



**HAL**  
open science

# Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET. - Etude expérimentale

Elise Deloye

► **To cite this version:**

Elise Deloye. Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET. - Etude expérimentale. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT : 2006ENMP1431 . tel-00200808

**HAL Id: tel-00200808**

**<https://pastel.hal.science/tel-00200808>**

Submitted on 21 Dec 2007

**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.





## AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au CEMEF, CEntre de Mise En Forme des matériaux, laboratoire de l'Ecole des Mines de Paris basé à Sophia-Antipolis, sous la direction de Noëlle Billon et de Jean-Marc Haudin. Il s'intègre dans le cadre du projet de recherche PROSPET mis en place par la société Tergal Fibres sous l'impulsion de Gérard Pérez, son directeur R&D, avec l'aide de l'ANVAR Picardie, et regroupe plusieurs laboratoires universitaires (LCPP, CPE Lyon ; LMM/IMP et GEMPPM, INSA Lyon). Je souhaite d'ores et déjà remercier les personnes précédemment citées sans lesquelles il ne m'aurait été permis de réaliser cette thèse.

Je tiens également à présenter mes remerciements :

Aux différents responsables de l'Ecole des Mines de Paris, et notamment du Cemef, qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ce travail.

A mes directeurs de thèse, et tout particulièrement à Noëlle, pour leur confiance toute au long de ces quelques années. Je pense avoir beaucoup appris même si le tutoiement me fait toujours défaut.

Aux principaux partenaires industriels, Jean-François Briois, Jean-Luc Lepage et Gérard Pérez, pour leur investissement dans cette étude et les compétences qu'ils m'ont faites partager au cours de nos discussions.

Aux membres académiques du jury, Monsieur Halary, qui m'a fait l'honneur de présider la soutenance, et Messieurs Chevalier et Séguéla, pour avoir accepté de s'investir dans la lecture de ce manuscrit. Je vous remercie de l'intérêt que vous avez porté à mon travail, de la pertinence et de la qualité de vos remarques.

A Eric Gorlier, pour son encadrement au début de ce projet, son soutien par la suite, et dont j'ai sincèrement regretté le départ.

Aux différents participants de PROSPET, et notamment Jean-Pierre Pascault à qui je suis reconnaissante de m'avoir permis de soutenir à cette date. Je n'oublie pas Stéphane et Quentin pour leur sympathie et regrette de ne pas avoir eu le temps d'une synthèse sur le pilote.

Au personnel du laboratoire qui a facilité et égayé mon quotidien. Je pense plus particulièrement à Marie-Françoise, Sylvie, Manu, Roland, Francis, Marc, Simon, Lionel, Alain et bien entendu Christophe, pour tous ces moments passés à percer les mystères du prototype et sans qui bien des choses n'auraient pas été réalisées, et finalement Erick, pour son amitié et son soutien.

Aux différents étudiants qui, comme moi, parcouraient ces couloirs et hantaient ces salles et avec lesquels j'ai eu l'occasion de sympathiser, de travailler ou simplement d'échanger quelques idées. Je n'en citerai que quelques-uns, un peu au hasard, mais ai une pensée pour tous : Isabelle, Nicolas, Véronique, Christian, Abla, Marianne, Magali, Wiboon, Virginie, Marc, Eric, Olivier, Julien, Sébastien,...

A mes successifs collègues de bureau qui ont su me supporter (ou pas, finalement, qui sait ?). Olga, Eric, Lucia : merci de m'avoir aidée à débiter dans ce nouveau monde, Hakim : merci pour ces bavardages qui m'ont permis de voir autrement, et surtout, Yoann, Omar et Fabien : merci pour cette ambiance ô combien bienfaitrice de tous ces jours pas toujours faciles, sans vous, nul doute que mon moral n'ait atteint de tel sommet.

A mes amis d'ici, Audrey, Carole, Cédric, Olivier, Sylvain, Jean-Luc, pour tous ces moments partagés. Je vous dois beaucoup, une thèse peut-être... Sincèrement merci à vous d'être restés à mes côtés pendant ces hauts, ces bas, plus de trois années durant.

A ma famille, mes proches, mes amis d'ailleurs, pour m'avoir soutenue depuis si longtemps. Papa, Maman, merci d'avoir fait tout ce qui m'a permis d'être aujourd'hui ce que je suis.

Et finalement, Fabrice, merci pour tout. Et ce tout-là est énorme...

## TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I.....	8
I.1. Introduction.....	9
I.2. Synthèse du PET.....	10
I.3. Procédé d'injection soufflage avec bi-étirage en cycle froid.....	11
I.4. Comportement du PET lors de la fabrication d'une bouteille.....	13
I.5. Démarche suivie.....	15
CHAPITRE II.....	17
II.1. Etat de l'art du chimiste.....	18
II.2. Les PET de notre étude.....	31
II.3. Analyse statistique du choix des copolymères et critiques.....	33
CHAPITRE III.....	39
III.1. Une difficulté de l'injection : la cristallisation thermique.....	41
III.2. L'étape de pré-soufflage.....	52
III.3. Températures de soufflage.....	58
CHAPITRE IV.....	71
IV.1. Les formes obtenues en soufflage libre.....	72
IV.2. Comportement mécanique.....	79
IV.3. Comportement de la matière au cours du soufflage.....	93
CHAPITRE V.....	107
V.1. Différences entre le prototype de soufflage libre et la SBO 1.....	108
V.2. Impacts de la présence du moule.....	113
V.3. Illustration de l'importance de la chimie vis-à-vis de l'installation.....	117
CHAPITRE VI.....	121
VI.1. Conclusions.....	122
VI.2. Perspectives.....	124
ANNEXES.....	125



# CHAPITRE I

## CONTEXTE DE L'ÉTUDE

### Tables des matières

---

I.1. Introduction .....	8
I.2. Synthèse du PET .....	9
I.3. Procédé d'injection soufflage avec bi-étirage en cycle froid.....	10
I.4. Comportement du PET lors de la fabrication d'une bouteille .....	11
I.5. Démarche suivie .....	13
Références bibliographiques .....	15



## I.1. Introduction

Le poly(éthylène téréphtalate), ou PET, est un polymère semi-cristallin possédant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques mais aussi une grande résistance chimique et une faible perméabilité aux gaz. Par conséquent, ses applications sont variées : fibres synthétiques, supports d'enregistrement, composants industriels, récipients alimentaires ou pour cosmétiques, pour n'en citer que quelques-unes.

Nous portons notre intérêt sur le flaconnage et plus précisément sur la mise en forme par injection soufflage. Dans ce procédé, une préforme, initialement injectée à l'état amorphe, est chauffée entre les températures de la transition vitreuse et de cristallisation à partir de l'état solide du polymère. Elle est ensuite étirée, par une tige métallique, et gonflée, par un flux d'air, de manière plus ou moins simultanée. La matière est ainsi fortement bi-étirée puis plaquée contre un moule froid ayant la forme de la bouteille désirée. L'épaisseur est réduite d'un facteur compris entre 8 et 12.

A l'heure actuelle, la quantité de PET consommée dans ce cadre atteint 6,5 millions de tonnes, dont 83% pour les boissons, ce qui représente plus de la moitié de la production mondiale. Le taux de croissance annuel du PET dans le domaine de l'emballage s'élève à 14% depuis 1996, et est notamment dû au marché des eaux minérales et des boissons non alcoolisées. Les experts prévoient une intensification de cette tendance, qui serait le reflet de l'utilisation accrue de PET recyclé dans les bouteilles et de l'émergence de nouveaux marchés tels la bière et le lait [1].

Toutefois, cet accroissement nécessite d'améliorer quelques caractéristiques de ce polymère pour l'adapter aux applications visées, comme notamment la tenue thermique pour la stérilisation ou la pasteurisation, les propriétés barrières pour les boissons sensibles, sans oublier le comportement mécanique afin de réduire encore les épaisseurs finales.

Il est par ailleurs reconnu qu'au cours du soufflage, le matériau, initialement amorphe et quasi-isotrope, devient progressivement semi-cristallin et texturé. C'est cette microstructure qui donne à la bouteille finie sa transparence et ses propriétés d'emploi. La cristallisation est induite et contrôlée par la déformation et la température du matériau. Son apparition s'accompagne d'un durcissement structural qui a, en retour, une influence directe sur la cinétique de mise en forme. Il existe donc un couplage très fort entre les paramètres du procédé, la rhéologie du polymère, la cinématique de mise en œuvre et les propriétés finales de la matière. La microstructure accessible au matériau dépend de fait de sa structure moléculaire. Il est donc probable que l'aptitude au bi-étirage soufflage d'un polymère donné et les qualités de la bouteille finale dépendent de ses caractéristiques moléculaires.

Des modifications de la chaîne PET, contrôlables à la synthèse, sont possibles par copolymérisation. Notre objectif est d'explorer cette voie et d'étudier les corrélations entre la structure moléculaire de copolyesters de la famille du poly(éthylène téréphtalate) et leur comportement au cours du procédé d'injection soufflage. Nos travaux ont pour but de poser des bases à la compréhension des relations entre la chimie et le comportement au soufflage du PET. A ce stade nous utiliserons des copolymères réalisables, à l'heure actuelle, en quantité suffisante. A plus long terme, l'ensemble de tels résultats devrait

permettre de pré-définir l'arrangement moléculaire de la chaîne en réponse au cahier des charges de la bouteille finale.

## I.2. Synthèse du PET

Industriellement, le PET est majoritairement obtenu par un procédé continu appelé voie d'estérification directe ou voie ex-PTA [2]. Il s'agit dans un premier temps de la réaction de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol avec élimination de l'eau (figure I-1) jusqu'à l'obtention d'un degré de polymérisation moyen en nombre, DP<sub>n</sub>, de l'ordre de 5 à 10 monomères/chaîne. Cette estérification a lieu à chaud (260°-280°C) et sous pression (de 2 à 6 bars). La polycondensation elle-même se poursuit alors sous vide. Compte tenu de la compétition entre les réactions de dégradation et de polycondensation, un catalyseur doit être utilisé. Ils sont variés [3], cependant les systèmes à base d'antimoine (Sb) sont assez fréquemment choisis pour leur bon rapport activité/prix. La longueur moyenne des chaînes accessible est alors voisine de 100 monomères, trop faible pour les applications bouteille nécessitant des DP<sub>n</sub> généralement compris entre 240 et 300.

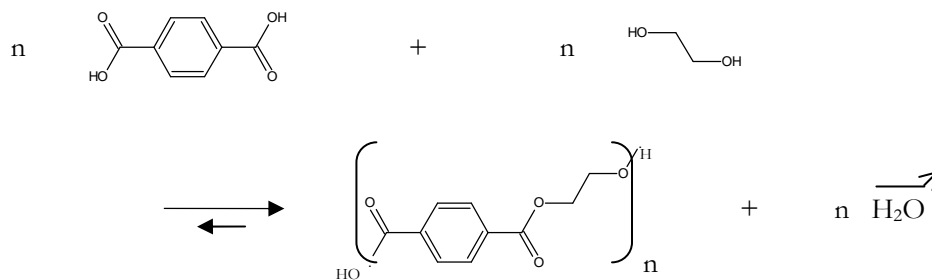


figure I-1 : bilan d'élaboration du poly(éthylène téréphtalate)

Une étape de polycondensation en phase solide, PCS, est donc réalisée pour augmenter la masse molaire. Elle prend place après la granulation sous forme de petits cylindres de 2 à 3 millimètres de longueur du PET issu du réacteur. La PCS débute par la cristallisation des granulés qui s'effectue en plusieurs seuils de température, sous forte agitation, le but étant qu'ils ne se collent pas les uns aux autres. Le premier de ces paliers, le plus long, dure environ 2 heures et avoisine 190°C. Les autres élèvent progressivement la température du polymère à celle de la PCS qui correspond à un séjour de 10 à 15 heures dans un lit fluidisé à 210-230°C sous atmosphère contrôlée. Le temps et la température sont ajustés en fonction de la longueur de chaîne souhaitée. Notons qu'au final le taux de cristallinité est de l'ordre de 44%.

Les paramètres de la polymérisation sont déterminants pour les caractéristiques physico-chimiques du polymère. En fonction des applications, les critères de qualité sont différents. Ainsi, pour un PET dédié aux bouteilles, outre la masse molaire, sont analysés, par exemple, la teneur en groupements terminaux carboxyliques (COOH), qui rend compte de la dégradation de la matière et de sa sensibilité à l'hydrolyse, et le taux de diéthylène glycol (DEG), produit d'une réaction secondaire, reconnu pour ralentir les cinétiques de cristallisation [4]. La colorimétrie, soit la luminance et la couleur du polymère, fait aussi partie des contrôles effectués couramment.

### I.3. Procédé d'injection soufflage avec bi-étirage en cycle froid

La fabrication de bouteilles en PET est généralement réalisée en deux temps séparés par un refroidissement, d'où l'appellation 'cycle froid'. La figure I-2 en schématise les principales étapes. En premier lieu, les granulés sont séchés. Cette phase est nécessaire car la présence d'eau peut engendrer une hydrolyse lors de la transformation ultérieure et ainsi diminuer la masse molaire. Une quantité inférieure à 50 ppm est donc généralement recherchée. Le polymère sec est ensuite introduit dans la presse à injecter pour produire les préformes. Celles-ci sont des pièces cylindriques creuses dont les dimensions dépendent de celles de la bouteille finale. A titre d'exemple, pour conditionner 1,5 litre d'eau minérale, 26 grammes de matière sont utilisés, répartis sur 10 cm de long, 2 à 3 cm de diamètre et 3 à 4 mm d'épaisseur.

Le polymère au sein de la préforme doit être maintenu dans son état amorphe. En effet, la cristallisation thermique a pour conséquence l'opacification du matériau, ce qui est à proscrire dans le cas de la mise en forme de bouteilles. La phase de refroidissement de la matière est donc une étape-clé de l'injection. Les moules doivent donc être munis d'un système de refroidissement efficace. Aujourd'hui, ceux-ci comportent jusqu'à 144 empreintes, les cadences de production pouvant alors atteindre plus de 60 000 préformes/heure.

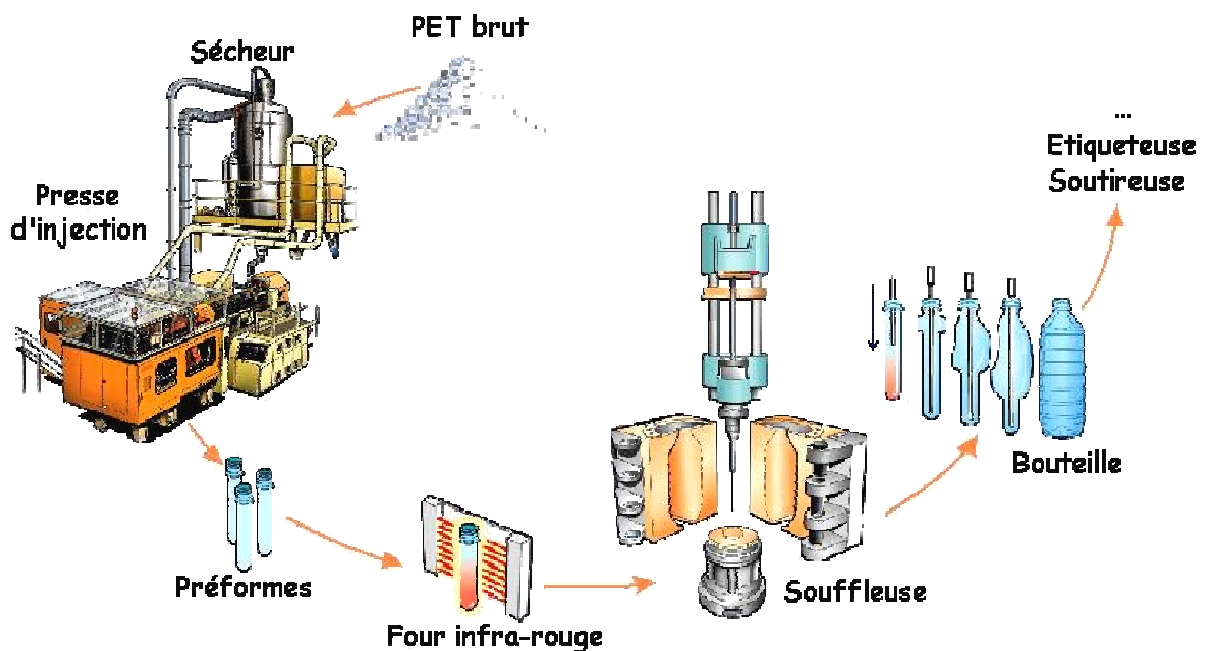


figure I-2 : étapes successives du procédé d'injection soufflage avec bi-étirage en cycle froid

Il n'est pas rare que les préformes ne soient pas injectées et soufflées au même endroit voire par la même société. La seconde étape du procédé de fabrication d'une bouteille débute donc après un temps plus ou moins long de stockage des préformes. Celles-ci sont acheminées jusqu'au four de réchauffage où elles défilent devant des lampes à rayonnement infrarouge ; le goulot, déjà formé, est protégé par un système de refroidissement à eau. Les préformes sont animées au sein du four d'un mouvement rotatif dont le but est d'homogénéiser la température sur toute la circonférence. Une ventilation permet quant à elle d'éviter une surchauffe de la matière en surface. Ainsi le polymère atteint une centaine de degrés en quelques secondes.

Cette température étant supérieure à celle de sa transition vitreuse, il est alors déformable. Il est toutefois à noter que la préforme chaude ne présente pas une homogénéité d'un point de vue thermique. Un gradient longitudinal est imposé dans le but de contrôler le lieu d'amorçage de la déformation, un gradient dans l'épaisseur est subi du fait de l'absorbance et de la conductivité du polymère.

Au sortir du four, la préforme est transférée dans le moule. La mise en forme de la bouteille s'effectue alors en deux étapes. La première est généralement appelée pré-soufflage. Elle est le résultat de l'effet combiné d'une tige d'élongation, qui étire la matière vers le fond du moule, et d'une faible pression d'air, d'une dizaine de bars. Le séquençement de ces deux paramètres dépend des géométries de préforme et de bouteille utilisées. Un certain retard au pré-soufflage est assez classiquement rencontré, qui correspond à une période pendant laquelle seul l'étirage est appliqué. La seconde et dernière phase de l'élaboration d'un corps creux est l'application d'une pression d'air élevée, autour de 40 bars, dont le but est de plaquer la matière contre la paroi du moule afin qu'elle en épouse tous les contours et incrustations. C'est ce contact avec le moule, refroidi, qui abaisse la température du polymère en dessous de celle de sa transition vitreuse et le fige. Les bouteilles ainsi obtenues sont ensuite directement acheminées sur les lignes de remplissage. Les productions actuelles peuvent atteindre 1 600 bouteilles/heure/moule et les souffleuses possédées jusqu'à 28 moules.

De nombreux paramètres de réglage de la souffleuse peuvent influencer les caractéristiques du produit fini. Citons par exemple, et par ordre d'apparition au cours du cycle, la température de la préforme, la longueur et la vitesse d'étirage, le retard au pré-soufflage, la pression et le temps de soufflage.

#### **I.4. Comportement du PET lors de la fabrication d'une bouteille**

Le suivi de la déformation peut être réalisé dans des conditions normales d'élaboration d'une bouteille, i.e. en utilisant un moule transparent [5]. Cependant, il apparaît souvent techniquement plus simple et également plus riche en informations de réaliser des essais de soufflage libre, i.e. sans moule. De fait, la matière n'ayant pas de contrainte géométrique, elle peut exprimer tout son potentiel de déformabilité.

La figure I-3 représente les principales phases d'évolution de la préforme transformée sur un prototype de soufflage libre [6] développé au CEMEF, selon des paramètres classiques de réglage. La notion de retard au pré-soufflage, RPS, est ainsi illustrée, la formation de la bulle ne commençant qu'après 132 ms, occupées par l'étirage seul. De plus, il est possible de constater que l'amorçage de la déformation a lieu sous le goulot du fait, d'une part, du gradient thermique sur la hauteur de la préforme et, d'autre part, de sa géométrie, le col étant moins épais que le corps.

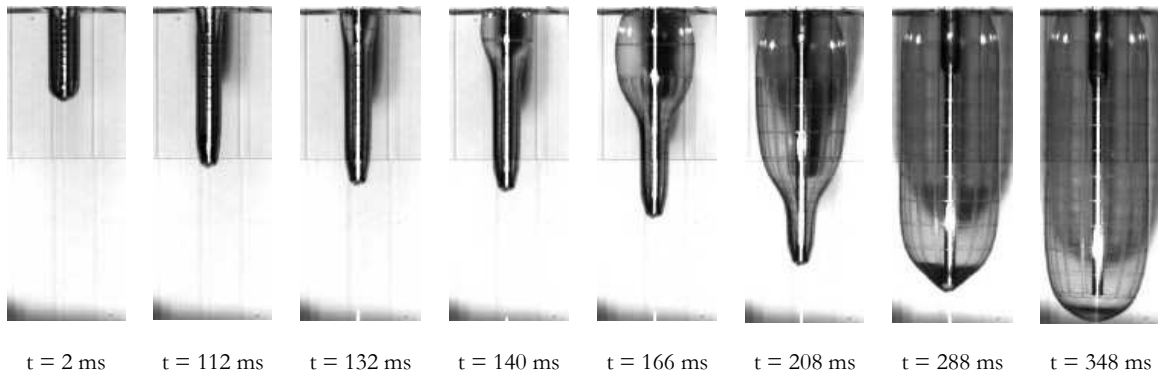


figure I-3 : cinématique de bi-étirage soufflage libre en conditions standard d'une préforme PET [61]

Il est également remarquable que la bulle croît jusqu'à l'atteinte d'un certain diamètre, puis se propage le long de la préforme. Il semble reconnu que c'est le durcissement structural qui détermine ainsi la cinématique de gonflage. Cette notion peut être représentée par le taux naturel d'étirage, TNE, schématisé en figure I-4. De fait, pour dépasser ce niveau d'étirage, il est nécessaire d'appliquer une contrainte beaucoup plus élevée. C'est pourquoi, au cours du soufflage, la déformation se propage le long du corps creux, vers les zones énergétiquement plus favorables. De plus, ce phénomène est relié au changement structural qui est à l'origine des propriétés mécaniques de la bouteille finale.

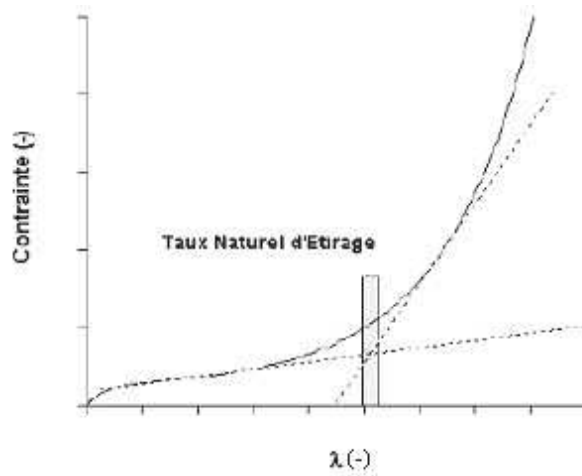


figure I-4 : définition schématique du taux naturel d'étirage (TNE) [61]

La différence de géométrie entre la préforme et la bouteille entraîne un fort étirage de la matière au cours du procédé, un rapport de 3 à 4 est généralement atteint sur les longueurs et diamètres. Les chaînes, rendues mobiles par le passage de la transition vitreuse, vont donc s'orienter et s'organiser en fonction de la sollicitation. Tous les éléments de matière ne subissent pas le même chemin de déformation, l'orientation n'est donc pas homogène le long de la bouteille. De plus, les taux d'étirage du polymère constituant les parois interne et externe de la préforme sont différents et un gradient a été observé dans l'épaisseur même des bouteilles, pourtant faible, de l'ordre de 300 à 500  $\mu\text{m}$  (figure I-5).

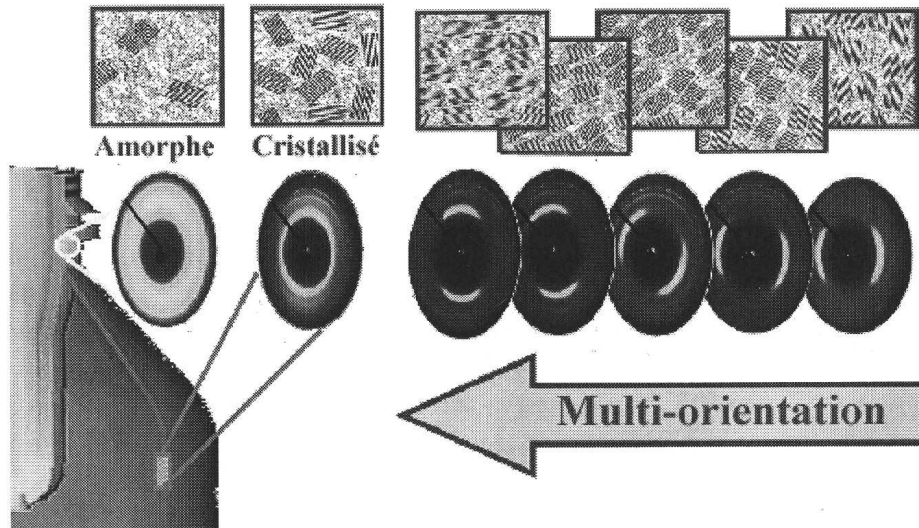


figure I-5 : illustration schématique de la variation des orientations dans l'épaisseur de la bouteille [7] avec une représentation de l'arrangement semi-cristallin (partie supérieure), les éléments plus foncés étant les lamelles cristallines, et les figures de diffraction des rayons X (partie inférieure)

La cristallinité du PET dans la bouteille est liée à sa déformation. L'origine de cette cristallisation induite est soumise à débat. En effet, certains auteurs semblent penser qu'elle se développe par l'orientation des chaînes et qu'elle est à l'origine du durcissement, d'autres sont plutôt partisans d'une cristallisation survenant après la déformation, soit que le durcissement est dû à une organisation non cristalline du polymère [8]. Une étude récente [9] comparant le comportement du PET et du PETG, le poly(éthylène téréphthalate)-glycol, non cristallin, sous sollicitation, a cependant montré un durcissement dans les deux cas, la seconde théorie apparaît alors plus réaliste.

Des travaux précédents ont montré que des conditions de soufflage dépendaient les propriétés de la matière. Le rapport de forme entre la préforme et la bouteille [10] se révèle prédominant. En effet, si le TNE ne peut pas être atteint du fait de considérations géométriques, les dimensions du moule étant inférieures à celles de la bouteille en soufflage libre, les caractéristiques mécaniques de la bouteille seront faibles. De plus, la microstructure semble notamment liée à la vitesse de sollicitation ainsi qu'à la température. Par exemple, si la préforme est trop froide, le matériau est peu déformable et peut s'endommager jusqu'à la perforation, à l'inverse s'il est trop chaud, l'orientation des chaînes peut se relaxer en amoindrissant alors les propriétés mécaniques dues à l'étirage. L'anisotropie cristalline n'est, de même, pas sans effet sur les caractéristiques de la bouteille, les modules en traction ainsi que les allongements à la rupture sont propres à chaque direction, transverse et longitudinale. L'effet de la bi-axialité du procédé n'est cependant pas clairement identifié. Il a pourtant été montré qu'un taux de bi-orientation faible renforce peu les propriétés mécaniques et qu'un taux trop élevé peut les dégrader.

## I.5. Démarche suivie

Le but de cette étude est de déterminer l'influence de divers segments de chaîne dans le comportement du PET tout au long du procédé d'injection soufflage. Aussi, sur une douzaine de copolymères choisis en

fonction de leur formulation chimique, des tests de laboratoire ont été réalisés rendant compte de caractéristiques qui sont déterminantes pour la réponse du matériau. Les différentes étapes de mise en oeuvre de la matière ont été respectées. Ainsi l'échantillon de mesure est issu, selon la propriété étudiée, du granulé, du produit injecté, disque ou préforme en fonction des contraintes de l'essai, ou finalement du corps creux. Celui-ci est obtenu dans un premier temps en soufflage libre sur le prototype du CEMEF (figure I-3), puis sur une souffleuse industrielle, i.e. SBO 1, avec ou non la présence du moule.

Ainsi, après ce bref chapitre introductif qui pose les bases de ce travail, nous établirons une analyse critique de nos matériaux. Nous appuyant sur une revue bibliographique, nous justifierons notre choix des nuances de PET et montrerons le côté novateur de nos travaux dans la caractérisation de la matière au cours du bi-étirage soufflage. Nous définirons finalement les limites de nos interprétations relatives aux corrélations entre la chimie et le comportement de la matière par le biais de l'outil statistique.

La partie suivante a pour but d'introduire plus en détail notre approche du procédé d'injection soufflage. Dans un premier temps, nous montrerons les difficultés liées à l'injection elle-même, principalement la cristallisation thermique, et établirons par DSC (Differential Scanning Calorimetry), pour chaque copolymère, la grandeur pertinente qu'est la vitesse de trempe, sensible à la chimie de la chaîne. Concernant le bi-étirage soufflage, le nombre de paramètres impliqués et les forts couplages existants dans le procédé rendent nécessaire une étude préliminaire afin d'en déterminer les principaux sur lesquels nous concentrer par la suite. Nous présenterons donc l'étape de pré-soufflage ainsi que les éléments les plus influents mis en évidence avec le copolymère standard de notre panel. La température se révélant prépondérante, elle fera l'objet d'une attention particulière, d'une part du point de vue de la formabilité de nos matières, qui présentent des plateaux de mise en forme propres à leur formulation, obtenus par DMA (Dynamic Mechanical Analysis), et d'autre part, d'un point de vue technologique, via le système de chauffe qu'est le four IR.

A partir du point de fonctionnement défini précédemment, nous établirons au chapitre IV le comportement des copolymères en soufflage libre en fonction de la température. Nous tâcherons ensuite de relier notamment le volume de la bouteille obtenue aux différentes grandeurs caractéristiques de la matière telles que la rigidité, déterminée en DMA, ou le durcissement structural, mis en évidence par des essais de traction uni-axiale. La corrélation n'étant pas évidente, les interactions étant nombreuses et complexes, nous aurons recours à l'analyse statistique pour établir nos conclusions. Nous mettrons en évidence l'existence d'un lien entre le chemin de déformation suivi par le matériau et sa structure semi-cristalline et orientée dans la bouteille.

Finalement, une rapide étude du comportement des copolymères en présence d'un moule sera réalisée. Nous effectuerons tout d'abord une comparaison entre le prototype de soufflage libre utilisé et la souffleuse industrielle mise à notre disposition. L'importance de la tige d'élongation dans ce dernier cas sera ainsi soulignée. Nous suivrons également par étape la phase de soufflage. Ainsi nous mettrons en évidence l'existence d'une relation, dans l'optique d'obtenir une bonne bouteille avec de bonnes propriétés, entre la formulation du polymère, les dimensions de la préforme et du moule et les paramètres du procédé.

## Références bibliographiques

- [ 1 ] – . Changes in the PET market, Proceedings of the PET one-day conference “Challenges and Opportunities”, Wiesbaden Germany, 22 March 2005.
- [ 2 ] QUENTIN, J.-P. PET ou polyéthylènetéréphtalate. *Techniques de l'Ingénieur*, 2004, J6488.
- [ 3 ] JABARIN, S.A. Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallization from the melt. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, vol. 34, p. 85-96.
- [ 4 ] QUENTIN, J.-P. Polycondensation des polyesters saturés. *Techniques de l'Ingénieur*, 2004, J5850.
- [ 5 ] YIN, Z.-S., HUANG, H.-X., LIU, J.-H. *Effect of sequence of stretch and blowing on preform growth in PET injection stretch blow molding*. In : Conference Proceedings of ANTEC, Boston, Massachusetts, may 2005, p. 36-40.
- [ 6 ] GORLIER, E. *Caractérisation rhéologique et structurale d'un PET. Application au procédé de bi-étirage soufflage de bouteilles*. Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [ 7 ] MARCO, Y. *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la micro-structure d'un semi-cristallin : Application au cas du P.E.T.* Thèse de Doctorat Mécanique – Génie Mécanique – Génie Civil, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2003, 139 p.
- [ 8 ] PICARD, M. *Déformation du PET amorphe au voisinage de  $T_{\infty}$  évolution microstructurale*. Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 2005, 23 p.
- [ 9 ] DUPAIX, R.B., BOYCE, M.C. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG). *Polymer*, 2005, vol. 46, p. 4827-4838.
- [ 10 ] CHEVALIER, L., MARCO, Y., REGNIER, G. Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET. *Mécanique et Industries*, 2001, vol. 2, p. 229-248.





## CHAPITRE II

### LES COPOLYMÈRES À BASE DE PET

#### Résumé introductif

---

La chimie du PET autorise la synthèse de copolymères variés en introduisant dans le mélange réactionnel à base d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol différentes espèces additionnelles. Les diverses propriétés de la matière, telles que la cristallisation, les comportements mécaniques ou thermiques, peuvent alors s'en trouver modifiées. Dans un premier temps, nous allons donc présenter le matériau, notamment en terme de mobilité puis, de manière non exhaustive, nous établirons un bilan de la littérature rendant compte des paramètres, physiques et chimiques, pouvant modifier son comportement. Nous détaillerons enfin les copolymères de notre étude et réaliserons une analyse critique quant à ce choix.

---

#### Tables des matières

---

II.1. Etat de l'art du chimiste .....	18
II.1.1. Les mouvements de la chaîne PET .....	18
II.1.2. Paramètres influençant la mobilité des chaînes de PET .....	22
II.1.3. Impact de la chimie sur les diverses propriétés .....	29
II.1.4. Bilan sur la littérature .....	30
II.2. Les PET de notre étude .....	31
II.2.1. Objectifs de base et contraintes .....	31
II.2.2. Les copolymères testés .....	32
II.3. Analyse statistique du choix des copolymères et critiques .....	33
II.3.1. Classification ascendante hiérarchique des formulations .....	33
II.3.2. Limites de la caractérisation des copolymères .....	34
II.3.3. Conclusions quant aux matières de l'étude .....	35
Références bibliographiques .....	36

## II.1. Etat de l'art du chimiste

Lors de sa mise en forme, le polymère est soumis à de multiples sollicitations. Certaines relaxations moléculaires peuvent engendrer des macrophénomènes susceptibles de modifier voire de contrôler le comportement du matériau. De nombreux travaux ayant pour but de corréler les paramètres structuraux et les températures de transition associées à ces relaxations ont été menés. Notons que, de même, l'impact de la chimie de la chaîne PET sur son aptitude à la cristallisation est une thématique fortement étudiée. Comme elle n'est pas au centre de notre étude, nous n'en rappellerons toutefois que les principales conclusions.

### II.1.1. Les mouvements de la chaîne PET

- Les conformations du PET :

Les motifs ester de la chaîne de PET peuvent conduire à différentes conformations locales répertoriées en figure II-1. Concernant le groupement éthylène glycol, les valeurs  $0$  et  $\pm 120^\circ$  sont ainsi privilégiées sur le cône de valence autour des liaisons C-O (figure II-1 t et g) et C-C (figure II-1 T et G). De façon équivalente, la position relative des groupes esters dans le plan du noyau benzénique (figure II-1 T<sub>B</sub> et C<sub>B</sub>) est déterminée par l'énergie du système.

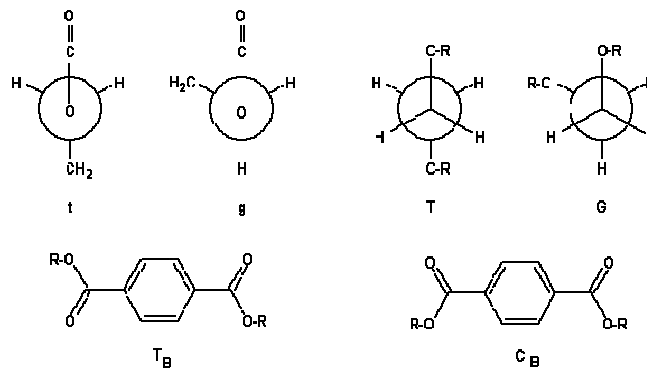


figure II-1 : conformations possibles du PET [11]

Le PET est un polymère cristallisable. Par une étude spectroscopique, Stokr *et al.* [11] montre que le cristal est composé exclusivement de la structure conformationnelle *tTt* avec une orientation *trans* (T<sub>B</sub>) des groupes esters. Quant à la phase amorphe, elle est constituée à 63% de la forme *tGt*, 26% de *tGg* et 7% de *tTt*, les groupes esters étant indifféremment de conformation T<sub>B</sub> ou C<sub>B</sub>.

La cinétique de cristallisation du PET est lente, celui-ci peut donc être figé dans son état amorphe. De ce fait, il peut cristalliser selon deux modes, l'un thermiquement activé, à partir du fondu ou de l'état caoutchoutique, l'autre induit par la déformation dans son état caoutchoutique. Dans les deux cas, la maille du PET est triclinique avec un motif composé d'une seule unité constitutive (figure II-2).

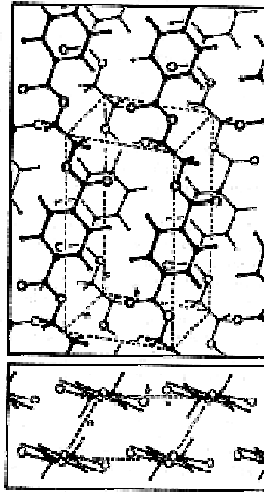


figure II-2 : maille cristalline du PET <sup>[3]</sup> vue dans l'espace (haut) et projetée suivant l'axe c (bas)

Les paramètres de la maille cristalline dépendent légèrement, moins de 1%, des traitements thermiques et mécaniques imposés au polymère <sup>[2]</sup>. Le tableau II-1 résume les valeurs définies par Daubeny *et al.* <sup>[3]</sup> que nous adopterons dans notre étude.

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Fibres étirées à 75°C avec un recuit à 280°C	4,56	5,94	10,75	98,5	118	112

tableau II-1 : paramètres de la maille cristalline du PET <sup>[3]</sup>

▪ Les mécanismes de relaxations moléculaires :

Après une sollicitation, les chaînes polymères peuvent retrouver leur position d'équilibre grâce aux processus de relaxation. La mobilité des segments étant facilitée par l'agitation thermique, la température est donc un paramètre-clef de tels phénomènes.

Les mouvements des macromolécules sont contrôlés par l'environnement de la partie considérée et l'énergie à fournir pour passer d'une position à une autre. Différentes évolutions moléculaires sont alors classées en fonction de la taille des unités structurales impliquées et de la température à laquelle elles apparaissent. Partant du zéro absolu, il est possible de répertorier diverses relaxations, mécaniques ou diélectriques en fonction du mode d'observation, attribuées d'abord aux mouvements locaux tels que la rotation de radicaux (figure II-3  $\gamma$ ) ou les changements conformationnels (figure II-3  $\beta$ ) et, à plus haute température, au dépliement des chaînes entre les nœuds d'enchevêtrement (figure II-3  $\alpha$ ) et à l'écoulement des macromolécules.

De façon générale, toute phase amorphe d'un polymère est caractérisée par un minimum de deux transitions : la transition  $\alpha$ , associée au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, et la transition  $\beta$ , correspondant à l'apparition de mouvements locaux sur la chaîne principale.

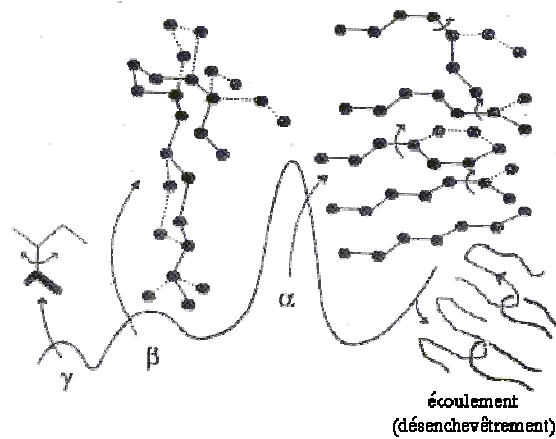


figure II-3 : différents mouvements moléculaires associés aux relaxations macroscopiques (courbe en trait plein)

La transition vitreuse est néanmoins la plus importante puisqu'elle introduit la notion de mouvement collectif à grande échelle. De fait, elle est le reflet d'une discontinuité dans l'évolution des propriétés physiques, en particulier du coefficient de dilatation  $\alpha$ . Ceci peut s'expliquer en introduisant le concept de volume libre, c'est-à-dire la présence de cavités dont les dimensions sont comprises entre celle de la chaîne et celle d'un monomère. Cette grandeur illustre la présence d'irrégularités structurales conduisant à des fluctuations de densité. Concrètement, la présence d'espaces inoccupés facilite le mouvement, ainsi une augmentation de volume libre engendre une diminution de la température de transition vitreuse.

Les températures de transition sont propres à chaque polymère et sensibles à tout un ensemble de paramètres comme, notamment, la flexibilité de la chaîne principale, les groupements secondaires ou l'encombrement stérique.

- Les transitions observées sur le PET :

L'étude de la dynamique des macromolécules de PET met principalement en évidence deux transitions : l'une,  $\beta$ , dont la température se situe vers  $-70^{\circ}\text{C}$  et l'autre,  $\alpha$ , proche de  $80^{\circ}\text{C}$ . L'attribution des mouvements responsables de chacun des mécanismes de relaxation est communément admise. Ainsi la rotation de  $180^{\circ}$  des groupements aromatiques engendre la transition  $\beta$  alors que c'est l'isomérisation gauche-trans des éthylènes glycols qui justifie la relaxation  $\alpha$ .

De plus, le mouvement des phényles semble se compliquer avec l'élévation de la température. En effet, Maxwell *et al.* [4] mettent en évidence, entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ , de petites oscillations angulaires des groupements phényles, mais aussi des groupements carbonyles, qui s'intensifient avec la chaleur. De même, ils montrent que le nombre de phényles doués du mouvement rotatif augmente avec la température jusqu'à la cristallisation. Cependant, aucun lien n'est réellement établi entre les phénomènes de rotation et d'oscillation et aucune influence n'est révélée en ce qui concerne l'évolution de la relaxation  $\alpha$ .

- Cas du PET semi-cristallin :

La description la plus simple d'un polymère semi-cristallin est un modèle à deux phases, amorphe et cristalline, organisées en sphérolites. Le matériau présente alors une transition  $\alpha$  caractéristique de l'état

amorphe. Cependant, certains auteurs, tel Boyer [5], rendent compte d'une double transition  $\alpha$  pour le PET. La figure II-4 résume de façon schématique les diverses morphologies du polymère pouvant être à l'origine de cette observation.

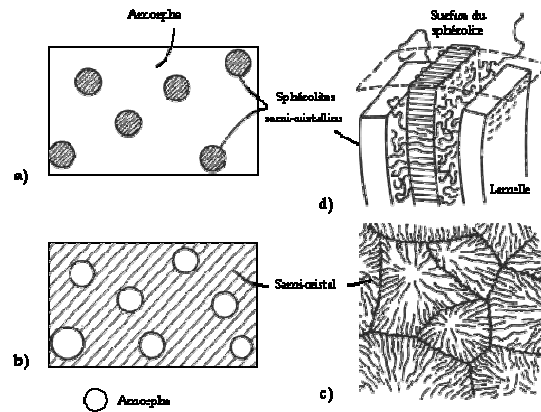


figure II-4 : différentes répartitions des phases amorphes et cristallines [5] : a) sphérolites isolés dans une phase continue d'amorphe, b) amorphe rejeté ( $\chi_c$  élevé) apparaissant aux joints de grains, c) et d) modèle de Takayanagi illustrant l'amorphe isolé

A faible taux de cristallinité, les sphérolites peuvent être considérés comme dispersés dans une phase amorphe continue (figure II-4-a) alors que dans la situation inverse, soit un haut taux de cristallinité, ce sont de petits domaines de polymère amorphe qui sont chassés de l'espace semi-cristallin (figure II-4-b). Un schéma plus spécifique (figure II-4-c) concentre le matériau rejeté aux frontières inter-sphérolitiques. Finalement, la figure II-4-d, basée sur le modèle de Takayanagi [6], représente la phase amorphe contenue dans le sphérolite. C'est cette dernière morphologie qui, selon Boyer, est responsable du second pic de transition  $\alpha$ .

De fait, le polymère désorganisé compris entre les lamelles est isolé de la phase amorphe englobant le cristal par ce dernier. Le comportement de ces deux phases non cristallines peut donc être relativement éloigné. Cependant, il est intéressant de noter que la mise en évidence de ce double pic de relaxation n'apparaît que dans des conditions bien précises comme notamment un taux de cristallinité compris entre 40 et 60 % [5], l'organisation globale du PET pouvant alors correspondre au modèle (a) de la figure II-4.

Depuis, de nombreuses publications ont rendu compte de la présence de cette double transition  $\alpha$ . Dans leur étude sur la morphologie et le comportement mécanique du PET, Groeninckx *et al.* [7] reprennent la description des deux amorphes, l'un inter-lamellaire et l'autre inter-sphérolitique. Quant à English [8], il présente un modèle de mouvement des chaînes décomposé en trois zones caractérisées par la vitesse et l'amplitude du déplacement. Quelle que soit la mise en forme des échantillons (fibres, films ou poudres), il distingue une phase cristalline, une phase amorphe à mobilité réduite et une phase amorphe mobile.

Cependant, la description de l'état intermédiaire reste encore discutée. Contrairement à ce qui précède, Gabriëlse *et al.* [9] imaginent, dans une étude sur les fibres, que les longues chaînes, pouvant appartenir aux différentes phases, rigidifient l'amorphe et que les extrémités comme les boucles, moins structurées, désordonnent le cristal. Quant à Pratt et Smith [10], ils proposent deux explications : l'une considère que

les amorphes (a) et (b) de la figure II-4 ne peuvent relaxer dans les mêmes conditions, à cause de leur environnement très différent, et l'autre utilise la notion d'interaction entre les phases "pures" amorphe et cristalline et leur interface composée d'amorphe rigide ou contraint. Cette dernière approche est, selon eux, la plus satisfaisante.

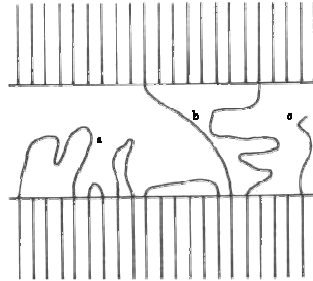


figure II-5 : 3 types de chaînes non-cristallines <sup>[11]</sup> : a) boucles et replis b) liens entre cristaux et c) bouts de chaîne libres

De plus, la question de l'apparition de cette phase reste entière. En effet, Zachmann <sup>[11]</sup> considère qu'elle est due à des chaînes non intégrées au cristal (figure II-5), donc qu'elle est créée au cours de la cristallisation ; alors que d'autres tels Huang *et al.* <sup>[12]</sup> pensent qu'elle est à l'origine de la cristallisation (figure II-6).

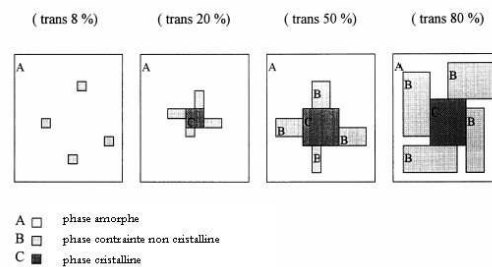


figure II-6 : schéma de répartition des trois phases en fonction du taux de conformations *trans* <sup>[12]</sup>

Malgré leurs divergences quant à la composition et les conditions de création de cette troisième phase, les différents auteurs s'accordent à lui attribuer la température de transition vitreuse la plus élevée. En effet, la diminution des libertés de mouvement, qu'elle soit due à l'encombrement ou à l'enracinement des molécules, nécessite un surplus d'énergie donc une augmentation de la température de transition.

## II.1.2. Paramètres influençant la mobilité des chaînes de PET

- La température de cristallisation :

L'évolution du taux de cristallinité a un impact non négligeable sur le matériau amorphe résiduel. Par exemple, en cas de faible cristallisation, l'amorphe inter-sphérolitique est continu alors qu'à l'inverse, soit une grande importance de la part cristalline, les sphérolites sont jointifs.

Les principaux résultats de Groeninckx *et al.* [17] concernant les effets de l'histoire thermique du PET sur la température de transition vitreuse sont illustrés en figure II-7. Les cristallisations isothermes des échantillons de polymère ont été réalisées à partir de l'état vitreux. L'influence de deux paramètres, thermiquement dépendants, que sont la conformation des chaînes et leur distribution dans la zone interlamellaire, est alors établie par une courbe en cloche (figure II-7 courbe 1). En effet, à basse température de cristallisation, la faible diffusion conjuguée à une grande quantité de germes entraîne de nombreux liens entre les lamelles. La mobilité des segments dans la phase amorphe est donc réduite et ce, d'autant plus que le taux de cristallinité est élevé, d'où une augmentation de  $T_g$ . Cependant, à haute température de cristallisation, la formation de liens inter-lamellaires est moindre et la présence de petites molécules plastifiantes, rejetées par la croissance du cristal [13], est constatée. La température de transition vitreuse diminue donc.

De même, en tenant compte des observations du paragraphe précédent, il est possible de démontrer l'importance des conditions de la cristallisation (figure II-7 courbes 4 et 5).

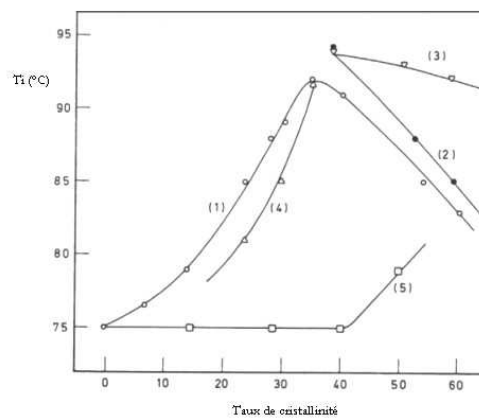


figure II-7 : température de transition vitreuse en fonction du taux de cristallinité obtenu sous diverses conditions [17] : 1) cristallisation isotherme à différentes températures, 2) recuit (montée en température rapide), 3) recuit (montée en température lente), 4) cristallisation à 120°C en fonction du temps et 5) cristallisation à 227°C en fonction du temps

A faible température de cristallisation, du fait du grand nombre de germes, l'espace est rapidement occupé par les sphérolites. Or la température de transition vitreuse de l'amorphe inter-lamellaire, dont la contribution est dans ce cas majoritaire, est supérieure à celle de l'amorphe inter-sphérolitique. La température de transition évaluée augmente donc dès les premiers instants de la cristallisation. Au contraire, à haute température de cristallisation, l'amorphe inter-sphérolitique est prédominant pendant un temps certain, d'où un plateau dans l'évolution de la température de transition au cours du temps.

