire des phénomènes de dégradation thermo-mécanique avec une perte des propriétés initiales des PETs d'origine [5, 6]. Une étape de post-condensation est alors nécessaire pour pallier la perte de masse moléculaire des matériaux. En effet, les applications comme celles de la bouteille requièrent de hautes masses molaires, contrairement aux applications comme la « barquette » dont le cahier des charges est moins contraignant. En termes de propriétés mécaniques, l'étirabilité des PET recyclés mécaniquement est donc un sujet actuel à explorer pour comprendre comment adapter et optimiser les gammes de formage, au cours d'un procédé de thermoformage, ou encore de soufflage de corps creux comme l'ISBM. Pour répondre à ces questions, on s'intéresse, dans la démarche scientifique proposée, à comparer les réponses thermomécaniques de deux PET recyclés et deux PET vierges de référence, initialement amorphes.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux de l'étude

Les PET de l'étude sont au nombre de quatre : deux PET vierges de référence et deux PET recyclés mécaniquement. L'objet du projet consiste à discriminer des comportements de PET vierges et recyclés, mécaniquement très proches et présentant des masses molaires quasiment identiques. Des films minces extrudés sont à l'étude, issus soit de granulés (référéncé « rPET 1 »), soit de paillettes (ou « flakes ») en rPET (référéncé « rPET2 »). Deux références de PET vierge sont également étudiées (référéncées vPET1-1 et vPET 1-2).

2.2 Méthodes utilisées

L'analyse du comportement mécanique en petites déformation est réalisée par DMTA (Tritec 2000, Bohlin instruments). Les échantillons possèdent une largeur de 4 mm et une longueur effective de 5 mm. Le mode tension est utilisé, avec un déplacement dynamique de 3 μm . Des scans en fréquence ont pu être menés de façon à bâtir des courbes maîtresses de référence : depuis 0,1 jusqu'à 30 Hz, pour

des paliers isothermes compris entre 75 et 100 °C, tous les 5 °C. La température de référence a été prise proche de la transition α à 1 Hz, soit pour une température de 80 °C.

Le comportement aux grandes déformations du matériau est analysé grâce à une machine de traction, capable de travailler en température, dans des conditions de mono- ou bi-étirage. Seules les conditions uni-axiales ont été explorées dans ce contexte, jusqu'à rupture de l'échantillon. La figure ci-dessous précise les dimensions de l'échantillon utilisées :

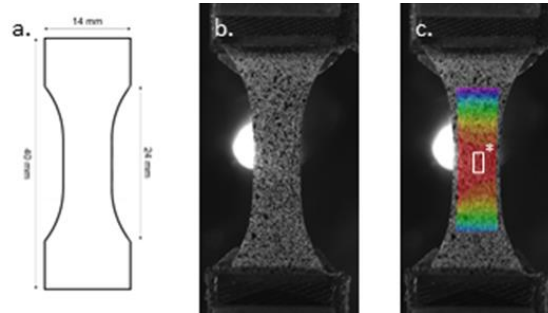


Figure 1 : (a) Dimensions des éprouvettes uni-axiales, (b) Mouchetis aléatoire ou « speckle » utilisé en surface, (c) Exemple d'une mesure de champs de déformation 2D.