- Le recuit :

Lors d'un recuit d'un PET semi-cristallin, c'est-à-dire une montée en température de l'échantillon au-dessus de sa température de transition vitreuse, sans fusion, la croissance cristalline reprend au sein des sphérolites de manière inter-lamellaire, soit entre les lamelles existantes, ou intra-lamellaire, i.e. sur leur surface plissée, et conduit à un épaississement des lamelles. Deux paramètres ont alors leur importance : la température du recuit et la vitesse de chauffe.



Il est clair que le taux de conformations *trans* augmente avec la température de recuit [12], [14]. Pourtant, les interprétations concernant la structure du matériau divergent. Toda *et al.* [14] s'appuient sur l'évolution de la densité de la phase amorphe pour conclure à la formation de microvides dans la structure (figure II-8). En effet, les chaînes amorphes non libres qui participent à l'épaississement des lamelles prendraient leur conformation étendue, en créant ainsi plus de volume libre ce qui engendrerait, passée une certaine densité critique, des microvides.

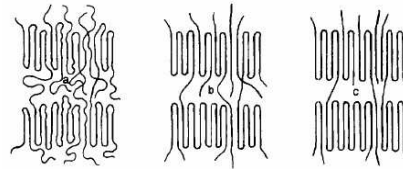


figure II-8 : formation de microvides : a) phase amorphe ordinaire, b) phase amorphe clairsemée, c) microvide [14]

Pour leur part, Groeninckx *et al.* [7] distinguent deux phénomènes. Dans le cas d'une montée rapide en température, ils émettent l'hypothèse d'une réorganisation de la structure, sans en préciser la nature, ayant pour but d'augmenter la stabilité du système. Au contraire, au cours d'un recuit lent, ils optent pour l'apparition d'une nouvelle phase cristalline en surface des lamelles déjà existantes. Cette dernière conclusion s'appuie notamment sur la diminution de la longue période,  $L$ , et de l'épaisseur amorphe,  $l_a$  et l'augmentation du nombre d'alternance cristal/amorphe dans un empilement lamellaire (figure II-9).

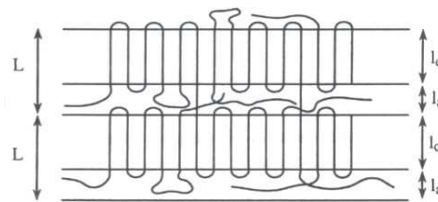


figure II-9 : schématisation d'une morphologie lamellaire à deux phases avec  $L$ , la longue période,  $l_a$ , l'épaisseur de la phase amorphe et  $l_c$ , l'épaisseur de la phase cristalline

Il est cependant intéressant de remarquer que ce dernier résultat, la réduction de  $L$ , est en parfaite contradiction avec les valeurs publiées par Toda *et al.* [15] (figure II-12), les mesures étant pourtant effectuées dans des conditions similaires. Les auteurs expliquent alors l'augmentation de la longue période par la croissance des lamelles cristallines, favorisée par la mobilité des chaînes.

Deux écoles de pensée demeurent donc, l'une concluant à un mécanisme de création de lamelles entre celles déjà présentes, l'autre à un épaississement des lamelles existantes. Notons cependant que les données relatives à la longue période ne sont que des valeurs moyennes, ce qui pourrait être à l'origine des observations a priori contradictoires rapportées précédemment.

Les courbes (2) et (3) de la figure II-7 mettent en évidence l'influence de la vitesse de chauffe, donc de la structure finale du polymère, sur la température de transition vitreuse. En effet, le processus de stabilisation engendre une diminution de  $T_g$  identique à celle de la cristallisation isotherme à haute température. Ceci semble indiquer une uniformité des comportements moléculaires dans ces deux cas

alors qu'un chauffage lent autorise une restructuration plus marquée, la température de transition vitreuse s'abaissant de manière plus progressive avec l'augmentation de la température de recuit.

En résumé, la microstructure du PET dépend fortement de l'histoire thermique imposée au matériau. De plus, les changements dans les microstructures cristallines induisent des variations des transitions  $\alpha$  qui sont dues à la perturbation que la lamelle introduit dans les chaînes ou segments de chaîne rejetés dans la phase amorphe.

- Le vieillissement physique :

Lorsqu'un polymère fondu est refroidi rapidement en dessous de sa température de transition vitreuse, sa phase amorphe n'est pas dans un état de stabilité thermodynamique. Le matériau peut donc évoluer au cours du temps, à une température inférieure à  $T_g$ , même si seuls les petits mouvements sont autorisés. De fait, le "vieillissement physique" est un processus de relaxation structurale.

Les principaux paramètres influençant ce vieillissement sont la température et le temps d'exposition ainsi que la cristallinité du matériau. Concernant le PET amorphe, Canadas *et al.* [16] montrent, lors d'analyses enthalpiques différentielles, qu'à température fixée, la température de relaxation  $\alpha$  augmente avec le temps (figure II-10-a). Cet effet est attribué à la diminution du volume libre engendrée par une réorganisation de la matière rendue possible par la mobilité résiduelle des segments de chaîne.

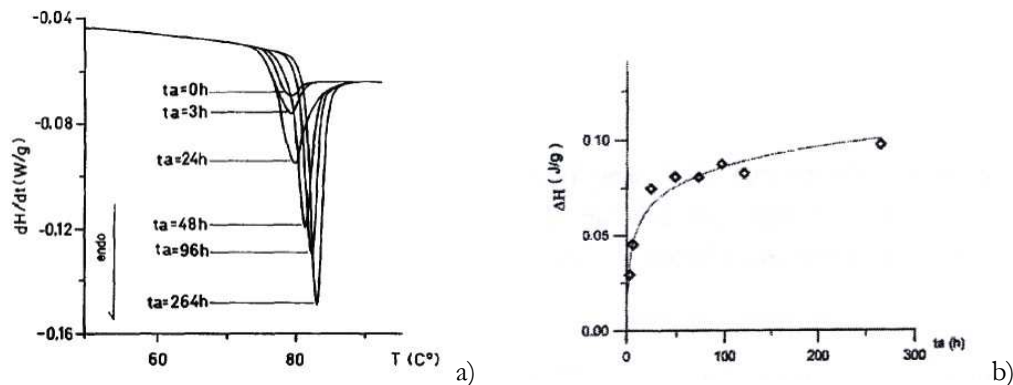


figure II-10 : évolution a) du pic enthalpique et b) de l'enthalpie de relaxation associé à la transition  $\alpha$  d'un PET amorphe en fonction du temps de vieillissement à 60°C [16]

De plus, les variations de l'enthalpie de relaxation diminuent lorsque le temps de vieillissement augmente (figure II-10-b). Les auteurs attribuent ce résultat à la mise en évidence d'un état d'équilibre métastable du système, sans en définir les caractéristiques.

Dans le cas d'échantillons semi-cristallins, l'évolution de la température de transition vitreuse est plus complexe du fait de la présence des deux phases amorphes. Alves *et al.* [17] postulent que le taux de relaxation structurale dépend essentiellement de l'écart entre les températures de transition vitreuse et de vieillissement. Ainsi, cette dernière étant fixée, l'une des phases amorphes est nécessairement dans de meilleures conditions de relaxation que l'autre (figure II-11).

De plus, bien que des différences soient observées, aucune corrélation simple n'est établie entre la cristallinité du matériau et la relaxation de la phase amorphe contrainte.

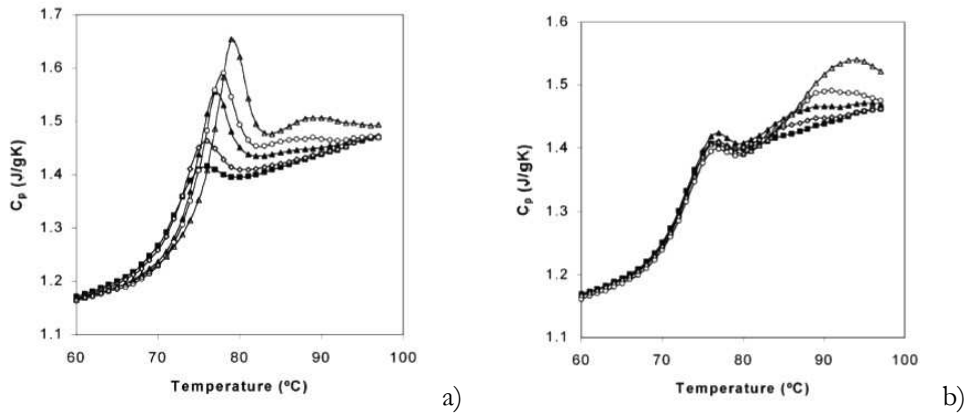


figure II-11 : évolution de la capacité calorifique en fonction de la température sur des PET semi-cristallins vieillis à a) 54°C et b) 62°C pendant une durée de 10 (■), 30 (◇), 60 (▲), 240 (○) et 1020 (Δ) min [17]

En bref, il est à retenir ici que la littérature signale des effets de vieillissement physique sur le PET qui conduisent à des variations de la transition  $\alpha$ .

▪ L'hygrométrie :

Le PET est un polymère fortement hygroscopique. Il peut donc être intéressant de définir l'influence de l'absorption des molécules d'eau sur la mobilité des chaînes. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit l'importance de la dégradation par hydrolyse au dessus de 200°C.

La caractérisation d'échantillons semi-cristallins [15] montre que la longue période augmente en présence d'eau (figure II-12) lors d'un recuit. Les mouvements de chaînes dans les régions amorphes apparaissent donc facilités par l'absorption d'eau, ce qui permet l'approvisionnement, donc le développement, de la phase cristalline. En effet, l'augmentation de la longue période est trop faible pour envisager l'hypothèse de l'insertion de molécules d'eau au sein de la phase cristalline.

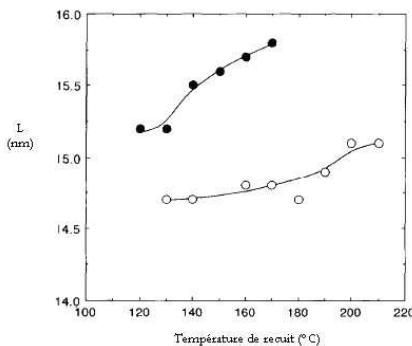


figure II-12 : évolution de la longue période en fonction du recuit sous atmosphère sèche (○) et humide (●) [15]

L'étude des propriétés de la phase amorphe (densité, absorption) met en évidence la différence de structure entre les échantillons avec et sans eau. Toda *et al.* [15] attribuent cette modification au rôle

plastifiant des molécules d'eau (figure II-13), les mouvements étant facilités par l'augmentation du volume libre.

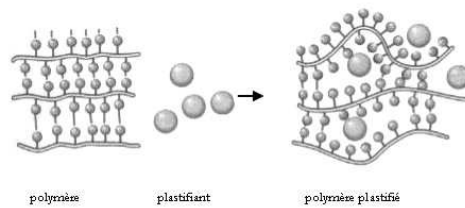


figure II-13 : schématisation de l'effet plastifiant

▪ La mise en forme :

Les propriétés d'un matériau peuvent être fortement modifiées par l'orientation des chaînes. Les applications du PET, notamment en termes de films, de fibres et de corps creux, font de lui un candidat idéal pour l'étude de la relaxation de l'orientation moléculaire.

Toutefois, en pratique, ces phénomènes ont lieu en même temps que la déformation. Il est donc difficile de suivre en détail leur évolution au cours du procédé de fabrication. Néanmoins, Duchesne *et al.* [18] mettent en valeur la faible orientation résiduelle des conformations *gauche* des groupements éthylènes glycol après une déformation uniaxiale à une température supérieure à celle de la transition vitreuse en comparaison avec un échantillon non orienté (figure II-14).

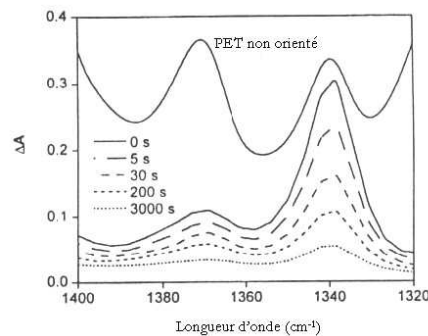


figure II-14 : évolution, à travers la différence dichroïque, des conformations *gauche* (1370 cm<sup>-1</sup>) et *trans* (1340 cm<sup>-1</sup>) d'un PET étiré à λ=2 à 85°C après 0, 5, 30, 200 et 300 secondes de relaxation et comparaison avec un PET non orienté [18]

Par la suite, la mesure des fonctions d'orientation normées,  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle / \langle P_2(\cos \theta) \rangle_0$ <sup>1</sup>, de chaque conformère après étirage, montre que les phénomènes de relaxation donnent lieu à des comportements thermiquement dépendants (figure II-15). Quelle que soit la température de l'essai, une forte relaxation se produit dès cessation de la déformation. Elle est le reflet d'une force motrice élastique qui tend à redonner aux motifs étendus (*trans*) leur conformation initiale contractée (*gauche*). Pour un essai effectué à une température basse, proche de T<sub>g</sub>, la relaxation est similaire pour les deux conformères. Au contraire, à

<sup>1</sup> P<sub>2</sub> est le moment d'ordre deux de la répartition des orientations par rapport à l'axe de traction ; θ est l'angle entre l'unité structurale et l'axe de traction

100°C, la diminution est suivie d'une augmentation de l'orientation notable, bien plus prononcée dans le cas *trans*. Ce résultat est attribué à l'apparition de la phase cristalline, ce qu'ont confirmé d'autres techniques d'observation, et suggère que la cristallisation ne débute que lorsque l'étirage est arrêté. Toutefois, cette conclusion n'exclut pas l'apparition du cristal si la vitesse d'étirage est très faible.

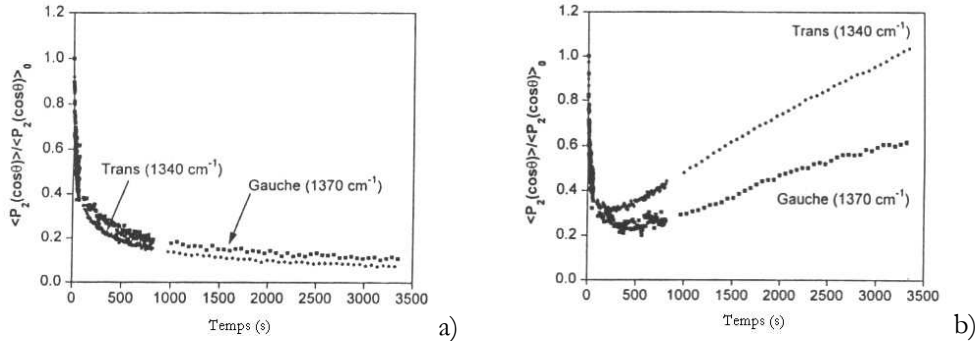


figure II-15 : relaxation des conformations à a) 85°C et b) 100°C [18]

De plus, les résultats précédemment cités amènent à penser qu'à haute température, la présence de conformations *trans* orientées entraîne l'orientation des conformations voisines, *trans* et *gauche*, cristallines ou amorphes. L'augmentation de la cristallinité peut donc avoir lieu selon deux mécanismes : soit les conformations *gauche* orientées deviennent des conformations *trans* cristallines, soit les conformations initialement *trans* amorphes deviennent des conformations *trans* cristallines ; le premier processus semble cependant avoir une contribution plus importante.

Cependant, rien ne semble véritablement expliquer les similarités de comportement entre les conformations *gauche* et *trans*.

Dans le cas particulier de l'application bouteille, le matériau subit un bi-étirage soufflage. La transition vitreuse principale  $\alpha$  n'est alors plus visible et est remplacée par une transition à plus haute température,  $\rho$ , due à un état contraint (figure II-16).

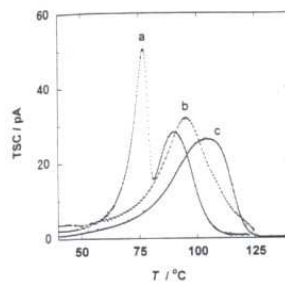


figure II-16 : pics de relaxation d'un film PET a) non étiré, b) étiré et c) d'une bouteille [19]

En résumé, la relaxation  $\alpha$  du PET peut être modifiée par une orientation mécanique. Le rôle des conformères *gauche* et *trans* est clairement défini dans la littérature.

### II.1.3. Impact de la chimie sur les diverses propriétés

Les transitions, déterminantes pour le comportement du polymère, dépendent de la liberté de mouvement des segments de chaîne, de la taille des molécules, de la rigidité du squelette et des liaisons intermoléculaires. Nous avons choisi de rendre compte de quelques effets rapportés dans la littérature.

La majorité des travaux réalisés relatifs à l'influence de la chimie du PET sur ses propriétés traitent principalement de la cristallisation statique. Bien que ces résultats soient importants pour la première étape du procédé qui nous occupe, i.e. l'injection de préformes amorphes, nous montrerons par la suite que les conclusions obtenues dans ces conditions ne sont pas transposables aux phénomènes en élongation (chapitre IV). C'est pourquoi cette revue bibliographique est relativement succincte, se contentant de globalement résumer les types de monomères déjà introduits dans la chaîne de PET.

- Les comonomères bi-fonctionnels :

Du fait de sa formation au cours de la synthèse du PET et de son introduction dans la chaîne, de nombreux articles soulignent l'influence du diéthylène glycol, DEG (figure II-21). Cette molécule faisant partie de nos paramètres d'étude, les conclusions des différents auteurs viendront étayer nos propres réflexions. Notons globalement que l'ensemble des comonomères glycols acycliques tend à augmenter la flexibilité de la chaîne donc à diminuer la valeur de la température de transition vitreuse, de même que les taux et vitesses de cristallisation [ 20 ], [ 21 ]. Au contraire, l'introduction d'un cycle, comme dans le 1,4-cyclohexanediméthanol, CHDM (figure II-17), déplace  $T_g$  vers de plus hautes températures [ 22 ]. De plus, les résultats d'essais de compression [ 23 ] montrent que le poly(éthylène téréphtalate)-glycol, PETG, présente un durcissement induit par la déformation plus faible que celui du PET. Le caractère non-cristallin du PETG est à l'origine de cette observation, comme il conduit à un retour élastique plus important en fin d'essai.

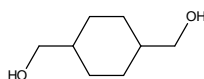


figure II-17 : molécule de 1,4-cyclohexanediméthanol

Des comonomères diacides différents de l'acide téréphtalique sont également rencontrés dans la littérature [ 24 ]. Outre l'acide isophtalique, AIP (figure II-21), autre molécule de notre étude, et ses dérivés, il est possible de citer l'acide 1,2-dihydrocyclobutabenzène 3,6 dicarboxylique, XTA [ 25 ] (figure II-18). Leur intégration dans la chaîne réduit la cristallisation. Ces modifications chimiques n'ont cependant pas le même impact sur la température de transition vitreuse. En effet, si cette dernière diminue en présence d'AIP, elle semble indépendante de la quantité de XTA. Au contraire, les autres comonomères diacides semblent engendrer une augmentation de  $T_g$ .

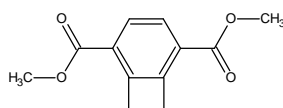


figure II-18 : formule semi-développée de l'acide 1,2-dihydrocyclobutabenzène 3,6 dicarboxylique

- Les molécules introduisant des ramifications dans la chaîne de PET :

Différentes molécules tri- voire tétra-fonctionnelles sont utilisées pour la synthèse de PET ramifié. Ainsi Rosu *et al.* [26] ajoutent à leur mélange réactionnel les composés représentés en figure II-19.

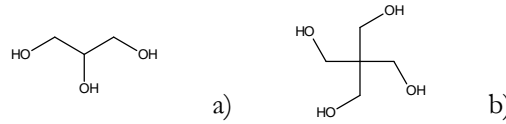


figure II-19 : représentation des molécules de a) glycérol et b) pentaérythritol

Deux résultats importants sont à noter. D'une part, ils mettent en évidence le comportement non-newtonien du PET ramifié même à faible taux de cisaillement, alors que le polymère linéaire est newtonien jusqu'à des valeurs de vitesse de l'ordre de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Un effet analogue est aussi observé [27] par l'introduction de triméthylbenzène-1,3,5-tricarboxylate, TMT, modifié (figure II-20). La nature de la ramification ajoutée apparaît donc sans grande conséquence.

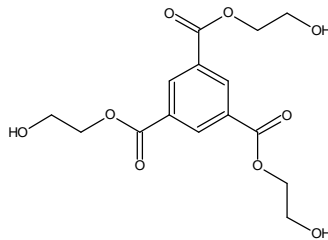


figure II-20 : formule développée du triméthylbenzène-1,3,5-tricarboxylate modifié

D'autre part, une étude menée par Manaresi *et al.* [28] montre que le taux de ramification, en l'absence de gel, ainsi que la masse molaire du polymère n'influent pas sur la température de transition vitreuse, alors qu'une légère dépendance des températures de cristallisation et de fusion vis-à-vis de la concentration des groupements tri-fonctionnels est observée.

#### II.1.4. Bilan sur la littérature

Nous avons donc relevé les principales caractéristiques du PET quant à sa mobilité moléculaire. Cette étude bibliographique a montré que les mouvements de la chaîne sont facilités par la température mais qu'ils dépendent également de l'espace que la structure du matériau leur accorde. Les liens, chimiques ou physiques, entre les segments peuvent développer ou réduire la propagation des processus de relaxation. Les propriétés du copolymère s'en trouvent alors affectées.

## II.2. Les PET de notre étude

Notre objectif est de déterminer l'influence de la structure de chaîne du PET sur son aptitude au bi-étirage soufflage. Nous nous intéressons plus particulièrement aux paramètres que sont la masse molaire, le degré de ramification de la chaîne et l'incorporation de divers motifs comonomères. Toutefois, notre niveau initial de compréhension dans ce domaine, la quantité de matière nécessaire à une analyse complète du granulé à la bouteille, soit une dizaine de kilogrammes, la volonté de travailler sur des polymères possédant une aptitude au soufflage suffisante et la durée du projet interdisent une étude exhaustive. Ce travail constitue donc une première étape de reconnaissance.

Ainsi, dans le panel des formulations disponibles, i.e. répondant aux conditions précédemment citées, nous avons fait un échantillonnage que nous voulons représentatif, c'est-à-dire des matériaux significativement différents d'un point de vue chimique mais ne faisant varier qu'un paramètre à la fois. Notre sélection n'est donc pas parfaite. Nos recherches ont néanmoins pour finalité de guider les prochaines synthèses en identifiant l'origine des singularités de comportement de ces copolymères existants.

### II.2.1. Objectifs de base et contraintes

L'attention a principalement été portée sur le comportement des copolymères à la cristallisation et sur la souplesse des chaînes. Ainsi, trois comonomères ont été étudiés (figure II-21), le DEG, l'AIP et le TMP. Le diéthylène glycol ou DEG est formé spontanément au cours de l'élaboration du PET, sa concentration peut cependant être en partie contrôlée. Il a pour effet de ralentir les cinétiques de cristallisation et constitue un motif souple au sein de la chaîne. L'acide isophtalique ou AIP est quant à lui un comonomère à intégrer à la synthèse, sans impact sur la rigidité de la chaîne. Il est reconnu comme retardateur de la cristallisation. Le triméthylol propane, TMP, introduit pour sa part des ramifications.

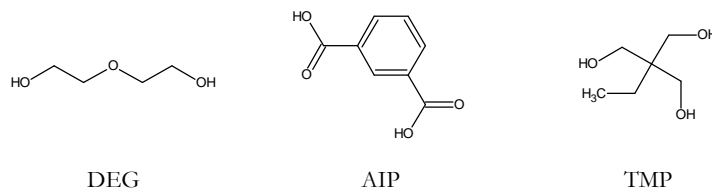


figure II-21 : formules chimiques des comonomères étudiés

Pour faciliter les interprétations, les formulations devraient répondre à un plan d'expérience de type complet, ce qui signifie que l'influence d'un paramètre peut être dégagée directement par comparaison entre deux copolymères. Cependant, cette étude visant à déterminer des relations entre la chimie de la chaîne et son aptitude au soufflage, une quantité importante de chaque matière devait lui être consacrée. En effet, lors de campagnes d'injections multiples, une certaine quantité de matière est perdue pour purger la presse, soit 2,5 kg de polymère dans notre cas. Une dizaine de kilogrammes de chaque copolymère est donc nécessaire à la production des préformes. D'autres échantillons, tels que des disques, ont également été injectés.



Par conséquent, le choix des polymères a dû être basé sur des produits commerciaux existants. Des compromis ont donc été établis. En effet, il n'a pas toujours été possible de trouver un couple de copolymères n'ayant qu'un unique paramètre significativement différent. Les déductions quant à l'impact des divers paramètres s'en trouvent donc parfois délicates.

### II.2.2. Les copolymères testés

Nous allons poser dans cette partie les dénominations des copolymères que nous utiliserons dans la suite de ce mémoire, ainsi que leur formulation. Le tableau II-2 résume les principales données descriptives, les analyses étant effectuées sur granulés. Les taux de DEG, AIP et TMP ainsi que l'indice de viscosité, IV<sup>2</sup>, sont les grandeurs sur lesquelles a reposé le choix des matériaux de l'étude. Les teneurs en antimoine, acétaldéhyde, AA, et groupements terminaux acides, GTA, sont dues à la synthèse, les valeurs sont indiquées car ces éléments ne sont pas neutres quant au comportement du polymère. En effet, comme nous le verrons au chapitre III, la concentration de germes lors de la cristallisation peut notamment être reliée à la quantité de résidus catalytiques. Les quantités d'AA et de GTA sont des indicateurs de dégradation du polymère. Finalement, la dernière colonne correspond au lieu de production du copolymère, cette donnée étant codée dans un souci de confidentialité. Les conclusions du paragraphe suivant apporteront la justification d'une telle information.

Référence	DEG (% mol.)	AIP (% mol.)	TMP (% mol.)	IV (10ml/g)	Sb (ppm)	AA (ppm)	GTA (eq H <sup>+</sup> )	Lieu de production
F10ssAI	2,2	0,2	0	707	248	29	42	A
AI0.6	2,2	0,7	0	701	280	36	41	A
F10	2,2	2,2	0	724	284	0,9	58	A
F9	2,0	2,1	0	844	281	0,7	42	A
F9+	2,6	2,3	0	1006	266	0,4	31	A
F9++	2,4	2,3	0	1166	-	0,4	-	A
F1CC	1,7	0	0	723	164	80	29	B
F1CC+	1,3	0	0	1030	200	0,7	19	B
PC92	1,5	0	0	924	196	0,9	21	C
PC103	1,3	0	0	950	198	0,9	20	C
TMP	3,9	2,4	0,4	834	195	>50	21	D

tableau II-2 : caractérisation des copolymères de l'étude, sous forme de granulés

Une différence d'indice de viscosité d'une cinquantaine de points peut être considérée comme significative. Il est cependant plus difficile d'évaluer l'importance d'un écart de 0,2 dans un taux de DEG compte tenu des précisions de détermination. Nous ne pouvons donc affirmer, par exemple, en comparant F9+ et F9++, que seule la longueur de la chaîne varie.

<sup>2</sup> Normes ISO 1665/5 et DIN 53 728

Par contre, l'influence du taux d'AIP peut être évaluée en comparant les copolymères F10ssAI, AI0.6 et F10. De même, il semble possible de déterminer l'impact de la viscosité avec F1CC+ et PC103. L'effet du taux de DEG n'est pas directement accessible, toutefois, connaissant l'effet de l'AIP, il peut peut-être être déduit de F10 et F1CC.

Notons ici que des mesures en chromatographie à exclusion stérique, GPC, ont également été réalisées. Les résultats sont reportés en annexe A. Des difficultés expérimentales rendent certaines de ces données imprécises, comme dans le cas de F9, voire manquantes, telles que F1CC+ et PC103 du fait d'un problème de dissolution. La répartition des masses molaires a très certainement un impact sur le comportement du polymère. Cependant, dans l'état actuel de notre compréhension, elle n'apporte pas d'éléments clarifiant nos réflexions.

### II.3. Analyse statistique du choix des copolymères et critiques

Une analyse multivariée sur l'ensemble des copolymères retenus pour l'étude nous permet de déterminer la pertinence de notre choix de manière plus objective que les réflexions reportées précédemment. Nous avons pour cela utilisé l'outil statistique via les logiciels *StatGraphics® Plus* et *Univin® Plus Version 5.1*, notamment pour la construction d'un arbre de classification. Celui-ci a pour but d'illustrer clairement les similitudes entre les formulations, induites par la sélection des paramètres descriptifs.

#### II.3.1. Classification ascendante hiérarchique des formulations

Cette analyse est basée sur le regroupement par classes d'individus, dans notre cas les diverses formulations, ayant des caractéristiques équivalentes. Nous utiliserons ici la méthode de Ward, dite des voisins réciproques. C'est une procédure itérative. Partant initialement d'un nombre de classes égal à celui des individus, elle combine à chaque pas les 2 entités, classe ou individu, les plus proches pour former un nouveau groupe, les distances étant donc recalculées à chaque étape. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un unique ensemble.

Dans le cas présent, l'algorithme retenu est appliqué sur l'ensemble des données descriptives chiffrées présentées dans le tableau II-2, exceptées celles du copolymère F9++, du fait de sa caractérisation incomplète. Les distances calculées sont choisies euclidiennes au carré ( II-1 ). Celles-ci exacerbant les différences entre les points, elles sont communément jugées plus discriminantes.

$$d_{E^2}(X, Y) = \sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2 \quad (\text{II-1})$$

Les valeurs obtenues sont reportées sur un dendrogramme appelé aussi arbre de classification (figure II-22).

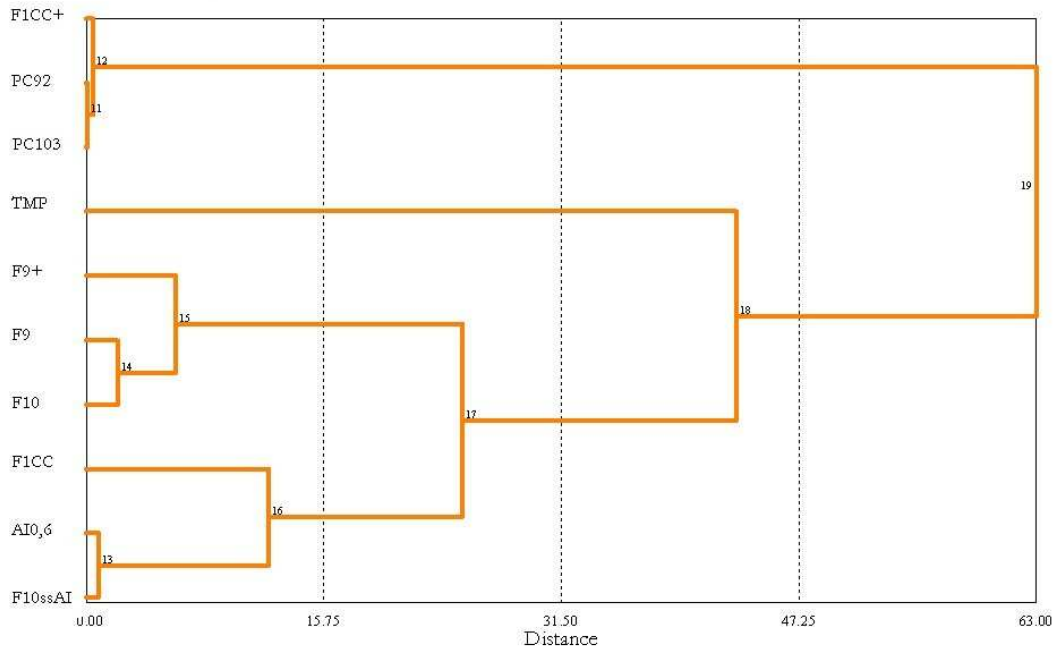


figure II-22 : arbre de classification des divers copolymères

Il apparaît que l'ensemble des copolymères pourrait être réparti en 5 groupes, selon les 7 paramètres retenus pour leur caractérisation. En effet, F1CC+, PC92 et PC103 se révèlent être les formulations les plus proches et sont nettement différentes des autres. Le couple F10ssAI et AI0.6 semble également bien homogène. Dans une moindre mesure, les polymères F10, F9 et F9+ montrent une certaine similitude entre eux. Au contraire, TMP et F1CC peuvent être considérés comme des singletons.

### II.3.2. Limites de la caractérisation des copolymères

Au vu des résultats précédents, certaines redondances sont, a priori, mises en évidence. Un comportement quasi-identique entre F1CC+ et PC92 est donc à attendre. Cependant, les exemples fournis en figure II-23 contredisent cette "équivalence". En effet, la réponse du copolymère F1CC+ sollicité en flexion en DMTA, technique que nous détaillerons au chapitre III, est plus proche de F9+ que de PC92. De même, le thermogramme, obtenu en DSC en montée en température à vitesse constante, de PC92 est semblable à celui de F10, alors que F1CC+ présente une forte cristallisation depuis l'état solide.

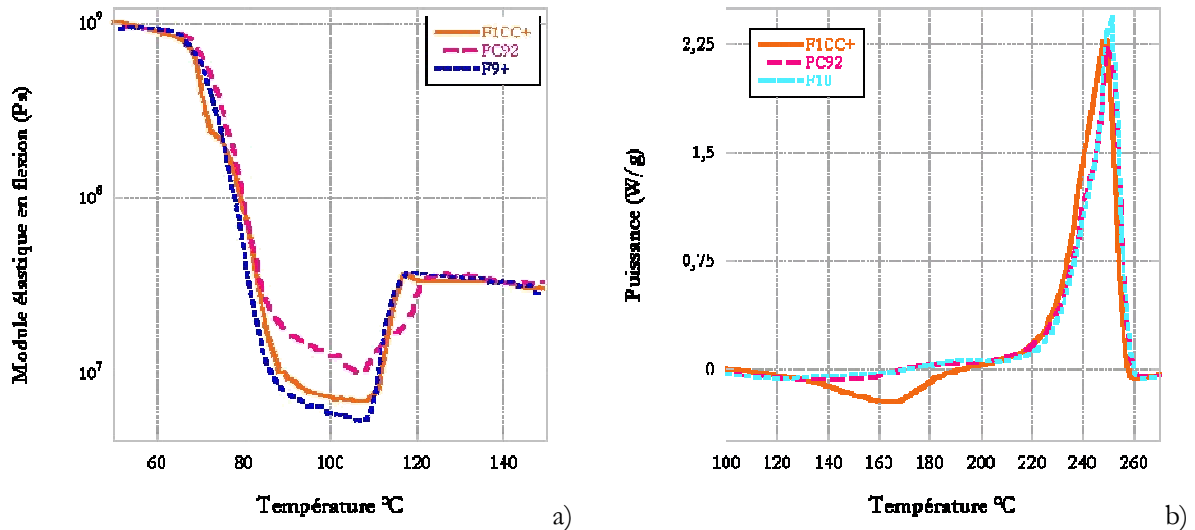


figure II-23 : mise en évidence des différences de comportements entre F1CC+ et PC92 en DMTA (a) et en DSC (b)

Par conséquent, ces diverses contradictions font ressortir un manque au niveau des données descriptives des différentes formulations. Comme le montre le tableau II-2, les copolymères n'ont pas tous la même provenance, i.e. le même site de production, et notamment F1CC+ et PC92. Il n'est toutefois pas possible d'intégrer ce paramètre dans les logiciels de statistiques utilisés, l'information n'étant pas numérique. Par ailleurs, nous ne sommes pas parvenus à identifier de facteurs, dépendant du lieu de synthèse, permettant d'expliquer ce qui restera donc une hypothétique influence de l'origine de la matière.

### II.3.3. Conclusions quant aux matières de l'étude

Nous disposons donc de matières qui sont pour certaines proches, d'autres étant au contraire très singulières du point de vue du chimiste. Notre panel couvre des variations de masse molaire et de structure significatives. Il nous permet de balayer ce qui est envisageable à ce jour. Ainsi nous pourrions juger de leur différence quant à l'application visée. Cependant, nous pouvons nous attendre à quelques problèmes pour corréliser sans ambiguïté les variations de comportement à quelque paramètre précis. Ceci reflète la difficulté fondamentale à ne faire varier qu'une unique composante au cours d'une synthèse industrielle. Nous pouvons toutefois espérer identifier les voies les plus efficaces pour modifier de façon sensible les propriétés du PET au soufflage, une telle information pouvant permettre à l'avenir de bâtir des plans d'expériences plus efficaces.

## Références bibliographiques

- [ 1 ] STOKR, J., SCHNEIDER, B., DOSKOCILOVA, D., LOVY, J. Conformational structure of poly(ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and n.m.r. spectra. *Polymer*, 1982, vol. 23, p. 714-721.
- [ 2 ] LAPERSONNE, P. *Etude et caractérisation structurale de films de polyéthylène téréphtalate étirés à force constante en symétrie uniaxiale-planaire*. Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1991.
- [ 3 ] DAUBENY, R. de P., BUNN, C. W., BROWN, C. J. The crystal structure of polyethylene terephthalate. *Proceedings of the Royal Society of London (A)*, 1954, vol. 226, p. 531-542.
- [ 4 ] MAXWELL, A. S., WARD, I. M., LAUPRETRE, F., MONNERIE, L. Secondary relaxation processes in polyethylene terephthalate-additive blends : 1. N.m.r. investigation. *Polymer*, 1998, vol. 39, no. 26, p. 6835-6849.
- [ 5 ] BOYER. The double glass transition in semicrystalline polymers. *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, 1975, vol. 50, p. 208-212.
- [ 6 ] TAKAYANAGI, M. Crystallized state of polymer in its dispersion behaviour. *Pure Applied Chemistry*, 1967, vol. 15, p. 555-586.
- [ 7 ] GROENINCKX, G., BERGHMANS, H., SMETS, G. Morphology and modulus-temperature behavior of semicrystalline poly(ethylene terephthalate) (PET). *Journal of Polymer Science*, 1976, vol. 14, p. 591-602.
- [ 8 ] ENGLISH, A. D. Macromolecular dynamics in solid poly(ethylene terephthalate) : <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C solid-state NMR. *Macromolecules*, 1984, vol. 17, p. 2182-2192.
- [ 9 ] GABRIELSE, W., ANGAD GAUR, H., FEYEN, F.C., VEEMAN, W.S. <sup>13</sup>C solid-state NMR study of differently processed poly(ethylene terephthalate) yarns. *Macromolecules*, 1994, vol. 27, p. 5811-5820.
- [ 10 ] PRATT, G.J., SMITH, M.J.-A. Dielectric relaxation spectroscopy of poly(ethylene terephthalate). *Polymer International*, 2002, vol. 51, p. 21-26.
- [ 11 ] ZACHMANN, H.G. Determination of the structure of the noncrystalline regions in isotropic and oriented poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 1979, vol. 19, p. 966-974.
- [ 12 ] HUANG, J.-M., CHU, P.P., CHANG, F.-C. Conformational changes and molecular motion of poly(ethylene terephthalate) annealed above glass transition temperature. *Polymer*, 2000, vol. 41, p. 1741-1748.
- [ 13 ] WUNDERLICH, B., MEHTA, A. Macromolecular nucleation. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 1974, vol. 12, p. 255-263.

- [ 14 ] TODA, T., YOSHIDA, H., FUKUNISHI, K. An application of temperature modulated differential scanning calorimetry to the exothermic process of poly(ethylene terephthalate) crystallization. *Polymer*, 1997, vol. 38, p. 5463-5469.
- [ 15 ] TODA, T., YOSHIDA, H., FUKUNISHI, K. Structure and molecular motion changes in poly(ethylene terephthalate) induced by annealing under dry and wet conditions. *Polymer*, 1995, vol. 36, p. 699-706.
- [ 16 ] CANADAS, J.C., DIEGO, J.A., MUDARRA, M., BELANA, J. Comparative TSPC, TSDC and DSC physical ageing studies on PET-a. *Polymer*, 1998, vol. 39, p. 2795-2801.
- [ 17 ] ALVES, N.M., MANO, J.F., BALAGUER, E., MESEGUER DUENAS, J.M., GOMEZ RIBELLES, J.L. Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate) : a DSC study. *Polymer*, 2002, vol. 43, p. 4111-4122.
- [ 18 ] DUCHESNE, C., KONG, X., BRISSON, J., PEZOLET, M., PRUD'HOMME, R.E. Molecular orientation and relaxation of PET by polarization modulation IR spectroscopy. *Macromolecules*, 2002, vol. 35, p. 8768-8773.
- [ 19 ] SATOTO, R., HAMA, T., MORIKAWA, J., HASHIMASA, T. Correlation of thermally stimulated current and blow molding condition in poly(ethylene terephthalate) bottles. *Polymer Engineering and Science*, 2000, vol. 40, p. 391-397.
- [ 20 ] SEGANOV, I. Effect of diethylene glycol content and annealing temperature on the structure and properties of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, vol. 32, p. 3371-3392.
- [ 21 ] KIYOTSUKURI, T., MASUDA, T., TSUTSUMI, N. Preparation and properties of poly(ethylene terephthalate) copolymers with 2,2-dialkyl-1,3-propanediols. *Polymer*, 1994, vol. 35, p. 1274-1279.
- [ 22 ] SUN, Y.-M., WANG, C.-S. Preparation and characterization of poly(ethylene-1,4-cyclohexanedimethylene arylate). *European Polymer Journal*, 1999, vol. 35, p. 1087-1096.
- [ 23 ] DUPAIX, R.B., BOYCE, M.C. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG). *Polymer*, 2005, vol. 46, p. 4827-4838.
- [ 24 ] KINT, D.P.R., MUNOZ-GUERRA, S. Modification of the thermal properties and crystallization behaviour of poly(ethylene terephthalate) by copolymerization. *Polymer International*, 2003, vol. 52, p. 321-336.
- [ 25 ] PINGEL, E., MARKOSKI, L.J., SPILMAN, G.E., FORAN, B.J., JIANG, T., MARTIN, D.C. *Polymer*, 1998, vol. 40, p. 53-64.
- [ 26 ] ROSU, R.F., SHANKS, R.A., BHATTACHARYA, S.N. Dynamic rheology of branched poly(ethylene terephthalate). *Polymer International*, 2000, vol. 49, p. 203-208.
- [ 27 ] MUNARI, A., PEZZIN, G., PILATI, F., MANARESI, P. Rheological characterization of highly branched poly(ethylene terephthalate). *Rheologica Acta*, 1989, vol. 28, p. 25-29.

- [ 28 ] MANARESI, P., MUNARI, A., PILATI, F., ALFONSO, G.C., RUSSO, S., SARTIRANA, M.L. Synthesis and characterization of highly-branched poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 1986, vol. 27, p. 955-960.
- [ 29 ] GIANNELLONI, J. L., VERNETTE, E. Etudes de marché. Paris : Editions Vuibert, 1995.
- [ 30 ] BIALES, C. *L'analyse statistique de données*. Editions Chotard et associés.

## CHAPITRE III

# PROCÉDÉ D'INJECTION SOUFFLAGE EN CYCLE FROID ; ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

### Résumé introductif

---

La mise en forme des bouteilles en PET se fait principalement par le procédé de bi-étirage soufflage en cycle froid, c'est-à-dire qui nécessite la fabrication de la préforme en tant que semi-produit. La première étape consiste donc en son injection et son refroidissement, phase au cours de laquelle la cristallisation thermique doit être évitée. Dans un second temps, la préforme est réchauffée par rayonnement infrarouge. Dans cet état déformable, l'action combinée d'une tige d'élongation et de l'air insufflé lui confère sa forme finale qu'est le corps creux. Aussi avons-nous d'une part réalisé une étude de la cinétique de cristallisation de nos copolymères et d'autre part, après détermination des paramètres de soufflage influents, effectué un bilan thermique du procédé, i.e. températures de mise en forme et analyse du chauffage.

---

### Tables des matières

---

III.1. Une difficulté de l'injection : la cristallisation thermique.....	41
III.1.1. Injection de préformes amorphes.....	41
III.1.2. Aptitude des différents copolymères à la trempe.....	44
III.1.3. Microstructure semi-cristalline.....	48
III.1.4. Conclusions quant à la cristallisation.....	51
III.2. L'étape de pré-soufflage.....	52
III.2.1. Description du prototype de soufflage libre.....	52
III.2.2. Etude du soufflage du copolymère standard, le PET F9.....	54
III.2.2.1. Notion de 'bonne bouteille'.....	54
III.2.2.2. Etude paramétrique du pré-soufflage.....	55
III.2.2.3. Conséquences sur la démarche suivie.....	57
III.3. Températures de soufflage.....	58
III.3.1. Déformabilité du PET.....	58
III.3.2. Plage de mise en forme.....	59



III.3.3.	Chauffage des préformes par rayonnement IR .....	61
III.3.4.	Bilan sur la thermique .....	67
	Références bibliographiques .....	68

### III.1. Une difficulté de l'injection : la cristallisation thermique

Industriellement, les granulés de PET sont introduits dans la vis de plastification de la presse à injecter dès leur sortie du sécheur. En effet ce polymère peut subir, entre autres dégradations, une hydrolyse que sa nature hydrophile rend d'autant plus dommageable. Ainsi, les conditions d'injection telles que la température ou le temps de cycle ne sont-elles pas sans effet sur les caractéristiques, notamment la masse molaire, du matériau constituant la préforme. Nous n'étudierons pas la sensibilité à la dégradation de nos formulations. En effet, toutes nos injections ont été réalisées par des professionnels suivant les règles de l'art, ce qui limite la détérioration de nos polymères. Nous rappellerons toutefois les principales réactions possibles et les mesures de contrôle qui y sont associées. Par contre, la nécessité d'obtenir un matériau amorphe dans la préforme, principalement pour le caractère transparent souhaité pour le corps creux, justifie une étude approfondie de la cinétique de cristallisation des différents grades de PET.

#### III.1.1. Injection de préformes amorphes

- Principales dégradations envisageables au cours du procédé d'injection soufflage en cycle froid et précautions prises :

La reprise en eau du PET est difficilement contrôlable dans notre étude du fait des quantités de polymères utilisées et du nombre de manipulations. Elle est particulièrement importante dans le matériau amorphe, de par la forte présence de volume libre. De plus, elle dépend des conditions climatiques et du temps d'exposition mais aussi de la géométrie de l'échantillon, i.e. de la surface en contact avec l'environnement, et de la nature du polymère.

L'humidité présente dans les granulés provoque une hydrolyse, soit la réduction de la longueur des chaînes du matériau et la formation de groupements terminaux carboxyliques, lors de la mise en œuvre de la préforme. Cette réaction, auto-catalytique, peut avoir lieu dès 100°C et dépend fortement de la quantité de groupements carboxyliques initiale. De plus, sa cinétique augmente rapidement avec la température. Son activité devient préjudiciable dès 200°C [1], or l'injection a généralement lieu à partir de 270°C. Un protocole de séchage des granulés avant injection est donc mis en place pour s'assurer d'une quantité minimale d'eau dans la vis (20 à 30 ppm). Un contrôle systématique des masses et bouts de chaîne après injection est également prévu pour s'assurer de la stabilité de nos matières.

De plus, la présence de molécules d'eau au sein du PET a un effet plastifiant et accélérateur de la cristallisation [2]. Le comportement rhéologique et cristallographique de la matière peut donc être affecté. Cependant, nous souhaitons travailler dans des conditions représentatives de la réalité industrielle. Les préformes ne seront donc pas séchées avant leur utilisation et nous respecterons le délai de 72 heures entre l'injection et le bi-étirage soufflage qui permet une stabilisation du polymère.

Parallèlement aux effets de l'hydrolyse, une dégradation thermo-oxydante est possible. C'est cette fois l'oxygène qui réduit la masse molaire et augmente le taux de groupements carboxyliques. Aux alentours de la température de fusion, soit 250°C, son activité est même supérieure à celle de l'hydrolyse [3].

Deux autres dégradations thermiques peuvent également avoir lieu à ces températures [1]. La première a pour effet la création de groupements terminaux carboxyliques et celle d'oligomères, soit la diminution de la viscosité. Thermiquement activée, elle devient très importante à 300°C. Nous avons donc veillé à ne pas trop nous approcher de cette limite lors de nos injections. La seconde réaction conduit à la formation d'acétaldéhyde. L'unique désagrément reconnu pour cette molécule est sa propension à altérer les propriétés organoleptiques du contenu de la bouteille en y ajoutant un 'goût de pomme', et ce, dès de faibles concentrations (20-30 ppb). Cependant, par réaction secondaire, la présence d'acétaldéhyde peut conduire à la formation d'eau donc à l'hydrolyse de la chaîne.

De fait, une caractérisation chimique des préformes est réalisée. L'indice de viscosité ainsi que les concentrations d'acétaldéhyde et de groupements terminaux carboxyliques sont évaluées et comparées aux données recueillies sur granulés pour mesurer l'impact de la dégradation. Le récapitulatif de ces valeurs est donné en annexe A. Il est alors possible de conclure que l'étape d'injection engendre une légère dégradation. Son ampleur est cependant dépendante du cycle thermique, de sa durée ainsi que de la formulation du polymère.

- Injection des préformes :

L'injection est réalisée sur une presse d'étude, équipée d'un moule bi-empainte, de la société luxembourgeoise Husky et ainsi confiée aux hommes de l'art. La géométrie des préformes de 26 g retenue pour cette étude, adaptée à celle du moule de la souffleuse, est représentée en figure III-1.

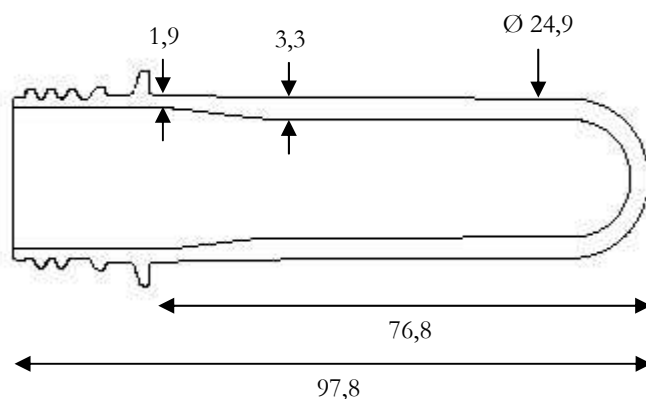


figure III-1 : dimensions, en mm, de la préforme utilisée

Les conditions de mise en oeuvre imposées sont équivalentes pour toutes les formulations. Seule la température du fourreau est ajustée notamment à la viscosité du polymère, une plus faible masse molaire étant portée à une température légèrement inférieure. La gamme de température ainsi utilisée s'étend de 270° à 280°C. Notons que ces valeurs sont de 10 à 15 degrés inférieures à celles qui seraient appliquées sur les presses utilisées plus couramment dans l'industrie et dont les temps de cycle sont plus courts.