Des analyses en contrainte et déformation vraies sont rendues possibles grâce au suivi de champs de déformation en 2D en temps réel, synchronisé aux mesures de force. Les comportements en petites et grandes déformations sont ainsi investigués au-dessus de leur transition vitreuse et en deçà des températures de cristallisation froide, nuisible à la formabilité et transparence optique du matériau. Afin d'être efficace dans le choix des couples (vitesse de déformation, température) utilisables en grandes déformations, on utilise une courbe maîtresse des modules viscoélastiques identifiés en petites déformations, pour une température de référence proche de la transition α . Cette démarche basée sur le principe d'équivalence temps/température a été largement décrite au travers de travaux précédents [7, 8, 9, 10]. On définit une vitesse de déformation équivalente, $\dot{\epsilon} \times a_T$, ou vitesse de déformation réduite, à une température de référence de 80 °C, prenant en compte la double sensibilité du polymère, en vitesse et en température. Le formalisme Williams-Landel-Ferry (WLF) est utilisé. Les comportements respectifs de chacun des quatre matériaux peuvent ainsi être analysés en grandes déformations, pour différentes positions le long du plateau caoutchoutique, soient pour différentes vitesses de déformation équivalentes à la température de référence de 80 °C (ou écart à la transition α) : 5.10^{-3} , 1.10^{-3} , 5.10^{-4} , $2,5.10^{-4}$, 1.10^{-4} et 5.10^{-5} s⁻¹. Ces valeurs seront mieux décrites ci-après, suite à la lecture des courbes maîtresses obtenues. Les vitesses de déplacement des traverses ont été contrôlées en variation exponentielle de façon à imposer une vitesse de déformation la plus constante possible au cours de l'étirage. L'équation 1 décrit l'évolution de la vitesse V des bras, en fonction du temps.

$$V(t) = \dot{\epsilon}_0 L_0 \exp(\dot{\epsilon}_0 t) \quad \text{Équation 1}$$

avec V la vitesse des deux bras mobiles, $\dot{\epsilon}_0$ la vitesse de déformation visée et L_0 la longueur initiale de l'échantillon.

3 Analyse du comportement thermo-mécanique

3.1 Analyse du comportement aux petites déformations

Pour les quatre matériaux, les courbes maîtresses des modules élastiques, obtenues à une température de référence commune de 80°C, sont présentées à la Figure 22.

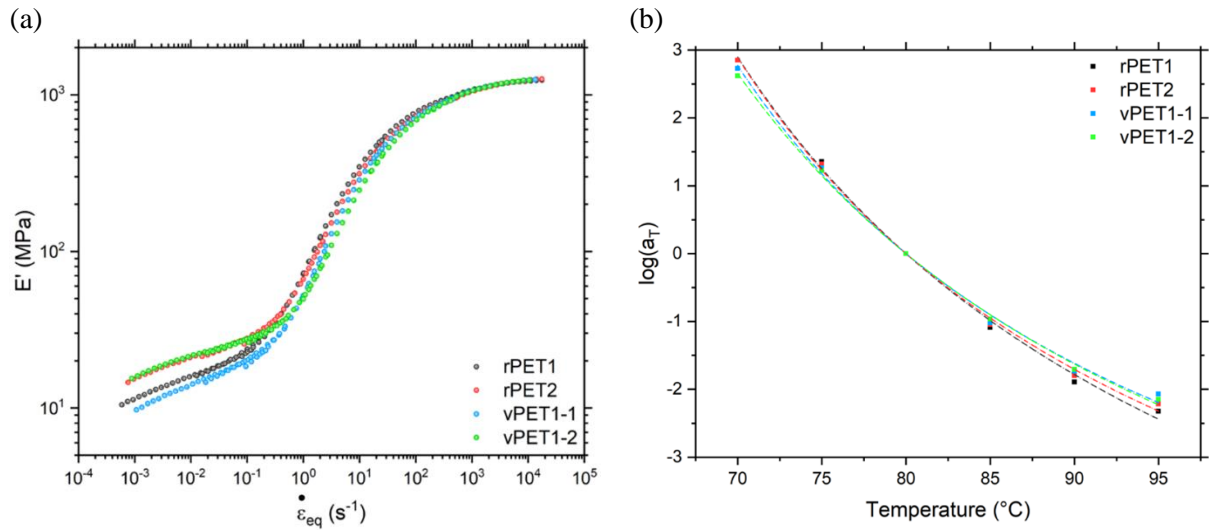


Figure 2 : (a) Courbes maîtresses du module de stockage (E'), pour une température de référence à 80 °C, des deux PET vierges (vPET1-1 et vPET1-2) et des deux PET recyclés (rPET1 et rPET 2) (b) Facteurs de glissement associés.

Le rPET1 présente une inflexion légèrement décalée vers les plus faibles vitesses (ce qui correspond à des températures plus élevées). Les mesures de température de transition principale restent néanmoins très proches d'un matériau à l'autre.

3.2 Analyse du comportement aux grandes déformations

Alors que les comportements apparaissent très similaires dans le domaine des petites déformations, l'analyse en grandes déformations est différenciante, comme en témoigne la Figure 3, pour différentes positions le long du plateau caoutchoutique.

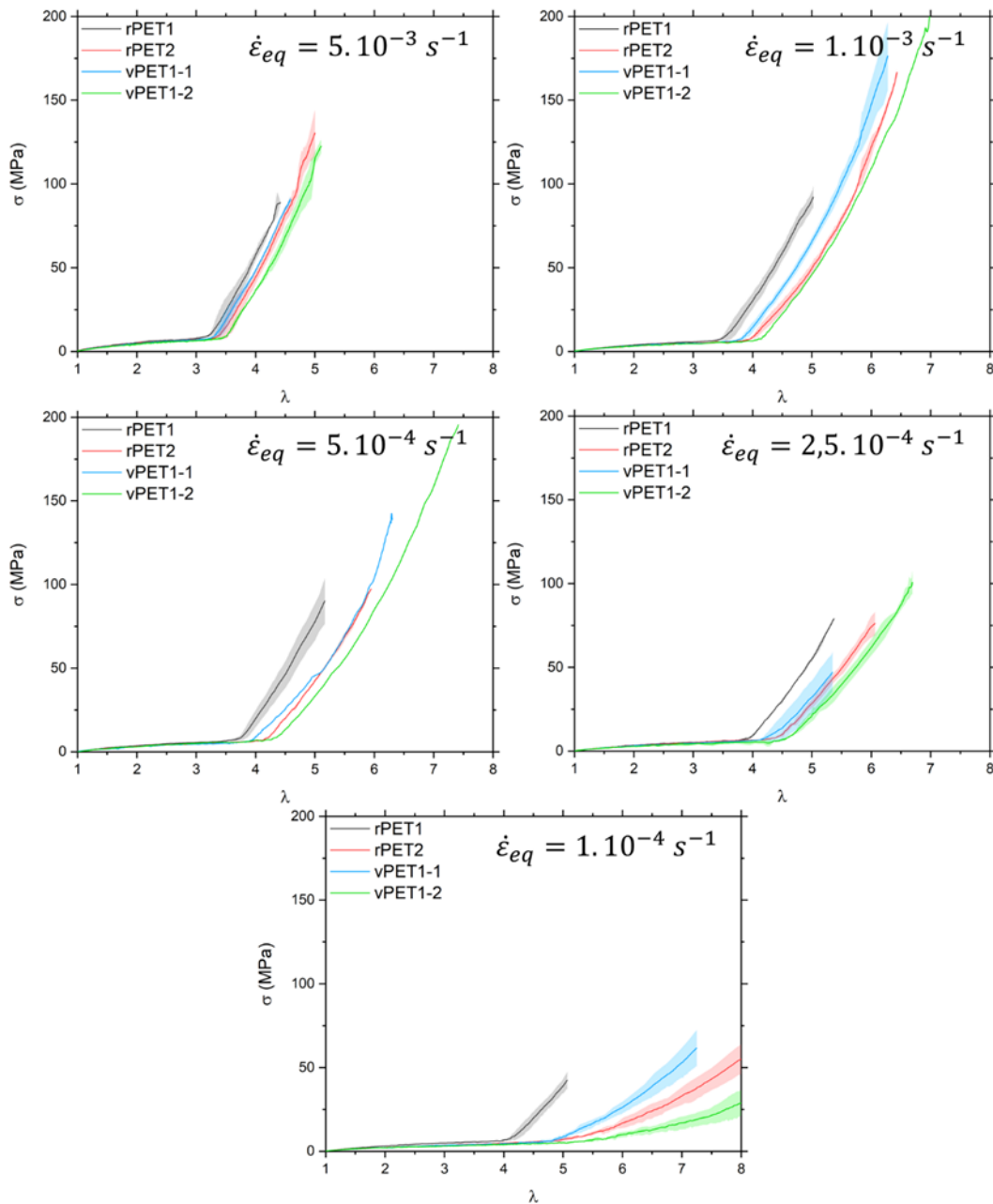


Figure 3 : Courbes de comportement en contraintes et déformations vraies, auxquelles sont associées les dispersions expérimentales (faisceau coloré), obtenues en traction uni-axiale, associées à différentes vitesses de déformation équivalentes, à une température de référence de 80°C : $\dot{\epsilon}_{eq} = 5.10^{-3}, 10^{-3}, 5.10^{-4}, 2.5.10^{-4}$ et 10^{-4} s^{-1} .

On remarque que, pour les premiers instants de la déformation, les quatre courbes se superposent, quelle que soit la vitesse de déformation équivalente considérée. Cette première observation renforce l'idée que l'écart à la transition principale est bien le paramètre déterminant qui pilote la réponse du matériau sur le plateau caoutchoutique, du moins jusqu'au durcissement structural. De plus, par le biais de ces analyses, il est possible, pour un même