Le refroidissement de la préforme est une étape primordiale de l'injection car c'est durant cette phase que la cristallisation sphérolitique peut apparaître en troublant voire annihilant la transparence. La littérature fait état de vitesses de trempe nécessaires pouvant atteindre 300°C.min<sup>-1</sup> [4]. Concrètement, le moule est

refroidi à une température de 7° à 8°C et un maintien est appliqué pendant 3 secondes, du fait de l'épaisseur de nos pièces.

Cependant ces conditions opératoires ne présentent pas la même efficacité pour l'ensemble de nos matières. En effet, il est possible d'observer pour le polymère F10ssAI un léger voile opalescent, indice d'une certaine cristallisation (figure III-2).

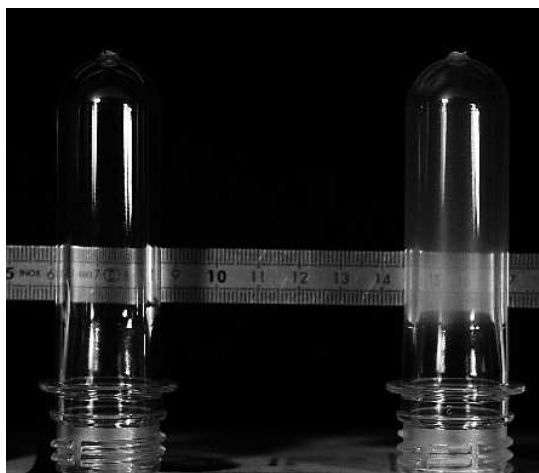


figure III-2 : une préforme de F9 transparente (à gauche) et une préforme de F10ssAI légèrement opalescente (à droite)

Notons qu'un comportement équivalent est également remarqué lors de la réalisation de disques par notre partenaire Rhodia. Quoique l'installation soit différente, les conditions d'injection sont équivalentes à celles appliquées pour les préformes. Ainsi, nous retrouvons la difficulté de tremper certaines formulations, telles que F10ssAI.

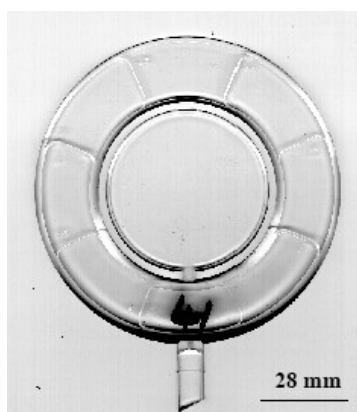


figure III-3 : dimensions, en mm, d'un disque injecté, l'épaisseur étant de 2 mm

Il apparaît donc important d'étudier, principalement d'un point de vue cinétique, la cristallisation de chaque nuance de PET. En effet, la connaissance de la vitesse de trempe peut permettre d'appréhender la difficulté d'obtention de préformes à l'état amorphe. Cette grandeur nous a été accessible en suivant, par DSC (Differential Scanning Calorimetry ou analyse enthalpique différentielle), l'évolution du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement.

### III.1.2. Aptitude des différents copolymères à la trempe

- Principe de la mesure par DSC :

Le comportement thermique du polymère est analysé à l'aide d'un calorimètre Perkin Elmer DSC 7. La technique consiste à mesurer la puissance nécessaire pour imposer une même température à l'échantillon et à une référence inerte, dans notre cas une capsule en aluminium vide, au cours d'un programme thermique. L'étalonnage en température et en puissance est établi en utilisant comme standards l'indium et l'étain, à une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une correction des effets d'inertie et de gradient est donc apportée pour toute autre vitesse en accord avec une calibration expérimentale spécifique à notre appareil. De plus, les valeurs énergétiques sont corrigées par soustraction d'une ligne de base obtenue en imposant les mêmes cycles thermiques à une capsule vide. Elles sont finalement normées par la masse de l'échantillon.

Notre étude s'attache à la caractérisation de la cristallisation à partir de l'état fondu à diverses vitesses de refroidissement. Pour cela, la matière est soumise au cycle thermique représenté en figure III-4. Le maintien à une température supérieure à celle de la fusion a pour but d'effacer toute l'histoire de l'échantillon qui pourrait, dans le cas contraire, modifier la réponse du polymère. Les vitesses de refroidissement imposées varient entre 5 et  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ces limites sont choisies pour éviter, d'une part, la dégradation du PET qui peut s'avérer non négligeable aux basses vitesses, et, d'autre part, les gradients thermiques qui pourraient apparaître dans l'épaisseur de l'échantillon pour les refroidissements les plus rapides. Concrètement, le polymère se présente sous la forme d'un film épais d'environ  $250\ \mu\text{m}$ , ceci assurant un bon contact thermique dans l'appareillage tout en limitant les gradients dans l'épaisseur. Il est obtenu par fusion, entre deux lames de verre téflonnées, de granulés préalablement séchés (15 heures à  $130^{\circ}\text{C}$  sous vide) puis refroidissement à l'air ambiant. Nous compléterons cette analyse par quelques observations de la microstructure.

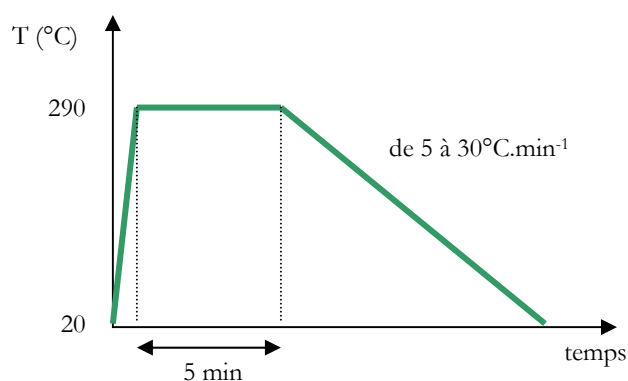


figure III-4 : cycle thermique imposé à l'échantillon

Des exemples de thermogrammes ainsi obtenus sont représentés en figure III-5, pour une vitesse de refroidissement de  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les résultats montrent des différences significatives dans les réponses des divers copolymères et ce, à plusieurs niveaux. Nous pouvons en effet constater que la forme des pics, de même que leur position, évolue en fonction de la composition.

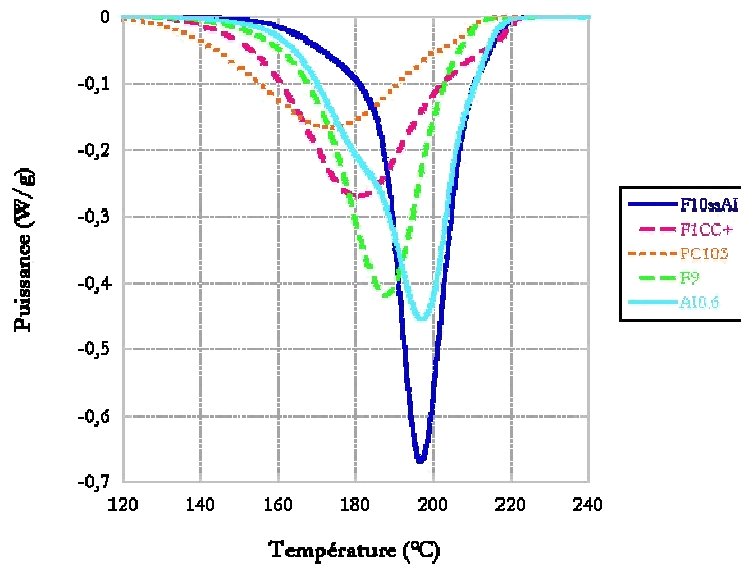


figure III-5 : pics de cristallisation depuis l'état fondu obtenus pour une vitesse de refroidissement de  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Notons également que certaines courbes de cristallisation présentent des épaulements qui peuvent être corrélés à la présence de transcristallinité, comme le révèlent des observations réalisées sur des coupes au microtome des échantillons en sortie de DSC (figure III-6). Sur ces prélèvements de  $15\ \mu\text{m}$  d'épaisseur effectués perpendiculairement au plan de la capsule, deux types de croissance sphérolitique, volumique et surfacique, sont clairement visibles. Ce phénomène de surface est appelé transcristallinité. Il est dû à un effet nucléant des parois de la capsule en aluminium. De précédents travaux [5] ont démontré l'influence de ce genre de cristallisation sur les thermogrammes DSC. Les températures de cristallisation, notamment, peuvent dépendre de l'épaisseur des échantillons lorsque celle-ci est très faible. Dans notre cas, cet effet peut être considéré comme négligeable.

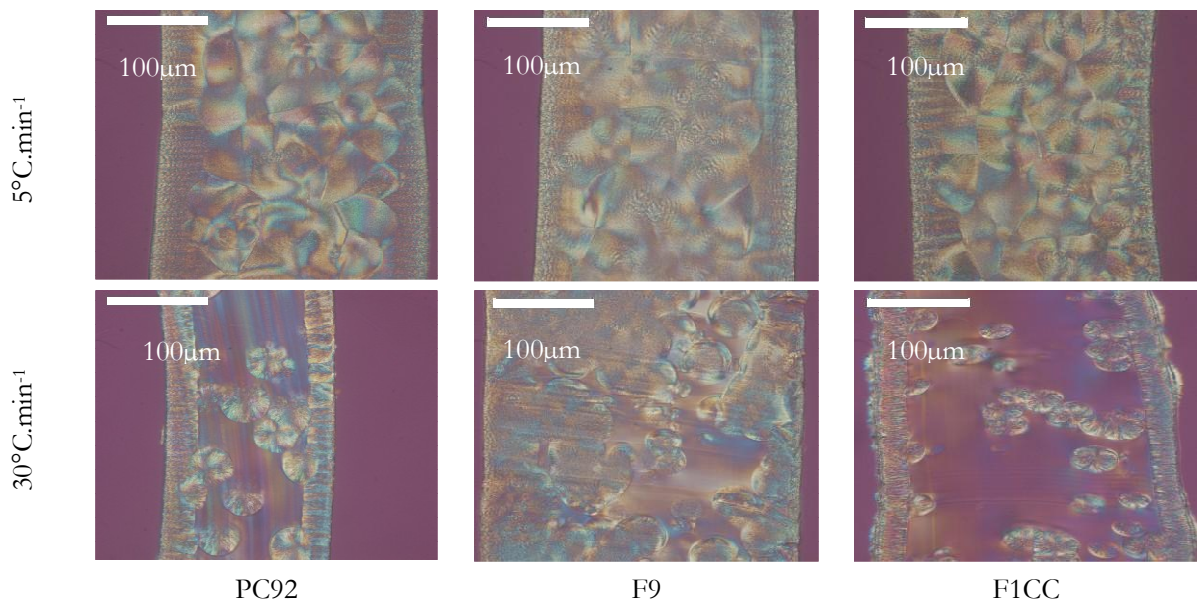


figure III-6 : observation de la cristallisation de trois formulations de PET passées en DSC à deux vitesses de refroidissement

Ainsi, afin de rendre compte de l'aptitude à la cristallisation de nos copolymères, nous avons choisi les deux paramètres habituels que sont la température de cristallisation,  $T_c$ , prise par convention au maximum du pic, et le taux de cristallinité,  $X_c$ , directement relié à l'aire du pic. Cette exploitation a été réalisée pour l'ensemble des formulations à chaque vitesse de refroidissement.

▪ Température de cristallisation et cristallinité :

Quelle que soit la composition des copolymères, la température de cristallisation diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente (figure III-7). Ceci est habituel pour les polymères mais il est intéressant de constater que l'influence de la vitesse de refroidissement est comparable pour toutes les formulations. Toutefois, les températures de cristallisation diffèrent d'un copolymère à l'autre de façon significative, jusqu'à une vingtaine de degrés. De fait, F10ssAI se distingue nettement par des températures de cristallisation plus élevées, au contraire de PC103 qui présente des valeurs beaucoup plus faibles.

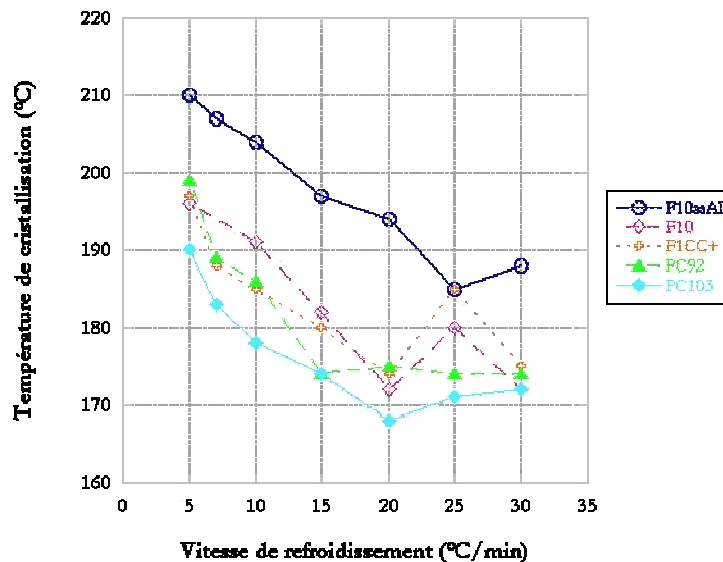


figure III-7 : évolution de la température de cristallisation,  $T_c$ , avec la vitesse de refroidissement

Le taux de cristallinité massique est défini comme le rapport entre l'enthalpie de cristallisation par gramme, mesurée à partir des aires des pics de cristallisation, et l'enthalpie de fusion théorique du PET 100% cristallin,  $\Delta H_0 = 120 \text{ J.g}^{-1}$ . Les résultats montrent un comportement globalement identique pour l'ensemble des copolymères, soit une diminution du taux de cristallinité lorsque la vitesse de refroidissement augmente, dans des proportions cependant propres à chaque formulation (figure III-8). Les clichés représentés en figure III-6 illustrent l'effet de trempe qu'implique une vitesse de refroidissement élevée. En effet, les essais réalisés à  $30^\circ\text{C.min}^{-1}$  conduisent à des sphérolites dispersés dans des zones sans structure cristalline apparente, au contraire de ceux à  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$ . La trempe consiste donc à bloquer la croissance sphérolitique du fait, sans doute, de l'atteinte de la transition vitreuse qui interdit les mouvements à grande échelle.

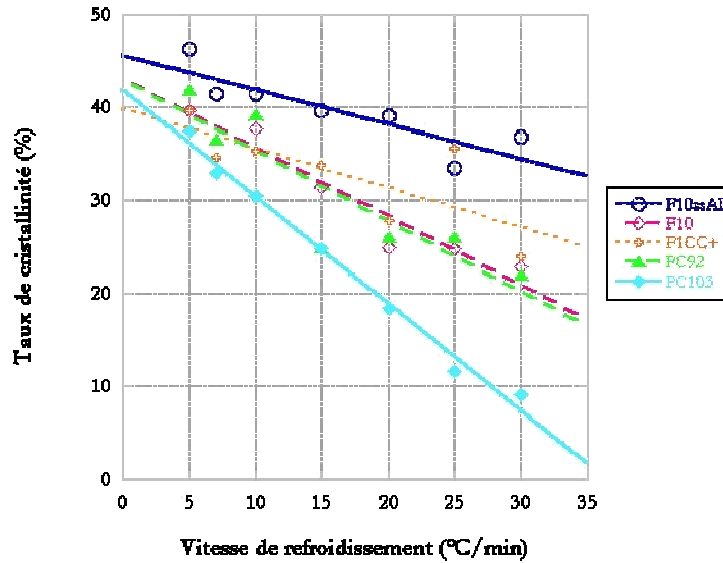


figure III-8 : évolution du taux de cristallinité,  $X_c$ , avec la vitesse de refroidissement

Par extrapolation linéaire des données de la figure III-8, il est possible de dégager une grandeur caractéristique de la matière qu'est la vitesse de trempe, i.e. la vitesse minimale de refroidissement à imposer à la matière pour annihiler sa cristallisation. Le copolymère PC103 se distingue nettement des autres. En effet, la vitesse de trempe de ce polymère, de relativement haute viscosité, avoisine  $36^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , ce qui est assez lent et laisse donc une large marge de manœuvre aux acteurs de l'injection. Au contraire, le PET F10ssAI doit être refroidi à plus de  $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour inhiber sa cristallisation. Cette dernière valeur est assez conforme à celle évaluée par Brucato *et al.* [6], soit  $140^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , même s'il est difficile de comparer leur PET à ceux de notre étude, du fait du manque d'informations concernant leur formulation. Rappelons que des vitesses de trempe beaucoup plus élevées, jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , peuvent être déterminées [4], notamment pour un PET élaboré par voie DMT, c'est-à-dire par réaction dite d'interéchange entre l'éthylène glycol et le diméthyltéréphtalate. En effet, il semblerait que dans ce cas la germination soit fortement favorisée, ce qui diminue l'effet de la trempe [7].

L'évolution des vitesses de trempe en fonction de la formulation est comparable à celle de la température de cristallisation. Nos premières conclusions sont donc que la composition des chaînes peut influencer de manière non négligeable leur mobilité donc leur cinétique de cristallisation. Ainsi l'ajout d'AIP et l'augmentation des masses molaires facilitent la trempe. Il est en effet possible de retrouver le retard à la cristallisation dû à l'augmentation de la viscosité [7] en considérant PC92 et PC103. De plus, en comparant F10ssAI et F10, il apparaît que l'introduction de molécules d'AIP, par rupture de régularité dans la chaîne, abaisse la température de cristallisation, ce que rapportent aussi Li *et al.* [8] dans des conditions d'essais similaires aux nôtres.

Pourtant, la figure III-9, qui représente le taux de cristallinité en fonction de la température de cristallisation, ne souligne pas de différence entre les copolymères linéaires. Les modifications chimiques apportées à la chaîne de PET, dans les proportions de notre étude, n'ont donc pas de répercussion sur la cristallisation intrinsèque de nos matériaux.



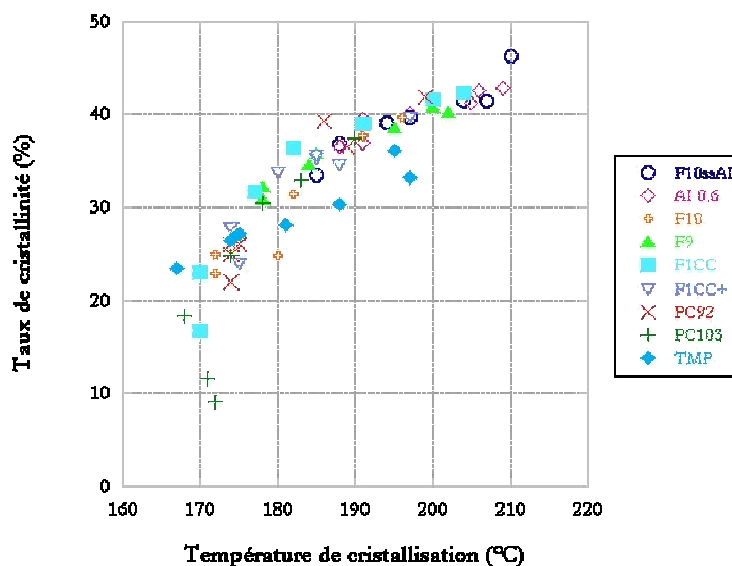


figure III-9 : évolution du taux de cristallinité en fonction de la température de cristallisation

Une interprétation possible est que le taux final de cristal serait contrôlé par la surfusion, c'est-à-dire l'écart à l'équilibre thermodynamique. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait estimer la température d'équilibre thermodynamique de nos polymères. Une possibilité consiste à mesurer la température de fusion,  $T_f$ , d'un échantillon cristallisé à la température  $T_c$ . L'intersection de la droite  $T_f = f(T_c)$  avec la première bissectrice détermine la température d'équilibre thermodynamique,  $T_0$ . Nos résultats, bien que n'ayant pas la précision nécessaire pour valider proprement cette interprétation, ne la remettent pas en cause. Les PET linéaires semblent présenter la même température d'équilibre thermodynamique, de l'ordre de 273° à 275°C, alors que celle du polymère ramifié, TMP, apparaît plus faible, 265°C. De plus, la diffraction des rayons X nous apprend que le système cristallin reste inchangé quelle que soit la formulation du PET testé.

Les différences ne seraient donc dues qu'à un effet cinétique. Il est donc intéressant d'en définir l'origine, qui peut être attribuée au phénomène de germination et/ou à celui de la croissance.

### III.1.3. Microstructure semi-cristalline

Pour répondre sans ambiguïté à la question précédente, des cristallisations isothermes sous microscope ont été conduites. L'échantillon, un granulé de polymère séché, est initialement porté à 290°C, contraint à s'écouler entre deux lames de verre, puis refroidi rapidement jusqu'à la température de mesure. L'évolution de ses entités cristallines peut être suivie entre polariseur et analyseur croisés d'un microscope optique. En effet, la structure radiale des lamelles cristallines confère au sphérolite une biréfringence particulière conduisant à une extinction en croix de Malte. L'adjonction d'une lame d'onde sur le chemin optique révèle, de plus, des couleurs propres aux diverses entités, vert et bleu pour le sphérolite, rose pour l'amorphe isotrope. Les clichés de la figure III-10 sont issus d'une mesure à 220°C mais sont équivalents aux autres températures. Les temps indiqués correspondent à la durée du maintien à la température de l'essai.

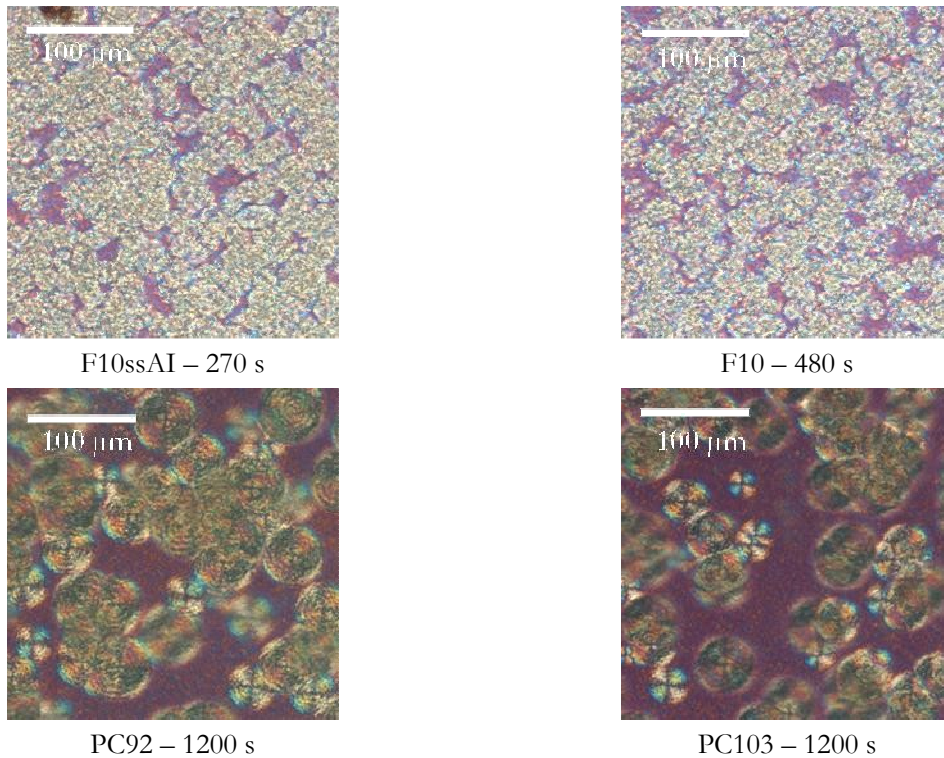


figure III-10 : sphérolites observés à 220°C pour différents copolymères

La cristallisation thermique peut être décomposée en deux étapes que sont la germination et la croissance sphérolitiques. La différence de cinétique que nous avons mise en évidence semble liée à deux facteurs que sont le nombre de germes, comme l'indiquent nos clichés, et la vitesse de croissance, ce que laissent supposer les variations de temps de prise de vue permettant d'obtenir des tailles de sphérolites équivalentes. La part de chacune des étapes dans le résultat cinétique peut conduire à une optimisation des caractéristiques chimiques du polymère en vue d'une diminution de la vitesse de trempe. Ainsi avons-nous observé et quantifié en microscopie optique l'apparition et le développement des sphérolites.

- Germination :

La germination peut être décrite par la densité de sphérolites ainsi que leur cinétique d'apparition. Nous ne réaliserons pas une étude exhaustive de la vitesse de germination qui serait trop longue, du fait du nombre de matières. Nous nous bornerons donc à analyser qualitativement la forme des entités cristallines en fin de transformation. En effet, en condition isotherme, tous les sphérolites croissent à la même vitesse. La concavité de leur frontière n'est donc due qu'à des différences de temps d'activation, i.e. à la germination. Dans notre cas, les limites entre les sphérolites sont, pour la plupart, rectilignes (figure III-11-a.). Ceci signifie donc que les germes sont activés quasiment en même temps, du moins au regard de leur vitesse de croissance. La germination serait donc majoritairement instantanée même s'il est possible d'observer quelques sphérolites de plus petite taille que la moyenne (figure III-11-b). Une faible partie des germes pourrait donc être due à une activation dite sporadique dans le temps.

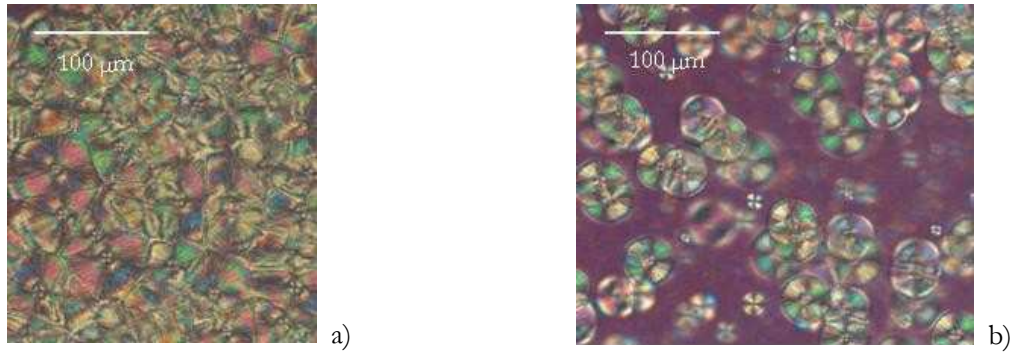


figure III-11 : observation des deux modes de germination : instantanée (a) et légèrement sporadique (b)

La densité des germes semble être liée, au moins qualitativement, à la présence de résidus catalytiques. En effet, la concentration en antimoine est plus élevée dans les cas F10ssAI et F10 par rapport à celle de PC92 et PC103 (figure III-10). Ce résultat est en accord avec les travaux de Lawton [7] qui met en évidence l'influence des résidus catalytiques, tels que l'antimoine, sur les grandeurs caractéristiques de la cristallisation depuis le fondu. Ainsi, du fait de la forte tendance du PET à la cristallisation hétérogène, la provenance de la matière est-elle importante car la quantité de résidus catalytiques dépend des matières premières utilisées mais aussi des conditions de synthèse.

- Croissance :

La figure III-10 illustre la dépendance de la croissance cristalline vis-à-vis de la chimie de la chaîne de PET. En effet, pour obtenir une même taille de sphérolites, à taux de germes équivalent, un temps beaucoup plus long est nécessaire lors de l'ajout d'AIP (F10ssAI/F10), au contraire, l'augmentation de la viscosité ne semble pas avoir d'effet (PC92/PC103). Nous avons donc cherché à quantifier cette vitesse.

En conditions statiques, la vitesse de croissance sphérolitique, notée  $G$ , ne dépend que de la température de cristallisation. Selon la théorie [9], son évolution est non monotone (figure III-12). En effet, lorsque la température de cristallisation diminue, la surfusion, i.e. l'écart à la température d'équilibre thermodynamique  $T_0$ , augmente. De ce fait, d'après les lois de la cinétique, la croissance des sphérolites s'accélère. Cependant, cette diminution de température réduit la mobilité moléculaire, la viscosité apparaît progressivement comme une gêne vis-à-vis de la cristallisation. La compétition entre l'activation thermodynamique et le frein visqueux s'illustre donc par une courbe en cloche.

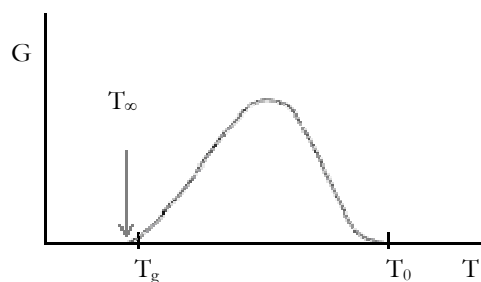


figure III-12 : courbe de dépendance de la vitesse de croissance sphérolitique,  $G$ , en fonction de la température

L'évaluation de  $G$  n'a pas été systématiquement possible. En effet, pour les résines à haute densité de germes, la cristallisation est rapidement terminée et surtout les sphérolites sont de trop petites tailles pour permettre l'évaluation de leur rayon avec précision. Les résultats obtenus sont représentés en figure III-13. Les courbes présentent bien l'allure en cloche attendue. Elles semblent toutes présenter un maximum aux alentours de 180°C, ce qui est conforme à la littérature [10].

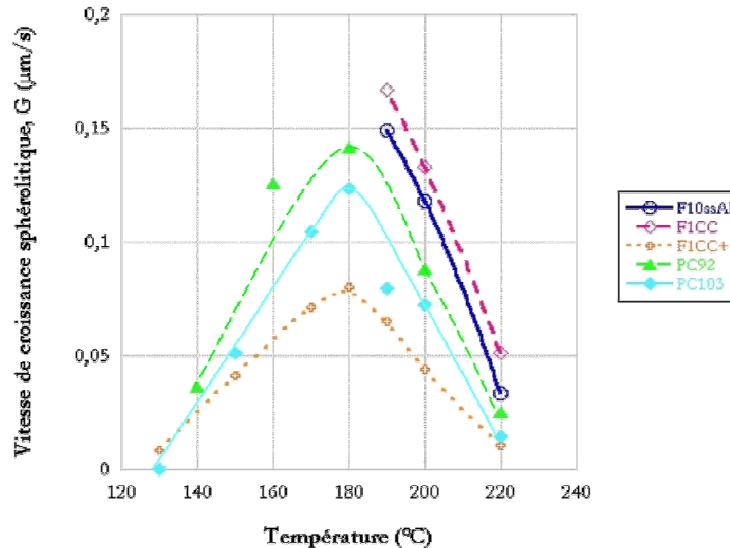


figure III-13 : évolution de la vitesse de croissance sphérolitique avec la température

La position relative des courbes corrobore certaines conclusions déjà avancées. En effet, l'augmentation de la viscosité (PC92 et PC103) ralentit la croissance sphérolitique, ce qu'observent également Van Antwerpen *et al.* [10]. Il est cependant difficile de tirer de plus amples conclusions concernant l'impact de la chimie. En effet, selon Yu *et al.* [11], l'introduction de molécules de DEG diminue la vitesse de croissance  $G$  du fait de la non-régularité de la chaîne. Ainsi, la faible vitesse de croissance du copolymère F1CC+, par comparaison avec PC92, est contraire à cette observation. Peut-être nous manque-t-il donc un paramètre descriptif qui modifie le comportement de la matière en cristallisation.

Il est intéressant de noter que d'autres techniques peuvent permettre de compléter cette courbe. La première manière consiste à observer la croissance cristalline isotherme des sphérolites à partir de l'état vitreux. Cependant, la préparation d'échantillons amorphes est délicate, d'autant plus qu'elle doit minimiser le nombre de germes hétérogènes en surface, ce qui n'a pas pu être réalisé dans notre cas. Une autre possibilité est d'extraire  $G$  du taux de transcristallinité d'échantillons d'épaisseurs contrôlées refroidis en DSC à vitesse constante [12]. Le protocole s'est toutefois avéré trop lourd pour être systématisé dans notre étude.

#### III.1.4. Conclusions quant à la cristallisation

Pour résumer, la germination au sein des copolymères à base de PET est principalement instantanée, sans doute hétérogène. Les densités de germes sont très variables et semblent dépendre principalement des conditions d'élaboration de la matière et notamment des résidus catalytiques.

De vrais écarts au niveau des vitesses de croissance sphérolitique existent en fonction de la régularité des chaînes, de la mobilité moléculaire ou de la viscosité du matériau, même si nous ne sommes pas en mesure d'établir précisément toutes les corrélations. Les différentes valeurs de  $G$  expliquent en partie les disparités observées entre les vitesses de trempe.

D'un point de vue technologique, nous observons que le copolymère qui cristallise le plus rapidement en conditions de laboratoire, le PET F10ssAI, est bien celui qui présente la plus grande opalescence sur les pièces injectées (figure III-2). Ce type d'analyse est donc un moyen de connaître a priori le risque de cristallisation lors de l'étape d'injection. Concernant la formulation du matériau, retenons ici que la réduction du nombre de germes, en éliminant les résidus catalytiques, et la réduction des vitesses de croissance, par augmentation de la masse molaire ou introduction d'irrégularités, sont bien des moyens d'améliorer la trempabilité de nos polymères, même s'il reste difficile d'établir des corrélations fines.

## III.2. L'étape de pré-soufflage

Les préformes sont soufflées après une période de stockage de quelques semaines. Etant alors à température ambiante, le PET est rigide puisque vitreux. Il est donc nécessaire de le chauffer à une température supérieure à celle de sa transition vitreuse mais sans provoquer de cristallisation notable. La technologie infrarouge est utilisée du fait de son efficacité. En effet, elle permet de porter les 3 à 4 millimètres d'épaisseur de polymère à une température supérieure à celle de la transition vitreuse en quelques dizaines de secondes.

La préforme en sortie de four est acheminée au poste de soufflage, i.e. le moule sur une souffleuse industrielle. La matière subit alors un étirage longitudinal du fait de la tige d'élongation et un étirage bi-axial dû au gonflement de la bulle.

### III.2.1. Description du prototype de soufflage libre

Une étude précédente [13] menée au CEMEF a mis au point un prototype instrumenté de bi-étirage soufflage (figure III-14) pourvu d'un four IR, l'ensemble étant équivalent à une souffleuse industrielle. Cette installation reproduit les différentes phases du pré-soufflage, que sont l'étirage et le soufflage à faible pression, et permet leur libre séquençement, i.e. le retard au pré-soufflage. Différents paramètres sont modifiables tels que la température, la pression, la durée du pré-soufflage ou la longueur de la tige d'élongation.

Notons cependant que le mode de refroidissement du corps creux est différent. En effet, dans le cas du soufflage industriel, la matière est figée par contact avec le moule refroidi. Le prototype étant sans moule, un système de tubes pneumatiques percés permet une diffusion homogène d'air sur toute la surface de la bouteille. Une validation de ce protocole a effectivement confirmé l'efficacité de cette trempe.

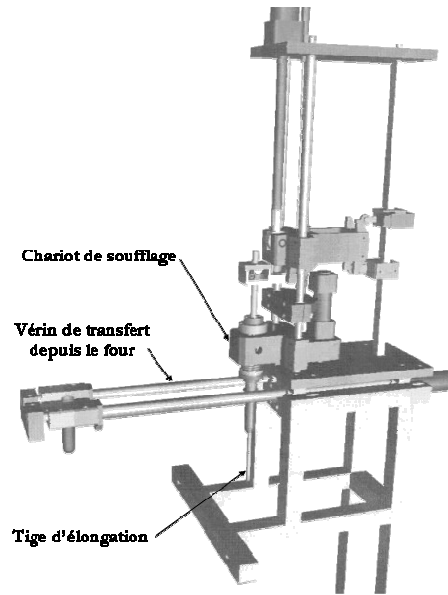


figure III-14 : module de bi-étirage soufflage du prototype

De plus, étant équipé de capteurs, ce prototype donne accès au déplacement et à la force exercée par la tige d'élongation ainsi qu'à la pression au sein du corps creux. Des pyromètres permettent également de définir ponctuellement la température de la préforme en surface. Finalement, une caméra rapide peut être utilisée afin de suivre les cinématiques de soufflage, i.e. l'évolution de la déformation. Dans ce cas, les préformes sont préalablement soumises à un gravage externe. Remarquons qu'il a été vérifié que ce marquage n'avait d'influence sur le volume obtenu que dans des conditions de soufflage extrêmes (très faible pression, basse température) que nous avons donc pris soin d'éviter.

Outre l'apport visuel que permet ce prototype sans moule, son intérêt est aussi lié au fait que la matière ne rencontre pas de contrainte géométrique. Il est alors possible d'étudier le potentiel de déformation du polymère et d'établir l'influence des divers paramètres de réglage sur cette déformabilité. Nous verrons dans un prochain chapitre qu'en fonction des conditions de soufflage, pour une matière donnée, le volume peut varier du simple au double.

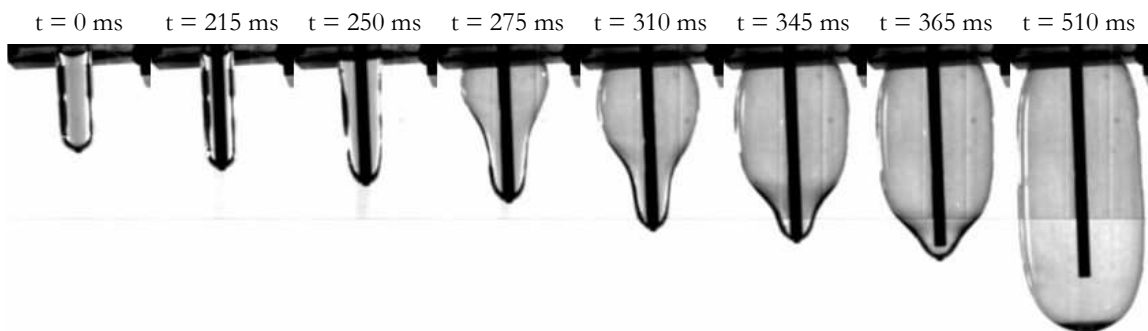


figure III-15 : suivi de la formation de la bouteille en soufflage libre dans les conditions standards (tableau III-1)

Un exemple de formation de bouteille en soufflage libre est présenté en figure III-15. Dans une première étape, seule la tige d'élongation exerce une contrainte sur le polymère, le soufflage débute après un certain temps, 225 ms dans le cas illustré, appelé retard au pré-soufflage ou RPS. Une bulle apparaît quelques

millisecondes, ici 35, après le début du soufflage. Nous constatons donc que le volume de la bouteille est créé au cours du seul pré-soufflage.

C'est pourquoi nous avons concentré notre étude sur cette étape du procédé.

Deux démarches peuvent alors être envisagées pour comparer les copolymères. Soit nous examinons leurs soufflages dans des conditions de mise en œuvre similaires, au risque de n'explorer qu'une partie des potentialités de chaque matière, soit nous décrivons la gamme de mise en œuvre de chaque formulation en construisant un plan d'expérience qui peut s'avérer trop volumineux voire inexploitable. Nous allons tenter de combiner ces deux approches. La première nécessite de choisir *une* condition de formage. Nous la déterminerons à partir du PET F9, le copolymère standard de notre panel. Pour cela, nous devons définir une bouteille type ou 'bonne bouteille' ainsi que les paramètres de soufflage qui conduisent de manière stable, pour F9, à ce corps creux. Nous appliquerons alors ces réglages à toutes nos matières (chapitre IV). La seconde méthode, pour être pertinente, implique de réduire le nombre de variables à étudier. Nous le ferons sur la base de l'analyse statistique du comportement au soufflage de F9.

## III.2.2. Etude du soufflage du copolymère standard, le PET F9

### III.2.2.1. Notion de 'bonne bouteille'

Il convient donc, dans un premier temps, de définir, sur le prototype, un réglage qui permet d'aboutir à une 'bonne bouteille'. Cette notion est subjective, cependant nous avons choisi de la baser sur la forme générale de la bouteille, qui doit être homogène en épaisseur le long du corps, de forme globalement cylindrique, avec des extrémités bien arrondies, comme l'illustre la figure III-16. De plus, il est nécessaire que le polymère reste transparent.



figure III-16 : illustration d'une 'bonne bouteille'

Un point de fonctionnement a été déterminé sur notre polymère standard, le PET F9, par amélioration progressive de la forme de la bouteille. Les valeurs finales des paramètres de réglage sont synthétisées dans le tableau III-1. Les données entre parenthèses sont l'interprétation des grandeurs technologiques associées, non directement accessible.

Le four est réglé via 6 paramètres que sont la puissance générale du four, concrètement un pourcentage de la puissance maximale qu'il est possible de fournir à l'ensemble des lampes, et 5 puissances indépendantes, de L1 à L5, correspondant aux puissances délivrées à chacune des lampes, la graduation étant en pourcentage de la puissance générale du four. La température de la préforme est relevée par pyrométrie 2 cm sous le goulot, en face externe.

Profil de chauffe de chaque lampe, du goulot au fond de la préforme :

L1	75%
L2	55%
L3	45%
L4	65%
L5	60%
Puissance générale du four (Température de la préforme)	75% (107°C)
Pression	0,7 MPa
Temps de pré-soufflage	200 ms
Longueur de la tige d'élongation (Longueur d'étirage effectif)	13 cm (11,3 cm)
Déclenchement du pré-soufflage (RPS)	position 26 (1,1 cm d'étirage)

tableau III-1 : valeurs standards définies pour l'obtention d'une 'bonne bouteille'

Le profil des lampes ainsi obtenu a été conservé dans toute la suite de l'étude. En effet, ce réglage est assez délicat et de plus son influence peut être marquée. Nous avons donc préféré nous concentrer sur l'étude des autres paramètres. Seule la puissance générale sera donc modifiée pour balayer les températures.

### III.2.2.2. Etude paramétrique du pré-soufflage

Pour définir l'importance des différents éléments de réglage, un plan d'expérience factoriel complet [14] a été construit. Ceci signifie que seule une grandeur change à chaque essai. Les plages de variation des paramètres sont alors assez restreintes car le but est d'étudier leur influence sur les caractéristiques du corps creux. Il est donc nécessaire de parvenir à former une bouteille non éclatée. Les valeurs retenues sont résumées dans le tableau III-2.

Paramètre	Valeur minimale	Valeur maximale
A Puissance générale des lampes (%)	65	80
B Pression (MPa)	0,5	0,7
C Temps de pré-soufflage (ms)	100	400
D Longueur de la tige d'élongation (cm)	10	13
E Déclenchement du pré-soufflage (position)	26	28

tableau III-2 : valeurs des paramètres du plan d'expérience

La bouteille alors formée est décrite par son volume 'raz le bord', sa longueur et son diamètre maximum. De plus, pour rendre compte de son allure générale, un facteur de forme est défini comme le rapport entre le volume mesuré et un volume estimé, la bouteille étant schématisée par deux demi-sphères reliées par un



cylindre (figure III-17). Dans le cas d'une 'bonne bouteille', ce facteur est de l'ordre de 18%. L'ensemble des valeurs est regroupé en annexe B.

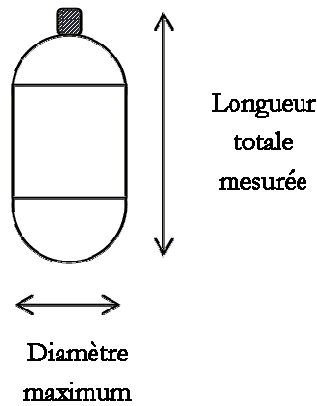


figure III-17 : représentation schématique d'une 'bonne bouteille'

Nous pouvons ainsi remarquer qu'il semble nécessaire de produire un volume assez important pour obtenir une bouteille acceptable selon nos critères. En effet, du point de vue du facteur de forme, le sous-gonflement est plus discriminant que le cas inverse, les variations, notamment au niveau du diamètre, étant plus prononcées. La plage de bonne formabilité apparaît donc relativement restreinte et les dimensions de la bouteille liées à la géométrie de la préforme, et certainement à la matière ainsi qu'au gradient thermique longitudinal imposé le long de la paraison, même si les résultats présentés ne permettent pas de le justifier.

Notons simplement que même étroite, la gamme de formage peut combiner différents jeux de réglages. Des soufflages équivalents peuvent ainsi être obtenus en abaissant la température et en ajustant la pression et le temps de pré-soufflage. Il semble donc judicieux de réduire l'étude aux paramètres les plus importants.

L'analyse statistique de ces essais a été réalisée avec le logiciel *StatGraphics® Plus Version 5.1* [15]. Pour chacune des caractérisations de la bouteille, l'effet des paramètres de soufflage est quantifié. Nous avons choisi d'utiliser les diagrammes de Pareto comme outil de visualisation. Ils illustrent en effet l'importance relative des différents éléments de réglage, calculée par la relation ( III-1 ) où  $Y_j$  est une observation, ici l'une des grandeurs décrivant la bouteille,  $A_i^+$  et  $A_i^-$  les valeurs maximale et minimale du paramètre de réglage  $A_i$  et  $n$  le nombre total d'expériences.

$$E_{A_i} = \frac{2}{n} \times \left[ \sum Y_j(A_i^+) - \sum Y_j(A_i^-) \right] \quad (III-1)$$

Cette expression est de plus divisée par l'erreur-type, qui correspond à une évaluation de l'erreur d'échantillonnage, dans le but de comparer des effets dits normalisés. Selon les critères classiques de la statistique, le seuil d'influence est fixé à 5%. Il est représenté par une ligne verticale sur les diagrammes de la figure III-18. Seuls les paramètres importants ont été illustrés, les correspondances avec les lettres

utilisées pour leur dénomination sont résumées dans le tableau III-2. Notons que les interactions, ici d'ordre 2 uniquement, sont nommées par les 2 lettres désignant les paramètres impliqués.

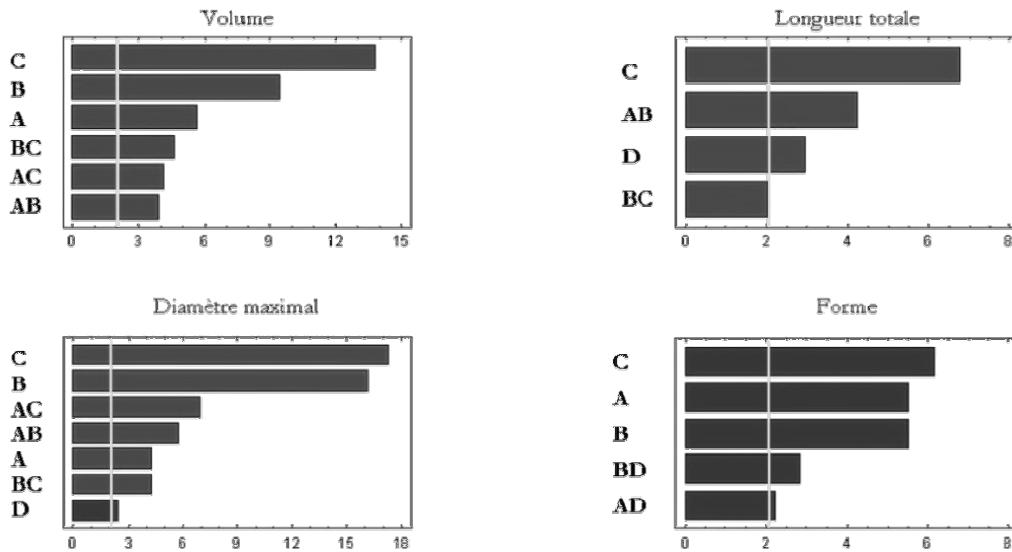


figure III-18 : diagrammes de Pareto des éléments caractérisant la bouteille

Le retard au pré-soufflage, E, dans l'intervalle étudié, n'influence que peu le corps creux final. A contrario, la durée du pré-soufflage, C, apparaît comme le réglage déterminant. Cependant, industriellement, pour des raisons évidentes de productivité, la durée du cycle est minimisée. L'influence de ces deux paramètres de réglage ne sera donc plus étudiée par la suite.

Notons également que la température, A, comme la pression, B, a un impact certain que ce soit de façon directe ou indirecte, c'est-à-dire par couplage. Le PET répondant à une équivalence temps/température, il existe un lien entre l'effet de la pression et celui de la température. Nous avons donc choisi de nous concentrer essentiellement sur ce dernier facteur.

De plus, outre son impact sur la longueur totale de la bouteille, la tige d'élongation semble peu importante, dans la gamme de variation de ces essais. Par ailleurs, des soufflages purs ont été réalisés et ont permis de valider le fait qu'en l'absence de moule, la tige d'élongation peut être retirée sans modification notable de la forme de la bouteille. C'est pourquoi, dans le but de simplifier la cinématique de déformation et donc la compréhension de l'évolution du polymère au cours de l'étape de pré-soufflage, les essais qui sont à la base de la réflexion menée dans cette étude seront réalisés en soufflage pur.

### III.2.2.3. Conséquences sur la démarche suivie

La majorité des essais de pré-soufflage a donc été réalisée sur le prototype, en soufflage pur. Du fait des résultats précédents, nous nous sommes principalement concentrés sur l'impact de la température. En effet, les phénomènes thermiques interviennent au niveau de la déformabilité du polymère mais également à travers sa cristallinité.

### III.3. Températures de soufflage

L'étape de chauffage souligne deux besoins quant aux propriétés du matériau. Il est en effet nécessaire d'une part de déterminer la gamme de température de mise en forme du polymère, i.e. l'étendue de son plateau caoutchoutique [13], puisqu'il a été montré que c'est sur cet intervalle que la transformation du PET est la mieux adaptée, et d'autre part d'estimer son absorbance aux infrarouges, c'est-à-dire sa capacité à être chauffé.

#### III.3.1. Déformabilité du PET

Nos formulations se révèlent soufflables sur une large gamme de température. La figure III-19 représente quelques résultats typiques obtenus avec le copolymère F10ssAI et le standard F9 pour différents réglages où seule la température évolue. Les autres paramètres (la pression, le retard au pré-soufflage,...) sont fixés aux valeurs standards (tableau III-1). Notons cependant que les exemples représentés ne sont pas les valeurs extrêmes de température permettant d'obtenir une bouteille.