écart à la transition α , de classer l'aptitude des polymères à développer un durcissement structural, témoin d'une cristallisation induite par la déformation. Le rPET1 aura naturellement une tendance plus aisée à durcir sous chargement, suivi du rPET2, vPET1-1 puis du vPET1-2. Ces trois derniers matériaux parviennent à durcir jusqu'à une vitesse de déformation équivalente minimale de $2,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En-deçà, les pentes de durcissement

s'affaissent, victime d'une mobilité moléculaire trop prégnante. Dans le cas du rPET1, une vitesse de 10^{-4} s^{-1} est admissible et permet l'observation franche d'un taux naturel d'étirage (TNE). Ces réponses mécaniques ne sont pas liées à l'état plus ou moins caoutchoutique des matériaux mais bien à leur propriété intrinsèque et leur aptitude à cristalliser en dynamique. Des analyses microstructurales auraient pu permettre de faire le lien direct entre le durcissement structural et la cristallisation induite. Ce seront des points à vérifier pour le futur de ces travaux. Les TNE associés au durcissement structural sont représentés, pour les quatre matériaux, en fonction des différentes vitesses de déformation équivalentes explorées (Figure 4).

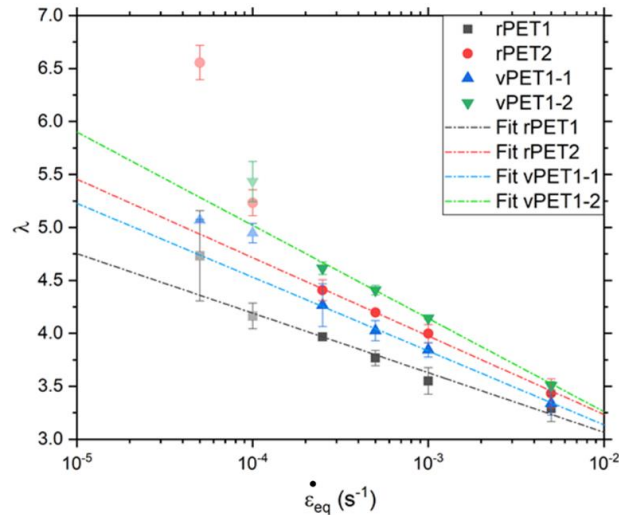


Figure 4 : Evolution du taux naturel d'étirage λ (TNE) en fonction de la vitesse de déformation équivalente, pour les 4 différents PET.

Par cette représentation graphique en échelle logarithmique, on montre qu'il existe une dépendance en loi puissance du TNE à la vitesse de déformation équivalente. C'est un résultat nouveau dont la littérature actuelle ne fait pas état. Cette dépendance existe jusqu'à une valeur minimale de la vitesse de déformation, en deçà de laquelle le matériau ne durcit que difficilement (points aux couleurs estompées, à gauche sur le graphique). Il est alors possible d'avoir une lecture claire et distincte des aptitudes des matériaux à cristalliser. Pour un couple (vitesse de déformation, température) imposé par le procédé de formage à chaud, le rPET1 sera le plus apte à durcir localement, et amorçant une cristallisation dynamique plus précocement que les autres. A l'inverse, le vPET1-1 aura plus de mal à déclencher le processus de cristallisation sous charge. A noter que les masses molaires associées à ces deux matériaux sont rigoureusement identiques. Dans la réalité expérimentale du procédé de formage, c'est ce que l'on observe de façon évidente.

3.3 Confrontation des résultats à un procédé de formage à chaud

Pour des raisons de confidentialité, le formage à chaud utilisé ne sera pas décrit ici. La Figure 5 représente l'évolution des taux d'étirage locaux mesurés le long d'un l'objet formé (et post-étirage), en fonction des vitesses de déformation équivalentes présentées précédemment.

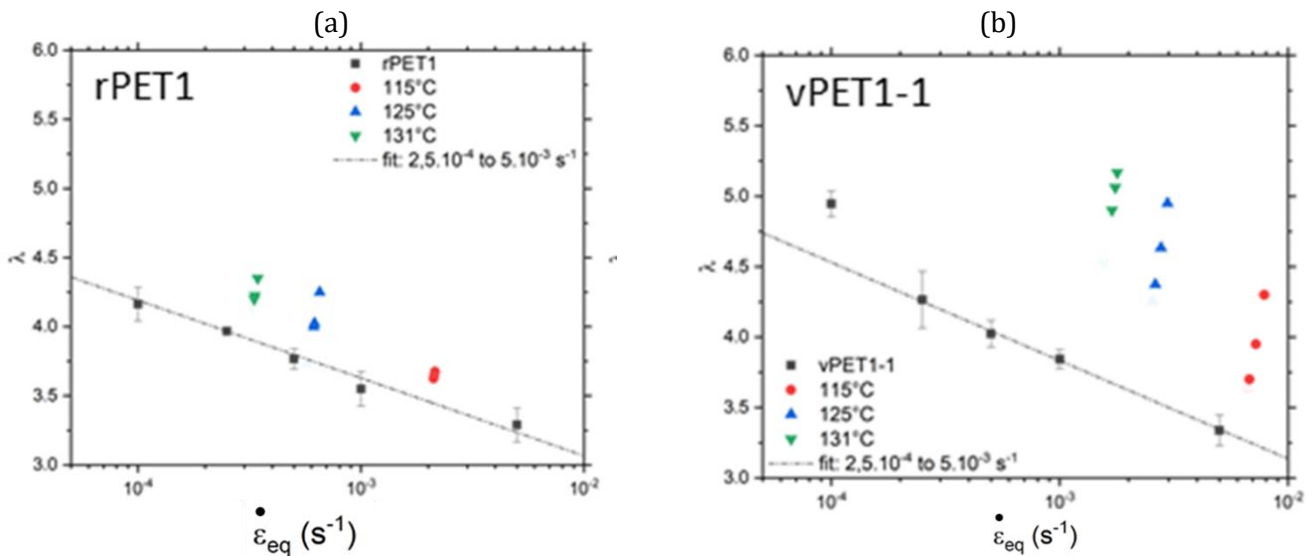


Figure 5 : Comparaison des taux naturels d'étirage λ (TNE) et des taux d'étirage longitudinaux mesurés localement sur l'objet formé, à trois températures différentes 115°C, 125°C et 131 °C, pour le rPET1 (a) et le vPET1-1 (b).