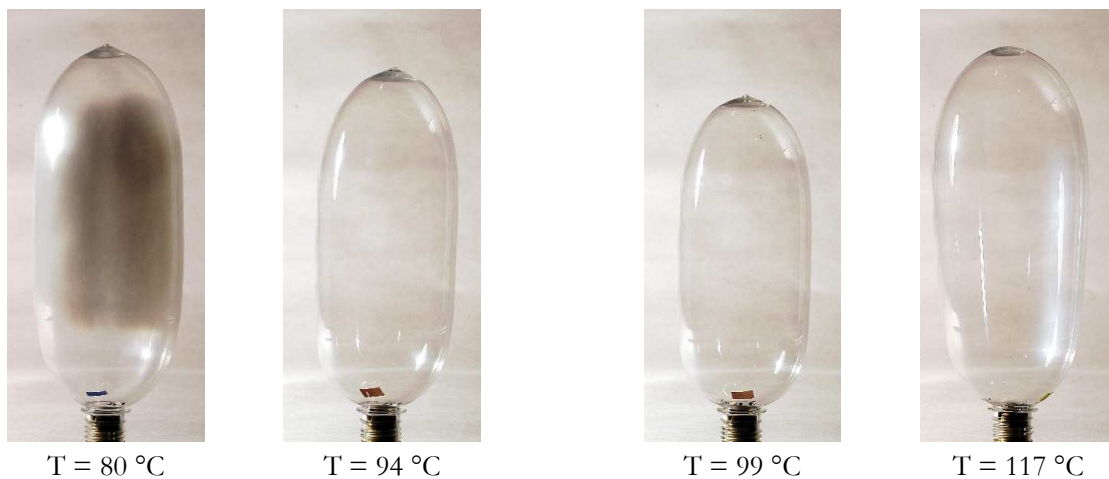


figure III-19 : bouteilles obtenues en soufflage libre avec du F10ssAI (à gauche) et du F9 (à droite), à différentes températures

Dans nos conditions de soufflage, une température proche de celle de la transition vitreuse suffit à l'obtention d'un corps creux. Toutefois, si le polymère est trop froid, tel F10ssAI à 80°C (figure III-19), il perd sa transparence, des zébrures apparaissant, sans doute dû à un phénomène d'endommagement.

A température plus élevée, du fait de l'état caoutchoutique du matériau, la bouteille prend d'autant plus facilement forme que la préforme est chaude. Cependant, pour des taux d'étirage trop importants, la matière présente à nouveau une certaine opalescence, dans ce cas homogène, illustrée sur les photographies de F9 en figure III-19 par le trouble du reflet de la lumière pour la température de 117°C. Ce phénomène de perte de transparence est difficilement photographiable mais est pourtant bien visible à l'œil nu.

Entre ces deux limites est définie la plage de mise en forme propre à chaque matière.

Notons finalement qu'à partir d'une certaine température, la préforme en sortie de four perd sa transparence, du fait de la cristallisation thermique, et n'est donc plus soufflable dans des conditions standards.

### III.3.2. Plage de mise en forme

L'analyse dynamique mécanique et thermique, ou DMTA, permet d'évaluer rapidement cet intervalle de soufflabilité en suivant l'évolution du module élastique avec la température.

- Bases et protocole suivi en DMTA :

Nous utilisons pour cela une sollicitation en flexion simple encadrée sur un appareil Tritec 2000 DMA de Bohlin Instrument. Deux types d'échantillon ont été testés. Des parallélépipèdes de dimensions  $2 \times 3 \times 5$  mm<sup>3</sup> ont été prélevés sur les préformes. D'autres, de dimensions  $1 \times 2 \times 5$  mm<sup>3</sup>, sont issus des disques injectés. Le sens de découpe est toujours celui de l'écoulement. La mesure DMTA consiste à imposer une déformation sinusoïdale, de fréquence et d'amplitude contrôlées, et à évaluer la force et le déphasage de la réponse du matériau. Le déplacement imposé est de 5 µm, ce qui place la déformation dans le domaine visco-élastique linéaire. De telles mesures donnent alors accès aux composantes réelle et imaginaire du module complexe en flexion  $E^*(\omega)$  en fonction de la fréquence  $\omega$  ( III-2 ).

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + i E''(\omega) \quad (\text{III-2})$$

$E'$  correspond au module élastique et  $E''$  au module visqueux. Le facteur de perte  $\tan \delta$ , où  $\delta$  est l'angle de perte, exprime le déphasage entre la déformation et la contrainte ( III-3 ).

$$\tan \delta = E''(\omega) / E'(\omega) \quad (\text{III-3})$$

Les analyses sont conduites entre 0,316 et 31,6 Hz avec une vitesse de chauffage de 1°C.min<sup>-1</sup>. Une circulation d'azote assure l'homogénéisation de l'enceinte.

L'exemple donné en figure III-20, pour le polymère F10ssAI, met nettement en évidence que le passage de la transition  $\alpha$  donne lieu à une chute du module élastique de plus de deux décades. Le plateau caoutchoutique s'achève aux alentours de 113°C du fait de la cristallisation qui engendre une augmentation de la rigidité du matériau.

Notons également la forte dépendance de la réponse du polymère à la fréquence. En effet, un rapport de 100 entre les vitesses de sollicitation engendre un décalage de 8°C de la température de transition  $\alpha$ . La longueur du plateau s'en trouve donc réduite d'autant puisque la borne supérieure, qui correspond à la température de cristallisation, est quant à elle quasi-indépendante de la fréquence.

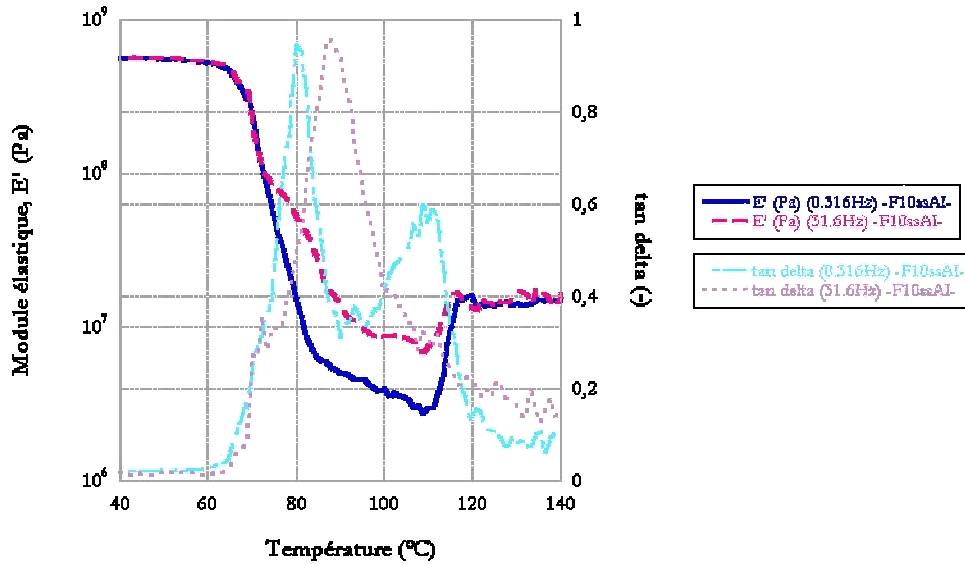


figure III-20 : évolution du module élastique en flexion sur du PET F10ssAI avec la température à deux fréquences de sollicitation

▪ Longueurs des plateaux suivant la formulation du PET :

Les bornes du plateau caoutchoutique ainsi mises en évidence, transition  $\alpha$  prise par convention au sommet de  $\tan \delta$  et cristallisation, sont illustrées en figure III-21. Elles dépendent clairement de la fréquence, i.e. de la vitesse de sollicitation. Il est intéressant de constater que l'évolution de  $T_\alpha$  avec le logarithme de la fréquence est linéaire, d'où la possibilité d'extrapoler la courbe pour déterminer la valeur de  $T_\alpha$  dans des conditions de mise en forme données. Notons aussi que les sensibilités des copolymères à la vitesse de sollicitation sont similaires.

Cependant, leur mobilité diffère. En effet, l'augmentation de masse molaire (F9/F9+) engendre un déplacement de  $T_\alpha$  vers de plus hautes températures. De même, l'introduction d'AIP implique une augmentation de  $T_\alpha$ , potentiellement due à la gêne provoquée par le caractère non rectiligne de la molécule. Notons également que la littérature <sup>[11], [16]</sup> fait état d'une diminution de  $T_\alpha$  dans le cas de taux de DEG croissants. La température de transition vitreuse est donc bien représentative de la facilité de mouvement de la chaîne polymère. En effet, toute gêne engendre une augmentation de  $T_\alpha$ . Les résultats montrent un écart de la valeur de  $T_\alpha$  jusqu'à 5°C en fonction de la formulation, ce qui est significatif et de nature à rendre singulier leur comportement dans des conditions extrêmes de mise en forme. En effet, cette différence n'est pas négligeable au regard d'une plage de température de l'ordre d'une vingtaine de degrés.

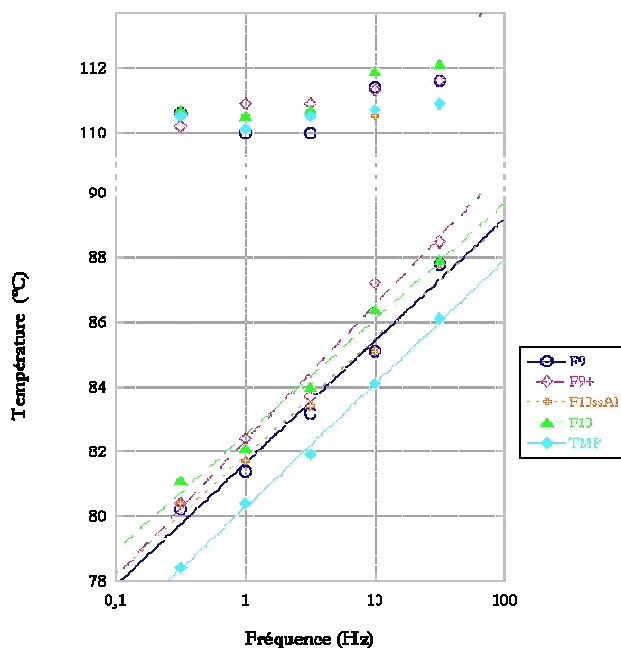


figure III-21 : évolution des températures de transition vitreuse (valeurs inférieures) et de cristallisation (valeurs supérieures) avec la fréquence

Industriellement, le soufflage de bouteilles en PET est globalement effectué entre 90 et 110°C. Nos mesures indiquent une gamme comprise entre 85 et 115°C (figure III-19). Au vu des courbes présentées, à ces températures, le polymère possède donc bien un comportement majoritairement caoutchoutique, même si la part visqueuse n'est pas négligeable. Notons cependant que cette limite inférieure de 90°C peut sembler un peu optimiste à haute fréquence.

Les vitesses de sollicitation observées dans le procédé [13] peuvent atteindre 100 s<sup>-1</sup>. Il est intéressant de remarquer que la lecture de la figure III-21 permet d'estimer la plage de température, en particulier la borne basse.

### III.3.3. Chauffage des préformes par rayonnement IR

Les fours utilisés en amont de la phase de soufflage sont constitués d'une succession verticale d'une dizaine de lampes halogènes (figure III-22), couvrant toute la longueur de la préforme. La matière absorbe le rayonnement infrarouge émis, ce qui élève sa température. Industriellement, les temps de cycle, a fortiori les temps de passage dans le four, sont fixés par la cadence, soit la productivité de la souffleuse. C'est donc la puissance des lampes qui est ajustée pour aboutir à la température de préforme souhaitée. Une vérification est ensuite effectuée par pyrométrie IR.

Il nous a donc semblé important de caractériser la capacité d'absorption des différents copolymères de notre étude afin de déterminer une relation entre la puissance générale du four et la température de la préforme en fin de cycle de chauffe.

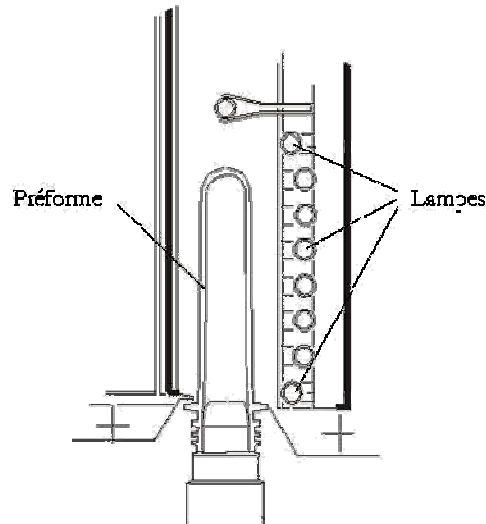


figure III-22 : représentation schématique d'une préforme dans un four IR

- Mesures d'absorbance par spectrométrie IR :

Les propriétés optiques des différents PET ont été évaluées avec le soutien technique du CROMeP, laboratoire de l'École des Mines d'Albi-Carmaux. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Spectrum 2000-Perkin Elmer) fonctionnant sur la gamme de longueur d'onde s'étendant de 1 à 27  $\mu\text{m}$  (10 000 à 370  $\text{cm}^{-1}$ ). Les mesures sont réalisées en transmission, à température ambiante. La grandeur accessible est alors le coefficient de transmission spectrale apparent,  $T_\lambda$ , rapport des densités de flux radiatif transmise au travers de l'échantillon et incidente suivant la longueur d'onde,  $\lambda$  [17]. Ce coefficient dépend d'un terme de transmittivité,  $\tau_\lambda$ , et de la réflectivité,  $\rho_\lambda$  (III-4).

$$T_\lambda = \frac{\varphi_\lambda^t}{\varphi_\lambda^i} \approx \tau_\lambda \frac{1 - \rho_\lambda}{1 + \rho_\lambda} \quad (\text{III-4})$$

Les valeurs de  $T_\lambda$  sont dépendantes de l'épaisseur de l'échantillon testé, cependant, un phénomène de saturation du spectre peut apparaître dans le cas de pièces massives. Dans notre étude, le but étant de caractériser l'absorbance des préformes, les épaisseurs des plaques injectées amorphes utilisées pour les mesures sont comprises entre 2,5 et 3,5 mm. Les données non saturées correspondent à l'intervalle 1-2,2  $\mu\text{m}$  (figure III-23-a). Cette plage de longueur d'onde correspond à environ 60% de l'énergie émise par la source [18], ce qu'illustre la figure III-23-b. Dans cette première approche, nous ne chercherons donc pas à atteindre l'ensemble du spectre d'émission.

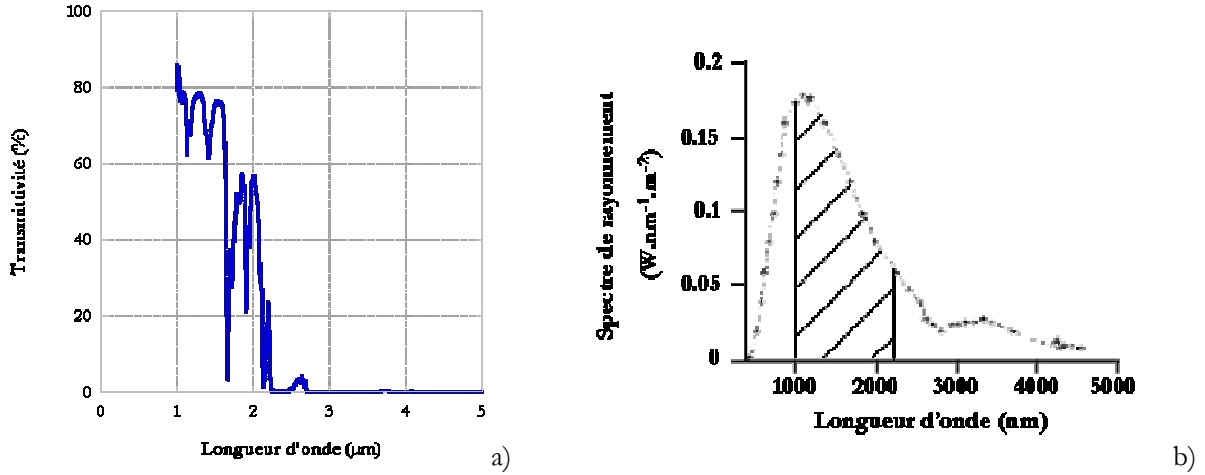


figure III-23 : spectres de transmittivité du F9 massif, i.e. 3 mm d'épaisseur (a) et d'émission d'une lampe halogène I131 (b)

Il est intéressant de s'affranchir de l'épaisseur de l'échantillon et de définir une propriété optique intrinsèque au matériau [19]. Ainsi, en posant comme hypothèse que le PET se comporte comme un matériau semi-transparent dense, il absorbe le rayonnement selon la loi de Beer Lambert. Le coefficient de transmittivité,  $\tau_\lambda$ , dépend donc de l'épaisseur,  $d$ , suivant la relation ( III-5 ), où  $A_\lambda$  est le coefficient d'absorption spectrale.

$$\tau_\lambda = e^{-A_\lambda d} \quad (\text{III-5})$$

La réécriture de l'équation ( III-4 ) fait alors apparaître  $A_\lambda$  comme la pente d'une droite expérimentalement accessible ( III-6 ). Ce coefficient a donc été calculé pour tous les copolymères de l'étude sur la plage de longueur d'onde 1-2,2  $\mu\text{m}$ .

$$-\ln T_\lambda = -\ln \tau_\lambda + \ln \frac{1 + \rho_\lambda}{1 - \rho_\lambda} = A_\lambda d + C_\lambda \quad (\text{III-6})$$

Il est alors possible d'en déduire un coefficient d'absorption moyen,  $\bar{A}$ , fonction de la température de la source ( III-7 ),  $L_\lambda^0$  étant la luminance du corps noir. L'annexe C présente les calculs permettant la caractérisation thermique des différentes lampes utilisées au cours de notre étude. La température de la source est de l'ordre de 2400 K au maximum de la puissance.

$$\bar{A}(T) = \frac{\int_{\Delta\lambda} A_\lambda L_\lambda^0(T) d\lambda}{\int_{\Delta\lambda} L_\lambda^0(T) d\lambda} \quad (\text{III-7})$$

Finalement, la relation ( III-8 ) définit la profondeur de pénétration du rayonnement,  $\bar{E}$ , notion plus facilement perceptible. En effet, elle correspond à la distance parcourue par l'onde lorsque le rapport des intensités transmise et incidente est égal à  $e^{-1}$ .



$$\bar{E} = \frac{1}{A} \quad (\text{III-8})$$

Les infrarouges courts, de 1 à 2,2  $\mu\text{m}$ , correspondent à une zone d'absorption très faible. L'onde de rayonnement peut donc pénétrer le matériau et le chauffer à cœur. La figure III-24 rend compte de l'évolution de  $\bar{E}$  pour quelques formulations. Il apparaît dans tous les cas étudiés que l'augmentation de la puissance de chauffe des lampes augmente le trajet de l'onde, donc chauffe plus en profondeur le matériau.

Cependant, certaines modifications chimiques engendrent des écarts de comportement. Notons par exemple l'introduction de molécules d'AIP (F10ssAI/F10) qui favorise la propagation du rayonnement à travers la matière et ce, d'autant plus que la source est chaude. De même, le copolymère TMP se singularise. En effet, son absorption est globalement plus importante, quelle que soit la température des lampes. Remarquons finalement la similitude entre F1CC et F1CC+. Les compositions chimiques sont différentes, notamment la teneur en DEG, il semble néanmoins hasardeux de conclure à la transparence de cette molécule vis-à-vis du rayonnement infrarouge, d'autant que le couple F9+/F9++, équivalent en terme de variation de formulation, ne présente pas cette ressemblance.

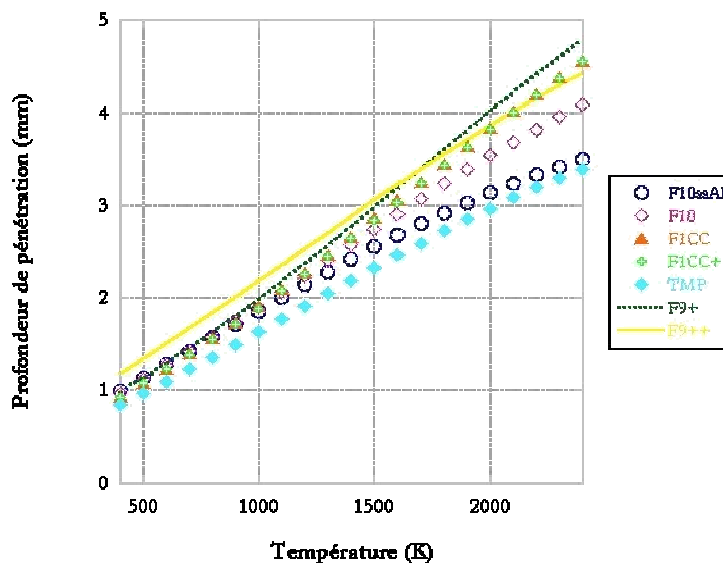


figure III-24 : variation de la profondeur de pénétration du rayonnement dans divers PET amorphes en fonction de la température

De plus, il est intéressant de constater que les copolymères présentant les profondeurs de pénétration les plus importantes sont ceux dont les taux de résidus catalytiques sont les plus faibles. Il est alors possible d'envisager que les particules d'antimoine jouent le rôle d'obstacle opaque sur le trajet de l'onde.

Une diminution de profondeur de pénétration cache en fait une plus grande absorption en surface. De ce fait, un même réglage du four, i.e. une même température de lampe, peut conduire à des températures de surface différentes d'un polymère à l'autre.

- Puissance de chauffe du four IR :

Dans le but de préparer les essais de soufflage à température de préforme constante, quel que soit le copolymère testé, des équivalences entre la puissance des lampes et le gain de température en sortie de four doivent être établies.

Cette corrélation a été en premier lieu définie sur le prototype de soufflage libre, la température en sortie de four étant mesurée par des pyromètres IR. Il est important de souligner que ce qui est appelé ici 'température de la préforme' correspond en fait à une évaluation de la température de surface en un point donné, situé à environ deux centimètres sous le goulot. Le gradient longitudinal sera décrit dans une prochaine partie.

La mesure de température par pyrométrie dépend du facteur d'émissivité de la matière [20], caractéristique optique intrinsèque du matériau. Dans le but de nous affranchir de la mesure systématique des émissivités, nous calibrons les pyromètres sur les différents PET de l'ambiante à 130°C, en comparant directement la valeur de la température lue par le pyromètre à celle fournie par un thermocouple implanté au plus près de la paroi externe de préformes placées dans une étuve. Les écarts observés entre ces deux relevés sont de l'ordre de quelques degrés. Les valeurs des températures de préforme que nous indiquerons par la suite tiendront compte de cette correction.

Le tableau III-3 donne un exemple de correspondance entre la puissance du four et la température de la préforme avant soufflage, ici 100°C. Les résultats montrent que, globalement, les copolymères qui présentent une faible longueur de pénétration au rayonnement, tels TMP ou F10ssAI, nécessitent une moindre puissance de chauffe. En effet, à même puissance, une plus grande quantité d'énergie est absorbée par la matière ce qui a pour conséquence d'augmenter la température.

<b>Copolymère</b>	<b>Puissance de chauffe (%)</b>
F10ssAI	62,5
F10	66,3
F9	64,5
F9+	66,9
F9++	67,5
F1CC	63,7
F1CC+	70,8
PC103	70,8
TMP	55,9

tableau III-3 : puissance de chauffe du four pour une température de préforme de 100°C

Précisons de plus que malgré les différences entre les lampes et les conditions de ventilation des deux fours utilisés au cours de cette étude, l'écart de température engendré par une même variation de puissance reste identique sur le prototype et sur la souffleuse industrielle SBO1, pour une formulation donnée.

Enfin, des différences de pénétration peuvent laisser présager quelques difficultés de chauffage à cœur, notamment dans le cas des PET TMP et F10ssAI, ou autres copolymères à comportement équivalent. C'est pourquoi des mesures de gradient dans l'épaisseur ont été réalisées.

- Gradient thermique interne/externe :

Pour cela, la préforme est découpée (figure III-25) suivant un plan médian. Le morceau de matière est cependant maintenu par de la graisse thermique lors du passage dans le four afin de se rapprocher au mieux des conditions réelles de chauffe.



figure III-25 : préforme découpée pour les mesures de gradients thermiques cœur/peau

La préforme est extraite du cycle de soufflage dès sa sortie du four, dépouillée de la partie préalablement découpée et placée sur le dispositif de mesure. Les mesures de températures sont réalisées avec deux pyromètres identiques en vis-à-vis. Un résultat représentatif est illustré en figure III-26, le temps initial correspondant à l'entrée de la préforme dans le four. L'enregistrement des températures débute au moment où la préforme devrait être soufflée, c'est-à-dire après le temps de transfert entre le four et la tuyère de soufflage.

Les températures des deux parois évoluent de manière bien différente. En effet, alors qu'en surface externe le refroidissement de la matière est celui intuitivement attendu, la courbe non monotone obtenue sur la paroi interne est singulière. Elle peut notamment être expliquée <sup>[18]</sup> par les phénomènes de diffusion à travers la matière, un équilibre entre les parois chaude et froide tendant à s'établir. La face interne est donc initialement plus froide que la face externe <sup>[21]</sup>. Nous mettons bien en évidence l'inversion du gradient dont rend compte la littérature <sup>[22]</sup>. Cependant, ce phénomène apparaîtrait après le début du soufflage sur notre prototype et ne peut donc influencer le comportement de la matière au cours de la formation de la bouteille.

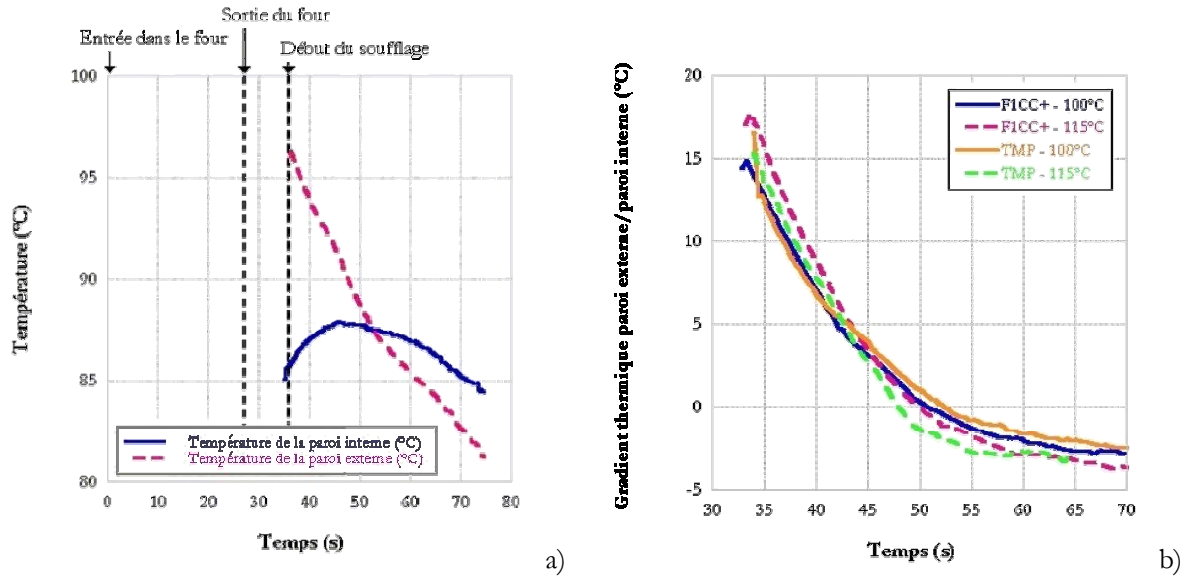


figure III-26 : évolution des températures de parois interne et externe d'une préforme en PET en fonction du temps (a) et valeurs des gradients thermiques selon la formulation et la température de consigne (b)

Nos mesures ne sont pas totalement représentatives de la réalité. En effet, le fait de "décoiffer" la préforme modifie les conditions thermiques. Il semble plus réaliste de penser, au vu des circulations d'air alors ajoutées, que les valeurs de température, notamment de la paroi interne, s'en trouvent plutôt minimisées.

Nos copolymères apparaissent donc équivalents en terme de gradient thermique dans l'épaisseur au moment du soufflage, les écarts étant faibles comparés à la valeur initiale du gradient, soit 15 degrés. De plus, l'élévation de la puissance de chauffe ne semble avoir que peu d'effet. Précisons finalement que, pour les températures inférieures de la gamme de soufflage, il est possible d'envisager que le polymère en face interne a une température inférieure à  $T_g$  et est donc difficilement déformable.

Nous retiendrons pour la suite de cette étude qu'il est nécessaire, pour travailler dans des conditions thermiques équivalentes, d'ajuster la puissance de chauffe pour chaque formulation afin de tenir compte de leur différence d'absorbance.

### III.3.4. Bilan sur la thermique

Nous avons donc montré en premier lieu la singularité de chaque copolymère vis-à-vis de la température. Il n'est en effet pas envisageable d'attendre une réponse unique de l'ensemble des formulations pour un même réglage du four, les autres paramètres de soufflage étant également constants. D'une part, l'absorption du polymère dépend, de manière non négligeable, de la chimie de la chaîne et, d'autre part chaque matériau possède sa propre plage de formabilité. De plus, nous avons mis en évidence des hétérogénéités thermiques au sein de la préforme, entre les parois interne et externe. Nos interprétations futures devront en tenir compte.

## Références bibliographiques

- [ 1 ] ZIMMERMAN, H., THAC KIM, N. Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 1980, vol. 20, no 10, p. 680-683.
- [ 2 ] TODA, T., YOSHIDA, H., FUKUNISHI, K. Structure and molecular motion changes in poly(ethylene terephthalate) induced by annealing under dry and wet conditions. *Polymer*, 1995, vol. 36, no 4, p. 699-706.
- [ 3 ] PACI, M., LA MANTIA, F. P. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 1998, vol. 61, p. 417-420.
- [ 4 ] BALTA CALLEJA, F. J., GARCIA GUTIERREZ, M. C., RUEDA, D. R., PICCAROLO, S. Structure development in poly(ethylene terephthalate) quenched from the melt at high cooling rates : X-ray scattering and microhardness study. *Polymer*, 2000, vol. 41, p. 4143-4148.
- [ 5 ] BILLON, N., HAUDIN, J.-M. Influence of transcrystallinity on DSC analysis of polymers. Experimental and theoretical aspects. *Journal of Thermal Analysis*, 1994, vol. 42, p. 679-696.
- [ 6 ] BRUCATO, V., DONARELLI, A., PICCAROLO, S., TITOMANLIO, G. *Analysis of non-isothermal crystallisation kinetics of PET*. In : Proceedings of the Polymer Processing Society Meeting, European Meeting, 1995.
- [ 7 ] LAWTON, E. L. Nucleation of crystallization of polyester by catalyst remnants – a review. *Polymer Engineering and Science*, 1985, vol. 25, no 6, p.348-354.
- [ 8 ] LI, B., YU, J., LEE, S., REE, M. Crystallizations of poly(ethylene terephthalate co ethylene isophthalate). *Polymer*, 1999, vol. 40, p. 5371-5375.
- [ 9 ] - Concepts de base en cristallisation des polymères. In : *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*. Strasbourg : Groupe Français d'études et d'applications des Polymères, vol. 14, p. 55-65.
- [ 10 ] VAN ANTWERPEN, F., VAN KREVELEN, D. W. Influence of crystallization temperature, molecular weight, and additives on crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 1972, vol. 10, p. 2423-2435.
- [ 11 ] YU, T., BU, H., CHEN, J., MEI, J., HU, J. The effect of units derived from diethylene glycol on crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate). *Makromol. Chem.*, 1986, vol. 187, p. 2697-2709.
- [ 12 ] BILLON, N., HENAFF, V., HAUDIN, J. M. Transcrystallinity effects in high-density polyethylene. II. Determination of kinetics parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 86, p. 734-742.

- [ 13 ] GORLIER, E. *Caractérisation rhéologique et structurale d'un PET. Application au procédé de bi-étirage soufflage de bouteilles*. Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [ 14 ] VIGIER, M. G. *Pratique des plans d'expériences*. Paris : les éditions d'organisation, 1988, 189 p.
- [ 15 ] CHAGNON, P. *Plans d'expériences*. Rhodia recherches/CRA/INF, Aubervilliers, France, 2001.
- [ 16 ] PATKAR, M., JABARIN, S. A. Effect of diethylene glycol (DEG) on the crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET). *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, vol. 47, p. 1749-1763.
- [ 17 ] SIEGEL, R., HOWELL, J. *Thermal radiation heat transfer*. Fourth edition. New-York : Taylor & Francis, 2002.
- [ 18 ] MONTEIX, S. *Modélisation du chauffage convecto-radiatif de préformes en P.E.T. pour la réalisation de corps creux*. Thèse de Doctorat Sciences et Génie de Matériaux, Ecole National Supérieure des Mines de Paris, 2001, 224 p.
- [ 19 ] ANDRIEU, S., SCHMIDT, F., LE MAOULT, Y. *Mesures infrarouges appliquées à la modélisation du thermoformage*. Colloque Photomécanique, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, mai 2004.
- [ 20 ] FERDINAND, P. Thermomètres à fibre optique sans contact : pyromètres. *Techniques de l'Ingénieur*, 2003, R2801.
- [ 21 ] HUANG, H.-X., DENG, Y.-H., HUANG, Y.-F. *Temperature profiles within reheated preform in stretch blow molding*. In : Conference Proceedings of ANTEC, Boston, Massachusetts, may 2005.
- [ 22 ] KIM, S. L. Effect of equilibration time on the properties of reheat blown 2L PET bottles. *Journal of Polymer Engineering*, 1985, vol. 5, p. 125-134.



## CHAPITRE IV

### LA DÉFORMABILITÉ DES COPOLYMÈRES

#### Résumé introductif

---

Ayant défini, au chapitre précédent, l'équivalence des réglages, notamment d'un point de vue thermique, pour l'ensemble de nos copolymères, nous allons mettre en évidence les différences de comportement engendrées par les modifications chimiques de la chaîne de PET lors de l'étape de pré-soufflage. Nous tenterons ensuite d'expliquer ces observations, i.e. les fortes variations du volume et de la forme du corps creux obtenu, à partir de mesures mécaniques de laboratoire dont nous justifierons la pertinence. La complexité des phénomènes nécessitera le recours à l'outil statistique. Dans un dernier temps, nous essaierons de comprendre l'évolution de la conformation de la chaîne lors de la formation de la bouteille à travers la cristallinité et l'orientation du matériau.

---

#### Tables des matières

---

IV.1. Les formes obtenues en soufflage libre .....	72
IV.1.1. Réponse à un même jeu de paramètres.....	72
IV.1.2. Influence de la température sur la bouteille formée .....	73
IV.1.3. Le soufflage pur ou sans tige d'élongation .....	76
IV.1.4. Récapitulatif des choix effectués .....	78
IV.2. Comportement mécanique .....	79
IV.2.1. La rigidité de la chaîne .....	79
IV.2.2. Le comportement aux grandes déformations .....	82
IV.2.3. Caractéristiques du soufflage libre .....	87
IV.2.4. Formation du corps creux.....	90
IV.2.5. Relations entre les mesures mécaniques réalisées et la soufflabilité de la matière .....	93
IV.3. Comportement de la matière au cours du soufflage.....	93
IV.3.1. La cristallinité dans la bouteille .....	93
IV.3.2. Les contraintes de la phase amorphe .....	99
IV.3.3. Conclusions quant à la réponse de la matière au soufflage.....	102
Références bibliographiques .....	104



### IV.1. Les formes obtenues en soufflage libre

Les essais en soufflage libre sont ceux qui mettent le plus en évidence le potentiel de déformabilité du polymère ainsi que les différences entre nos formulations. De plus, ils permettent de montrer le rôle essentiel de la température, et par voie de conséquence de la vitesse de sollicitation, tant au niveau de la taille de la bouteille que de son aspect. Nous poserons finalement dans cette partie la base de notre réflexion, i.e. l'évolution du volume obtenu en soufflage pur.

#### IV.1.1. Réponse à un même jeu de paramètres

Dans un premier temps, des soufflages libres ont été réalisés sur l'ensemble des copolymères, hormis PC92 du fait d'un problème logistique, dans les conditions standards avec tige d'élongation définies pour F9 au chapitre précédent (tableau III-1). Seule la température est un paramètre variable. Un résultat représentatif est illustré en figure IV-1 pour des températures de préformes proches de 100°C. Il apparaît clairement que le comportement de la matière est propre à chaque formulation. En effet, les volumes obtenus peuvent varier du simple au double, par exemple entre TMP, ≈ 1500 ml, et PC103, ≈ 700 ml.

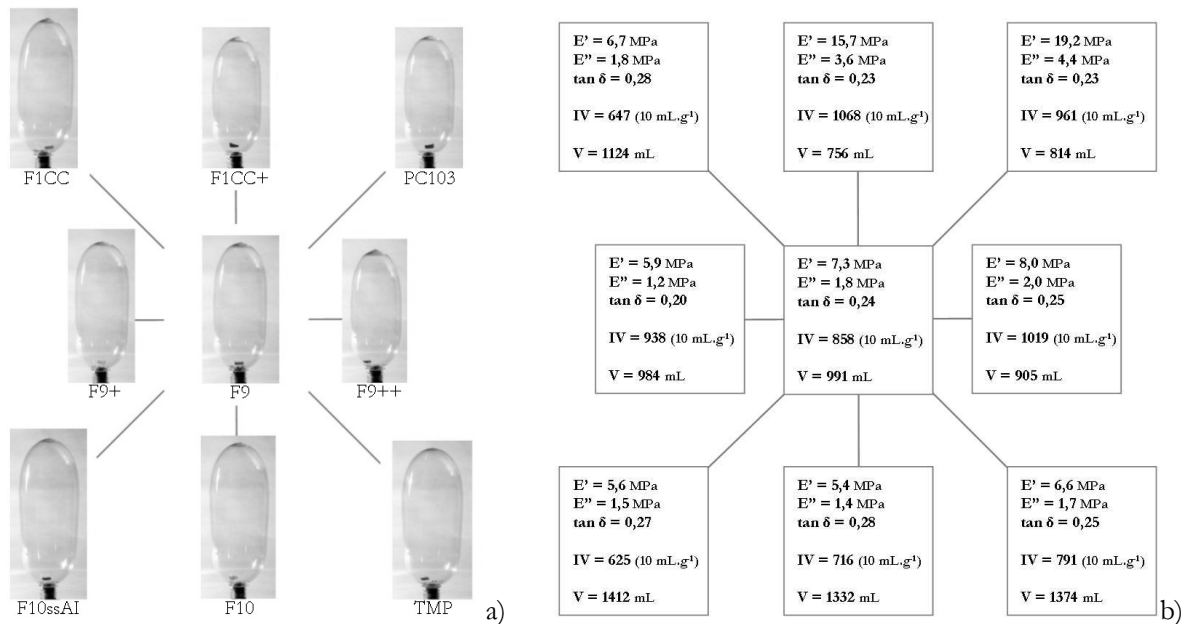


figure IV-1 : a) corps creux obtenus pour le jeu de paramètres standards à 100°C et b) valeurs des modules élastiques et vitreux ainsi que de l'angle de perte évalués sur disque à 1 Hz et 100°C, de l'indice de viscosité des copolymères et du volume obtenu

De plus, nous pouvons constater des modifications au niveau de la forme des bouteilles, les cinématiques de soufflage ne sont donc pas identiques. Notons que globalement, les polymères de haute viscosité ou de fort module élastique à 100°C engendrent les plus petits volumes. Cependant, ces paramètres, seuls, ne permettent pas de différencier complètement les comportements observés. Citons en effet pour exemple le copolymère PC103, de plus faible masse molaire que F9++, qui présente néanmoins une plus petite bouteille. De même, une comparaison plus fine entre les couples F1CC+/F9++ et PC103/F9+ n'apparaît

pas cohérente, une diminution du volume de 15% étant pareillement obtenue pour une augmentation du module élastique d'un facteur 2 dans le premier cas et 3 dans le second. Ces observations justifient une étude plus fine de nos matériaux.

Afin de conduire une étude détaillée du comportement de la matière en soufflage, il nous faut limiter le nombre de copolymères. Ces premiers résultats nous permettent de sélectionner 5 formulations. Outre notre standard, F9, nous avons choisi les PET extrêmes, soit PC103, F1CC+, TMP et F10ssAl. Ceux-ci formant des couples quasi-équivalents quant aux bouteilles obtenues, des comparaisons sous différents modes de sollicitation peuvent s'avérer prometteuses en terme de compréhension voire de prédiction de l'évolution de la matière.

### IV.1.2. Influence de la température sur la bouteille formée

Les températures de soufflage étudiées couvrent la quasi-totalité de la gamme de formabilité définie au chapitre III, soit entre 85° et 115°C. La figure IV-2 résume les volumes obtenus pour les 5 copolymères retenus ainsi que l'aspect général de la bouteille du point de vue de la forme et de la transparence. Les courbes n'étant pas monotones, elles sont la représentation de phénomènes complexes.

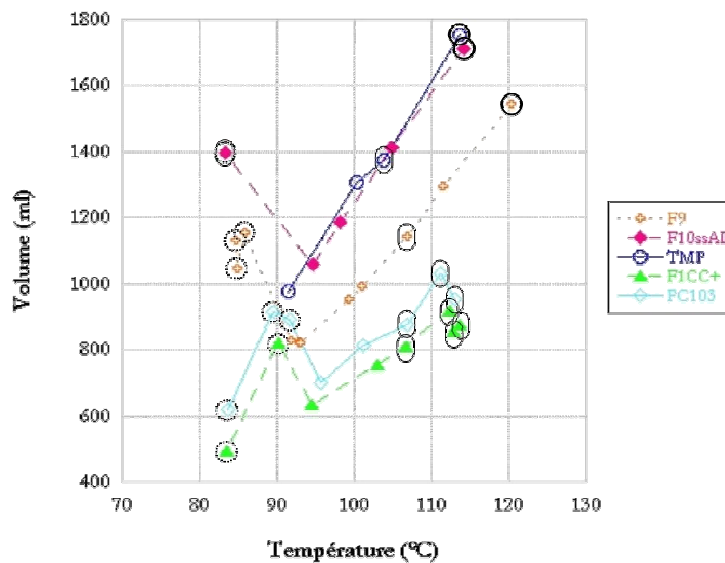


figure IV-2 : variation du volume en fonction de la température

○ : présence de zébrures, ○ : opalescence homogène, □ : forme d'une 'bonne bouteille'

Ces différences de comportement induites par la température peuvent être illustrées sur l'exemple des bouteilles de PC103 obtenues à 90 et 110°C qui présentent approximativement le même volume. Nos réglages sont tels que les phases d'étirage et de soufflage sont quasiment simultanées. Les cinématiques sont suivies en mesurant le déplacement de la tige d'élongation, la force que celle-ci exerce sur le fond de la préforme et la pression au sein du corps creux (figure IV-3).

Pour les températures les plus basses de l'intervalle de soufflage, le matériau est froid, i.e. sa température est proche de  $T_g$ . Il est donc plus difficilement déformable à 90 qu'à 110°C. La puissance du vérin de déplacement étant limitée, cette plus grande rigidité de la matière se traduit par une plus forte décroissance de la vitesse de la tige à partir de son contact avec le polymère. Par conséquent, avec les paramètres de réglage appliqués, il se produit un étirage légèrement plus important, i.e. un plus grand amincissement de la paroi de la préforme chaude avant le soufflage. Cet effet, combiné à celui, majeur, du "ramollissement thermique", permet ainsi d'expliquer le plus faible niveau de pression nécessaire à l'amorçage de la bulle à 110°C. Son développement est également plus rapide, ce qui est illustré par la largeur du pic de pression. Enfin, il est possible de constater qu'au cours du soufflage à 90°C, la valeur de la force demeure importante après l'amorçage de la bulle, ce qui signifie que la tige a participé à la déformation tout au long du pré-soufflage alors qu'à plus haute température, la bulle avance plus rapidement.

Ces deux cas révèlent donc des cinématiques différentes du matériau en fonction de la température, ce qui laisse supposer des vitesses de déformation propres à chaque condition de soufflage. Notons toutefois qu'une partie de ces écarts n'est pas totalement intrinsèque puisque liée à l'action de la tige d'élongation.

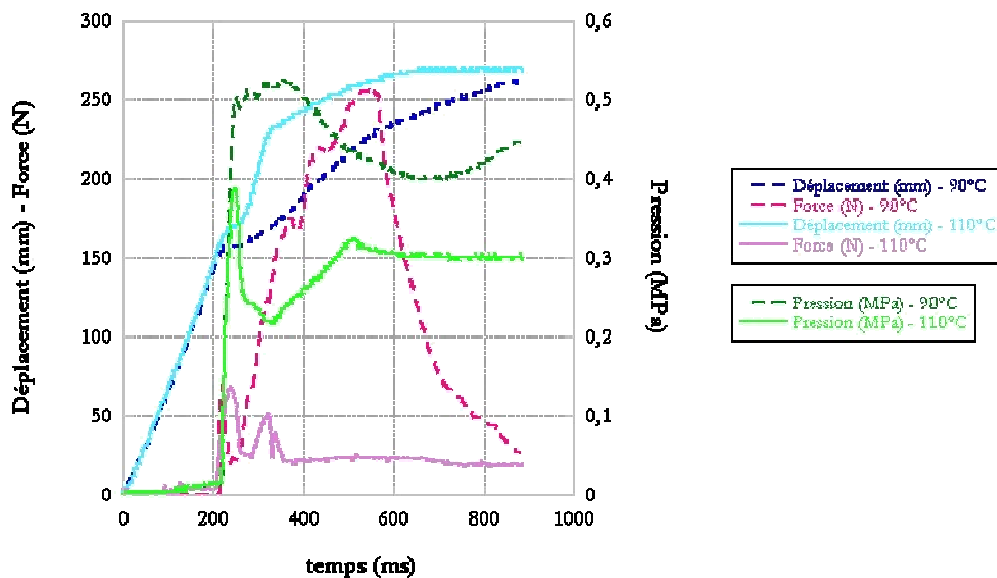


figure IV-3 : suivi du déplacement, de la force et de la pression cours de la formation de la bouteille pour PC103 à 90° et 110°C

La matière à 90°C, fortement sollicitée, semble endommagée. L'aspect visuel du corps de la bouteille est en effet détérioré par la présence de zébrures opalescentes (figure IV-4). Ce phénomène pourrait être dû à l'apparition de micro-vides au sein de la paroi interne, plus froide [1]. Cherry *et al.* [2] semblent cependant préférer attribuer ce blanchiment, observé dans leur cas sur du polyéthylène, à un changement de structure associé à une déformation plastique permanente.

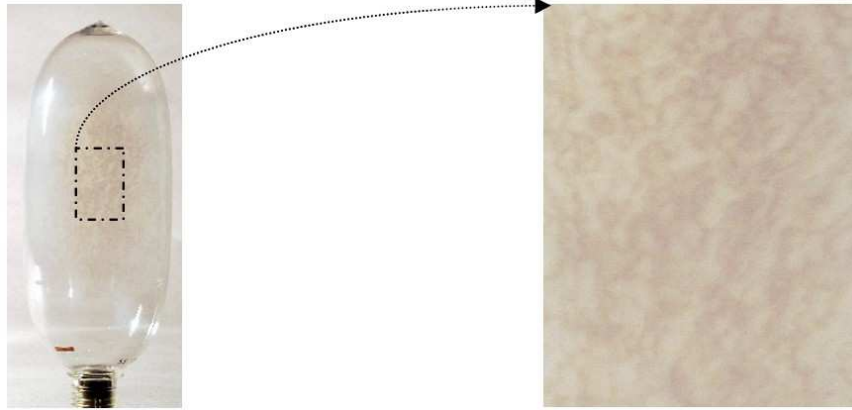


figure IV-4 : photographie des zébrures opalescentes observées lors de soufflage à faible température

Quelle que soit l'origine de cette perte de transparence, elle semble dans un premier temps accentuée par une élévation de la température pour des valeurs proches de  $T_g$ . Ceci est observable pour PC103 et F1CC+, voire F9, les bouteilles présentant également un volume plus important, probablement du fait d'une diminution des propriétés mécaniques de la matière [3]. Cette opacification disparaît ensuite pour une température comprise entre 85° et 95°C pour l'ensemble des copolymères étudiés. Nous comprenons ainsi que, dans l'industrie, les soufflages soient généralement effectués à partir de  $T_g + 10^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette remarque technologique, ceci laisse de plus supposer l'existence de plusieurs modes de déformation selon la température, dont l'un, plastique, en dessous et proche de  $T_g$  [4].

A partir de ce seuil, l'évolution du volume est proportionnelle à la température, quelle que soit la matière (figure IV-2). Nous pouvons pourtant constater un impact de l'augmentation de la température sur la formabilité, propre à chaque formulation. Ainsi, un écart de 15 degrés engendre, pour F1CC+, un gain de 37% de volume alors que le gonflement de la bouteille de TMP est supérieur de 46%.

Au regard des paramètres descriptifs, mais sans oublier qu'il existe certainement un élément non identifié, il est possible, en comparant PC103 et F1CC+, de conclure quant à une réduction du volume dû à l'augmentation de la masse molaire. Cependant, il peut sembler aventureux de tirer de plus amples conclusions quant à l'influence de la formulation. En effet, faut-il attribuer le fort gonflement de F10ssAI, relativement à F9, à la diminution de la longueur de chaîne et/ou au faible taux d'AIP, le tout en négligeant une éventuelle incidence d'un écart de 0,2 du taux de DEG ?

Notons également que les conditions d'obtention d'une bonne bouteille sont assez restreintes. En effet, nos différents essais ne présentent pas de forme acceptable pour le copolymère F10ssAI. Cependant, un réglage légèrement supérieur à 100°C aurait certainement permis d'y parvenir. Cette température n'est toutefois pas optimale pour l'ensemble des matières.

Ainsi, nous montrons que la température joue un rôle déterminant dans le comportement du polymère mais aussi que chaque formulation génère une réponse qui lui est propre. De fait, les bonnes bouteilles ne sont pas engendrées pour les mêmes volumes.

Pour finir, remarquons que globalement les copolymères donnant lieu à une opalescence homogène plus tardive, tels que F1CC+ ou PC103, cristallisent relativement lentement (chapitre III). Par contre, ils ne

correspondent pas à ceux qui forment les volumes les plus importants. Ceci démontre que la perte de transparence à haute température pourrait être corrélée à la vitesse de croissance sphérolitique mais que le durcissement structural, qui contraint le gonflement, ne peut pas être directement relié à la cinétique de cristallisation statique.

### IV.1.3. Le soufflage pur ou sans tige d'élongation

Pour aller plus loin dans nos analyses, il semble opportun de simplifier la sollicitation en supprimant la tige d'élongation. Nous avons en effet démontré que son rôle dépend fortement de la température de la préforme. Des essais en soufflage pur ont donc été réalisés sur les diverses formulations. Ainsi la sollicitation se rapproche-t-elle de la bi-axialité simultanée. Celle-ci n'est cependant ni équilibrée ni homogène pour l'ensemble des éléments de matière constituant la préforme. En effet, le marquage, à l'initial carré sur les préformes, prend des formes intermédiaires globalement trapézoïdales et est, au final, légèrement rectangulaire (figure IV-5).