Pour chaque température de formage, trois zones distinctes le long du flanc de l'objet ont été explorées (haut, centre et bas de l'objet), correspondant aux groupes de trois points représentés. A température équivalente, les taux d'étirage atteints au cours du procédé sont très proches du TNE dans le cas du rPET1, ce qui n'est pas le cas du vPET1-1. Pourtant, les deux matériaux possèdent des masses molaires et des transitions principales équivalentes. Ainsi, le vPET1-1 aura développé une cristallisation induite plus aboutie, la déformation ayant pu largement se propager dans la région du durcissement structural. C'est ce que montrent les analyses microstructurales où la perfection de la phase organisée sera systématiquement améliorée dans le cas du vPET1-1. La possible présence de contaminants à faible teneur, couplée à l'origine différente des architectures de chaînes (taux de comonomères non contrôlé par exemple) semble jouer un rôle important dans l'aptitude du PET recyclé à cristalliser en dynamique. A l'heure actuelle, et à notre connaissance, ces résultats ne sont pas décrits dans la littérature. En conditions statiques, depuis l'état solide ou fluide, ces mêmes matériaux présentent une plus grande aptitude à la cristallisation dans le cas des recyclés [11,12]. Dans le cas de notre étude, une cristallisation en conditions dynamiques apparaît plus précoce dans le cas des rPET, qui peut s'expliquer par la présence de contaminants ou de bouts de chaînes issus de la dégradation thermomécanique du recyclé, agissant comme de véritables sites de germination.

Par ailleurs, le fait de travailler à des températures de formage élevées permet de creuser l'écart entre les TNE des matériaux et les déformations finales du procédé. Là encore, les microstructures induites seront de plus en plus perfectionnées, avec la présence de phases amorphes orientées stabilisées. Toutes ces conclusions ont également été validées dans le cas des deux autres PET (rPET2 et vPET1-2).

La Figure 6 montre l'évolution des vitesses de déformations équivalentes estimées au cours du procédé, en fonction de la température.

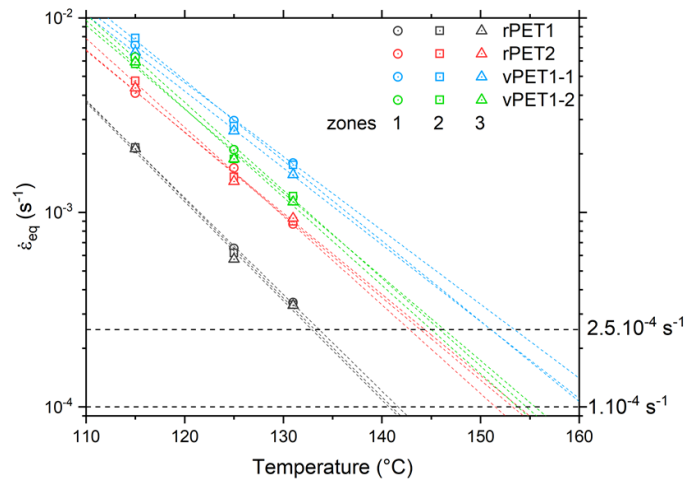


Figure 6 : Vitesses de déformation équivalentes impliquées au cours du procédé de formage et estimées à partir des mesures de déformation finales, en fonction de la température. Les lignes horizontales indiquent la limite des vitesses de déformation équivalentes en deçà desquelles le polymère ne cristallise que difficilement.

D'après les étirages uni-axiaux, on considère ici que les vitesses de déformation équivalentes minimales et admissibles pour développer une cristallisation induite (SIC) sont : 10^{-4} s^{-1} pour le rPET1 et $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour les trois autres matériaux. Les lignes en pointillés horizontales représentent cette limite basse. Pour chaque résine, il est alors possible d'extrapoler une température limite haute de formage compatible avec l'apparition de la SIC. La lecture de ce graphique propose donc les valeurs de températures suivantes : environ 141 °C pour le rPET1, 143 °C pour le rPET2, 146 °C pour le vPET1-2 et enfin 150 °C pour le vPET1-1. In fine, les limites de ces températures de formage risquent d'être posées finalement par la cristallisation froide des PET dans les conditions de process.