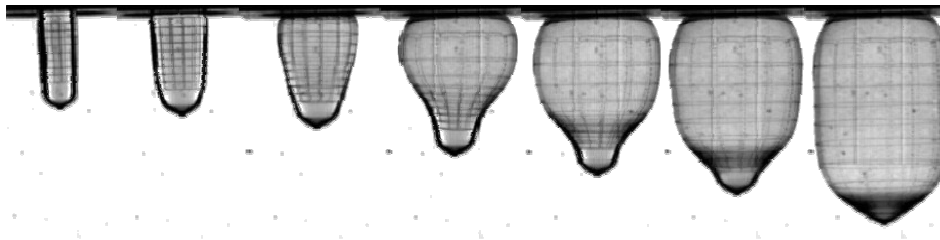


figure IV-5 : suivi de la déformation d'une bouteille en soufflage libre sans tige d'élongation dans les conditions standards

Pour ces essais, nous avons choisi de limiter notre gamme de soufflage à l'intervalle des températures non dommageables pour les bouteilles. Les autres réglages standard sont conservés, i.e. 0,7 MPa de pression, 200 ms de temps de soufflage. Les volumes obtenus sont représentés en figure IV-6. Les résultats sont conformes aux précédents pour TMP, F10ssAI et F9. Dans le cas de PC103 et F1CC+, les valeurs sans étirage sont plus faibles. En effet, pour ces deux matériaux, les corps creux sont plus petits donc plus sensibles à la présence de la tige d'élongation. Ceci est d'autant plus remarquable que quelques longueurs finales de bouteilles mises en œuvre sans étirage sont plus petites que la distance parcourue par la tige depuis le fond de la préforme dans le cas présent.

Ces observations quant à la canne d'étirage méritent d'être soulignées d'un point de vue technologique. En effet, elles rendent dangereuses l'étude de l'influence de la tige d'élongation et de sa vitesse si le système n'est pas instrumenté de façon à s'assurer des longueurs et durées effectives d'étirage. De plus, elle démontre que l'effet de l'étirage peut dépendre de la matière.

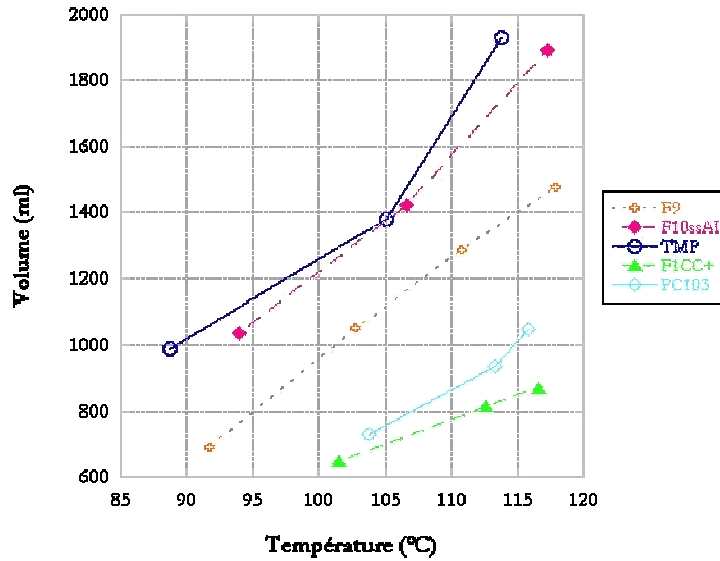


figure IV-6 : évolution du volume en soufflage pur avec la température

Du point de vue de l'allure globale, les corps creux ainsi réalisés présentent tous un fort épaulement, i.e. une forme bien arrondie en dessous du goulot. Ceci est dû au fait que, de par la géométrie de la préforme et le gradient de température longitudinal, l'amorçage de la bulle a lieu sous le goulot, comme illustré en figure IV-5. Le fond de la bouteille dépend fortement des conditions de soufflage. En effet, pour les faibles températures, tout le polymère n'a pas été "consommé". Ainsi, il persiste une calotte de matière inutilisée dont l'importance dépend des réglages. C'est pourquoi, dans une étude plus détaillée du suivi de la déformation, notamment en partie IV.2.3, nous nous concentrerons sur un élément situé à proximité du goulot, puisque celui-ci a exprimé tout son potentiel de déformabilité sur l'ensemble des essais.

Le marquage nous permet de déterminer le taux de déformation en fonction du temps, donc la vitesse,  $\dot{\epsilon}$ , à laquelle le matériau évolue. Un exemple caractéristique est illustré en figure IV-7 pour F9 à 102,8°C, dans le sens transverse.

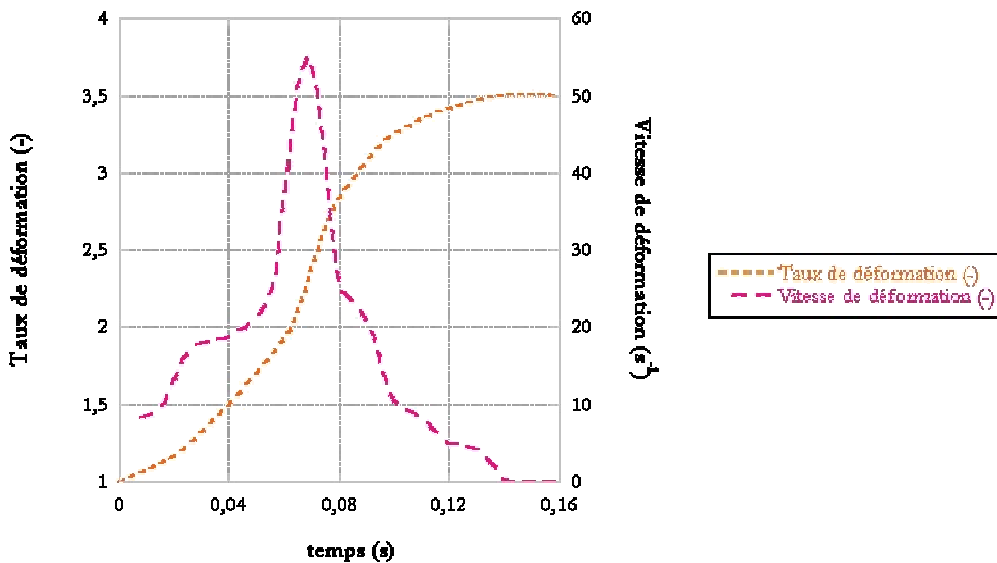


figure IV-7 : variation du taux et de la vitesse de déformation avec le temps de soufflage pour F9 à 102,8°C dans le sens transverse

Pour des conditions de réglage équivalentes, tous nos copolymères ne donnent pas lieu à la même évolution ni en sens transverse, ni en sens longitudinal. L'ensemble des courbes est donné en annexe D.

Nous caractériserons nos essais par la valeur maximale de  $\dot{\epsilon}$  au cours du soufflage. De plus, dans le but de définir une grandeur globale indépendante de la direction de sollicitation, nous avons effectué une moyenne arithmétique des vitesses de déformation transverse et longitudinale. Il est alors possible de constater qu'il n'y a pas de lien évident entre la température de l'essai et la vitesse maximale moyennée,  $\dot{\epsilon}_{\max, \text{ moy}}$  (figure IV-8).

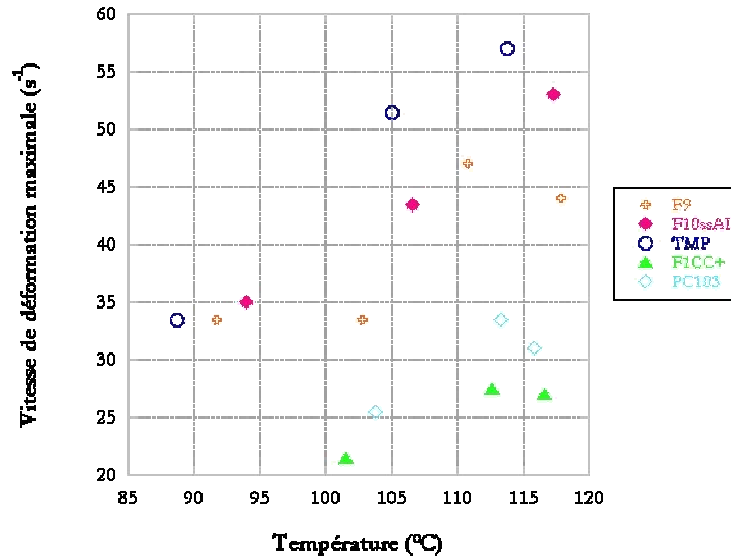


figure IV-8 : évolution de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_{\max, \text{ moy}}$  avec la température de soufflage

En effet, les courbes ne sont pas monotones, notamment pour PC103 et F1CC+ puisque, au-delà d'une certaine température, la vitesse de déformation diminue. Ainsi, il apparaît délicat de définir une grandeur appropriée pour comparer proprement les matières, une même température n'étant pas synonyme d'une même vitesse de déformation. Il semble alors possible de conclure que le PET adapte son comportement à la sollicitation dans le but de minimiser l'énergie liée à sa déformation.

#### IV.1.4. Récapitulatif des choix effectués

Sur le prototype de soufflage, nous avons opté pour une cinématique moins complexe, i.e. sans tige d'élongation. De plus, au vu des résultats établis sur l'ensemble des formulations, nous avons mis en évidence la diversité des comportements et, surtout, la difficulté d'établir des relations directes entre les grandeurs caractéristiques du matériau, telles que la longueur de chaîne et le module élastique, et les volumes des bouteilles. C'est pourquoi une étude systématique a été conduite sur un nombre limité de 5 matières, F9, F10ssAI, TMP, F1CC+ et PC103, choisies pour leur représentativité du panel initial et la possibilité d'établir des comparaisons entre elles. Nous allons dans un premier temps améliorer notre connaissance de leur comportement intrinsèque avant de revenir à leur conduite en soufflage.

## IV.2. Comportement mécanique

Le but de cette partie est de déterminer la réponse des copolymères à des sollicitations simples et contrôlées afin d'améliorer notre compréhension du comportement de la matière. Ainsi, différents tests de laboratoire ont été réalisés. Dans un premier temps, l'équivalence temps-température a été vérifiée par des essais DMA. La traction uni-axiale nous a ensuite permis d'étudier les grandes déformations, plus représentatives de ce que subit la matière en soufflage. Une étude statistique établira finalement des liens entre ces résultats et nos observations sur prototype.

### IV.2.1. La rigidité de la chaîne

- Etablissement d'une courbe maîtresse :

Le PET est un polymère au comportement visco-élastique, ce qui signifie que la réponse de l'échantillon à une sollicitation dépend des deux facteurs que sont la température et la fréquence (ou la vitesse). Cependant, étant rhéologiquement simple, il satisfait le principe de l'équivalence temps-température [5], c'est-à-dire qu'il est possible de condenser l'ensemble des résultats, obtenus dans sa zone de comportement linéaire, en une courbe dite maîtresse [6]. Concrètement, cela consiste à effectuer, dans un graphique ayant pour abscisse le logarithme de la vitesse de sollicitation, une translation horizontale des modules obtenus à diverses températures, pour que chaque courbe soit la continuité de celle réalisée à la température de référence,  $T_{ref}$ . Un facteur de glissement  $a_T(T, T_{ref})$  est alors évalué pour chaque température différente de la référence, choisie à 90°C dans notre étude.

Nous avons donc réalisé des mesures dynamiques en flexion dans des conditions similaires à celles décrites au chapitre III, les prélèvements étant effectués dans les disques injectés. Au cours de cette campagne, les échantillons ont été soumis à un balayage en fréquence, sur une plage comprise entre 0,1 et 100 Hz, à température constante, de 75° à 100°C par palier de 5 degrés.

Nous constatons que l'ensemble de nos formulations répond à l'équivalence temps-température (figure IV-9). Notons cependant que les allures des courbes diffèrent. F1CC+, et dans une moindre mesure PC103, présente un module caoutchoutique supérieur à celui des trois autres formulations. Il semble alors possible de séparer les copolymères en 2 groupes, les hautes masses molaires présentant un module élastique élevé et une part visqueuse globalement réduite. L'influence dominante de la longueur de chaîne dans ces résultats est mise en valeur sur l'ensemble des matières (annexe E). En effet, la similitude entre F10ssAI et F10 élimine l'AIP en tant que facteur déterminant. L'impact du DEG, soit une diminution du module élastique [7], est difficilement cernable. TMP présente un faible écart par rapport à F9. Est-il cependant possible de conclure à une compensation entre l'adoucissement dû au DEG et une probable rigidification engendrée par la présence de branchements ? Finalement, la comparaison entre F9 et F9++, où globalement seul l'indice de viscosité est fortement modifié, montre ce paramètre comme responsable de l'élévation de la rigidité. Au contraire, les autres polymères, tels TMP, F10ssAI et F9, dont les comportements sont équivalents entre eux, ont un plateau caoutchoutique assez faible et révèlent, au pied de la transition  $\alpha$ , un module de perte dominant.



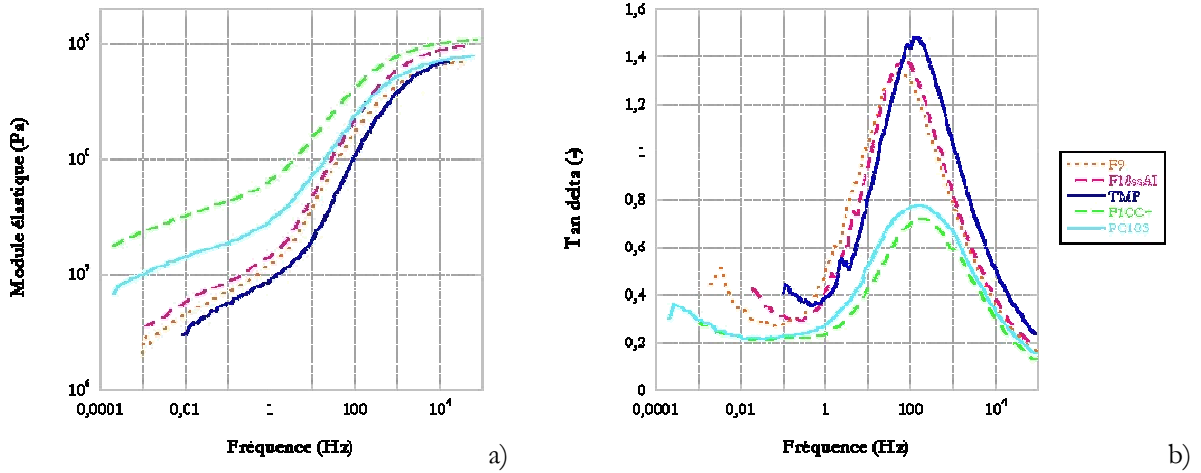


figure IV-9 : courbes maîtresses à  $T_{ref} = 90^{\circ}\text{C}$  du module élastique (a) et de tan delta (b)

Nous pouvons également remarquer que la plus grosse bouteille est obtenue avec le PET le moins rigide, TMP, et inversement, en ce qui concerne F1CC+. Cependant, les écarts observés, principalement sur le module  $E'$ , ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des volumes mesurés, notamment pour F9 et F10ssAI. Ainsi F9, légèrement plus souple, donne des volumes significativement plus faibles (figure IV-6).

▪ Les facteurs de glissement :

Le facteur de translation thermique,  $\log(a_T)$ , est l'image de la dépendance en température du comportement du polymère. Les valeurs représentées en figure IV-10 ont été obtenues par décalage des courbes relatives aux modules élastique et visqueux. Le copolymère TMP présente un comportement singulier. Il est de plus le moins sensible à la température. En effet, la valeur de son coefficient de glissement est la plus proche de la référence, ici zéro, du fait du passage en logarithme. Il est tentant, mais cependant quelque peu hâtif, de conclure quant à la signature des ramifications dans cette courbe singulière.

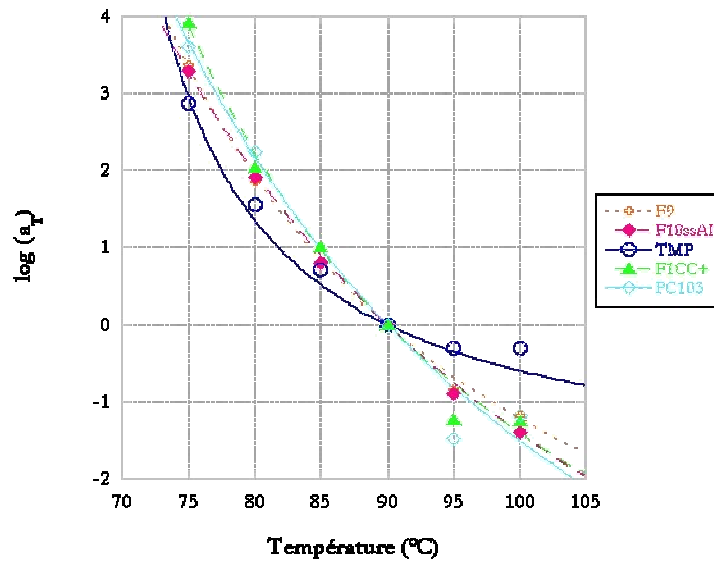


figure IV-10 : évolution du facteur de glissement en fonction de la température,  $T_{ref} = 90^{\circ}\text{C}$

Selon la loi empirique de Williams, Landel et Ferry [8], sur l'intervalle de température compris entre  $T_g$  et  $T_g + 50^\circ$ , le facteur de translation thermique est fonction de deux coefficients,  $C_1$  et  $C_2$ , caractéristiques du matériau (IV-1). Ces grandeurs ont donc été évaluées par régression à partir de la figure IV-10. La corrélation est supérieure à 98%.

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (IV-1)$$

Lorsque la température de référence est la température de transition vitreuse, la valeur des coefficients viscoélastiques,  $C_1^g$  et  $C_2^g$ , peut être reliée à la notion de volume libre. En effet, à partir des équations de base de ce modèle et par identification avec l'équation WLF, il est possible d'aboutir aux égalités (IV-2), où  $\varphi_g$  est la fraction de volume libre disponible à  $T_g$ ,  $\alpha_f$  le coefficient d'expansion du volume libre au-dessus de  $T_g$  et B une constante proche de l'unité.

$$C_1^g = \frac{B}{2,3\varphi_g} \quad (IV-2)$$

$$C_2^g = \frac{\varphi_g}{\alpha_f} \text{ soit } C_1^g C_2^g = \frac{B}{2,3\alpha_f}$$

Le tableau IV-1 récapitule l'ensemble de ces données pour nos cinq copolymères. Précisons ici que les valeurs de  $T_g$  sont déterminées par DSC, lors d'une montée en température à  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  d'échantillons issus du broyage cryogénique de préformes. Notons de plus que  $T_\infty$ , différence entre  $T_g$  et  $C_2^g$ , correspond à la température minimale d'observation des processus  $\alpha$  à temps infini [9].

	$T_g$ (°C)	$C_1$	$C_2$ (°C)	$C_1^g$	$C_2^g$ (°C)	$C_1^g C_2^g$ (°C)	$T_\infty$ (°C)
F9	80	6,7	45	8,6	35	299	45
F10ssAI	79	10,0	61	12,2	50	612	29
TMP	77	2,1	26	4,3	13	55	64
F1CC+	81	7,7	45	9,7	36	348	45
PC103	81	10,0	56	11,9	47	558	34

tableau IV-1 : données viscoélastiques des différents copolymères

Nous pouvons remarquer que, mis à part TMP, nos valeurs sont incluses dans le domaine généralement admis (IV-3).

$$5 \leq C_1^g \leq 30 \text{ et } 25^\circ\text{C} \leq C_2^g \leq 100^\circ\text{C} \quad (IV-3)$$

L'ensemble de nos copolymères présente une fraction de volume libre comprise entre 3,5 et 5% voire 10% pour TMP. Ces résultats sont supérieurs au taux critique rencontré dans la littérature [10], soit 2%, en dessous duquel les mouvements ne sont pas possibles.

A partir de ces résultats, il est alors possible de définir une unique variable incluant la vitesse de déformation maximale moyennée,  $\dot{\epsilon}_{\max, \text{ moy}}$ , et la température de soufflage, la comparaison étant ainsi réalisée pour  $T_{\text{ref}} = 90^{\circ}\text{C}$ , où la vitesse est corrigée du facteur de glissement (figure IV-11). Cette représentation, relativement à celle de la figure IV-6 où le volume est fonction de la température, permet de mettre en évidence le comportement atypique de TMP, principalement par rapport à celui de F10ssAI, le couple F1CC+/PC103 conservant quant à lui sa similarité.

Notons de plus que le volume évolue de manière monotone avec la vitesse équivalente à  $90^{\circ}\text{C}$  et que, de surcroît, chaque copolymère adopte naturellement une gamme de vitesse qui lui est propre et qui varie avec l'inverse de sa rigidité. En effet, F1CC+ et PC103, plus rigides, s'avèrent également plus lentes.

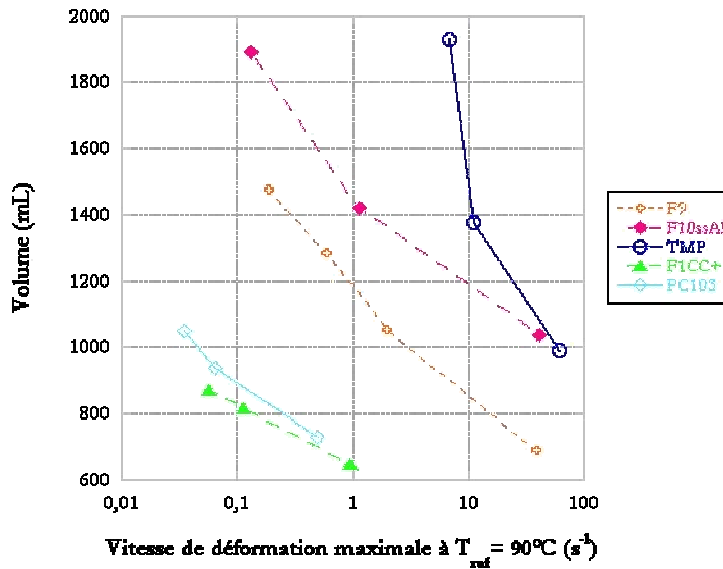


figure IV-11 : représentation du volume de la bouteille en fonction de  $\dot{\epsilon}_{\max, \text{ moy}}$  à  $T_{\text{ref}} = 90^{\circ}\text{C}$

La comparaison des données du tableau IV-1 permet de classer nos formulations par ordre croissant de leur volume libre, celui-ci variant comme l'inverse du coefficient  $C_1^g$  (IV-2). Nous obtenons alors : F10ssAI, PC103, F1CC+, F9 et TMP. Ce paramètre seul ne permet donc pas d'expliquer les différences de déformabilité de nos matériaux. De plus, l'absence de lien entre le volume libre et le volume obtenu en soufflage libre met en évidence le fait que les modifications moléculaires réalisées sur nos copolymères, quoique faibles, engendrent bien des variations fondamentales du comportement de la chaîne.

#### IV.2.2. Le comportement aux grandes déformations

Pour rendre compte du comportement des divers copolymères en grande déformation, nous avons choisi d'effectuer des essais de traction uni-axiale. Afin d'atteindre des vitesses de sollicitation comparables à celles du procédé, nous avons été contraints de travailler à vitesse de traverse constante. Le recours à un système vidéo-métrique nous a cependant permis d'obtenir des courbes intrinsèques au matériau.

▪ Dispositif expérimental de traction uni-axiale :

Les éprouvettes utilisées sont de type sablier plat, cette forme étant choisie pour garantir la localisation de la déformation initiale tout en limitant les effets triaxiaux. Elles sont prélevées dans les disques injectés, dans le sens perpendiculaire à celui de l'écoulement. Les dimensions sont précisées en figure IV-12, l'épaisseur étant de 2 mm. Le suivi du comportement du polymère est réalisé par le marquage des échantillons, l'essai est ensuite filmé par une caméra rapide, dont la vitesse maximale atteint 1000 images.s<sup>-1</sup>. Un système de 7 taches, développé par G'Sell *et al.* [11], permet la quantification des déformations longitudinale et transverse, moyennant une hypothèse d'homogénéité de la déformation entre les marqueurs.

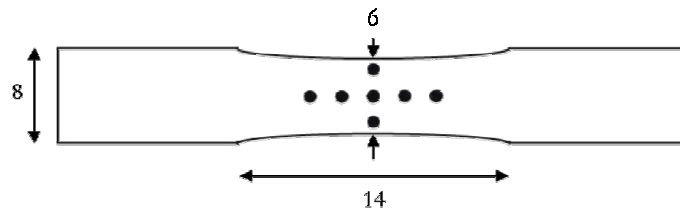


figure IV-12 : dimensions des éprouvettes de traction, en millimètres

Ces expériences ont été conduites sur une machine hydraulique Instron modèle 1341. Elles ont pour but de déterminer le comportement du matériau sur son plateau caoutchoutique et au début du domaine vitreux. Ainsi, nous avons défini nos conditions sur notre référence, F9, de sorte que l'ensemble de sa courbe maîtresse soit balayé (figure IV-13) en tenant compte des contraintes technologiques liées à l'installation.

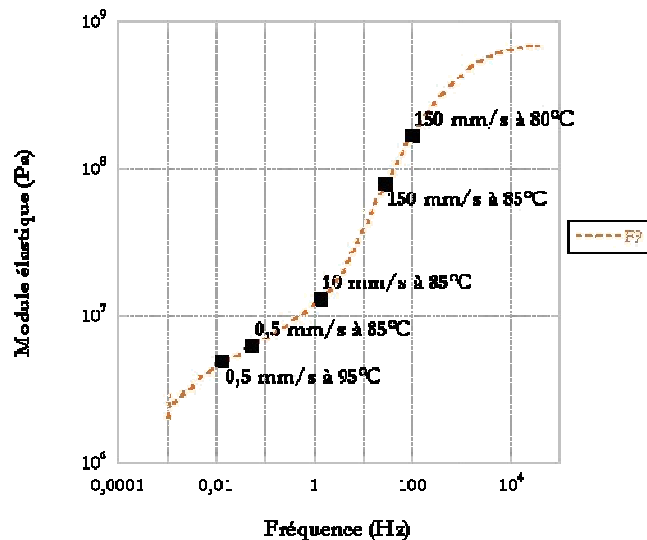


figure IV-13 : détermination des essais de traction par rapport à la courbe maîtresse de F9,  $T_{ref} = 90^{\circ}C$

Les facteurs de glissement déterminés précédemment nous ont permis de définir les vitesses de déformation ramenées à 90°C pour chaque copolymère. Le tableau IV-2 présente les correspondances avec les conditions expérimentales.

	95°C	85°C			80°C
		0,5 mm.s <sup>-1</sup>	10 mm.s <sup>-1</sup>	150 mm.s <sup>-1</sup>	
F9	0,013	0,053	1,34	28,0	99,0
F10ssAI	0,012	0,061	1,37	29,1	105,2
TMP	0,018	0,040	0,94	16,3	43,1
F1CC+	0,012	0,065	1,60	31,2	180,5
PC103	0,011	0,067	1,55	31,7	153,9

tableau IV-2 : équivalence entre les conditions d'essai et les vitesses de déformation en s<sup>-1</sup> à 90°C

L'étude étant menée en température, le dispositif de traction, mors et échantillon, est isolé dans une étuve. Au cours de l'essai, du fait de la capacité du PET à durcir sous sollicitation, la déformation peut se propager jusqu'à gagner les mors. L'éprouvette n'étant alors plus correctement maintenue, le test est interrompu prématurément. Un système de mors réglés élaboré au CEMEF [5] a donc été employé. Son utilisation a fait l'objet d'une validation du point de vue de la thermique par implantation de thermocouples au cœur et en surface de l'échantillon. De plus, un suivi systématique de la température de l'environnement au voisinage de la zone utile est réalisé.

Le système à 7 taches permet le calcul des déformations dans les sens longitudinaux et transverses. Nous avons donc vérifié sur quelques exemples l'incompressibilité du matériau moyennant l'hypothèse d'isotropie transverse, i.e. le coefficient de Poisson,  $\nu$ , vaut 0,5 à la précision des mesures près. Ainsi, l'exploitation systématique des résultats expérimentaux ne concerne que les 5 marques verticales et permet d'atteindre la déformation longitudinale vraie (IV-4) et la contrainte axiale vraie (IV-5).

$$\epsilon_{\text{vraie}} = \ln \frac{l}{l_0} \tag{IV-4}$$

$$\sigma_{\text{vraie}} = \frac{F}{S_0} \exp(\epsilon_{\text{vraie}}) \tag{IV-5}$$

Les variables  $l_0$  et  $l$  sont respectivement les longueurs initiale et courante,  $F$  la force de traction mesurée et  $S_0$  la section avant déformation de l'éprouvette. Le marquage utilisé permet de déterminer  $\epsilon_{\text{vraie}}$  par extrapolation des déformations calculées entre les taches (figure IV-14).

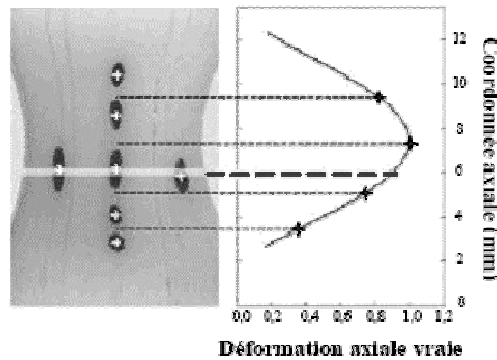


figure IV-14 : extrapolation polynomiale de la déformation longitudinale [11]

▪ Sensibilité à la vitesse de déformation :

A partir du protocole défini précédemment, nous obtenons donc les courbes  $\sigma_{\text{vraie}} = f(\epsilon_{\text{vraie}})$  pour diverses vitesses de déformation. Un exemple est représenté en figure IV-15 pour le copolymère F10ssAI. Nous observons un résultat classique, qui est que la réponse du polymère durcit avec la vitesse de sollicitation. En effet, il est nécessaire d'imposer une contrainte supérieure pour aboutir à la même déformation. Une évolution similaire est constatée pour l'ensemble des matériaux testés (annexe F).

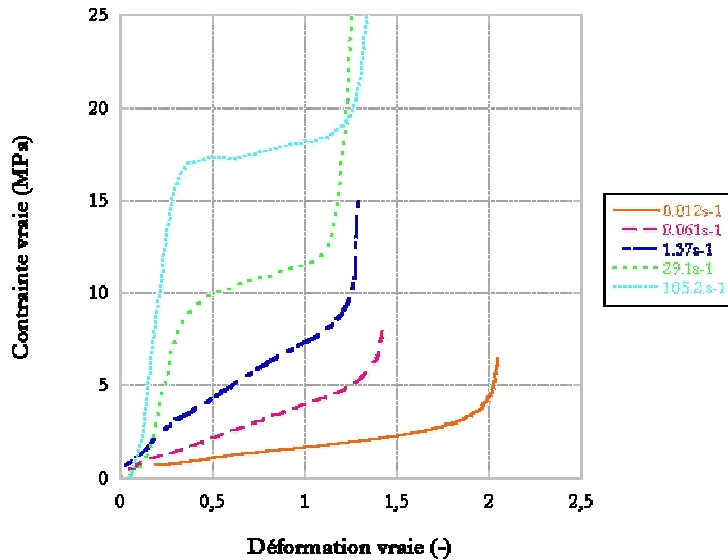


figure IV-15 : évolution des courbes  $\sigma_{\text{vraie}} = f(\epsilon_{\text{vraie}})$  en fonction de la vitesse de déformation pour le copolymère F10ssAI

Nous mettons également en évidence le durcissement structural qui dépend fortement des conditions de sollicitation. Pour en rendre compte, nous avons choisi de définir une déformation maximale, et la contrainte associée, obtenues par une méthode des tangentes comme illustré en figure IV-16. Cette grandeur,  $\epsilon_d$ , est équivalente au taux naturel d'étirage [5], TNE, introduit dans le chapitre I. Notons de plus que les courbes sont monotones, la valeur de la contrainte au durcissement est donc représentative du comportement global du matériau. Concrètement, cela signifie que si  $\sigma_{d,1}$  est supérieure à  $\sigma_{d,2}$  alors l'ensemble de la courbe  $\sigma=f(\epsilon)$  de l'essai 1 est au-dessus de celle de l'essai 2.

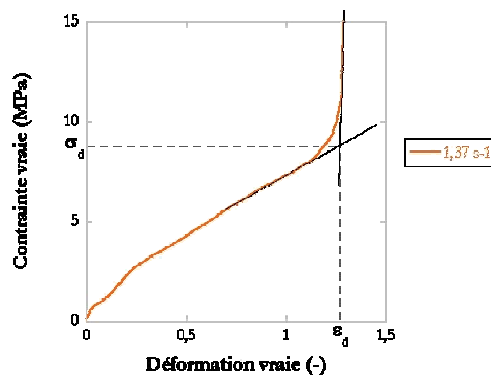


figure IV-16 : détermination de la contrainte,  $\sigma_d$ , et de la déformation,  $\epsilon_d$ , au durcissement structural

Pour être complets, rappelons ici qu'à partir d'un certain taux d'élongation, il est énergétiquement plus favorable de délocaliser la déformation. La zone d'observation cesse donc progressivement de se déformer. Les courbes ne sont alors plus quantitativement justes à partir de cette valeur, la zone suivie de l'éprouvette n'étant plus soumise à une vitesse de déformation constante. Toutefois, il est nécessaire de tracer quelques points afin de déterminer le TNE.

Nous retrouvons dans un premier temps (figure IV-17-a) que les copolymères F1CC+ et PC103 sont les plus difficilement déformables. En effet, quelle que soit la vitesse de déformation, la contrainte évaluée est plus élevée.

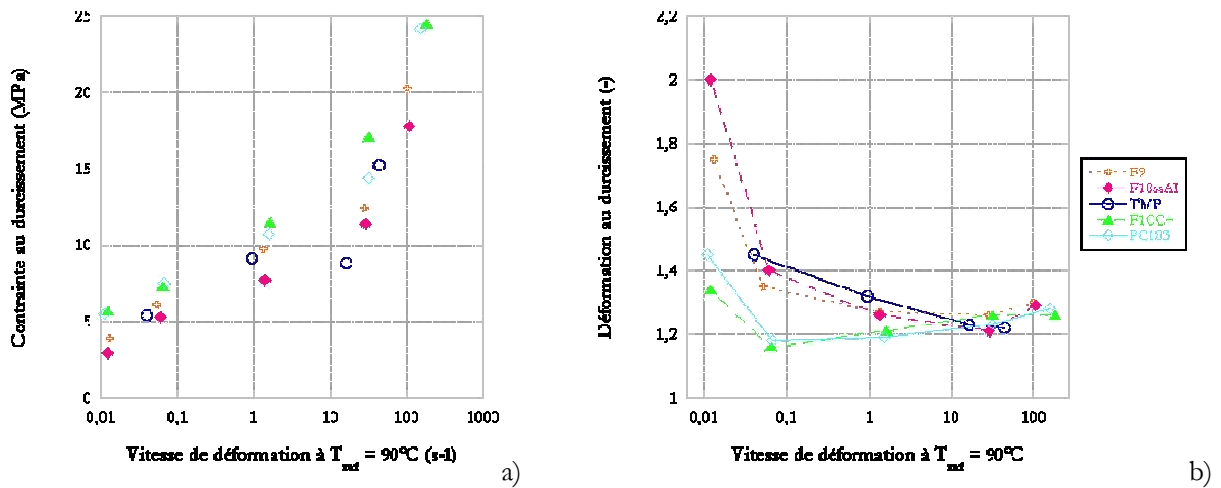


figure IV-17 : variation a) de la contrainte,  $\sigma_d$ , et b) de la déformation,  $\epsilon_d$ , au durcissement structural avec la vitesse de déformation à  $T_{ref} = 90^\circ\text{C}$

L'évolution de la déformation au durcissement n'apparaît pas monotone (figure IV-17-b). De fait, l'ensemble des courbes semble présenter un minimum dont l'abscisse dépendant de la formulation. Ainsi, la vitesse de déformation de cet extremum avoisine  $0,1 \text{ s}^{-1}$  pour PC103 et F1CC+ et est plutôt de l'ordre de  $10 \text{ s}^{-1}$  pour F10ssAI, F9 et TMP. L'hypothèse d'échauffement de la matière du fait de la sollicitation, qui pourrait ainsi déplacer vers de plus hautes vitesses certains points, aurait pu être envisagée. En effet, un rapide calcul de l'élévation de température par transformation adiabatique de l'énergie mécanique, pour les vitesses les plus élevées, aboutit à une quinzaine de degrés, ce qui n'est pas négligeable, ce calcul étant toutefois maximisant. Cependant, la courbe des contraintes est quant à elle monotone, ce qui réfute cette première théorie.

Il est possible d'imaginer qu'un second mécanisme de déformation est responsable de la présence de cet extremum. De fait, ces points à haute vitesse ne sont plus situés sur le plateau caoutchoutique, le matériau testé est donc partiellement vitreux. Ceci peut alors être mis en parallèle avec l'évolution non monotone du volume de la bouteille et nos observations sur l'endommagement (figure IV-2) aux basses températures de soufflage, équivalentes aux hautes vitesses. Il n'est cependant pas possible de mener plus loin les comparaisons, les vitesses de sollicitation n'ayant pas été évaluées pour ces essais de soufflage.

### IV.2.3. Caractéristiques du soufflage libre

Les préformes sont marquées par un gravage de 5×5 mm<sup>2</sup> appliqué généralement à la paroi extérieure. Le suivi de la cinématique est alors réalisé en filmant le soufflage avec la caméra rapide. Les taux d'élongation longitudinaux et transverses, rapports entre les longueurs du quadrillage à un instant t et à l'initial, sont relevés au cours de la formation de la bouteille. Un exemple représentatif du comportement observé est illustré sur la figure IV-18. Notons que le temps initial correspond à l'instant où la pression mesurée dans la préforme augmente.

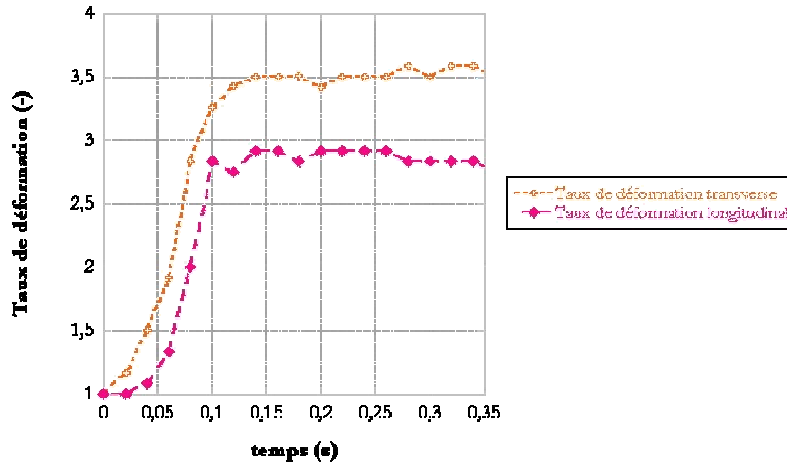


figure IV-18 : suivi des taux de déformation transverse et longitudinal pour le PET F9 à 100°C

Il est remarquable sur l'ensemble de nos mesures que la déformation longitudinale présente un retard comparée à celle transverse. Ceci se produit dans les premiers temps du soufflage, lorsque la taille de la préforme augmente dans sa globalité sous l'effet de la pression. L'atteinte d'une déformation critique entraîne alors l'amorçage de la bulle. Cela se traduit, en fin de soufflage, par un caractère non équilibré de la déformation bi-axiale.

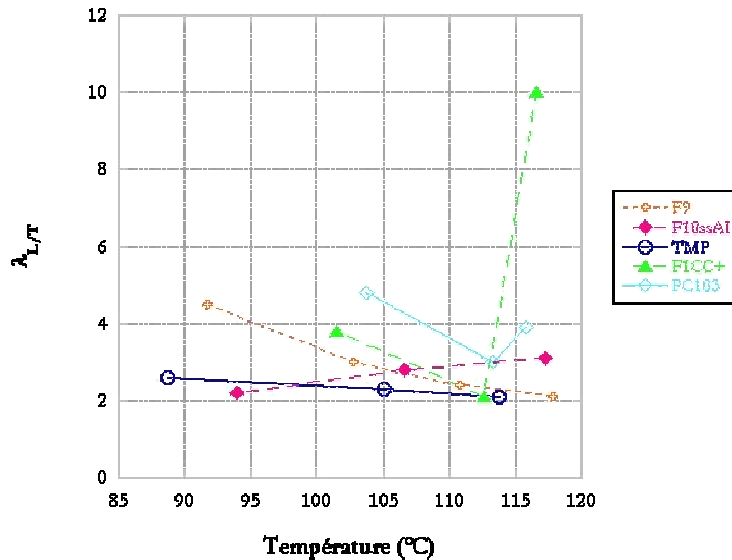


figure IV-19 : variation du paramètre représentant l'écart à la bi-axialité,  $\lambda_{L/T}$



L'origine des différences observées entre les formulations, résumées dans la grandeur  $\lambda_{L/T}$ , qui correspond au rapport des temps auxquels est observé un taux de déformation de 1,1, choisi arbitrairement, n'est pas définie. Ceci est de plus accentué par la singularité des comportements de chaque copolymère en fonction de la température (figure IV-19). De fait, nous observons des taux d'élongation longitudinaux moins importants que ceux transverses tout au long du soufflage (figure IV-18). La pré-orientation transverse pourrait-elle en effet limiter l'étirage longitudinal ?

De plus, ces courbes donnent accès aux taux naturels d'étirage dans les deux directions. La valeur relevée du TNE est celle du taux d'élongation au plateau illustré en figure IV-18. Les résultats sont résumés en figure IV-20 et sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus en traction, soit entre 3,3 et 3,6 pour des conditions comparables à celles du procédé, i.e.  $100 \text{ s}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}$  (d'après les définitions du TNE et de la déformation au durcissement, valeurs exponentielles de celles de la figure IV-17-b).

Tous les copolymères répondent à la description précédente, soit que le TNE longitudinal est plus faible que celui transverse. Cependant, les proportions varient de façon significative d'une formulation à l'autre. En effet, F1CC+ et PC103 sont beaucoup plus marqués par ce phénomène. Cette observation pourrait être attribuée à l'importante viscosité de ces deux matériaux. En effet, les réseaux physiques constitués par les longues chaînes peuvent être imaginés plus résistants dans la direction perpendiculaire à celle de la sollicitation initiale.

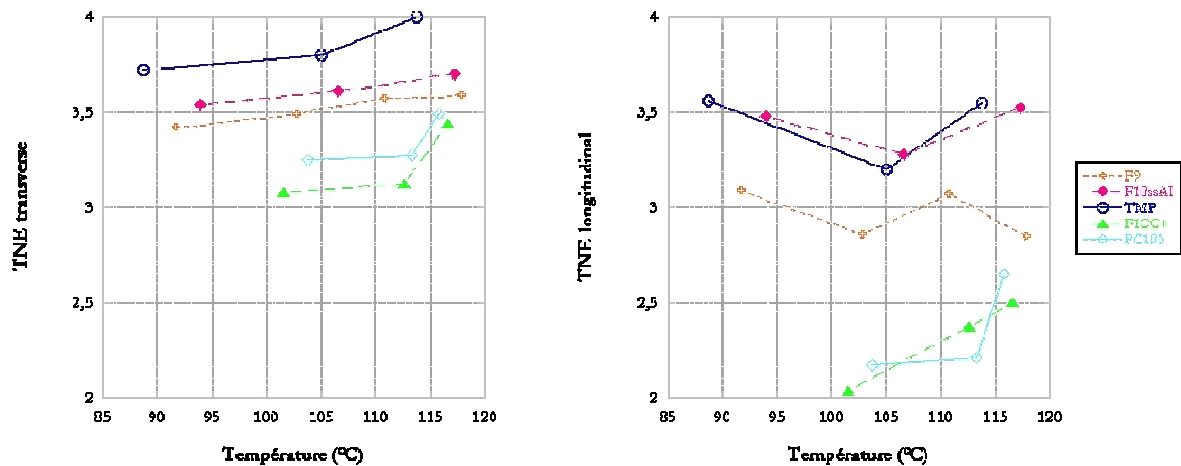


figure IV-20 : évolution du TNE a) transverse et b) longitudinal en fonction de la température de surface de la préforme

Il est possible de mettre en évidence la relation directe entre le TNE transverse (figure IV-20-a) et le diamètre de la bouteille à la même cote (figure IV-21). En effet, l'allure des courbes, ainsi que les positions relatives des copolymères, sont équivalentes. La capacité des chaînes à s'étirer joue donc un rôle essentiel dans la formabilité de la bouteille.

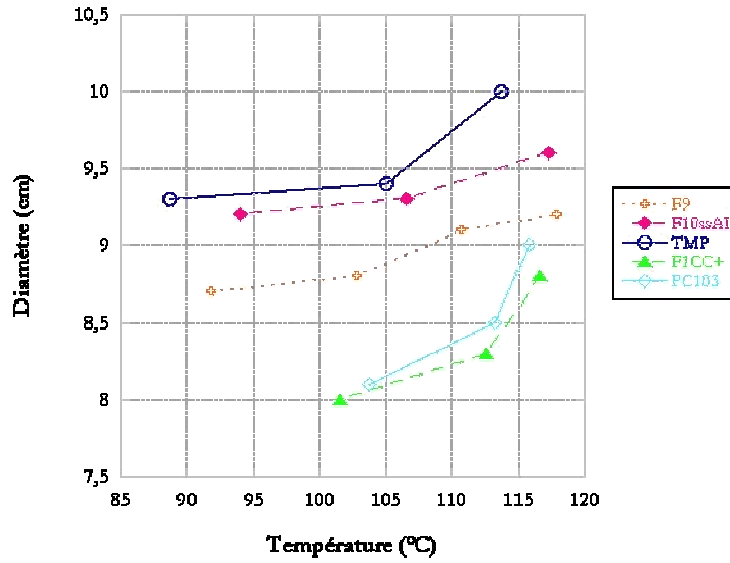


figure IV-21 : évolution du diamètre en fonction de la température

Notons également que, globalement, les deux matières, F1CC+ et PC103, présentent une sensibilité à la température plus prononcée. En effet, le taux naturel d'étirage moyen, défini comme la racine carrée du produit des TNE transverse et longitudinal, évolue peu pour TMP, F10ssAI et F9 comparativement aux deux autres formulations (figure IV-22-a). De plus, nous retrouvons dans l'ensemble le comportement observé en traction (figure IV-17-b), F1CC+ et PC103 présentant une déformation moindre (figure IV-22-b).

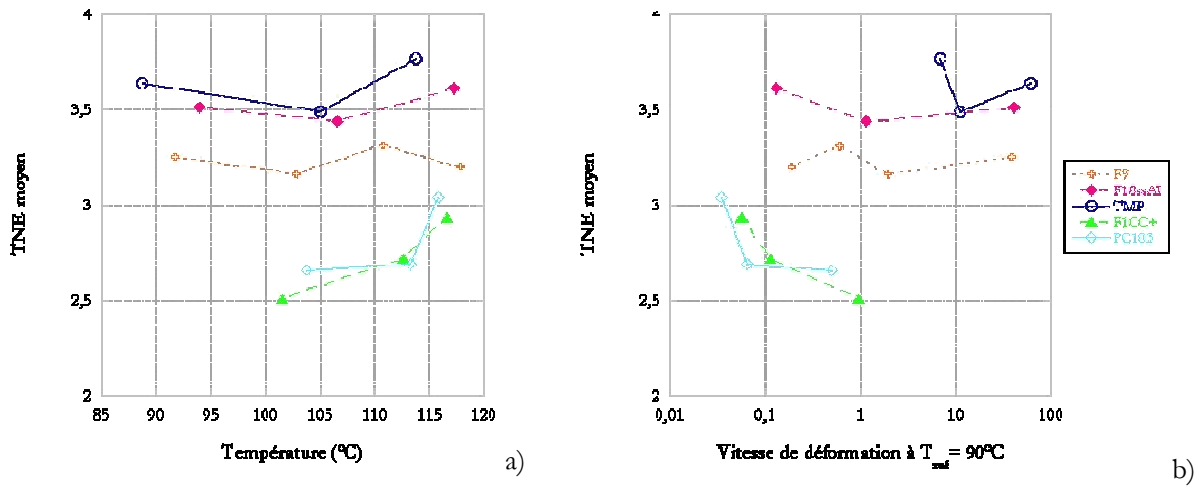


figure IV-22 : évolution du TNE moyen avec a) la température et b) la vitesse de déformation à  $T_{ref} = 90^{\circ}\text{C}$

Ainsi, le TNE illustre la perte de mobilité des chaînes, du fait de la sollicitation, et permet de rendre compte du diamètre de la bouteille soufflée. L'évolution de ce dernier peut également, dans l'ensemble, être estimée par le biais des essais de traction. Cependant, le comportement de la matière reste complexe d'où le recours à la statistique.

#### IV.2.4. Formation du corps creux

Au vu de ces différents résultats, aucun scénario simple ne permet de définir les grandeurs, relatives au matériau, responsables du volume obtenu. Nous avons donc eu recours à l'outil statistique, via les logiciels *StatGraphics® Plus* et *Unwin® Plus Version 5.1*, pour les déterminer. Dans un premier temps, nous justifierons le choix de l'analyse en composantes principales, ACP, comme technique permettant de mettre en évidence des paramètres-clés, en effectuant une étude sur les données mesurées, technologiques et caractéristiques du polymère, et leur lien avec les bouteilles réalisées. Un résultat similaire a ensuite été recherché avec les propriétés thermo-mécaniques des copolymères, les principales étant ainsi identifiées.

- Principe de l'ACP :

L'objectif de l'ACP est de simplifier un ensemble de données afin de les rendre plus lisibles et donc plus exploitables [ 12 ], [ 13 ]. Les variables initiales du tableau, dans notre cas les paramètres caractérisant la réponse des copolymères aux sollicitations, sont donc regroupées en un nombre plus petit de nouvelles variables, appelées composantes principales. Celles-ci sont obtenues par combinaison linéaire des précédentes, les coefficients de pondération étant calculés de façon à restituer le maximum de variance. Mathématiquement, le nombre de composantes principales calculées correspond au nombre de variables initiales. C'est donc à l'analyste de déterminer la perte d'information qu'il autorise tout en minimisant la quantité de composantes.

Dans la première analyse, nous avons pris comme données technologiques la température de surface de la préforme,  $T$ , la pression maximale mesurée au cours du soufflage,  $P_{max}$ , et la vitesse de déformation maximale moyennée,  $\dot{\epsilon}_{max, moy}$ . Les caractéristiques du matériau sont représentées par la déformation et la contrainte au durcissement extrapolées des courbes précédentes (figure IV-17) pour  $\dot{\epsilon}_{max, moy}$  et notées respectivement  $\epsilon_{d, \dot{\epsilon}_{max}}$  et  $\sigma_{d, \dot{\epsilon}_{max}}$ .

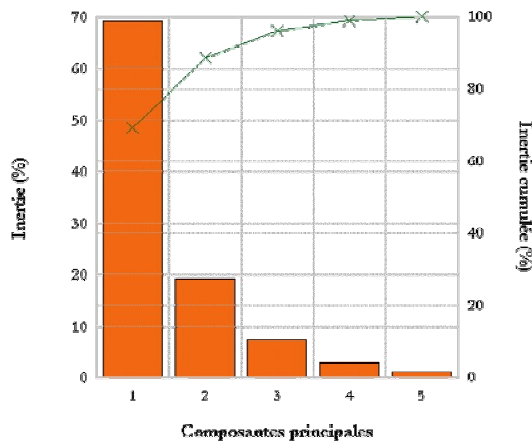


figure IV-23 : pourcentage de variance des composantes principales calculées  
 – inertie propre (diagramme en bâtons) et inertie cumulée (-x-) –

La représentativité des composantes principales calculées pour l'ensemble des essais de soufflage libre pur, i.e. 3 à 4 températures pour les 5 copolymères sélectionnés, est résumée en figure IV-23. Notons ici que

les ordres de grandeur des variables d'entrée étant fortement différents, celles-ci ont subi au préalable une étape de standardisation, i.e. normalisation et réduction.

Le pourcentage de variance, appelé aussi inertie, équivaut à la fraction de l'information contenue initialement dans les variables de départ. Ainsi la première composante rend-elle compte de 69,3% des renseignements fournis par les 5 paramètres choisis. Les deux premières composantes contenant près de 90% des données de départ (annexe G), elles sont donc conservées en tant que nouvelles variables. La visualisation des volumes obtenus est alors établie dans cette nouvelle base, de même que les axes représentant les variables initiales (figure IV-24). Rappelons ici succinctement la signification de leur position relative, une lecture plus détaillée de ce type de diagramme étant présentée en annexe G. Une même direction à partir de l'origine du graphique implique un effet équivalent, dont l'implication, positive ou négative, est définie par le sens des axes. L'orthogonalité indique quant à elle l'indépendance des paramètres.

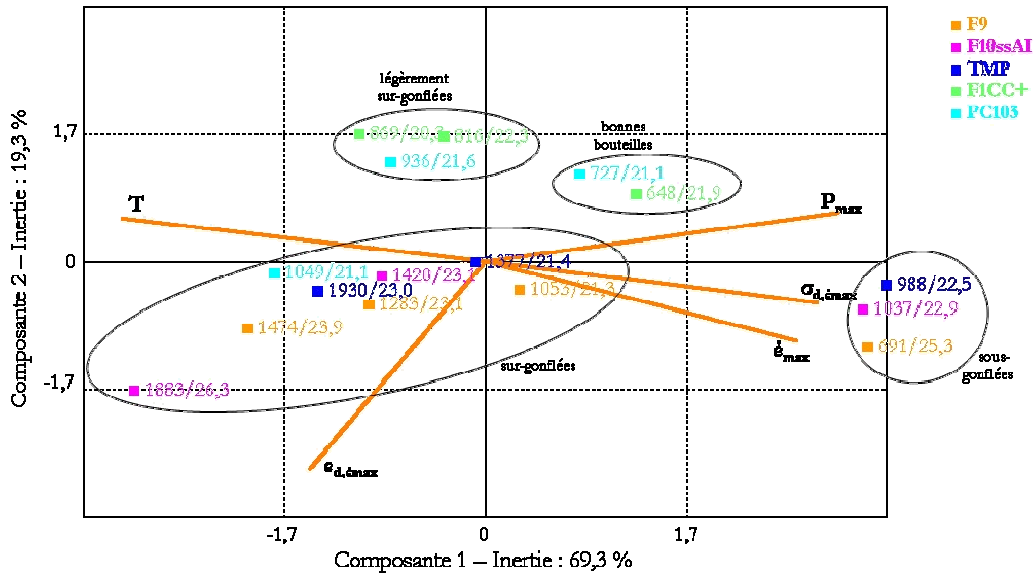


figure IV-24 : représentation des bouteilles dans la nouvelle base établie à partir de  $T$ ,  $P_{max}$ ,  $\epsilon_{max}$ ,  $\sigma_{d,\epsilon_{max}}$  et  $\sigma_{d,\epsilon_{max}}$ , les volumes en mL,  $V$ , ainsi que le facteur de forme en %,  $F$ , étant indiqués ( $\blacksquare$   $V/F$ )

Nous pouvons donc observer le regroupement des corps creux présentant des caractéristiques identiques du point de vue de leur forme. En effet, les trois bouteilles sous-gonflées sont excentrées dans le prolongement des axes  $\epsilon_{max}$ ,  $\sigma_{d,\epsilon_{max}}$ ,  $T$  voire  $P$ . Ceci signifie donc que ces volumes ont été restreints du fait d'un manque de température et d'une trop grande gêne quant à la mobilité. L'ensemble des paramètres engendre un équilibre complexe qui conduit à l'obtention de bonnes bouteilles. Cependant, il est possible de noter qu'une élévation de la température est responsable du dépassement de la forme optimale. En effet, les ensembles "bonnes bouteilles" et "légèrement sur-gonflées" suivent la direction de l'axe de température, dans le sens croissant. Notons finalement que le sur-gonflement peut quasiment être confiné dans un repère ayant pour axes  $T$  et  $\epsilon_{d,\epsilon_{max}}$ . Dans cet espace, les facteurs de forme, évalués de façon identique au chapitre III, indiquent que l'éloignement par rapport à l'origine rend globalement compte de l'écart à la bonne bouteille. De fait, la bouteille la plus difforme, i.e. présentant le facteur de forme le plus élevé soit 26,3, est obtenue avec F10ssAI à 110°C et est située loin du centre.

Ainsi, nous avons mis en valeur l'intérêt de l'ACP quant à l'exploitation d'un ensemble de données complexes car reliées entre elles. Une étude équivalente n'intégrant que des paramètres relatifs aux copolymères a donc ensuite été menée.

▪ Détermination des caractéristiques du matériau influençant sa formabilité :

Nous basant sur les résultats précédents, nous avons cherché à déterminer les caractéristiques propres à chaque matière permettant de retrouver les différents ensembles de bouteilles (figure IV-25). Ainsi, pour caractériser les diverses formulations et leur capacité à former des corps creux, six paramètres sont nécessaires. Outre la température moyenne de la préforme,  $T_{moy}$ , le gradient entre parois interne et externe étant évalué à 15°C, nous avons inclus la rigidité, via le module élastique  $E'$ , du polymère à  $T_{moy}$ . La dépendance en vitesse est contenue dans le facteur de glissement  $a(T_{moy})$ .

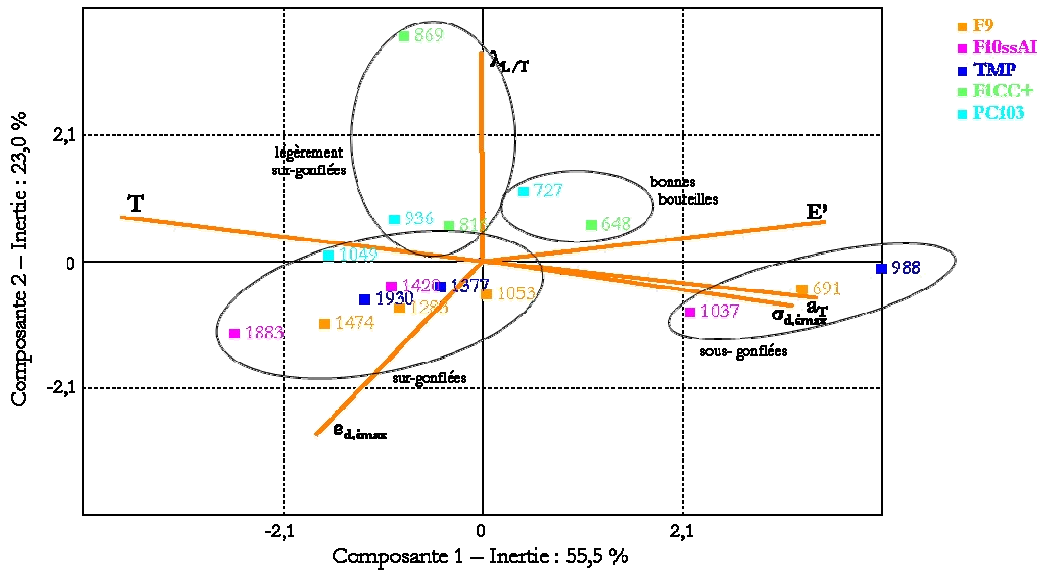


figure IV-25 : représentation des volumes en mL dans la nouvelle base établie à partir de  $T$ ,  $E'$ ,  $\alpha_T$ ,  $\lambda_{L/T}$ ,  $\epsilon_{d,\epsilon_{max}}$  et  $\sigma_{d,\epsilon_{max}}$

Il nous a cependant été nécessaire d'évaluer les grandeurs relatives au durcissement,  $\epsilon_{d,\epsilon_{max}}$  et  $\sigma_{d,\epsilon_{max}}$ , à partir des vitesses de déformation maximales malheureusement définies par les soufflages et non déterminées par le biais de tests de laboratoire. En effet, rappelons que nos tractions ont été effectuées à vitesse constante. Des essais d'impact multiaxial [5], par exemple, où le matériau répond plus librement à la sollicitation, pourraient être intéressants. De même, il est apparu pertinent d'intégrer la non-simultanéité bi-axiale de la déformation que nous avons déjà soulignée (figure IV-5). N'ayant pas eu l'opportunité de réaliser des essais de traction bi-axiale, nous avons une nouvelle fois eu recours à l'évolution au cours du soufflage des taux de déformation transverse et longitudinal à travers la grandeur  $\lambda_{L/T}$  (figure IV-19).

Ce graphique met en évidence la complexité de la réponse du polymère au cours du soufflage. De fait, nous avons montré que la forme de la bouteille est dépendante de différents paramètres rendant chacun compte du comportement fondamental de la matière en réponse à une sollicitation donnée. Ainsi, il est difficile de proposer des corrélations simples entre la cinématique de soufflage et les grandeurs caractéristiques du matériau. Toutefois, la sensibilité de la chaîne à la température et sa rigidité semblent

déterminer, au moins en partie, l'amorçage de la bulle de même que l'apport thermique, comme la déformabilité du polymère, apparaît favorable au gonflement du corps creux.

Cette étude statistique souligne également les différences entre les matériaux. En effet, pour un copolymère donné, les différents essais de soufflage ont été réalisés pour des températures variant globalement de 5 degrés. Cet écart n'a pas le même impact sur toutes les matières. Les PET F9, F10ssAI et TMP n'ont pas d'intermédiaire entre le sous- et le sur-gonflement, alors que F1CC+ et PC103 présentent des formes quasiment toujours acceptables. La fenêtre de formabilité est donc propre à chaque formulation.

#### **IV.2.5. Relations entre les mesures mécaniques réalisées et la soufflabilité de la matière**

Nous avons donc montré que la température n'est pas le paramètre le plus pertinent pour comparer les réponses des diverses matières. En effet, leur dépendance en vitesse est d'une part importante, et d'autre part liée à la formulation. L'équivalence temps-température étant vérifiée dans tous nos cas, elle nous permet ainsi d'intégrer en un unique paramètre la vitesse et la température. Cependant, le comportement en soufflage est complexe et intègre également son TNE et son comportement bi-axial. De plus, l'impact de chaque paramètre n'est pas simplement quantifiable, chacun semblant être couplé avec d'autres.

### **IV.3. Comportement de la matière au cours du soufflage**

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui dirigent le comportement du polymère en cours de soufflage, nous avons réalisé une étude, à l'échelle de la chaîne, de la matière formant le corps de la bouteille. A partir des taux de déformation de l'élément suivi, présentés en IV.2.3, nous avons cherché à quantifier les contraintes géométriques et structurales du matériau en cet emplacement. En effet, en étirant la matière, les molécules s'arrangent les unes par rapport aux autres, ceci donnant lieu à de la cristallisation. Les phases amorphes et cristallines ont donc été caractérisées afin de juger de l'état de polymère. Notons ici que l'ensemble des essais a été effectué sur le même anneau de matière, situé initialement à 2 cm du col de la préforme, soit après la zone d'épaisseur réduite. Rappelons que la mesure de température est également réalisée à cette cote.

#### **IV.3.1. La cristallinité dans la bouteille**

Le durcissement structural est relié, en tant que cause ou conséquence, à la cristallinité du polymère. Ainsi, il nous a semblé pertinent de déterminer d'une part le taux de cristallinité de la matière constituant le corps de la bouteille et, d'autre part, de mettre en évidence une potentielle orientation du cristal.

- Taux de cristallinité :

La mesure du taux de cristallinité est réalisée par DSC, l'appareil et le protocole de calibration étant identiques à ceux présentés au chapitre III. Les échantillons sont prélevés sur la bouteille et directement

soumis au cycle de température, c'est-à-dire chauffés de l'ambiante à 290°C, à 10°C.min<sup>-1</sup>. Une partie de l'amorphe cristallise au cours de l'essai, entre 100° et 160°C dans le cas illustré (figure IV-26). Ainsi, le taux de cristallinité obtenu du fait du soufflage,  $X_c$ , est défini à partir de la différence des enthalpies de fusion et de cristallisation.

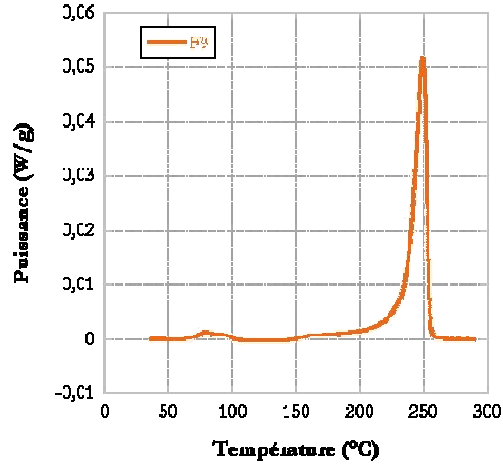


figure IV-26 : thermogramme de fusion d'un échantillon de bouteille de F9 soufflé à 110°C

Nous avons représenté en figure IV-27 l'augmentation de la quantité de cristal avec l'élévation de la température de la préforme. Du fait des allures des courbes, il ne semble pas possible de relier directement la cristallinité dans la bouteille au taux d'étirage (figure IV-22-a). Citons comme exemple le TNE de F9 qui semble peu sensible à la température de soufflage, comparé à F1CC+, alors que ces deux copolymères présentent la même dépendance concernant  $X_c$ . Nous pouvons également remarquer qu'il n'y a pas d'équivalence directe entre les cristallisations statiques et dynamiques, en effet, le PET PC103, dont la vitesse de trempe évaluée au chapitre III est nettement inférieure à celles des autres formulations, ne présente pas ici de singularité.

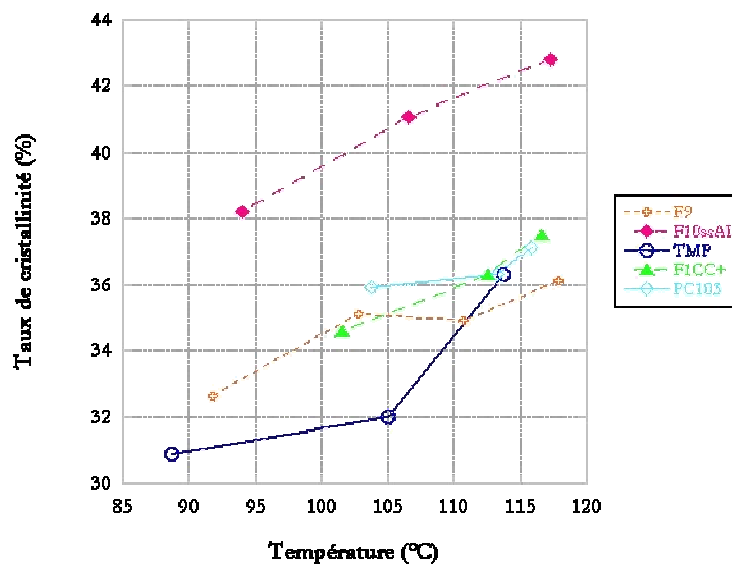


figure IV-27 : évolution du taux de cristallinité dans la bouteille en fonction de la température de soufflage

La valeur élevée du taux de cristallinité de F10ssAI peut être attribuée à la présence, dans la préforme, de particules cristallines. En effet, rappelons que cette formulation est caractérisée par une vitesse de trempe élevée, donc difficilement atteignable, les éléments injectés présentant alors parfois une légère opalescence.

Les mesures de cristallinité ainsi réalisées ne donnent accès qu'à une valeur quantitative globale. Un examen plus détaillé des pics de fusion permet de caractériser plus précisément le cristal. En effet, d'après la définition de l'équilibre thermodynamique ( IV-6 ), où  $T_0$  est la température d'équilibre thermodynamique,  $\sigma_e$  l'énergie de surface d'extrémité et  $\Delta h$  l'enthalpie de fusion par unité de volume, la température à laquelle fond le cristal,  $T_f$ , varie linéairement avec l'inverse de son épaisseur,  $e$ .

$$T_f = T_0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{e\Delta h} \right) \quad (IV-6)$$

La répartition en taille des cristaux varie notablement d'une matière à l'autre (figure IV-28). Ainsi, même si une partie de la cristallisation se produit au cours de l'essai, donc est incluse dans ce pic, il est possible de constater que TMP présente globalement les lamelles les moins épaisses et avec une distribution de tailles importante, le pic étant plus large. Au contraire, les cristallisations de PC103 et de F1CC+ apparaissent plus uniformes.

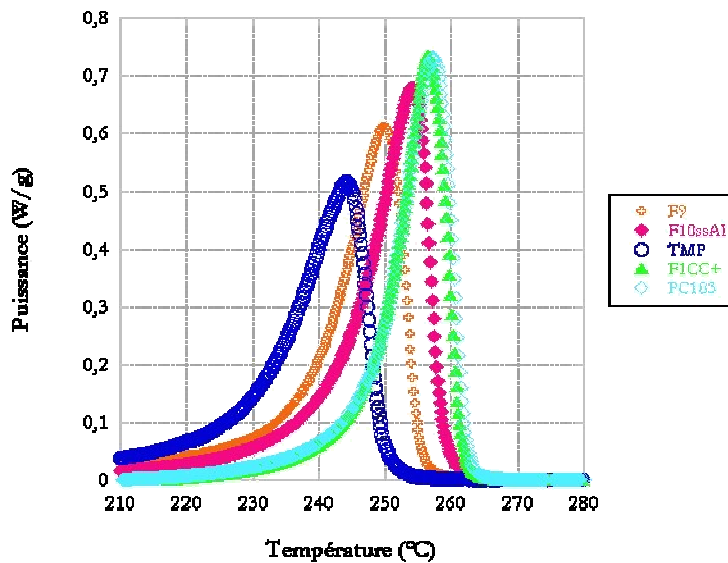


figure IV-28 : pics de fusion d'échantillons de bouteilles soufflées à 100°C, résultats par chauffage en DSC à 10°C.min<sup>-1</sup>

La superposition des thermogrammes de F1CC+ et PC103 est assez surprenante. En effet, l'étude de la cinétique de cristallisation réalisée au chapitre III ne montre pas une telle similitude. De plus, la sollicitation des chaînes est propre à chaque cas puisque leur longueur varie et que les TNE évalués ne sont pas identiques. Il semble également peu probable que les deux faits énoncés précédemment se compensent exactement.



▪ Orientation cristalline :

Pour juger de l'anisotropie de l'orientation des chaînes engendrée par le soufflage, nous avons réalisé de la diffraction des rayons X aux grands angles. En effet, l'étirage du PET au-dessus de  $T_g$  conduit à une texturation de type microfibrillaire. Celle-ci peut être mise en évidence par des clichés réalisés selon la méthode de Debye-Scherrer [14] en chambre plane (figure IV-29). Dans notre cas, le faisceau incident, monochromatique, est émis par une anticathode de cuivre et filtré par un écran de nickel, ainsi la longueur d'onde utile,  $\lambda_{K\alpha}$ , est égale à 1,5405 Å. La distance entre l'échantillon et le film,  $L$ , est fixée à 7 cm.

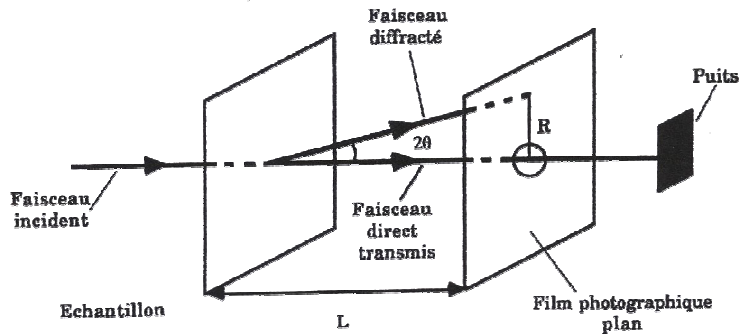


figure IV-29 : principe de la méthode de Debye-Scherrer en chambre plate [15]

La signature théorique de la texture de fibre parfaite pour le PET est schématisée en figure IV-30. Par comparaison, des diffractogrammes réalisés sur les parois de la bouteille ont donc permis de définir l'orientation des chaînes. Cette analyse reste cependant qualitative, les évaluations quantitatives étant longues et difficiles dans le cas d'une maille cristalline triclinique.

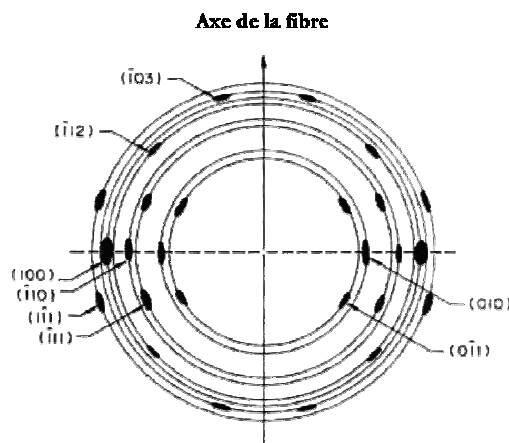


figure IV-30 : représentation schématisée d'une texture de fibre parfaite pour le PET [16]

Pour permettre une étude comparative des clichés obtenus, nous avons évalué puis soustrait le fond continu qu'impliquent le dispositif de mesure et l'épaisseur de l'échantillon. Au vu de l'ensemble des résultats, nous nous concentrerons sur les raies associées aux familles de plans  $(010)$  et  $(0\bar{1}1)$ . Elles sont en effet les plus discernables. Toutefois, la proximité de leur angle de diffraction et la diffusion importante

des taches rendent difficile la dissociation de ces deux raies alors que seul le plan (010), contenant la chaîne (figure IV-31), peut être considéré comme représentatif de son orientation [17].

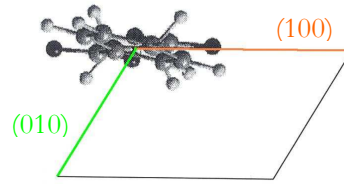


figure IV-31 : représentation de la chaîne de PET en projection sur l'axe c

Les clichés de bouteilles obtenues à 100°C (figure IV-32) mettent en évidence une orientation privilégiée des chaînes dans le sens transverse, notamment pour les PET F1CC+ et PC103. Il est alors possible de remarquer que les corps creux les plus volumineux, F10ssAI et TMP, présentent une anisotropie moindre.

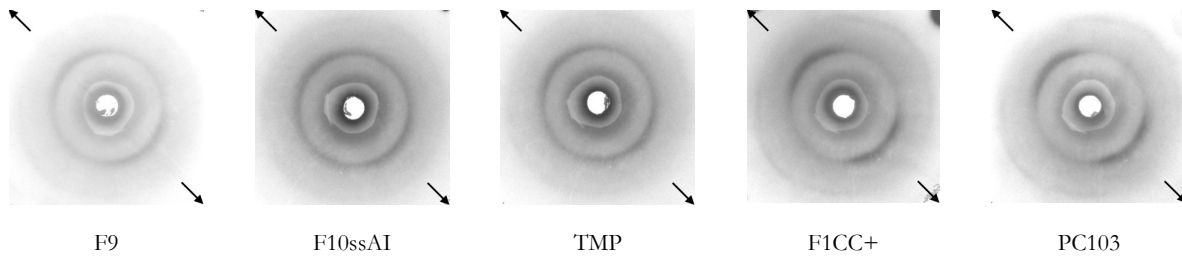


figure IV-32 : clichés aux rayons X de bouteilles obtenues à 100°C, le sens longitudinal étant indiqué par les flèches

De ce fait, l'orientation ne semble donc pas être le résultat unique d'un étirage trop important ou de la bi-axialité. En effet, à longueur de chaîne comparable, les taux d'étirage dans les deux directions de TMP sont supérieurs à ceux de F9, de plus, ces deux copolymères présentent approximativement le même rapport  $TNE_{transverse}/TNE_{longitudinal}$  (figure IV-33), pourtant l'orientation de F9 semble plus marquée que celle de TMP.

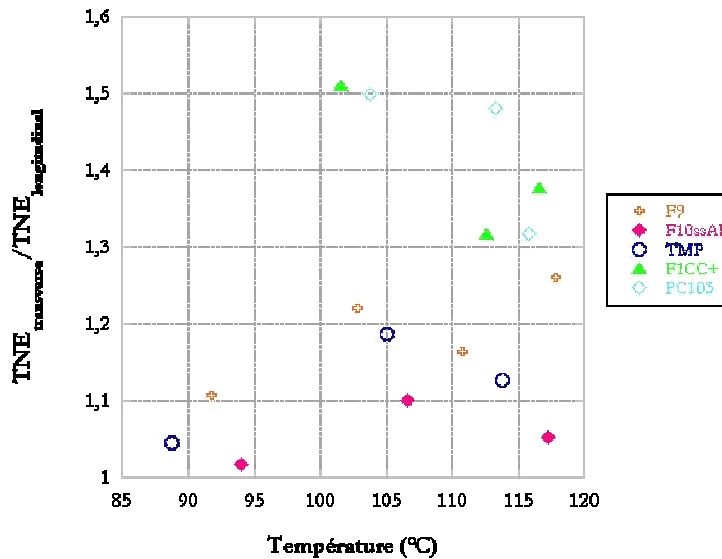


figure IV-33 : évolution du rapport des TNE transverse et longitudinal en fonction de la température

Notons également que ce rapport,  $TNE_{\text{transverse}}/TNE_{\text{longitudinal}}$ , n'est pas monotone avec l'élévation de température. Cette tendance ne se retrouve plus sur les diffractogrammes. En effet, une de leurs représentations possibles consiste à évaluer, pour un angle de diffraction  $\theta$  donné, l'intensité des niveaux de gris le long du cercle de diffraction, i.e. en balayant l'angle  $\phi$ . Nous avons ici choisi  $\theta = 7,970$ , correspondant à la raie (010). Nous avons également travaillé en négatif, d'où des valeurs plus élevées au niveau des renforcements d'intensité observés sur les films (figure IV-34). La bouteille obtenue avec F10ssAI à 117°C ne semble donc pas, ou très peu, orientée. De fait, le rapport de bi-axialité est proche de 1 mais il est également supérieur à celui du corps creux réalisé à 94°C, dont le diffractogramme révèle une orientation marquée.

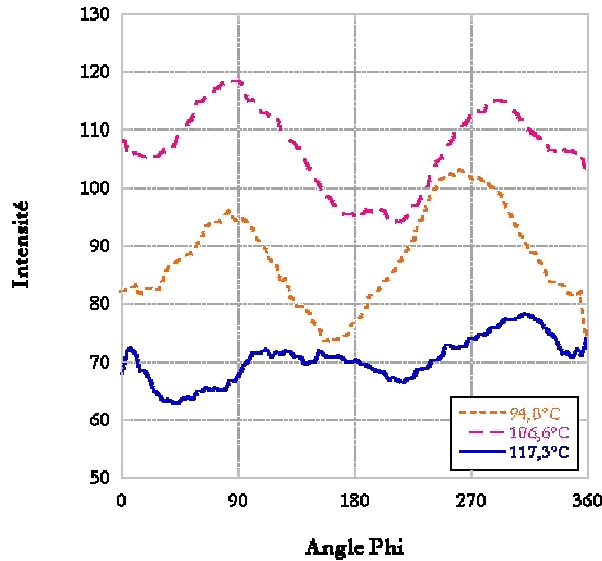


figure IV-34 : profil d'intensité diffractée à  $\theta = 7,970$  pour les clichés réalisés sur F10ssAI à différentes températures de soufflage

A 94°C, F10ssAI est moins cristallin (figure IV-27) et plus orienté qu'à 117°C. Pourtant les TNE transverses et longitudinaux sont proches et à peu près équilibrés. Une explication possible est que la cristallisation soit l'étape ultime et qu'elle ait lieu dans la phase de refroidissement, i.e. après déformation. La matière, encore chaude, conserverait une certaine mobilité et il y aurait alors une compétition entre les phénomènes de relaxation de l'orientation des chaînes et de cristallisation. Cette dernière serait plus lente aux basses températures mais deviendrait prépondérante à chaud, piégeant ainsi l'orientation.

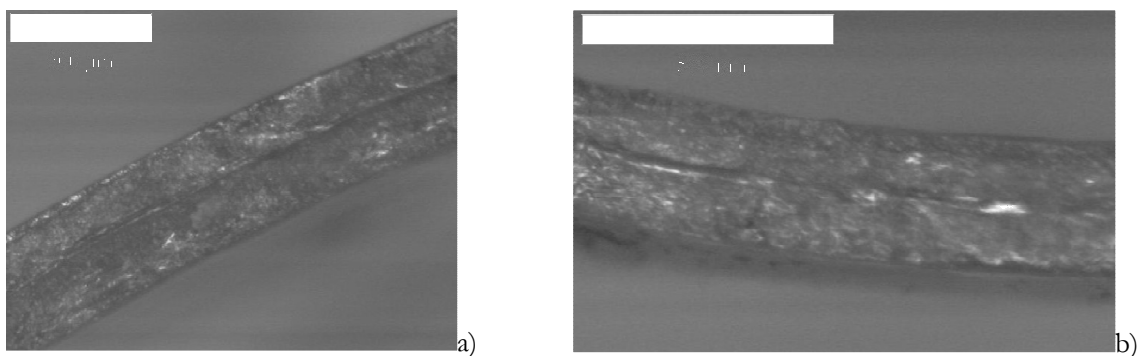


figure IV-35 : mise en évidence de la structure en feuillets dans l'épaisseur de la bouteille pour a) F1CC+ à 110°C b) F9 à 100°C

Rappelons toutefois que ces mesures en transmission sont réalisées sur la totalité de l'épaisseur du corps de la bouteille et qu'un gradient d'orientation a été constaté dans d'autres études [5], [18]. Dans notre cas, une structure en feuillets est généralement observable (figure IV-35). Nos valeurs ne sont donc que le reflet d'une orientation privilégiée globale.

Les échantillons précédents ont donc subi un fraisage en surface afin de réduire leur épaisseur de plus de la moitié, tout en conservant intacte la paroi interne de la bouteille. Outre un affinement des raies, les comportements observés sont similaires (figure IV-36). Ainsi la faible anisotropie de l'orientation de F10ssAI et de TMP est-elle bien une caractéristique de ces matériaux.

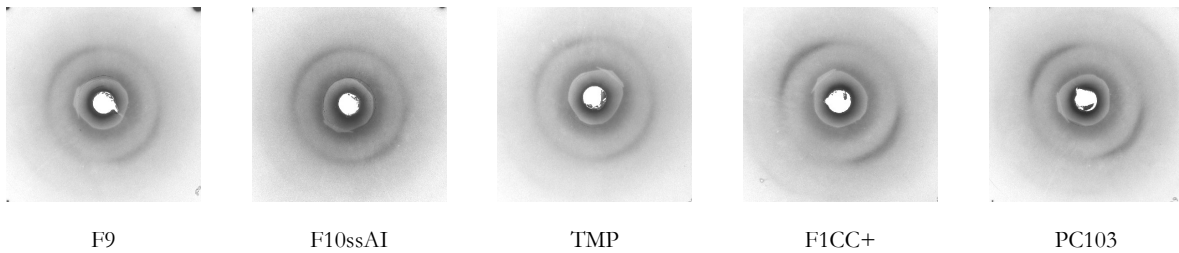


figure IV-36 : clichés aux rayons X de bouteilles obtenues à 100°C, sur la paroi interne de la bouteille

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que l'orientation cristalline déterminée selon notre protocole n'est pas l'illustration directe de la déformation du matériau mais un compromis entre la vitesse de relaxation et la croissance cristalline.

Remarquons de plus que ce sont les formulations cristallisant le plus lentement en conditions statiques, F1CC+ et PC103, qui semblent piéger le plus l'orientation. Cette observation apparemment contradictoire peut s'expliquer par la mobilité des chaînes. En effet, un polymère mobile autorisera une cristallisation plus rapide en conditions statiques mais il favorisera également la relaxation des orientations moléculaires. De même, il semble que les matériaux les plus orientés sont ceux qui présentent le plus faible volume.

### IV.3.2. Les contraintes de la phase amorphe

Du fait de sa formation, la phase cristalline peut gêner le retour à l'équilibre du polymère amorphe. De plus, celui-ci peut, lors du refroidissement de la bouteille, être figé en élongation. Ainsi nous avons réalisé des essais permettant d'évaluer la relaxation du matériau amorphe.

Des échantillons carrés de 6 mm de côté ont été découpés puis placés dans une étuve au-dessus de  $T_g$  sur un lit de kaolin, l'utilisation de ce produit permettant de limiter fortement le frottement donc de ne pas empêcher une éventuelle évolution du matériau. Les conditions d'essais, 30 min à 90°C, ont été choisies, et validées, pour que le retour à l'équilibre du polymère soit atteint.

▪ Retrait du matériau :

En premier lieu, nous avons déterminé le retrait,  $r$ , de la matière dans les trois directions ( IV-7 ),  $L$  et  $L_0$  étant respectivement les longueurs après et avant étuvage suivant l'un des axes.

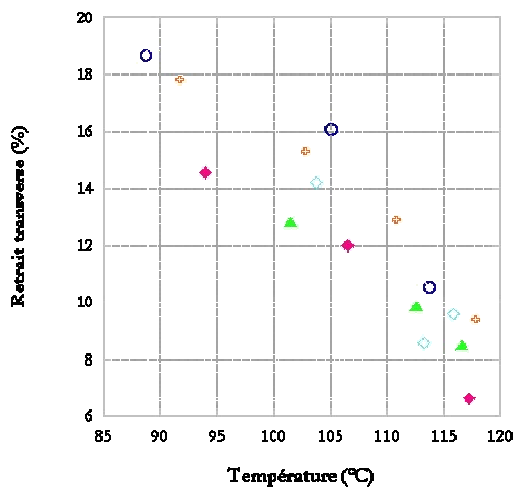
$$r = \frac{L_0 - L}{L_0} \quad (IV-7)$$

Les échantillons ayant géométriquement évolué, la détermination de  $L$  dans les directions transverses et longitudinales nécessite un calcul d'arc ( IV-8 ), à partir de la longueur projetée de l'échantillon,  $c$ , et de sa flèche,  $f$ .  $R$  désigne le rayon de courbure.

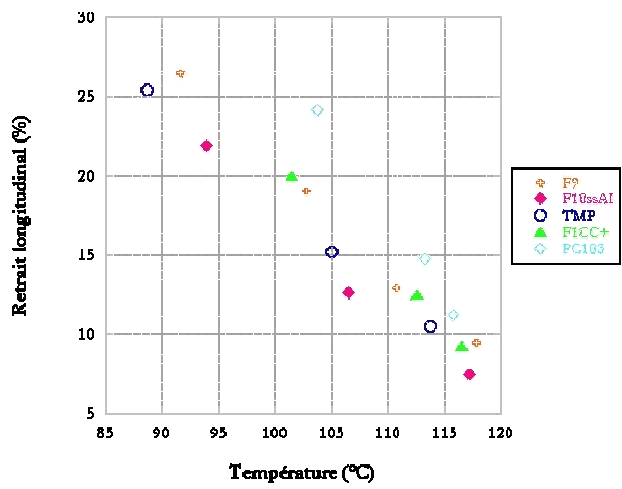
$$\begin{cases} \left(\frac{c}{2}\right)^2 + (R - f)^2 = R^2 \\ L = 2R \times \text{Arcsin}\left(\frac{c}{2R}\right) \end{cases} \quad (IV-8)$$

La figure IV-37 résume l'ensemble des valeurs relatives au retrait. Nous pouvons alors observer un comportement relativement indépendant de la formulation, i.e. un sur-étirage bi-axial de la matière au cours du soufflage. Il est difficile de déterminer si l'évolution plus douce du retrait transverse de F10ssAI et F1CC+, ou au contraire plus prononcée de celui longitudinal de PC103, est significative et ce, d'autant plus qu'aucun élément ne semble permettre d'expliquer ces observations.

La diminution des retraits transverse et longitudinal avec l'augmentation de la température de soufflage peut être le fait du taux de cristallinité croissant. En effet, d'une part, la quantité d'amorphe au sein de l'échantillon est réduite et, d'autre part, cet amorphe a potentiellement plus de lien avec le cristal donc est moins mobile. De plus, il n'est pas possible de totalement exclure une éventuelle relaxation de l'orientation lors du refroidissement, de fait plus long lorsque la température de soufflage est plus élevée.



a)



b)

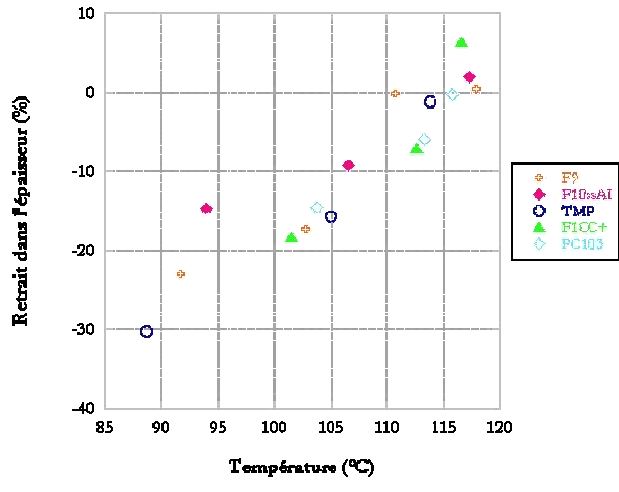


figure IV-37 : évolution du retrait en fonction de la température de soufflage suivant les trois directions a) transverse b) longitudinale c) dans l'épaisseur

▪ Courbure de l'échantillon :

La détermination de la courbure nous a également paru nécessaire pour rendre compte de la relaxation du matériau. Ainsi les rayons de courbure,  $R$  ( IV-8 ), ont-ils été évalués dans les sens transverse et longitudinal (figure IV-38).

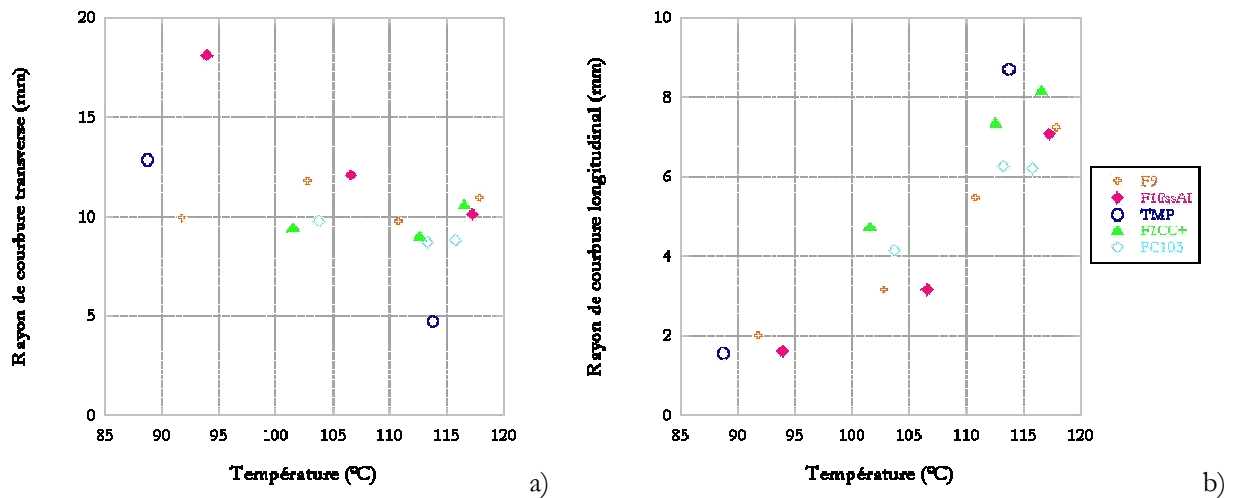


figure IV-38 : évolution du rayon de courbure a) transverse b) longitudinal en fonction de la température de soufflage

Nous pouvons alors constater une dissymétrie entre les directions transverse et longitudinale. En effet, pour l'ensemble des formulations, les contraintes longitudinales qui se relaxent sont d'autant plus importantes que la température de soufflage est basse. Le contraire est observable dans le sens transverse pour F10ssAI et TMP, les autres copolymères semblant présenter un comportement quasi-indépendant de la température de soufflage. Cette décroissance du rayon de courbure transverse pourrait être due à un sur-étirage de la matière, partiellement observable par l'opalescence de la bouteille.

Notons également que, globalement, les rayons transverses sont plus ouverts que ceux longitudinaux. Il n'est cependant pas possible de relier directement cette tendance à la non-simultanéité de la bi-axialité lors du soufflage.

### IV.3.3. Conclusions quant à la réponse de la matière au soufflage

Nous avons constaté qu'il est difficile de corrélérer les observations relatives aux phases cristallines et amorphes avec la caractérisation du matériau en terme de déformation. Une comparaison du comportement de deux essais de soufflage aboutissant globalement à la même bouteille, soit F9 à 103°C et PC103 à 116°C (tableau IV-3), renforce l'hypothèse de couplages entre différents phénomènes.

	Diamètre (cm)	Longueur (cm)	Volume (mL)	Forme (%)
F9-103°C	8,8	228	1053	21,3
PC103-116°C	9,0	223	1049	21,1

tableau IV-3 : descriptif des bouteilles obtenues

En effet, la figure IV-39 met en évidence le fait qu'une même bouteille peut être obtenue dans des conditions bien différentes. Le pic de pression plus faible pour PC103 semble indiquer que la matière est plus facilement déformable, qu'elle "résiste" moins. Toutefois, les valeurs de ses vitesses de déformation sont plus faibles. Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, les cinématiques de soufflages sont contrôlées par un ensemble de paramètres propres au matériau.

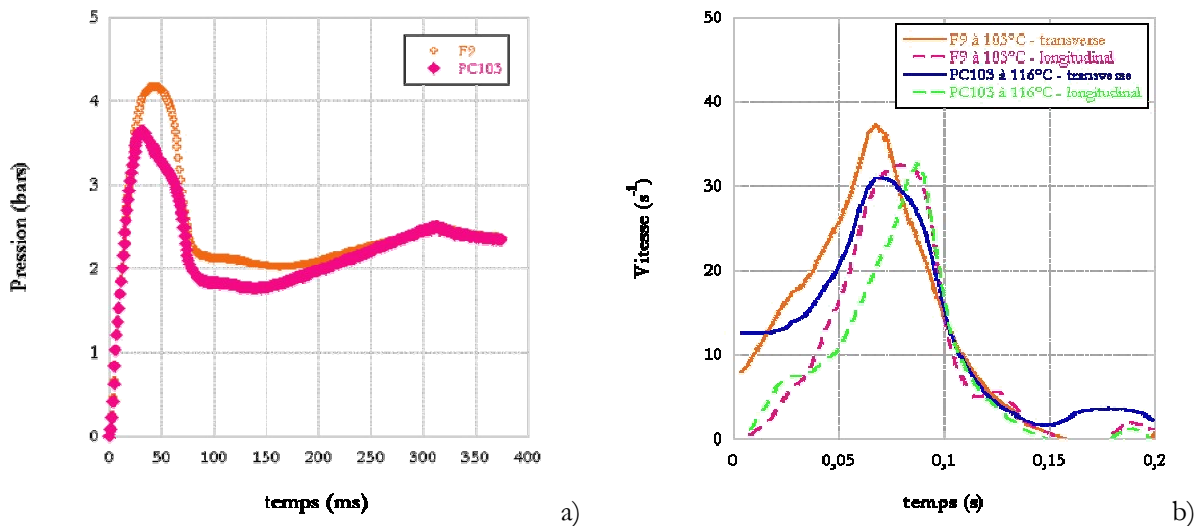


figure IV-39 : comparaison a) de la pression et b) des vitesses de déformation au cours du soufflage

La comparaison des orientations cristallines (figure IV-40) révèle que l'anisotropie de PC103 est plus importante. Ce matériau a un volume libre plus faible, une cristallisation statique plus lente donc une mobilité moléculaire plus limitée. De plus, PC103 a un comportement plus proche d'un élastomère, soit un plateau plus plat, plus long et des valeurs de  $\tan \delta$  plus faibles (figure IV-9), ce qui pourrait, pendant la déformation, augmenter l'orientation moléculaire des mêmes taux d'étirage macroscopiques. Ainsi, il est

possible de conclure, notamment du fait de l'équivalence des valeurs de taux de cristallinité, des rapports de bi-axialité et des épaisseurs, que les différentes étapes du chemin de déformation et de refroidissement suivi par le polymère sont déterminantes quant à sa structure finale.

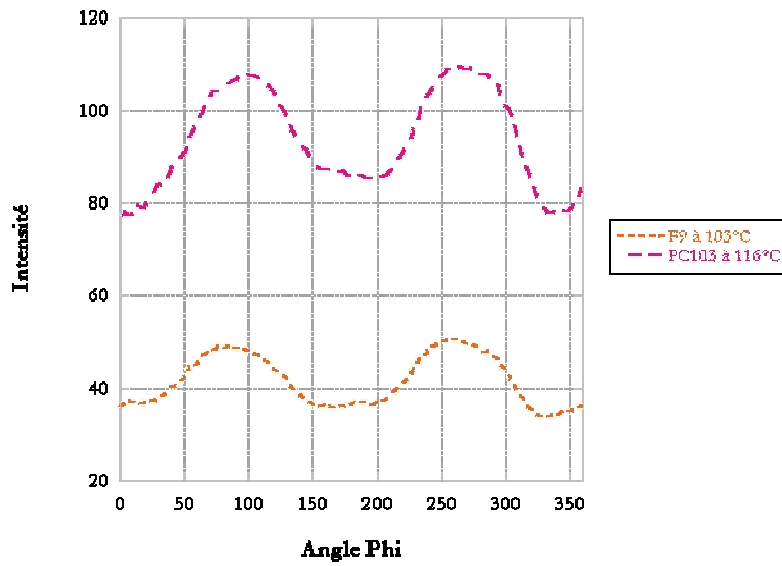


figure IV-40 : profil d'intensité diffractée à  $\theta = 7,97$  pour F9 à 103°C et PC103 à 116°C



## Références bibliographiques

- [ 1 ] KIM, S. L. *Effect of preheat time on the morphological and oxygen barrier properties of reheat blown PET containers*. In : Proceedings of the 39th annual technical conference (ANTEC) of the Society of Plastics Engineers, Boston, USA, 1981, p. 700-704.
- [ 2 ] CHERRY, B. W., HIN, T. S. Stress whitening in polyethylene. *Polymer*, 1981, vol. 22, p. 1610-1612.
- [ 3 ] ZAROULIS, J.S., BOYCE, M.C. Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation. *Polymer*, 1997, vol. 38, p. 1303-1315.
- [ 4 ] KAWAKAMI, D., HSIAO, B.S., BURGER, C., RAN, S., AVILA-ORTA, C., SICS, I., KIKUTANI, T., JACOB, K.I., CHU, B. Deformation-induced phase transition and superstructure formation in poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*, 2005, vol. 38, p. 91-103.
- [ 5 ] GORLIER, E. *Caractérisation rhéologique et structurale d'un PET. Application au procédé de bi-étirage soufflage de bouteilles*. Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [ 6 ] HALARY, J.-L. Traitement pratique des résultats des essais de viscoélasticité. In : *Introduction à la mécanique des polymères*. Vandoeuvre lès Nancy : C. G'sell et J.-M. Haudin, 1995, 430 p.
- [ 7 ] SEGANOV, I. Effect of diethylene glycol content and annealing temperature on the structure and properties of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, vol. 32, p. 3371-3392.
- [ 8 ] WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F., FERRY, J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol. 77, p. 3701-3707.
- [ 9 ] - Viscoélasticité linéaire. In : *Initiation à la chimie et à la physico chimie macromoléculaires*. Strasbourg : Groupe Français d'études et d'applications des Polymères, p. 105-113.
- [ 10 ] HALARY, J.-L. *Matériaux macromoléculaires*. ESPCI, Paris, 2002.
- [ 11 ] G'SELL, C., HIVER, J.-M., DAHOUN, A. Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *International Journal of Solids and Structures*, 2002, vol. 39, p. 3857-3872.
- [ 12 ] GIANNELLONI, J. L., VERNETTE, E. *Etudes de marché*. Paris : Editions Vuibert, 1995.
- [ 13 ] BIALES, C. *L'analyse statistique de données*. Editions Chotard et associés, 1988.
- [ 14 ] ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction methods in polymer science*. New-York : Wiley-Interscience, 1969.

- [ 15 ] - Concepts de base en cristallisation des polymères. In : *Initiation à la chimie et à la physico chimie macromoléculaires*. Strasbourg : Groupe Français d'études et d'applications des Polymères, p. 105-113.
- [ 16 ] GUPTA, K. M., MOTZ, H., SCHULTZ, J. M. Microstructure rearrangement during the heat-treatment of melt-drawn poly(ethylene terephthalate) fibers. *Journal of Polyme Science : Polymer Physics Edition*, 1983, vol. 21, p. 1927-1953.
- [ 17 ] GEIL, P. H. Crystal structure, morphology, and orientation of polyesters. In : *Handbook of thermoplastic polyesters*. Mörlenbach : S. Fakirov, 2002.
- [ 18 ] MARCO, Y. *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la micro-structure d'un semi-cristallin : Application au cas du P.E.T.*, Thèse de Doctorat Mécanique – Génie Mécanique – Génie Civil, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2003, 139 p.