4 Conclusion

Pour conclure sur ce cas d'étude, l'approche expérimentale menée a permis d'apporter une compréhension du procédé de formage au travers de plusieurs résines, vierges et recyclées, pourtant physico-chimiquement et mécaniquement très proches. Une optimisation de la gamme de formage a été proposée. Cette approche ouvre la voie à de possibles protocoles de réception « matière » à l'échelle industrielle. Ces protocoles sont basés sur quelques essais simples de caractérisation en laboratoire (construction d'une courbe maîtresse, étirages uni-axiaux et identification de taux naturels d'étirage) capables de positionner un comportement mécanique et une aptitude à la cristallisation induite par rapport à d'autres matériaux de référence. Cette démarche pourrait aussi être extrapolée aux cas de mélanges de matériaux vierges et recyclés.

Références

[1] PlasticsEurope, <https://plasticseurope.org/fr/centre-de-ressources>, Septembre 2021

[2] « Les Bioplastiques biodégradables et compostables, Etat des lieux », Rapport d'information Ademe, Juillet 2019.

- [3] Z. O. G. Schyns, M. P. Shaver, “*Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review*”, *Macromolecular Rapid Communication*, 42, 2021. [doi: 10.1002/marc.202000415](https://doi.org/10.1002/marc.202000415)
- [4] Majumdar A, Shukla S, Singh AA, Arora S, “Circular fashion: Properties of fabrics made from mechanically recycled poly-ethylene terephthalate (PET) bottles”, *Resour Conserv Recycl*, 161:104915, 2020. doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104915.
- [5] J.P Quentin, PET ou polyéthylène téréphthalate, *Techniques de l'ingénieur*, 15 : 2004.
- [6] H. Wu, S. Lv, Y. He, J.P Qu, “*The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing*”, *Polymer Test*, 77:105882, 2019. doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.029.
- [7] C.P. Buckley, D.C. Jones, D.P. Jones, “Hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) under biaxial stress: application of a three-dimensional glass-rubber constitutive model”, *Polymer*, 37 (12): 2403-2414, 1996.
- [8] A. Maurel-Pantel, E. Baquet, J. Bikard, J. L. Bouvard, N. Billon, A thermo-mechanical large deformation constitutive model for polymers based on material network description: Application to a semi-crystalline polyamide 66”, *International Journal of Plasticity*, Elsevier, 67: 102-126, 2015. [10.1016/j.ijplas.2014.10.004](https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.10.004). [hal-01083213](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01083213)
- [9] C. E. Federico, J.L. Bouvard, C. Combeaud, N. Billon. Large strain/time dependent mechanical behaviour of PMMAs of different chain architectures. Application of time-temperature superposition principle, *Polymer*, 139: 177-187, Elsevier, 2018. doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122710
- [10] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, G. Corvec, C. Pradille, N. Sbirrazzuoli, N. Billon. Comparative analysis of the mechanical behaviour of PEF and PET upon uniaxial stretching based on the time/temperature superposition principle, *Polymers*, 13:3295, 2021.
- [11] G. Curtzwiler, K. Vorst, J.E. Danes, R. Auras, J. Singh, « Effect of recycled poly(ethylene terephthalate) content on properties of extruded poly(ethylene terephthalate) sheets », *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 27:65–86, 2011. doi.org/10.1177/8756087911405824.
- [12] Y. Qin, M. Li, J. Kaschta, D.W. Schubert, “Comparing recycled and virgin poly (ethylene terephthalate) melt-spun fibres”, *Polymer Testing*, 72: 364–71, 2018. doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.028. doi.org/10.3390/polym13193295