## CHAPITRE V

### LE SOUFLAGE INDUSTRIEL

#### Résumé introductif

---

Pour finaliser ce travail sur le procédé d'injection-soufflage, il convient de fabriquer des bouteilles dans des conditions industrielles, c'est-à-dire avec une machine équipée d'un moule. Nous avons ainsi utilisé une souffleuse Sidel SBO 1 Labo. Un transfert direct des résultats obtenus sur le prototype de soufflage libre n'a cependant pas été possible, certaines différences technologiques n'ayant pu être palliées, comme notamment le gradient thermique au sein du four. Cette étude, préliminaire, a donc pour objet de mettre en évidence les contraintes imposées par le moule sur la matière.

---

#### Tables des matières

---

V.1. Différences entre le prototype de soufflage libre et la SBO 1 .....	108
V.1.1. Présentation de la SBO 1 .....	108
V.1.2. Quelques soufflages libres.....	110
V.1.3. Contraintes technologiques : nécessité de la tige d'élongation.....	112
V.1.4. Conclusions quant au comparatif entre SBO 1 et prototype .....	113
V.2. Impacts de la présence du moule .....	113
V.2.1. Limites géométriques .....	113
V.2.2. Soufflage à 40 bars .....	116
V.2.3. Conséquences dues au moule.....	117
V.3. Illustration de l'importance de la chimie vis-à-vis de l'installation .....	117
Références bibliographiques .....	120

## V.1. Différences entre le prototype de soufflage libre et la SBO 1

Afin de rendre compte des difficultés rencontrées pour reproduire, sur la SBO 1, les conditions opératoires utilisées sur le prototype, nous allons procéder à une rapide comparaison des deux installations.

### V.1.1. Présentation de la SBO 1

La SBO 1 Labo est conçue pour produire un maximum de 1300 bouteilles/heure. Elle est équipée d'un four et demi et d'un unique moule. Outre cette dernière pièce, les mêmes éléments fonctionnels sont présents sur la souffleuse et sur le prototype (figure V-1).

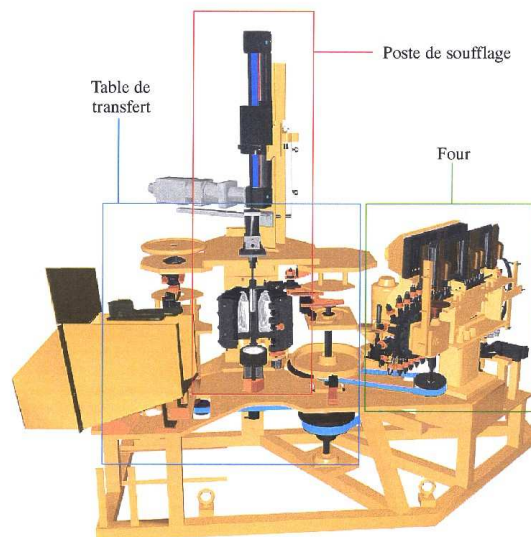


figure V-1 : représentation schématique de la SBO 1 Labo

Afin de définir nos différents réglages, il nous a fallu établir des compromis entre ceux, déterminés en partenariat avec Sidel, qui permettent d'obtenir une bouteille acceptable et ceux qui se rapprochent le plus des conditions utilisées sur le prototype.

- Le moule :

Le principal intérêt de la SBO 1 est donc la présence d'un moule. Les dimensions de celui mis à notre disposition sont décrites en figure V-2. La stratégie globale du projet dans lequel s'inscrit ces travaux a voulu que le fond choisi soit pétaloïde, soit destiné majoritairement à l'emballage des boissons gazeuses.

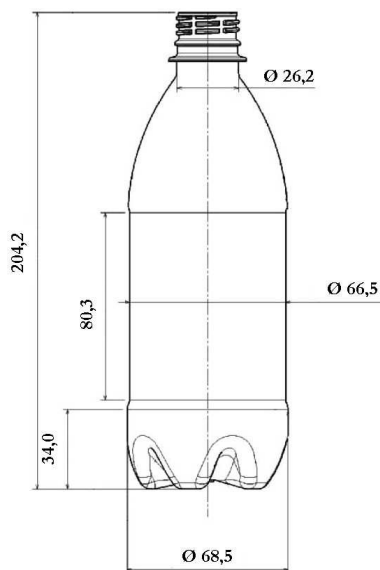


figure V-2 : dimensions de la bouteille obtenue sur la SBO 1, en mm

Notons dès à présent que les taux d'étirage globaux sont assez faibles comparativement aux TNE évalués dans le chapitre précédent, soit entre 3 et 4 dans le sens transverse et entre 2 et 3,5 dans celui longitudinal. En effet, le rapport de longueurs entre la bouteille et la préforme est de 2,8 en tenant compte des dimensions internes, celui des diamètres de 3,6.

- Le four :

Bien que différentes dans leur conception, les lampes utilisées sont, dans les deux cas, de rayonnement analogue (annexe C). De plus, dans un souci d'équivalence, un unique four a été utilisé sur la SBO 1. Cependant, du fait du vieillissement des halogènes du prototype et de la circulation d'air au sein des fours, il n'a pas été possible de reproduire le même gradient longitudinal. L'évaluation de ce dernier a été réalisée en sortie de four par le biais de deux pyromètres, l'un se déplaçant le long de la préforme, l'autre étant fixe afin de définir une base commune à l'ensemble des mesures. La figure V-3 résume l'ensemble des caractéristiques relatives à la thermique. Notons que les représentations schématiques des lampes respectent en grande partie leur positionnement dans le four.

Un gradient d'une dizaine de degrés est donc observé sur la SBO 1. Le point chaud étant situé dans la zone de faible épaisseur, le lieu d'amorçage de la bulle reste globalement au même endroit.

Précisons également que des protections sur la SBO 1 ne nous ont pas permis de diminuer autant que nous l'aurions souhaité la puissance des premières lampes et qu'un essai sans chauffage IR au niveau du goulot s'est révélé non concluant.

Rappelons ici que, comme précédemment, les températures indiquées pour caractériser un soufflage sur SBO 1 correspondent au même point physique sur la préforme que lors des essais sur prototype soit à 2 cm sous le goulot, à proximité du point le plus chaud.

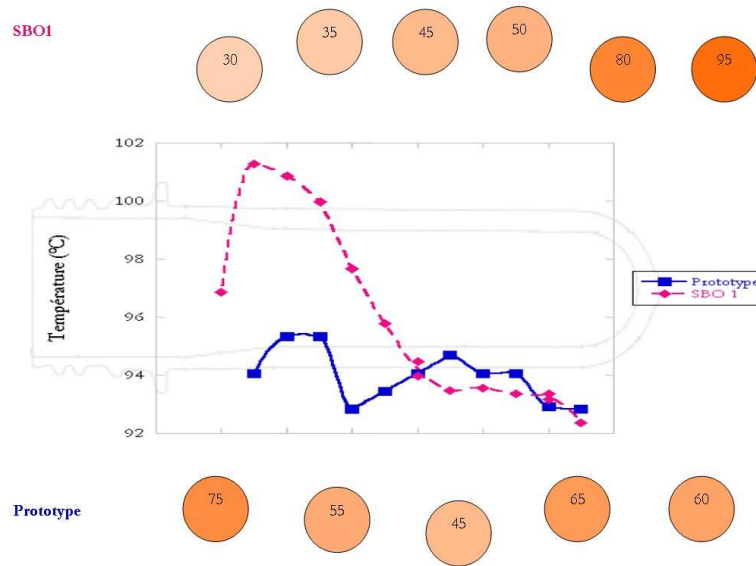


figure V-3 : comparaison des gradients thermiques longitudinaux entre le prototype et la SBO 1, la puissance fournie à chaque lampe étant exprimée en pourcentage de la puissance générale du four

▪ Les temps de cycle :

La thermique étant prédominante, nous avons adapté la cadence de la SBO 1 de sorte que les temps de séjour dans les fours soient proches. Ainsi la productivité est-elle imposée à 1000 bouteilles/heure. Les durées des principales étapes sont résumées dans le tableau V-1, le transfert correspondant concrètement à l’acheminement de la préforme de la sortie du four au poste de soufflage.

	Durée de l'étape (s)		
	Chauffage	Transfert	Pré-soufflage
SBO 1	22	4,7	0,13
Prototype	26	7,6	0,20

tableau V-1 : principaux temps du cycle de soufflage sur le prototype et la SBO 1

Le même cycle n’a donc pas été reproduit sur les deux installations. De ce fait, des expériences en soufflage libre pur ont été conduites sur la SBO 1 dans le but de déterminer l’importance de ces écarts.

**V.1.2. Quelques soufflages libres**

Les deux machines de soufflage comportent donc des différences significatives. Ainsi, pour permettre une continuité dans les expériences, une modification a été apportée sur la SBO 1, permettant de s’affranchir du moule. Quelques soufflages purs libres ont donc été réalisés. Notons qu’aucun système de refroidissement n’a cependant été ajouté. Aucune mesure, notamment de cristallinité, ne sera donc réalisée compte tenu de nos hypothèses quant à la compétition entre la relaxation de l’orientation et la cristallisation lors de cette étape. Seuls les volumes et les formes obtenus nous permettent donc de comparer les deux installations.

Une diminution du volume lors du passage sur SBO 1 est observable sur l'ensemble des résultats présentés en figure V-4. Ce fait peut en grande partie être attribué au temps de soufflage, plus court sur la SBO 1. Il est toutefois notable que les évolutions des volumes sont similaires dans les deux cas. La température apparaît donc comme un paramètre dominant et ce, d'autant plus qu'il est possible de relever l'impact du gradient longitudinal prononcé de la SBO 1.

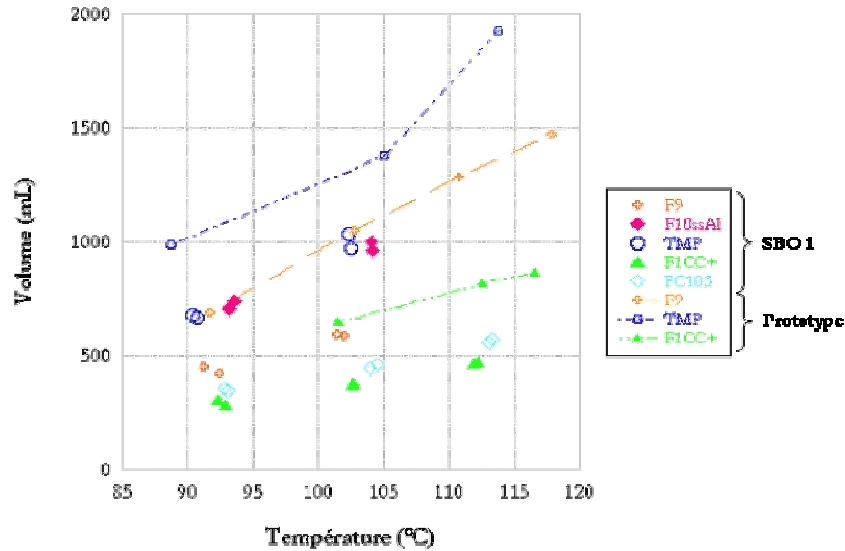


figure V-4 : évolution des volumes en soufflage pur obtenus sur SBO 1 et comparés avec le prototype

En effet, les bouteilles obtenues sur SBO 1 présentent un épaulement beaucoup moins prononcé (figure V-5). La concavité sous le goulot est moindre. Ceci peut être imputé à la thermique.

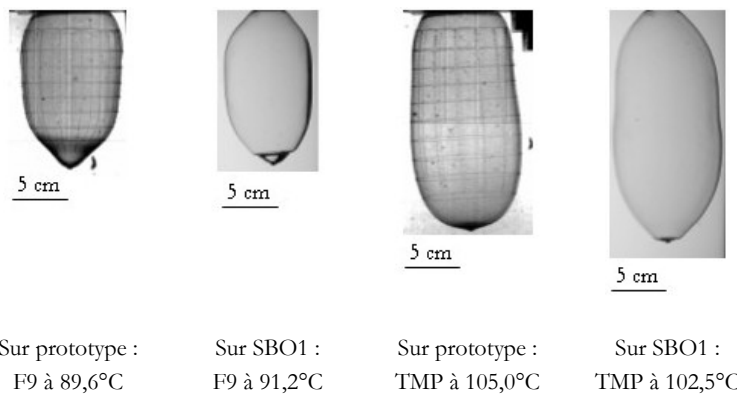


figure V-5 : illustration de la perte de l'épaulement entre les soufflages sur SBO 1 et sur prototype

De fait, le lieu d'amorçage de la bulle apparaît légèrement plus bas. Il est également possible d'imaginer que, la matière étant relativement plus chaude, elle permet la propagation de cette bulle plus rapidement donc ne laisse pas de temps à la croissance radiale de la bouteille en son sommet.



### V.1.3. Contraintes technologiques : nécessité de la tige d'élongation

La nécessité de travailler avec la tige d'élongation au cours du soufflage dans un moule est due au fait qu'il faut symétriser la formation de la bulle afin que la matière ne rentre pas en contact avec les parois refroidies. En effet, il a été remarqué en soufflage libre sur prototype que la préforme perdait sa verticalité au moment de l'amorçage (figure V-6). Des essais sans tige sur SBO 1 ont de fait confirmé cette observation et ses implications quant à la répartition de la matière.

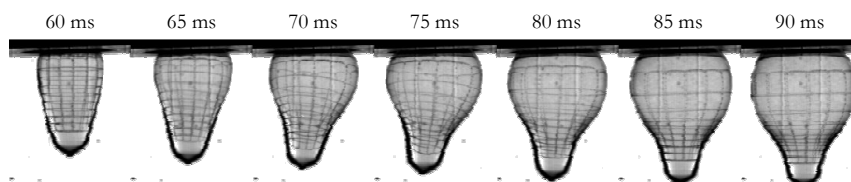


figure V-6 : mise en évidence du phénomène de perte de symétrie sur un essai à 100°C avec le PET F9

Il n'a donc pas été possible de réaliser des essais de soufflage pur avec moule. Par conséquent, le contact avec une paroi refroidie a été étudié à partir de bouteilles bi-étirées soufflées. Toutefois, pour limiter le rôle de la tige d'élongation, nous avons synchronisé l'étirage et le soufflage, i.e. le RPS est nul.

La figure V-7 permet de comparer, en fonction de la température, le volume obtenu au cours de l'étape de pré-soufflage sans moule avec et sans la tige d'élongation. Il est remarquable que, comme nous l'avons déjà souligné, la tige d'élongation ne modifie pas très sensiblement la contenance des corps creux.

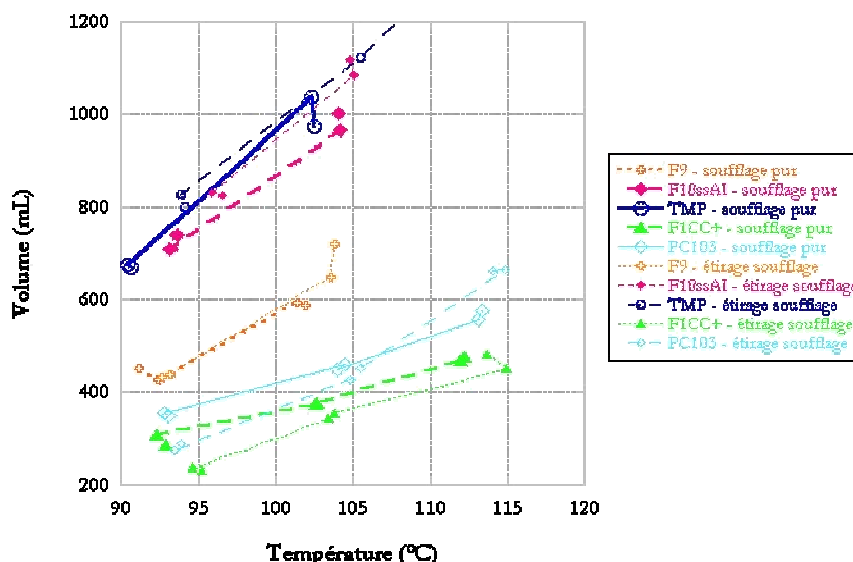


figure V-7 : comparaison des volumes obtenus sur SBO 1 sans moule avec et sans tige d'élongation

Cependant, il est possible de constater que son influence n'est pas équivalente pour tous les copolymères et que les formes des bouteilles sont très différentes (figure V-8). En effet, pour les formulations fortement déformables, TMP et F10ssAI, la présence de la tige d'élongation augmente le volume. Il est alors possible d'imaginer que l'amorçage de la déformation a été réalisé par étirage et donc que la bulle

"n'a plus qu'à" se propager le long de la canne. Au contraire, pour les PET plus difficilement soufflables tels F1CC+ et PC103, le potentiel de déformabilité semble fortement amoindri du fait de l'étirage initial. Ainsi, la pression interne pour gonfler la bouteille doit être plus importante d'où un volume plus faible en présence de tige d'élongation.

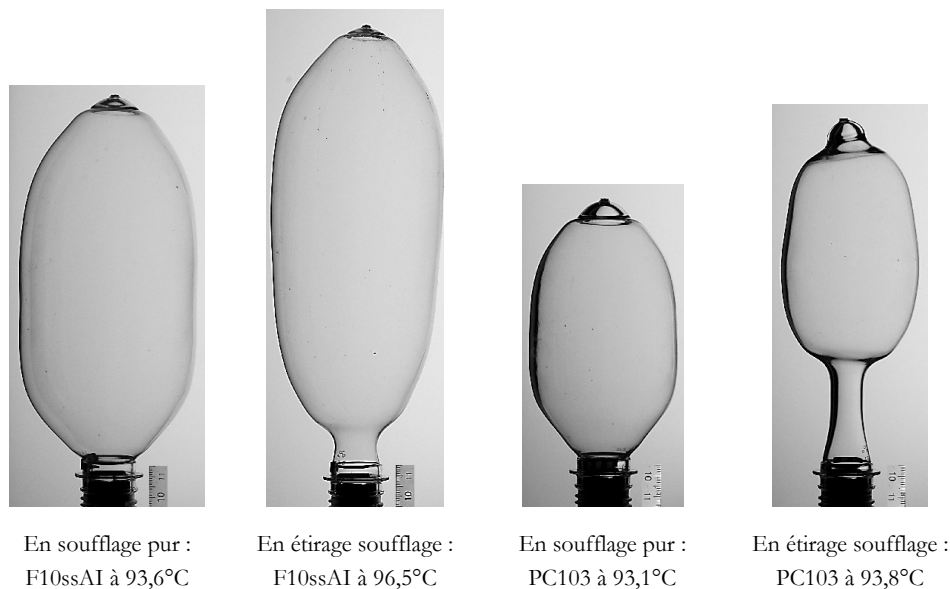


figure V-8 : illustration de l'effet de la tige d'élongation sur la forme de la bouteille

#### V.1.4. Conclusions quant au comparatif entre SBO 1 et prototype

L'effet cumulé du gradient thermique longitudinal et de l'utilisation de la tige d'élongation modifie sensiblement la réponse de la matière au cours de l'étape de pré-soufflage, notamment en terme de forme du corps creux obtenu. Les chemins de déformation sont donc propres à chaque couple paramètres-machine / formulation du PET.

## V.2. Impacts de la présence du moule

Pour comparer le potentiel de déformabilité des copolymères aux restrictions géométriques dues au moule, nous avons réalisé divers essais de pré-soufflage selon les paramètres précédemment définis. Certaines préformes ont également été marquées afin de rendre compte du chemin parcouru par la matière.

### V.2.1. Limites géométriques

Au cours du soufflage libre, la croissance de la bouteille n'est due qu'à la capacité de la matière à s'étirer suivant les directions de la sollicitation. Ainsi, outre les essais à 95°C réalisés avec F1CC+ et PC103, les

résultats de la figure V-9 montrent que les dimensions du moule ne permettent pas d'atteindre les TNE donc les propriétés optimales des copolymères.

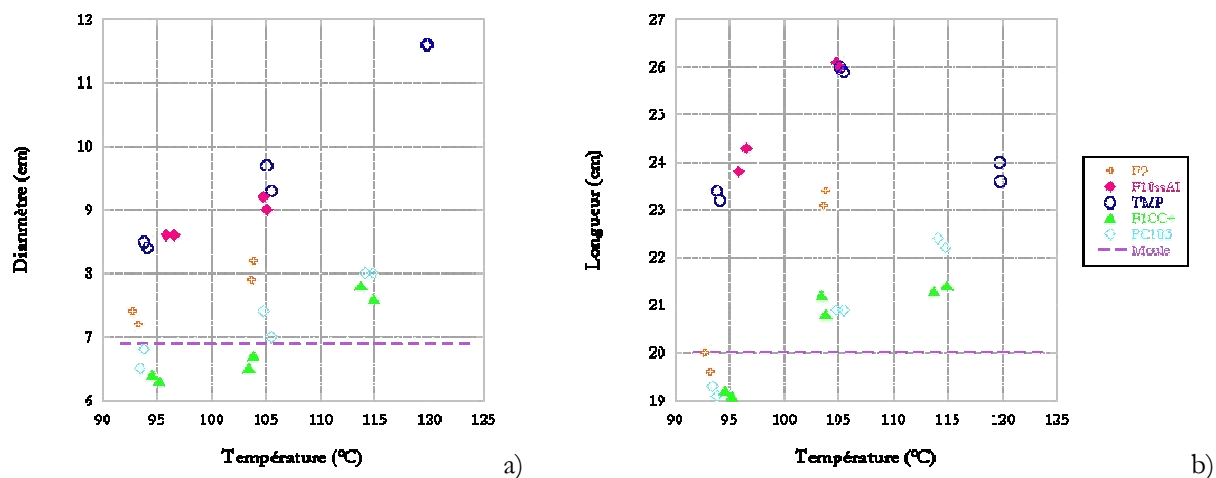


figure V-9 : évolution du diamètre maximal et de la longueur des soufflages avec tige sans moule

Ceci peut également être mis en évidence par observation directe des bouteilles obtenues. En effet, lorsque la matière n'a pas été suffisamment étirée pour être dans une configuration stable et qu'elle n'est pas trempée suffisamment rapidement par contact avec le moule, un retour élastique se produit. Des plis sont alors observables comme illustré en figure V-10 par des contours moins nets.

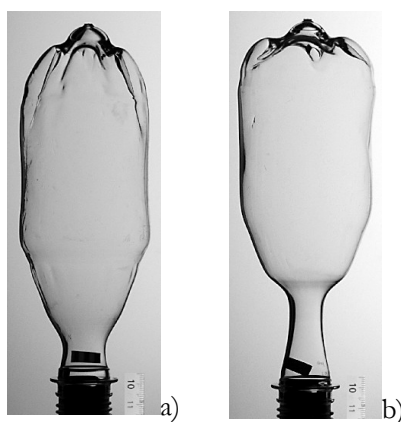


figure V-10 : mise en évidence du retour élastique sur a) F9 à 92°C et b) PC103 à 104°C

De plus, la propagation de la déformation est dépendante de la présence du moule. Ainsi, les conditions de pré-soufflage qui, sans contrainte géométrique, engendrent un volume bien supérieur à celui du moule, ne forment pas l'intégralité de la bouteille dite vraie, i.e. pré-soufflée et soufflée, en présence du moule. En effet, dans ce dernier cas, les volumes obtenus sont tous bien inférieurs au volume de la bouteille finale. Les deux exemples présentés en figure V-11 sont assez extrêmes, les capacités obtenues en soufflage libre, quelle que soit la température, étant soit très supérieures à celle du moule, ce qui est le cas pour F10ssAI et TMP, soit toujours inférieures, comme illustré pour F1CC+. Les deux autres formulations présentent des comportements intermédiaires. Précisons ici que les volumes sont mesurés avec le goulot d'où la valeur de 530 mL pour la bouteille ayant subi la haute pression.

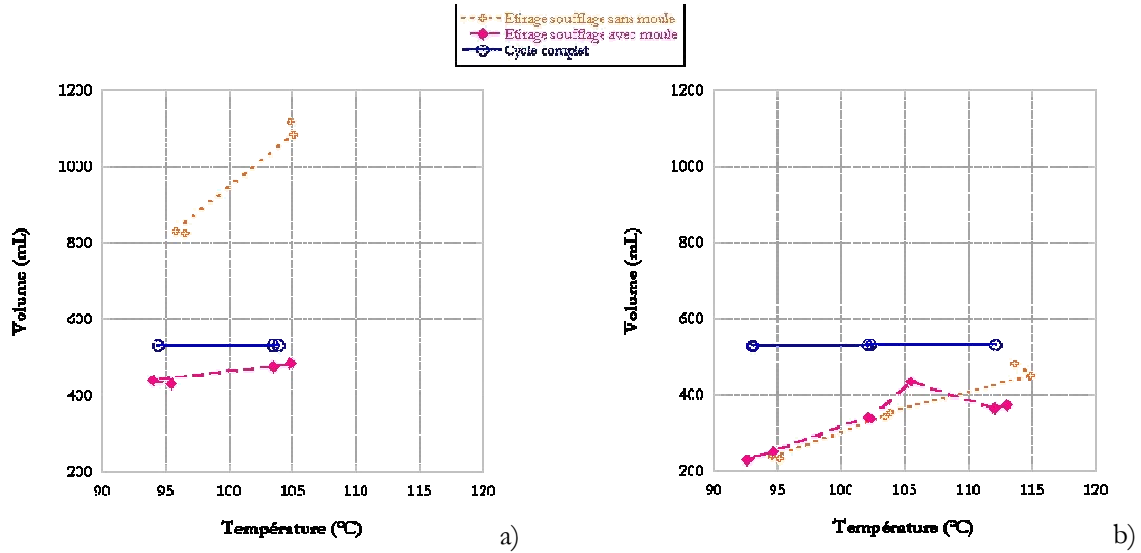


figure V-11 : évolution du volume selon les étapes imposées pour a) F10ssAI et b) F1CC+

La figure V-12 montre également, pour des soufflages réalisés à 95°C, l'évolution de la forme due à la présence du moule. Le comportement observé pour F1CC+ et PC103 illustre le fait, intuitif, que le moule est sans impact tant qu'il n'y a pas eu de contact, il ne semble donc pas perturber la thermique. Au contraire, les cas de F10ssAI et TMP révèlent la complexité des modifications des chemins de déformation car les volumes obtenus en soufflage libre sont largement supérieurs à celui de la vraie bouteille et pourtant les valeurs mesurées en présence du moule évoluent encore en fonction de la température (figure V-11).

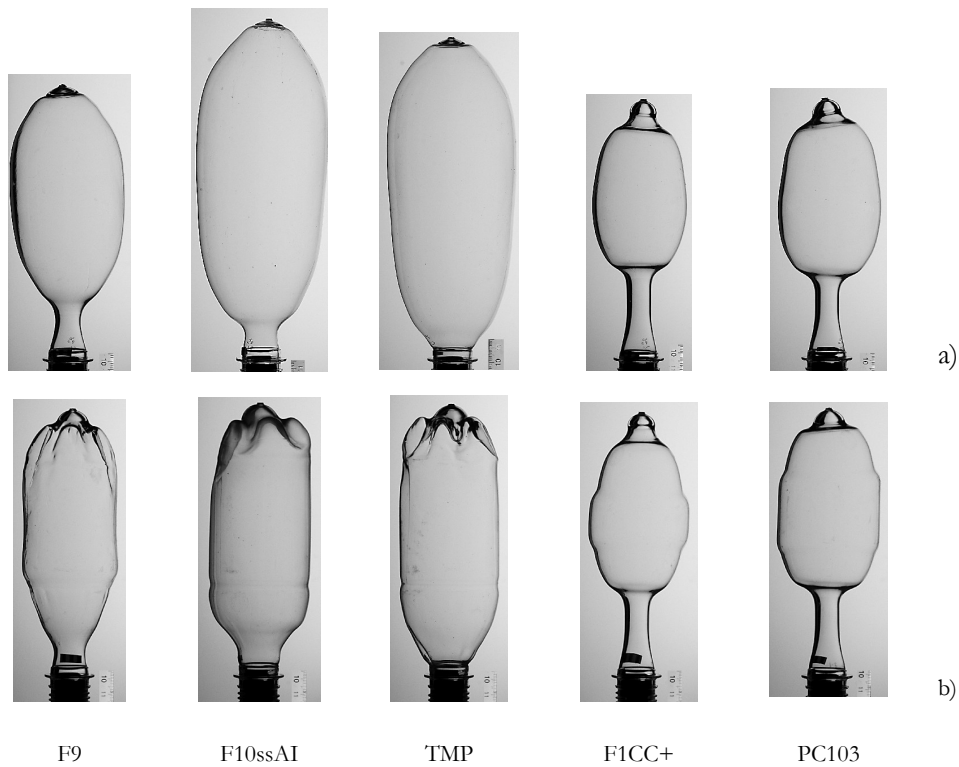


figure V-12 : évolution de la forme de la bouteille en fonction de la matière à 95°C a) sans et b) avec moule

Par ailleurs, dans certains cas, notamment pour F1CC+, la pression à 40 bars se révèle être à l'origine d'une grande partie de la déformation de la bouteille. Les vitesses de sollicitation étant alors élevées, il est fort probable au vu de nos résultats précédents que le matériau durcisse fortement. Aucune expérience n'a toutefois permis de valider cette hypothèse.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure quant à une grande hétérogénéité de l'état de la matière selon les conditions de soufflage et la formulation du polymère.

### V.2.2. Soufflage à 40 bars

Quelle que soit la forme de la bouteille à la fin de l'étape de pré-soufflage, la haute pression finale permet de former l'intégralité du volume disponible, i.e. 530 mL. Aussi, pour juger de la déformation du polymère, nous avons gravé légèrement les préformes sur leur longueur tous les 5 millimètres. L'épaisseur a ensuite été relevée tous les centimètres le long de la bouteille. La figure V-13 rend compte des valeurs obtenues pour 3 formulations bien différentes dans leur comportement, soient F9, F10ssAI et PC103. Notons que les points correspondent au marquage initial, la valeur à 100 microns indique la présence d'une marque mais l'impossibilité d'effectuer une mesure précise du fait de la courbure.

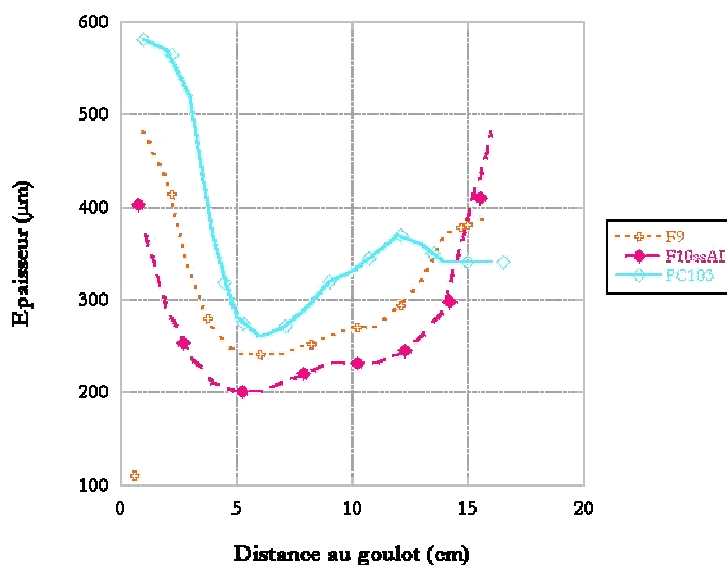


figure V-13 : répartition d'épaisseur le long de la bouteille soufflée aux alentours de 100°C pour 3 copolymères

L'épaisseur dans la zone sous le goulot apparaît donc d'autant plus importante que le pré-soufflage induit une grande partie fortement étirée, ce qui est notamment caractérisé par les distances entre les points 1, 2 et 3 du marquage initial. L'augmentation de la température permet de diminuer ce phénomène (figure V-14) car le polymère est alors plus déformable. Il est alors possible de penser que la bulle se forme plus près du goulot et se propage plus vite, ce qui entraîne la matière vers le fond de la bouteille. Le rôle de la thermique est donc accru par la présence du moule. Notons toutefois que certains essais rapportés dans la littérature [2] montrent la tendance inverse à celle que nous observons, i.e. une augmentation de l'épaisseur au niveau du corps avec l'élévation de la température.

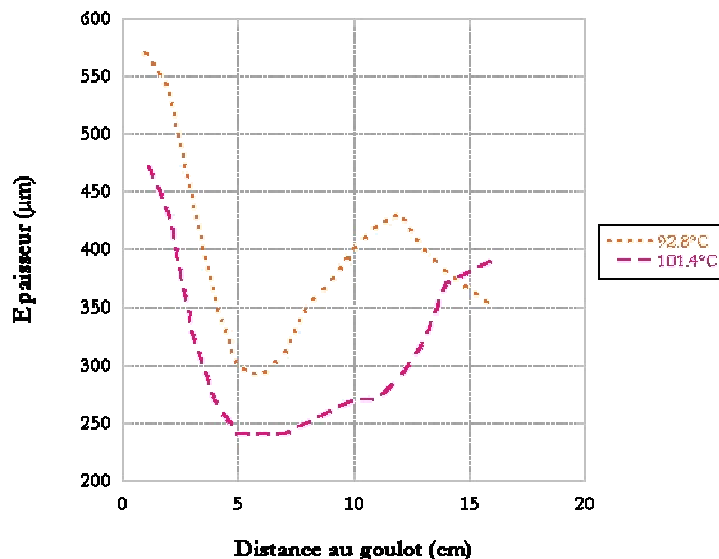


figure V-14 : impact de la température sur la répartition d'épaisseur pour le PET F9

Nous pouvons également remarquer les fortes fluctuations d'épaisseur sur le corps de la bouteille, entre 7 et 15 cm, qui ne nous ont donc pas permis d'effectuer des mesures mécaniques sur le polymère en fin de procédé afin de juger de ses caractéristiques en service.

### V.2.3. Conséquences dues au moule

Nous avons donc mis en évidence la grande hétérogénéité des chemins de déformation de la matière formant la bouteille. Les résultats obtenus suggèrent également l'importance de la relation entre les géométries de la préforme et du moule, celle-ci pouvant de plus être accentuée par la formulation du PET. Les réglages permettant d'obtenir une répartition d'épaisseur quasi-constante sur l'ensemble de la partie centrale se révèlent alors des plus délicats voire impossibles à déterminer, ceci entraînant donc des difficultés quant à l'évaluation des propriétés du matériau.

## V.3. Illustration de l'importance de la chimie vis-à-vis de l'installation

Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, différentes cinématiques peuvent conduire à une même bouteille. Nous retrouvons cette équivalence sur nos essais de soufflage pur réalisés sur la SBO 1 (figure V-15), pour le couple F9 à 92°C et PC103 à 104°C. Il est alors intéressant de suivre l'évolution du corps creux en fonction des conditions de soufflage.

Nous pouvons alors constater que la présence de la tige d'élongation n'a pas le même impact sur les deux matières. De fait, l'étirage seul apparaît plus marqué avec PC103, la forte diminution du diamètre semblant signifier que l'élongation dans le sens longitudinal a inhibé le rôle du soufflage. La présence du moule a pour effet d'effacer en partie ces différences, ce que nous constatons par l'évolution plus progressive de la courbure entre le goulot et le col dans les cas de pré-soufflage avec tige présentés.

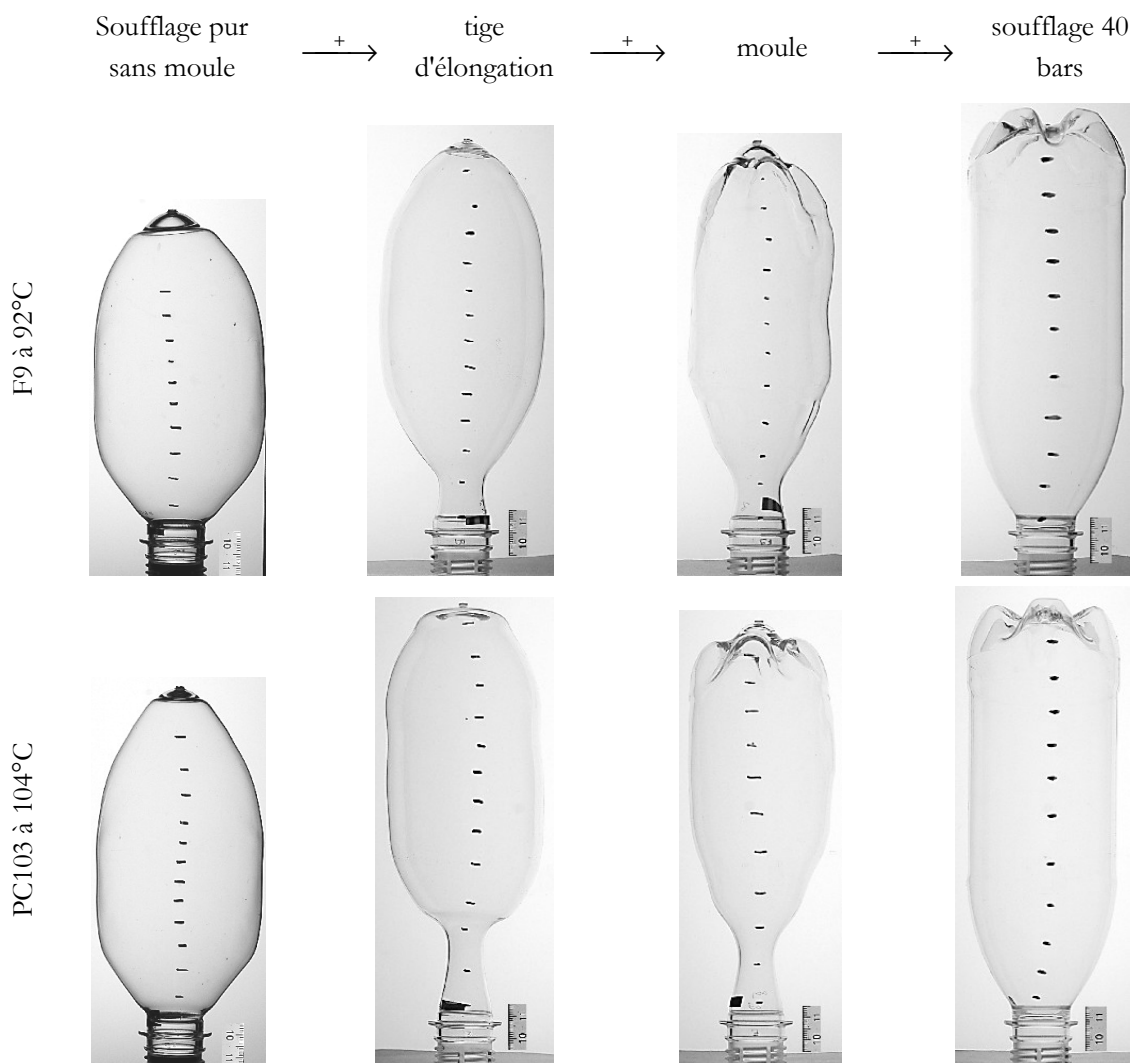


figure V-15 : évolution de la bouteille en fonction des conditions de soufflage

De plus, en suivant la 6<sup>e</sup> marque depuis le goulot, i.e. un des premiers points situés dans la zone où le gonflement joue un rôle important, il est possible de vérifier que le moule a pour conséquence un entraînement de la matière vers le fond de la bouteille. Par ailleurs, dans le cas de PC103 où il y a eu contact avec la paroi lors du pré-soufflage, ce point n'évolue plus au cours du soufflage à 40 bars, contrairement à l'exemple du F9 où le matériau est encore étiré. Ainsi, nous pouvons conclure qu'aucun glissement du polymère contre le moule ne se produit du fait du soufflage à haute pression, ce qui a déjà été observé dans la littérature [3].

Finalement, la position de cette 6<sup>e</sup> tache sur la bouteille finale se révèle être identique dans les 2 essais représentés. Il paraît alors intéressant de constater que, sur la figure V-16, les épaisseurs évaluées à cette cote sont différentes. L'écart observé, d'une cinquantaine de microns, ne peut être imputé à des erreurs de précision. Cependant, nous avons vérifié à partir d'essais avec un double gravage, interne et externe, des préformes, qu'il n'y avait pas de cisaillement pendant le pré-soufflage, les deux marquages conservant leur positionnement relatif (annexe H). Est-il alors possible d'imaginer que le soufflage à 40 bars lié au contact avec le moule refroidi, qui intuitivement semble pouvoir engendrer momentanément un fort gradient

thermique dans l'épaisseur du polymère, pourrait être à l'origine d'une évolution différente entre la surface et le cœur du corps creux ?

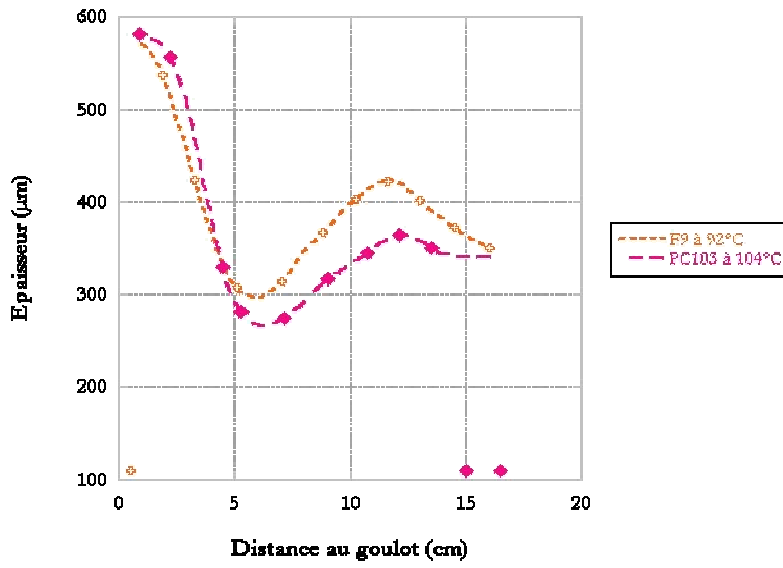


figure V-16 : mesures d'épaisseurs sur les bouteilles finales de F9 à 92°C et PC103 à 104°C



## Références bibliographiques

- [ 1 ] - *Notice technique SBO 1 Labo : Descriptif*. Sidel, Octeville, France, 1999.
- [ 2 ] CAKMAK, M., SPRUIELL, J.E., WHITE, J.L. A basic study of orientation in poly(ethylene terephthalate) stretch-blow molded bottles. *Polymer Engineering and Science*, 1984, vol. 24, p. 1390-1395.
- [ 3 ] KANETA, T., IMAMURA, S., OTA, A., HERAI, T., KOYAMA, K. *Direct observation of blow molding process from inside the parison*. In : Proceedings of the 10th annual meeting of the Polymer Processing Society, Akron, Ohio, USA, 1994, p. 294-295.

## CHAPITRE VI

### CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Tables des matières

---

VI.1. Conclusions .....	122
VI.1.1. Les analyses de laboratoire représentatives du soufflage .....	122
VI.1.2. Importance de la composition de la matière .....	123
VI.1.3. Les chemins de déformation suivis par la matière .....	123
VI.2. Perspectives .....	124
VI.2.1. Bi-orientation de la sollicitation .....	124
VI.2.2. Une molécule de PET parfaitement contrôlée .....	124

## VI.1. Conclusions

Nous nous sommes donc intéressés, au cours de cette étude, au problème industriel qu'est l'injection soufflage de matériaux à base de PET avec une démarche scientifique, progressive et la plus rigoureuse possible. Nous avons ainsi mis en évidence le fort couplage entre la chimie du polymère, le rapport des géométries de la préforme et de la bouteille et les paramètres de réglages. Les fenêtres de formabilité apparaissent propres à chaque formulation. De plus, nos résultats semblent montrer qu'il n'apparaît pas possible de définir, pour tous les ensembles copolymère/préforme/forme finale de bouteille, un jeu de réglages adaptés, i.e. qui engendre notamment une bonne répartition d'épaisseur. En d'autres termes, la géométrie de la préforme pourrait être adaptée en fonction de la matière. Nous rappellerons dans cette partie les autres principaux points remarquables de notre travail.

### VI.1.1. Les analyses de laboratoire représentatives du soufflage

Nous avons clairement rencontré des différences de comportements notables entre nos matériaux et ce, quel que soit le mode de sollicitation ou d'observation.

En premier lieu, l'absorbance de la matière s'est avérée primordiale. Les matériaux, quoique de formulation très proche, présentent une aptitude au chauffage bien différente. Seule la puissance fournie à chaque lampe infrarouge est contrôlée, il est donc nécessaire d'établir le lien entre cette grandeur et la température effective de la préforme. Rappelons que, du fait de la dépendance de l'émissivité avec la chimie, les mesures de température par pyromètre doivent également être corrigées. Technologiquement, ce résultat implique une calibration de l'ensemble des éléments reliés à la thermique à chaque variation de la composition du PET.

De plus, nous avons montré que la profondeur de pénétration de l'onde infrarouge, qui dépend de la puissance fournie à la lampe, est du même ordre de grandeur que l'épaisseur des préformes de notre étude, rendant cette étape de chauffage encore plus stratégique. Toutefois, même si chaque copolymère présente une transmittivité qui lui est propre, les gradients thermiques que nous avons évalués dans l'épaisseur sont équivalents pour une même température de surface.

Nous avons également mis en évidence la nécessité de souffler le PET dans des conditions qui le place sur son plateau caoutchoutique. La zone de formabilité de chaque matériau a donc été évaluée en DMA et est propre à chaque formulation. L'ensemble des copolymères étudiés vérifie le principe d'équivalence temps-température et peuvent être caractérisés par une courbe-maîtresse. De plus, l'évolution des modules en fonction de la température, mais aussi de la vitesse de sollicitation, nous permet d'expliquer en partie les comportements observés en soufflage.

Les données relatives à l'apparition du durcissement structural, i.e. le TNE, sont incontestablement les autres paramètres déterminants dans la prévision du volume de la bouteille. Des essais de traction uniaxiale ont donc été menés et ont révélé la dépendance en vitesse, et par voie de conséquence en température, de cette grandeur pour chaque copolymère. Bien qu'importante pour l'étape d'injection, la connaissance de la cinétique de cristallisation statique ne fournit pas les éléments manquants quant à la prédiction de la réponse de la matière au soufflage.

Ainsi, en comparant la cristallinité dans la bouteille et les résultats des mesures effectuées en DSC, i.e. en conditions statiques, nous avons montré qu'au cours de la déformation, et en particulier à la fin du soufflage, il y a compétition entre la relaxation des orientations, facilitée par la mobilité des chaînes, et la cristallisation une fois accélérée par l'orientation. Il n'est donc pas possible de transposer directement la description de la cristallisation statique au comportement en dynamique. D'un point de vue industriel, il est alors important de retenir que la texture du corps soufflé, c'est-à-dire ses propriétés, dépend plus du procédé, soit de la façon dont il est étiré et refroidi, que de la cinétique de cristallisation statique propre à chaque copolymère.

Finalement, n'ayant pu construire un scénario clair d'évolution de la matière au cours du soufflage à partir des données précédemment citées, nous en déduisons que d'autres paramètres sont également importants tels que l'anisotropie du comportement dans les deux sens, transverse et longitudinal, de sollicitation.

### **VI.1.2. Importance de la composition de la matière**

Nos travaux soulignent la sensibilité de la constitution du matériau tout au long du procédé d'injection soufflage. Ce terme ne couvre pas uniquement la caractérisation chimique des copolymères, i.e. les taux des monomères, la longueur des chaînes, les groupements terminaux et les produits des réactions secondaires. En effet, nous avons montré que la quantité restante de catalyseur peut également être influente, notamment dans la phase de germination de la cristallisation thermique, qui peut être gênante lors de l'injection des préformes.

Toutefois, certaines différences n'ont pu être reliées à l'un des paramètres descriptifs que nous avons pris en compte. Nous formulons donc l'hypothèse de l'existence d'un élément non négligeable lié au lieu de production. Celle-ci pourrait être vérifiée par l'élaboration de quelques copolymères avec un seul et même pilote de synthèse.

De plus, nous avons confirmé l'importance de la masse molaire. De fait, celle-ci semble être à l'origine, au moins en partie, du comportement assez singulier de deux de nos formulations, F1CC+ et PC103.

Finalement, il apparaît indispensable de déterminer les raisons pour lesquelles un enchevêtrement devient ou non actif sous une sollicitation donnée. C'est en effet à cet instant que le durcissement structural intervient. Comprendre le déclenchement et le nombre de points de "fixation" entre les chaînes reviendrait à pouvoir juger a priori de la faisabilité d'une bouteille. L'ensemble de nos résultats semble montrer que la réponse à cette question est contenue dans la structure de la chaîne.

### **VI.1.3. Les chemins de déformation suivis par la matière**

Les copolymères F9 et PC103, à des températures appropriées, ont mis en évidence qu'une même bouteille pouvait être obtenue à partir de chemins de déformation différents. Nous avons alors constaté que les caractéristiques finales de la matière en sont affectées. Plus généralement, nous pouvons conclure que la matière, à partir des contraintes qui lui sont imposées, adapte sa vitesse de déformation afin de rester sur son plateau caoutchoutique. Concrètement, il apparaît donc primordial, afin d'utiliser tout le potentiel du procédé de bi-étirage soufflage, de poursuivre notre analyse du comportement de la chaîne de PET.

De plus, les essais sur la souffleuse industrielle ont exacerbé la singularité de chaque formulation. L'introduction de la tige d'élongation n'a en effet pas le même impact sur tous les copolymères. Elle peut parfois uniquement jouer le rôle de guide, évitant à la matière un refroidissement prématuré au contact du moule, ou au contraire être à l'origine d'une majeure partie de la déformation. Ainsi, le retard au pré-soufflage, paramètre considéré comme important quant à l'obtention d'une bonne répartition d'épaisseur, n'est pas le seul fait d'un réglage-machine mais est fortement lié au potentiel de déformabilité de la matière.

## **VI.2. Perspectives**

Les résultats de ce travail ont donc amélioré la compréhension de l'évolution de la matière au cours de la fabrication d'une bouteille. Nous avons également soulevé un certain nombre de questions qu'il serait bon d'approfondir afin de mieux appréhender la problématique, voire l'optimisation, du soufflage.

### **VI.2.1. Bi-orientation de la sollicitation**

Au cours des essais de soufflage pur, nous avons mis en évidence le caractère non équilibré de la déformation. L'importance du déséquilibre peut être fonction de la formulation du PET. Celui-ci étant de plus accentué par la présence de la tige d'élongation, une étude de la réponse du polymère sous sollicitation bi-axiale contrôlée pourrait apporter des éléments de compréhension. Peut-être serait-il alors possible de saisir la raison pour laquelle l'apparition de la bulle n'a pas toujours la même cinématique ou de définir les paramètres chimiques responsables de cette hétérogénéité.

### **VI.2.2. Une molécule de PET parfaitement contrôlée**

L'attribution des différentes observations à un constituant de la chaîne de PET s'est, dans notre étude, révélée délicate. En effet, nous avons montré que même de faibles écarts de formulation peuvent conduire à des évolutions non négligeables du comportement. Ainsi, une totale maîtrise du matériau (même réacteur, même fournisseur de matières premières, même post-traitement...) s'avère indispensable pour établir le rôle effectif de chaque caractéristique chimique.

## ANNEXES

### Tables des matières

---

Annexe A : Détails sur la caractérisation chimique des copolymères.....	ii
Annexe B : Description des bouteilles obtenues selon les paramètres du plan d'expérience relatif au pré-soufflage.....	iv
Annexe C : Température des lampes halogènes de l'étude .....	v
Annexe D : Récapitulatif de l'ensemble des taux d'élongation évalués au cours des soufflages libres.....	ix
Annexe E : Vérification de l'équivalence temps-température pour les différents copolymères.....	xi
Annexe F : Sensibilité à la vitesse du comportement des différents copolymères lors d'essais de traction uni-axiale.....	xii
Annexe G : Analyse en composantes principales.....	xiv
Annexe H : Validation de l'hypothèse de non-cisaillement entre les parois internes et externes du corps creux lors du soufflage .....	xvi
Références bibliographiques .....	xviii



## Annexe A : Détails sur la caractérisation chimique des copolymères

### A.1. Mesures effectuées en GPC

Le principe de la chromatographie à exclusion stérique nécessite la dissolution du matériau. Dans le cas du PET, le solvant utilisé est un mélange de composition  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ HFIP} + 0.005\text{M BF}_4\text{NBU}_4$ . Le vecteur GPC est similaire mais avec 10% HFIP. Une calibration à partir d'un étalon PST permet d'établir les équivalences Mn, Mw et Mz ainsi que la polydispersité en PST. Les résultats sont synthétisés dans le tableau A-1.

Référence	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw
F10ssAI	33400	55700	90200	1,67	1,62
AI0.6	30100	53200	86000	1,77	1,62
F10	30800	59100	102000	1,92	1,73
F9	34400	68600	125000	1,99	1,82
F9+	39400	69400	116000	1,76	1,67
F9++	41200	81700	143000	1,98	1,75
F1CC	32900	56700	93800	1,72	1,65
F1CC+	non dissoute				
PC92	-				
PC103	-				
TMP	38600	78000	159000	2,02	2,04

tableau A-1 : masses molaires des différents copolymères évaluées en GPC avec un étalon PST

Outre les problèmes de dissolution rencontrés, précisons également que F9 présente une forte incertitude du fait de l'allure de son chromatogramme. Les autres échantillons sont toutefois exploitables, cependant, les faibles écarts d'indice de réfraction entre le polymère testé et le solvant engendrent une faible précision des résultats.

### A.2. Impact de la mise en œuvre

Afin de déterminer l'importance de la dégradation liée à l'étape d'injection, l'IV ainsi que les taux d'acétaldéhyde (AA) et de groupements carboxyliques acides (GTA) ont été évalués sur les granulés, les disques et les préformes. Les données sont résumées dans le tableau A-2. L'évolution du polymère est donc principalement constatée via l'augmentation quasi-générale de la concentration d'AA, plus marquée sur les préformes.



Référence	IV (10ml/g)			AA (ppm)			GTA (eq H <sup>+</sup> )		
	Granulé	Disque	Préforme	Granulé	Disque	Préforme	Granulé	Disque	Préforme
F10ssAI	707	689	625 (-8)	29	11,1	18,8 (-0,8)	42	46	52 (+5)
AI0.6	701	676	-	36	16,4	-	41	46	-
F10	724	702	716 (-26)	0,9	2,9	8,7 (-0,2)	58	58	59 (+1)
F9	844	802	858	0,7	6,8	6,5	42	39	46
F9+	1006	952	938 (-21)	0,4	3,7	6,7 (-1,1)	31	31	35 (+1)
F9++	1166	-	1019 (-29)	0,4	-	10,1 (-0,2)	-	-	31 (+1)
F1CC	723	-	647 (-8)	80	-	53 (+6)	29	-	40 (-)
F1CC+	1030	1087	1068 (-14)	0,7	5,8	11,9 (-1,3)	19	19	24 (-)
PC92	924	886	-	0,9	3,4	-	21	24	-
PC103	950	987	961 (-8)	0,9	4,4	10,4 (+0,2)	20	20	23 (+5)
TMP	834	811	791 (-31)	>50	22,1	62 (-4)	21	29	38 (-1)

tableau A-2 : évolution des grandeurs caractéristiques de la dégradation, IV, AA et GTA, en fonction de la mise en forme des copolymères de l'étude

Dans une moindre mesure, la fusion des granulés engendre également une diminution de la longueur de chaîne pour une majorité des formulations. Une comparaison des viscosités évaluées sur disque et sur préforme montre que les différents cycles thermiques n'ont pas le même impact. De fait, les conditions d'injection des disques apparaissent plus douces, certainement du fait des temps de cycle plus courts. Notons toutefois le contre-exemple du PET F9 qui peut s'expliquer par le passage direct des granulés du sécheur à la vis d'injection dans le cas de la préforme. Les autres productions ont sinon toutes nécessité le transport du polymère dans des sachets étanches.

De plus, du fait de l'importante quantité de préformes injectées, nous avons suivi le potentiel effet du temps d'attente du polymère dans la trémie, celle-ci n'étant pas hermétiquement fermée. Les valeurs entre parenthèses du tableau A-2 montrent l'écart entre les mesures réalisées à la fin et au début du passage de chaque copolymère. Seule la longueur de chaîne évolue de manière significative, par une diminution plus ou moins marquée suivant les matières.

Il est alors possible de conclure que l'étape d'injection engendre une dégradation. Son ampleur, quoique modérée, est cependant dépendante du cycle thermique, de sa durée ainsi que de la formulation du polymère.

## Annexe B : Description des bouteilles obtenues selon les paramètres du plan d'expérience relatif au pré-soufflage

L'étude paramétrique du pré-soufflage a été réalisée sur le prototype de soufflage libre du CEMEF. L'intervalle d'étude retenu pour chaque paramètre de réglage est rappelé dans le tableau B-1.

Paramètre	Valeur minimale	Valeur maximale
A Puissance générale des lampes (%)	65	80
B Pression (MPa)	0,5	0,7
C Temps de pré-soufflage (ms)	100	400
D Longueur de la tige d'élongation (cm)	10	13
E Déclenchement du pré-soufflage (position)	26	28

tableau B-1 : valeurs des paramètres du plan d'expérience

Le tableau B-2 résume l'ensemble des données relatives au plan d'expérience complet réalisé sur le PET F9. La caractérisation des corps creux comprend le volume avec goulot,  $V_t$ , la longueur totale,  $L_t$ , et le diamètre maximum,  $D_{max}$ . Ces grandeurs nous permettent de calculer le facteur de forme qui rend compte de la géométrie globale de la bouteille. Rappelons ici qu'une bonne bouteille présente une valeur de l'ordre de 18%. Les expériences répondant à ce critère sont mises en évidence en grisé dans le tableau.

Expérience	A	B	C	D	E	$V_t$ (mL)	$L_t$ (mm)	$D_{max}$ (mm)	Forme (%)
1	65	0,5	400	13	26	751	242	81	33
2	65	0,5	400	13	28	692	244	81	38
3	65	0,5	400	10	26	846	235	84	26
4	65	0,5	100	10	28	782	235	83	29
5	65	0,5	400	10	28	797	235	83	28
6	65	0,5	100	10	26	892	238	85	25
7	65	0,5	100	13	28	696	244	80	36
8	65	0,5	100	13	26	597	245	77	43
9	65	0,7	100	13	28	638	192	84	30
10	65	0,7	400	13	26	1123	240	91	18
11	65	0,7	400	10	28	1142	239	93	20
12	65	0,7	100	10	28	581	194	81	32
13	65	0,7	400	10	26	1132	236	93	19
14	65	0,7	100	10	26	608	194	82	31
15	65	0,7	400	13	28	1199	246	93	18
16	65	0,7	100	13	26	752	224	83	29
17	80	0,5	400	10	28	1069	246	88	19
18	80	0,5	100	13	26	615	225	75	30
19	80	0,5	100	13	28	587	225	73	30
20	80	0,5	400	10	26	1018	240	88	20
21	80	0,5	400	13	28	1028	250	87	21
22	80	0,5	400	13	26	1075	252	87	19
23	80	0,5	100	10	26	525	197	74	30
24	80	0,5	100	10	28	550	199	75	29
25	80	0,7	400	10	26	1448	248	102	17
26	80	0,7	100	10	28	900	225	87	22
27	80	0,7	100	13	28	899	233	85	22
28	80	0,7	400	10	28	1462	251	102	17
29	80	0,7	100	13	26	914	230	86	21
30	80	0,7	100	10	26	915	225	87	22
31	80	0,7	400	13	26	1411	251	100	17
32	80	0,7	400	13	28	1494	258	100	15

tableau B-2 : résultats du plan d'expérience



## Annexe C : Température des lampes halogènes de l'étude

Cette caractérisation s'appuie sur les travaux de Monteix [1] dont nous reprenons le descriptif nécessaire à la compréhension de nos calculs.

### C.1. Les principaux éléments des lampes

Les émetteurs infrarouges électriques utilisés sont des lampes Philips de type halogène. Rappelons ici que les dimensions de celles montées sur le prototype et sur la SBO1 ne sont pas identiques et diffèrent également de celles étudiées par Monteix. Une vue rapprochée de ces dernières (figure C-1) permet de mettre en évidence leurs principaux éléments que sont le filament de tungstène, élément résistif dans lequel le passage du courant se manifeste par une dissipation de chaleur par effet Joule, et le tube en quartz qui constitue une enveloppe étanche autour du filament.

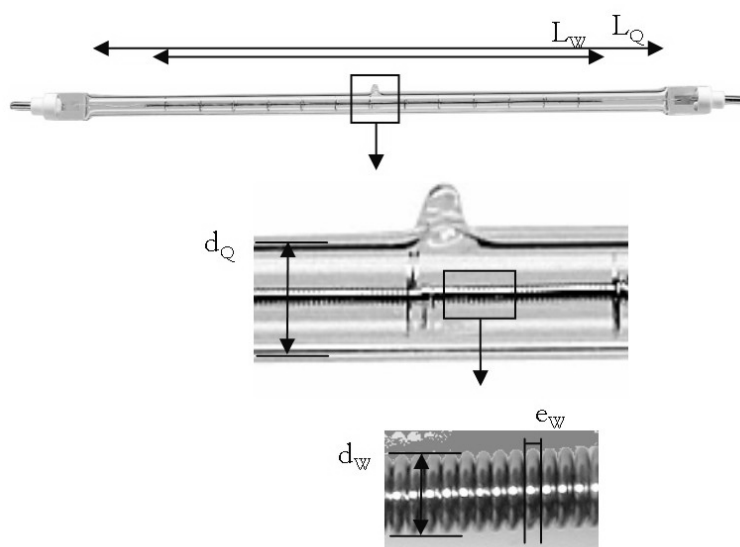


figure C-1 : vues générales et détaillée d'une lampe halogène (1000W-235V)

Notons également la présence de gaz neutre à l'intérieur du tube, i.e. l'argon, qui contribue à limiter l'évaporation du tungstène, et une trace d'élément halogène introduit comme catalyseur.

### C.2. Calcul des températures des éléments des lampes

Cette modélisation est basée sur le modèle de Pettersson et Stenstrom [2] avec une simplification des bilans radiatifs. Celle-ci fait appel à une approche en grandeurs optiques totales, afin d'alléger la mise en œuvre et au calcul de la surface équivalente du filament de tungstène en prenant en compte la surface efficace d'émission du filament déterminée à partir de la géométrie de chaque spire.

▪ Hypothèses générales de la modélisation des lampes :

Ces hypothèses sont établies en fonction des propriétés des éléments des lampes, dans l'objectif de réduire les équations.

- Les parois sont grises et diffusantes en émission et réflexion.
- Les coefficients optiques (émissivité, réflectivité, transmittivité) sont introduits sous forme de polynômes représentant la variation des grandeurs optiques totales en fonction de la température. Cette approche permet d'alléger les calculs en conservant la dépendance de ces paramètres vis-à-vis de la température.
- La participation du quartz est prise en compte en considérant le coefficient d'absorptivité à la température du filament de tungstène et son émissivité à sa propre température. Notons que, compte tenu de l'épaisseur  $e_Q$  du tube de quartz (1,25 mm) et de sa conductivité ( $4 \text{ W.m.K}^{-1}$  à 700K), la température du quartz est supposée uniforme suivant cette dimension.
- Le gaz neutre est également intégré dans les transferts de chaleur, au sein des phénomènes conductifs, la participation de l'argon dans les transferts par convection ou par radiation étant négligeable.
- La surface équivalente du filament,  $S_w^*$ , est déterminée à partir de la substitution de la surface totale d'émission efficace par un cylindre dont les dimensions dépendent de la géométrie des spires. Ainsi, lorsqu'elles sont jointives, telles que décrites par Monteix, c'est un diamètre équivalent,  $d_{w_{eq}}$ , du filament de tungstène qui est calculé, et à l'inverse, c'est une longueur équivalente,  $L_{w_{eq}}$ , qui tient compte de l'espace entre deux spires. Le tableau C-1 résume les principales grandeurs caractéristiques des différentes lampes utilisées.

	Lampes prototype 2000W-240V	Lampes SBO 1 2000W-240V	Lampes Monteix 1000W-235V
$d_w$ (m)	$1,64.10^{-3}$	$2,78.10^{-3}$	$1,45.10^{-3}$
$e_w$ (m)	$2,78.10^{-4}$	$3,33.10^{-4}$	$2,31.10^{-4}$
$L_w$ (m)	$2,85.10^{-1}$	$2,90.10^{-1}$	$2,75.10^{-1}$
Pas	$4,45.10^{-4}$	$5,55.10^{-4}$	-
$L_{w_{eq}}$ (m)	3,31	4,57	-
$d_{w_{eq}}$ (m)	-	-	$2,15.10^{-3}$
$S_w^*$ (m <sup>2</sup> )	$2,89.10^{-3}$	$4,78.10^{-3}$	$1,85.10^{-3}$
$d_Q$ (m)	$1,0.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$	$9,9.10^{-3}$
$e_Q$ (m)	$1,25.10^{-3}$	$1,25.10^{-3}$	$1,25.10^{-3}$
$L_Q$ (m)	$3,05.10^{-1}$	$3,05.10^{-1}$	$3,00.10^{-1}$
$S_{Q-ext}$ (m <sup>2</sup> )	$9,58.10^{-3}$	$1,05.10^{-2}$	$9,33.10^{-3}$
$S_{Q-int}$ (m <sup>2</sup> )	$7,19.10^{-3}$	$8,14.10^{-3}$	$6,97.10^{-3}$

tableau C-1 : dimensions des lampes halogènes, W et Q représentant respectivement le filament de tungstène et le quartz

▪ Description des transferts radiatifs internes :

L'écart important entre les températures  $T_w$  et  $T_Q$  lors du fonctionnement des lampes et les propriétés radiatives du filament et du tube de quartz permettent de formuler les hypothèses simplificatrices suivantes, justifiées par Monteix :

- les termes fonction de l'émission propre du filament de tungstène sont prépondérants
- les réflexions d'ordre supérieur à deux sont négligeables au sein des lampes

Au final, ces simplifications permettent d'exprimer les bilans énergétiques des filaments de tungstène et du tube de quartz, décrits par le système d'équations ( C-1).

$$\left\{ \begin{array}{l} P - \varepsilon_w(T_w)S_w\sigma T_w^4 + G(\varepsilon_w, \varepsilon_Q, \rho_Q, T_w, T_Q) - 2\pi L_Q k_{Ar}(T^*) \frac{T_w - T_Q}{\ln\left(\frac{d_Q}{d_w}\right)} = 0 \\ \varepsilon_Q(T_w) \left[ \varepsilon_w(T_w)S_w\sigma T_w^4 \right] + 2\pi L_Q k_{Ar}(T^*) \frac{T_w - T_Q}{\ln\left(\frac{d_Q}{d_w}\right)} \\ - S_{Q-ext} \varepsilon_Q(T_Q) M^0(T_Q) \left( 2 - \frac{e_Q}{d_Q} \right) - h_Q S_{Q-ext} (T_Q - T_\infty) = 0 \end{array} \right. \quad (C-1)$$

Dans ces expressions, P correspond à la puissance électrique d'alimentation imposée en W,  $\varepsilon$  à l'émissivité,  $\rho$  à la réflectivité,  $T^*$  à la température moyenne entre  $T_w$  et  $T_Q$  en K,  $T_\infty$  à la température de l'air en K,  $k$  à la conductivité thermique en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ ,  $h$  au coefficient d'échange par convection en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ ,  $\sigma$  au coefficient de diffusion en  $m^{-1}$  et  $M^0$  à l'émittance spectrale du corps noir. Le terme G regroupe quant à lui l'ensemble des transferts radiatifs secondaires exprimant les réflexions au sein du tube et dont les participations ne sont pas négligeables.

▪ Résultats :

D'après le modèle décrit précédemment, les températures des éléments des lampes sont calculées en fonction de la puissance électrique. L'ensemble des résultats obtenus avec les trois géométries de lampes est présenté en figure C-2.

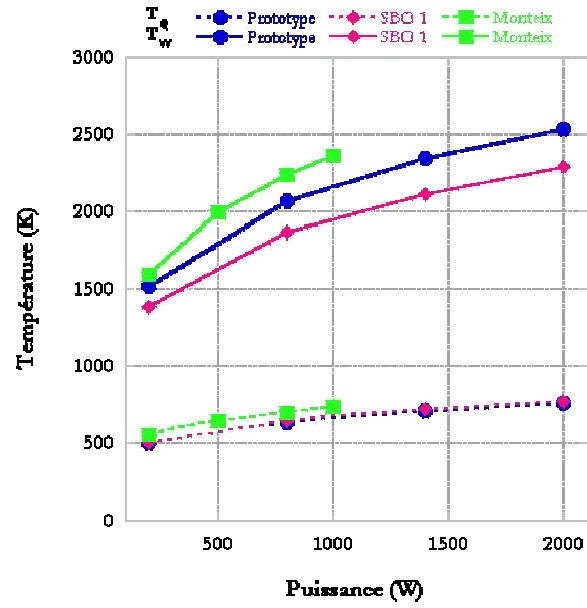
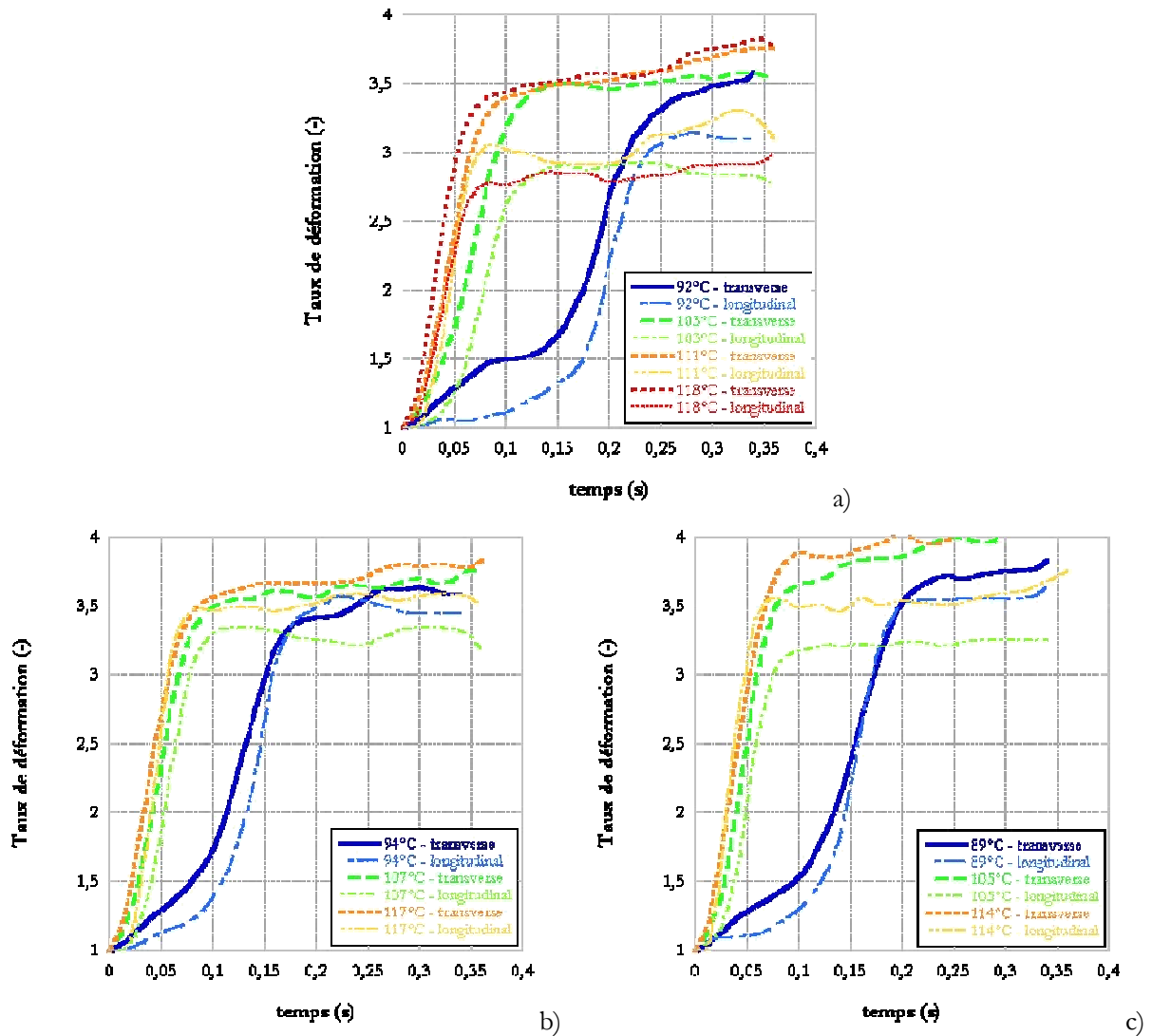


figure C-2 : températures des éléments des lampes halogènes

Les halogènes utilisés, quoique différents, sont donc équivalents en terme de température, la valeur maximale étant comprise entre 2300 et 2500 K pour les puissances nominales.

## Annexe D : Récapitulatif de l'ensemble des taux d'élongation évalués au cours des soufflages libres

Nous avons donc réalisé le suivi du gravage des préformes sur les cinq formulations principales, soit F9, F10ssAI, TMP, F1CC+ et PC103, et sur l'ensemble des températures étudiées en soufflage libre. Rappelons ici que les taux de déformation longitudinaux et transverses sont évalués sur un élément de matière situé à deux centimètres sous le goulot, i.e. dans la zone de formation initiale de la bulle. Les résultats sont regroupés par matière en figure D-1.





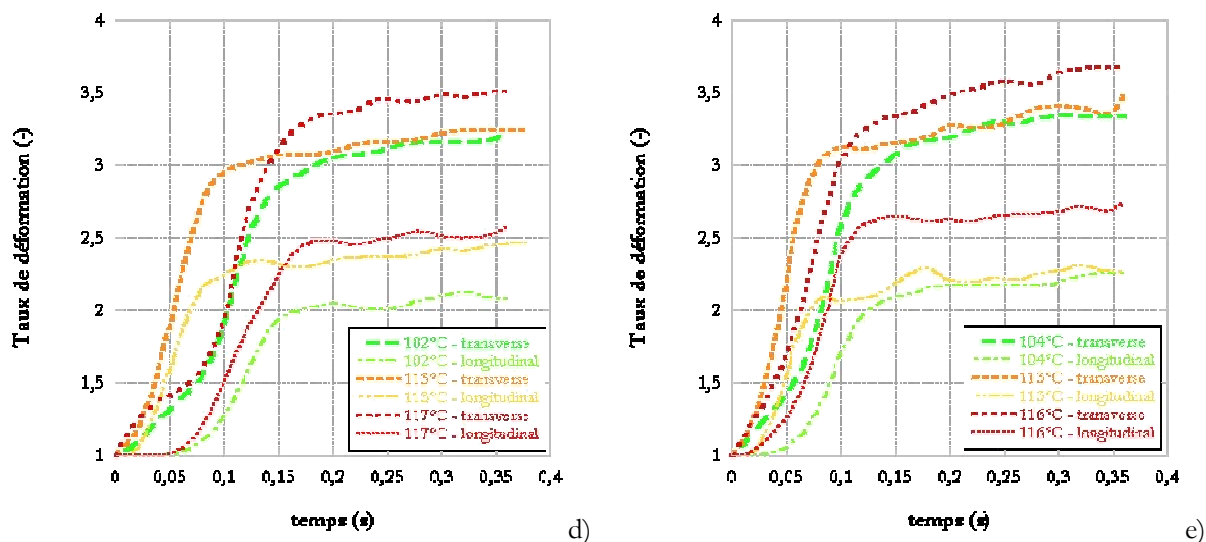


figure D-1 : évolution des taux de déformation transverse et longitudinaux en fonction du temps à différentes températures de soufflage pour a) F9, b) F10ssAl, c) TMP, d) F1CC+ et e) PC103

Nous mettons donc bien en évidence la singularité de chaque copolymère vis-à-vis de la croissance de la bouteille en soufflage libre. Nous pouvons également remarquer le décalage dans le temps de la déformation pour une température relativement faible, i.e. autour de 90°C, sur les trois matériaux soufflés dans ces conditions. Finalement, ces courbes illustrent le déséquilibre de la bi-axialité, les taux d'élongation transverse étant supérieurs aux longitudinaux.

## Annexe E : Vérification de l'équivalence temps-température pour les différents copolymères

Nous avons regroupé les courbes-maîtresses obtenues avec nos formulations pour une température de référence,  $T_{ref}$ , de 90°C. Par souci de lisibilité, nous les avons séparées en deux graphiques suivant l'origine de l'échantillon, ainsi la figure E-1 correspond aux essais réalisés sur les disques injectés et la figure E-2 à ceux sur préforme. Il est alors possible de constater que la longueur de chaîne est globalement responsable de l'élévation du module élastique et de la diminution de la part visqueuse.

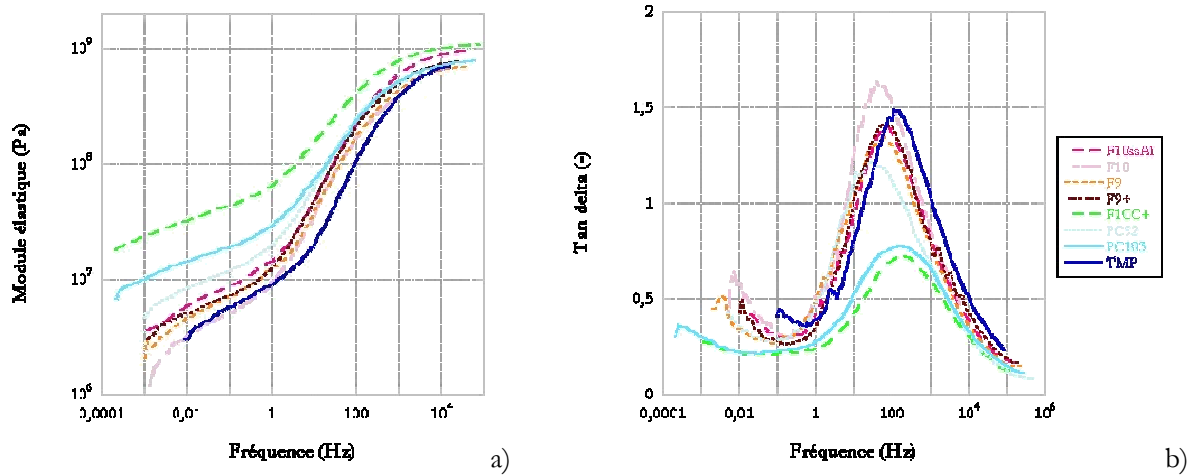


figure E-1 : courbes-maîtresses à  $T_{ref} = 90^\circ\text{C}$  a) du module élastique et b) de tan delta obtenues sur disque

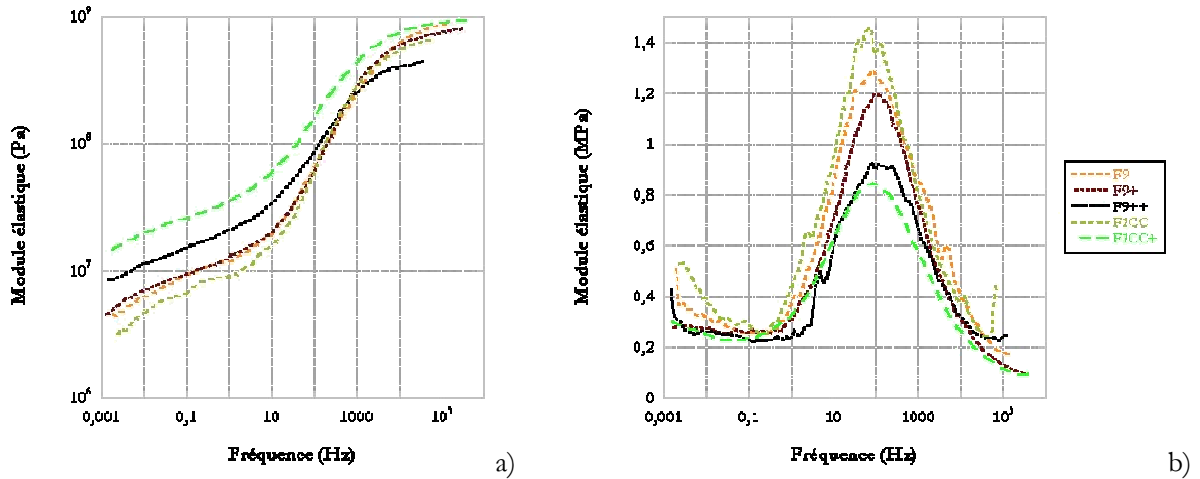


figure E-2 : courbes-maîtresses à  $T_{ref} = 90^\circ\text{C}$  a) du module élastique et b) de tan delta obtenues sur préforme



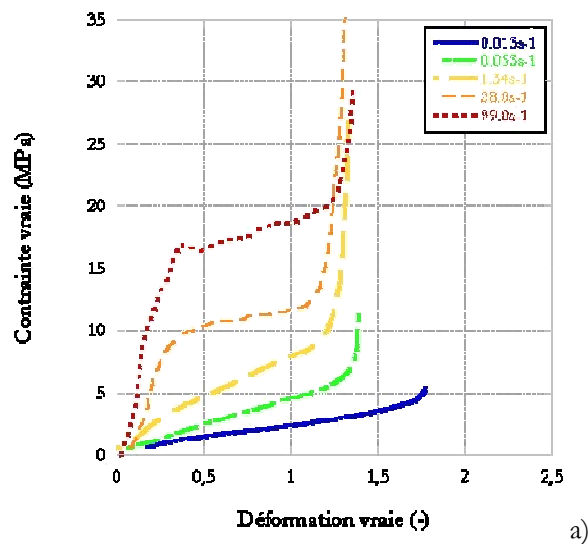
## Annexe F : Sensibilité à la vitesse du comportement des différents copolymères lors d'essais de traction uni-axiale

Des essais de traction uni-axiale ont été réalisés sur des éprouvettes planes, de forme sablier. Un système de 5 taches, voire 7, permet de tracer les courbes contrainte vraie vs déformation vraie à partir d'expériences obtenues à vitesse de traverse constante. L'équivalence temps-température étant vérifiée pour l'ensemble des matériaux étudiés, nous pouvons établir des vitesses de déformation comparables à une même température de référence, ici 90°C (tableau F-1).

	95°C	85°C			80°C
		0,5 mm.s <sup>-1</sup>	10 mm.s <sup>-1</sup>	150 mm.s <sup>-1</sup>	
F9	0,013	0,053	1,34	28,0	99,0
F10ssAI	0,012	0,061	1,37	29,1	105,2
TMP	0,018	0,040	0,94	16,3	43,1
F1CC+	0,012	0,065	1,60	31,2	180,5
PC103	0,011	0,067	1,55	31,7	153,9

tableau F-1 : équivalence entre les conditions d'essai et les vitesses de déformation en s<sup>-1</sup> à 90°C

Les résultats sont séparés selon la formulation (figure F-1). Nous mettons en évidence que la dépendance en vitesse n'est pas équivalente pour tous les copolymères. Prenons l'exemple de F10ssAI et F1CC+ qui, à 0,012 s<sup>-1</sup>, présentent respectivement une déformation vraie au durcissement de 2 et de 1,3.



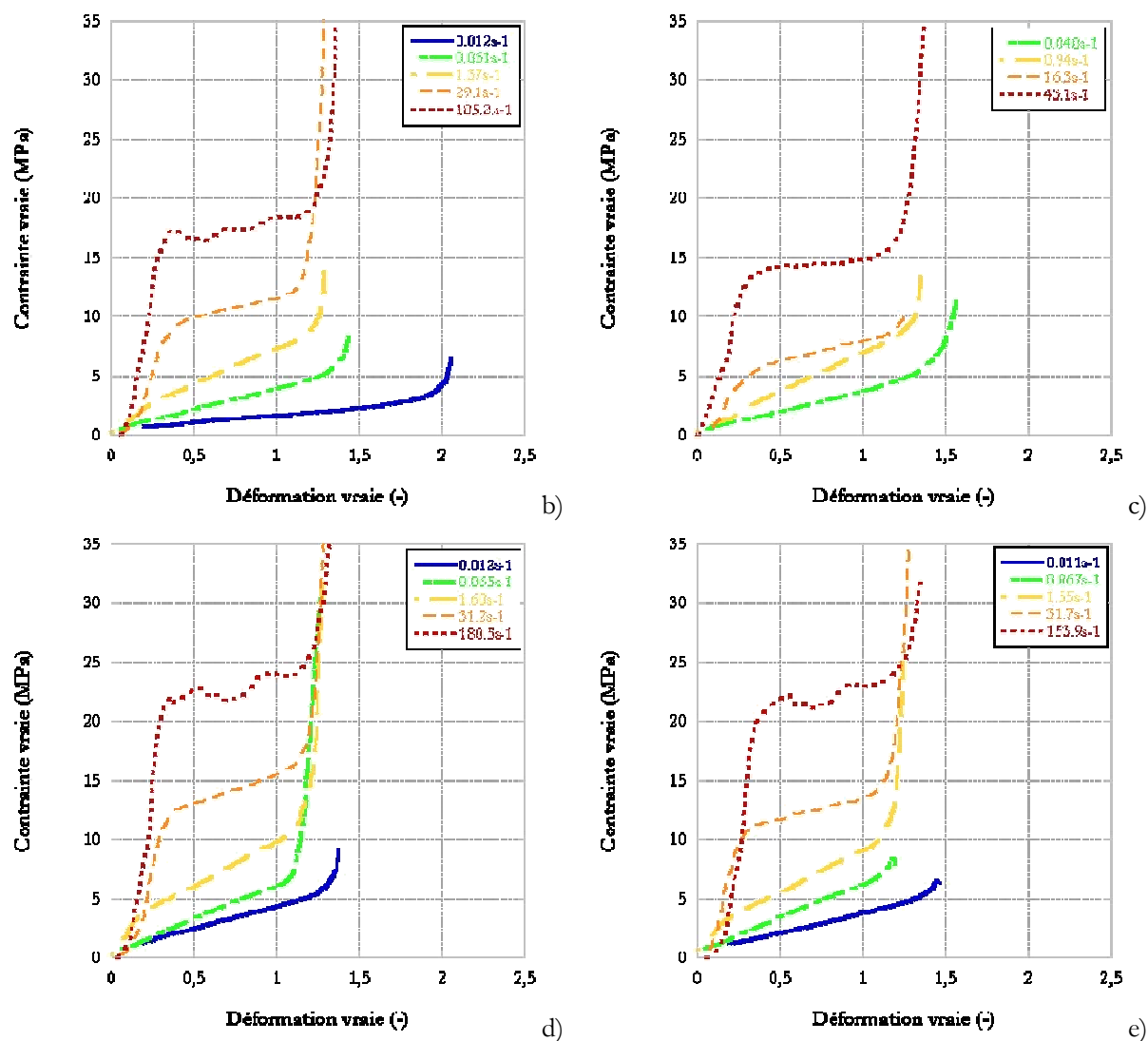


figure F-1 : évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation à différentes vitesses de déformation pour a) F9, b) F10ssAI, c) TMP, d) F1CC+ et e) PC103

De plus, nous montrons également l'évolution non monotone de l'apparition du durcissement structural avec l'augmentation de la vitesse de déformation, comme par exemple pour F9.

## Annexe G : Analyse en composantes principales

### G.1. Mise en place

L'ACP s'applique à un ensemble de variables numériques. Elle permet de positionner les individus sur un graphique en deux dimensions, les axes correspondant à un regroupement optimal de plusieurs variables initiales. Afin de ne pas biaiser leur importance relative, l'ensemble des données est le plus souvent standardisé, i.e. centré, par soustraction des moyennes respectives, et réduit, en divisant par les écarts-types respectifs, ce qui a été réalisé dans notre étude.

L'information contenue dans le tableau initial est généralement restituée dans une bonne proportion par les deux premières composantes. Les équations ( E-1 ) et ( E-2 ) représentent les combinaisons linéaires obtenues dans notre cas respectivement pour les grandeurs descriptives de la réponse de la matière et pour les caractéristiques propres du matériau.

$$\begin{aligned}
 1^{\text{e}} \text{ composante} : & -0,51576 * T + 0,502052 * P_{\text{max}} + 0,442468 * \dot{\epsilon}_{\text{max}} \\
 & - 0,250473 * \epsilon_{d,\dot{\epsilon}_{\text{max}}} + 0,472674 * \sigma_{d,\dot{\epsilon}_{\text{max}}}
 \end{aligned} \tag{G-1}$$

$$\begin{aligned}
 2^{\text{e}} \text{ composante} : & 0,18071 * T + 0,20568 * P_{\text{max}} - 0,33600 * \dot{\epsilon}_{\text{max}} \\
 & - 0,88400 * \epsilon_{d,\dot{\epsilon}_{\text{max}}} - 0,17520 * \sigma_{d,\dot{\epsilon}_{\text{max}}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1^{\text{e}} \text{ composante} : & -0,51921 * T + 0,49279 * E' + 0,48063 * a_T \\
 & - 0,00195 * \lambda_{L/T} - 0,23962 * \epsilon_{d,\dot{\epsilon}_{\text{max}}} + 0,44327 * \sigma_{d,\dot{\epsilon}_{\text{max}}}
 \end{aligned} \tag{G-2}$$

$$\begin{aligned}
 2^{\text{e}} \text{ composante} : & 0,15381 * T + 0,13751 * E' - 0,13023 * a_T \\
 & + 0,73519 * \lambda_{L/T} - 0,61232 * \epsilon_{d,\dot{\epsilon}_{\text{max}}} - 0,15821 * \sigma_{d,\dot{\epsilon}_{\text{max}}}
 \end{aligned}$$

Nos pertes d'information sont alors de 11,4 et 21,5 %.

### G.2. Méthode de lecture

Nous reprenons ici les éléments les plus importants relatifs à l'interprétation des graphiques établis dans la nouvelle base de composantes <sup>[3]</sup>.

L'ensemble des grandeurs initiales, i.e. les points-individus et les axes des variables, peut être représenté sur le nouveau graphique. Notons que l'angle inter-variables initiales, en partant de l'origine, renseigne sur leur corrélation. Ainsi deux variables formant un petit angle sont fortement liées alors qu'un angle droit signifie qu'elles sont indépendantes.

De plus, rappelons également que les axes factoriels sont virtuels. Ils n'ont donc pas nécessairement un sens précis.

Les points les plus intéressants sont généralement ceux qui sont assez proches d'un des axes et assez loin de l'origine. Ces points sont bien corrélés avec cet axe et sont des points explicatifs pour l'axe. Les points situés près du centre sont donc généralement mal représentés par le plan factoriel. Leur interprétation ne peut donc pas être effectuée avec confiance.

De plus, si deux points sont proches l'un de l'autre, il est probable que les réponses des individus qu'ils représentent soient très similaires. Il faut cependant se méfier et vérifier, si un troisième voire quatrième axe se révèle significatif, que cette proximité se répète dans l'ensemble des graphiques.

## Annexe H : Validation de l'hypothèse de non-cisaillement entre les parois internes et externes du corps creux lors du soufflage

Nous avons effectué des soufflages libres, sur le prototype, à partir de préformes gravées sur les parois interne et externe. Un suivi progressif de la déformation a été réalisé via une caméra rapide, soit une vitesse d'acquisition maximale de 1000 images.s<sup>-1</sup>. La figure H-1 montre, dans un premier temps sans tige d'élongation, que le marquage, à l'origine superposé, le reste tout au long de la fabrication de la bouteille.

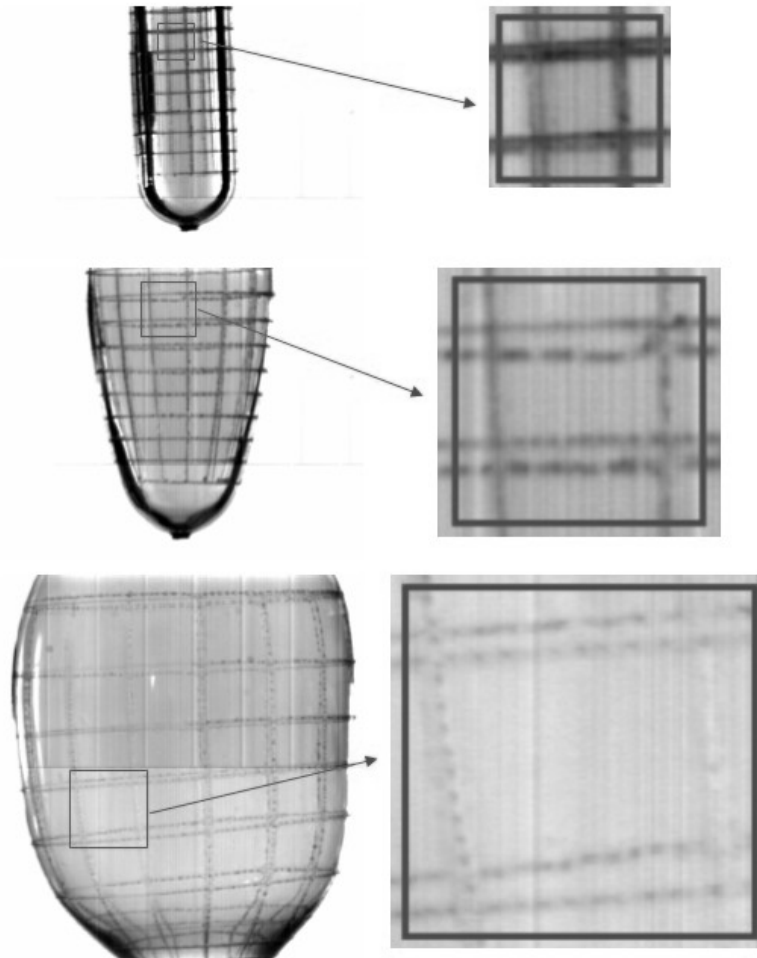


figure H-1 : suivi de l'évolution du marquage interne et externe au cours d'un pré-soufflage soufflage pur

Un résultat équivalent est également remarquable dans un cas de soufflage avec tige d'élongation (figure H-2). Le marquage est cette fois-ci décalé, il est donc plus difficile de se rendre compte qu'il n'a pas de cisaillement entre les parois interne et externe. Cependant, nous pouvons quand même constater que la position relative du gravage reste similaire.



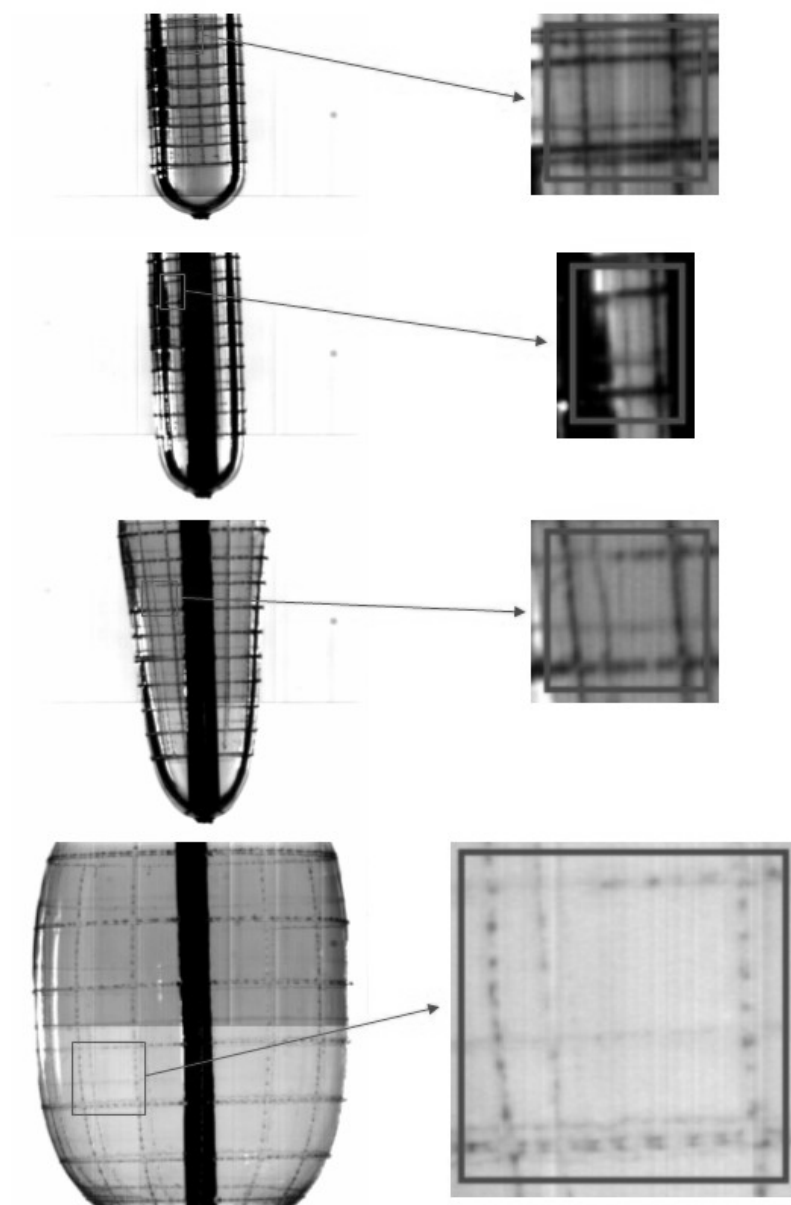


figure H-2 : suivi de l'évolution du marquage interne et externe au cours d'un pré-soufflage avec tige d'élongation

De tels essais mettent donc en évidence que la diminution d'épaisseur entre la préforme et la bouteille n'est pas le fait d'un déplacement de la matière d'une paroi par rapport à l'autre. Cette conclusion de non-cisaillement implique nécessairement un niveau de déformation inégal entre les couches de polymère interne et externe du corps creux.

### Références bibliographiques

- [ 1 ] MONTEIX, S. *Modélisation du chauffage convecto-radiatif de préformes en P.E.T. pour la réalisation de corps creux*. Thèse de Doctorat Sciences et Génie de Matériaux, Ecole National Supérieure des Mines de Paris, 2001, 224 p.
  
- [ 2 ] PETERSSON, M., STENSTROM, S. Modelling of an electric IR heater at transient and steady state conditions. Part I : model and validation. *International Journal of Heat and Mass Transfert*, 2000, vol. 43, p. 1209-1222.
  
- [ 3 ] BIALES, C. *L'analyse statistique des données*. Editions Chotard et associés, 1988.





## RÉSUMÉ

Le poly(éthylène téréphtalate), ou PET, est fortement présent dans le domaine du flaconnage où il est classiquement mis en forme par injection soufflage. Dans cette étude, nous mettons en évidence, tout au long de ce procédé, les différences de comportement qui existent entre des copolyesters de composition contrôlée. Notre attention porte principalement sur la nature des comonomères introduits, outre l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique, ainsi que sur la longueur des chaînes. De fait, les principales sollicitations subies par la matière lors de la fabrication d'une bouteille sont reproduites par des essais de laboratoire. Nous montrons ainsi que la cinétique de cristallisation statique, accessible par DSC, permet de définir les conditions de refroidissement assurant la nature amorphe des préformes injectées. De plus, la gamme de soufflage, i.e. l'état caoutchoutique, est déterminable par DMA. Nos résultats indiquent également qu'il est nécessaire, afin d'appréhender le comportement en soufflage, de tenir compte d'un minimum de six caractéristiques de la matière qui peuvent être la température, le module élastique, la dépendance en vitesse de la réponse du matériau, les contraintes et déformation au durcissement, ainsi que le déséquilibre de la bi-axialité de la formation du corps creux. Finalement, il apparaît que le matériau adapte son chemin de déformation à la sollicitation en fonction de sa rhéologie propre, ce qui n'est pas sans influence sur les propriétés, en terme d'orientation ou de cristallisation, dans la bouteille.

Mots-clés : poly(éthylène téréphtalate), copolymérisation, injection soufflage, rhéologie, cristallisation, relation mise en œuvre/propriétés.

## ABSTRACT

Polyethylene terephthalate, or PET, is mainly used to produce bottles, generally by injection blowing. In this study, we point out, for each step of this process, differences of behaviour between several copolyesters having a controlled composition. Our attention focus principally on nature of introduced comonomers, beyond ethylene glycol and terephthalic acid, and length of chains. Thus major solicitations suffered by material during the bottle forming are reproduced by laboratory tests. We show that kinetic of static crystallization, measured by DSC, could define cooling conditions to assure the amorphous nature of injected preforms. Moreover, blowing range, i.e. rubberized state, is obtained by DMA. Our results indicate too that it is necessary, to grasp behaviour during blowing, to consider a minimum of six characteristics of polymer which could be temperature, elastic modulus, rate dependence of material response, hardening strain and stress, and finally bi-axiality disequilibrium of hollow body forming. Lastly it appears that material adapts its stress way to the solicitation according its rheology, which determines bottle properties, notably in term of orientation or crystallisation.

Key-words : polyethylene terephthalate, copolymerization, injection blowing, rheology, crystallization, relation forming/properties.