

# TD 14 : Mécanismes de déformation des polymères.

## Soufflage bi-étirage de bouteilles

N. BILLON

Le soufflage bi-étirage de bouteilles est un procédé de fabrication de corps creux, plus précisément de bouteilles. Il est particulièrement adapté au PET, ou polyéthylène téréphtalate.

Ce procédé est composé de deux étapes. Un semi produit, appelé préforme, est d'abord moulé par injection. Il s'agit d'une sorte de tube à essai épais (2 à 4 mm) et relativement court (100 mm pour une bouteille de 1 L). Cet objet doit absolument être obtenu à l'état amorphe. Pour cela, le PET, dont l'état d'équilibre stable à 23 °C est semi cristallin, doit être trempé dans le moule de la presse à injecter.

La préforme est dans un deuxième temps réchauffée puis introduite dans un moule ayant la forme de la bouteille. Ce moule est refroidi à une température de 11 °C. La bouteille à proprement parler est fabriquée en 3 étapes :

- Une tige métallique est d'abord introduite dans la préforme et en pousse le fond (à une vitesse de l'ordre de 1 m/s).
- Une pression d'air de 5 à 9 bar est ensuite insufflée dans la préforme alors que l'étirage continue un instant puis cesse. Les étapes d'étirage, d'étirage soufflage et de soufflage cumulées durent de 0.2 à 0.3 s.
- La pression est enfin augmentée à 40 bar pour plaquer le matériau contre le moule froid qui refroidit le PET. Cette étape dure quant à elle 4 s.

La préforme amorphe épaisse est ainsi transformée en une bouteille semi-cristalline mince (300 à 500  $\mu\text{m}$ ). Le matériau, quant à lui, aura successivement présenté presque tous les comportements de la famille des polymères. Ce sont ces comportements dont nous allons traiter ici.

### 1 La préforme vitreuse, la transition vitreuse

1-1) La figure 1a présente le comportement en traction d'un PET amorphe entre 23 et 95 °C. Sachant que lors du soufflage la préforme d'une épaisseur de 2 à 4 mm devient une bouteille de 0.5 à 0.3 mm dans quelle gamme de température faut-il se placer ?

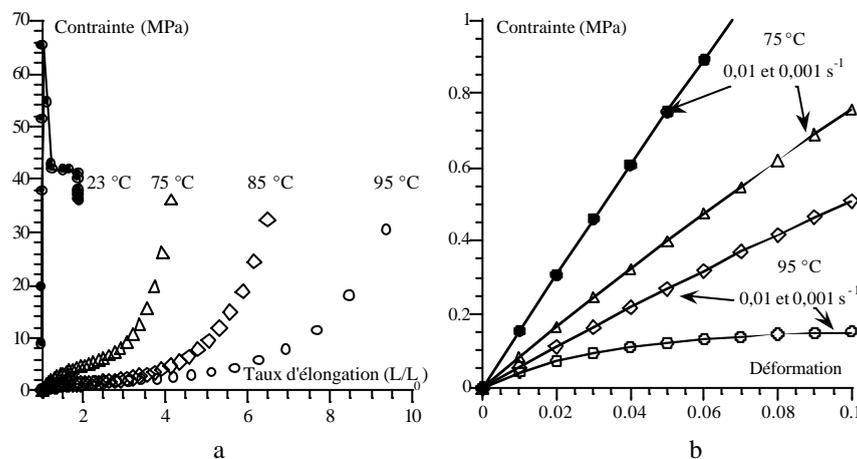


Figure 1 : Comportement d'un PET amorphe. a) Global pour une vitesse de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à différentes températures. b) Zone de déformation réversible pour différentes vitesses et températures.

- Que peut-on dire du comportement à faibles déformations (figure 1b), s'agit-il d'un corps élastique linéaire et que peut on imaginer des processus de déformation ?

1-2) Lors d'une sollicitation sinusoïdale en torsion à très faible déformation (0.01) on obtient les courbes représentées sur la figure 2 où  $G'$  est le module réel,  $G''$  est le module imaginaire (ou de perte) et  $\tan \delta$  est l'angle de perte.

- De quel type de module s'agit-il ?
- Rappelez leurs définitions.
- A quoi pourrait-on comparer  $G'$  sur la figure 1 ?
- Commentez les zones observées I à VI. Pour cela on s'aidera du thermogramme figure 2c qui présente les échanges de chaleur observés sur ce matériau lors d'un chauffage à  $10^\circ/\text{min}$ . On analysera les valeurs relatives de  $G'$  et  $G''$  et la valeur de  $\tan \delta$ . On se souviendra que pour obtenir le PET amorphe il aura fallu le tremper violemment à l'issue de l'injection de la préforme pour bloquer sa cristallisation qui reste thermodynamique possible.
- Expliquez la différence entre les zones VII et V-VI, sachant que la zone pointillée, VII, représenterait le comportement d'un polymère amorphe non cristallisable.
- Expliquez qualitativement la différence entre la visco-élasticité de la zone VII et celle de la zone I.

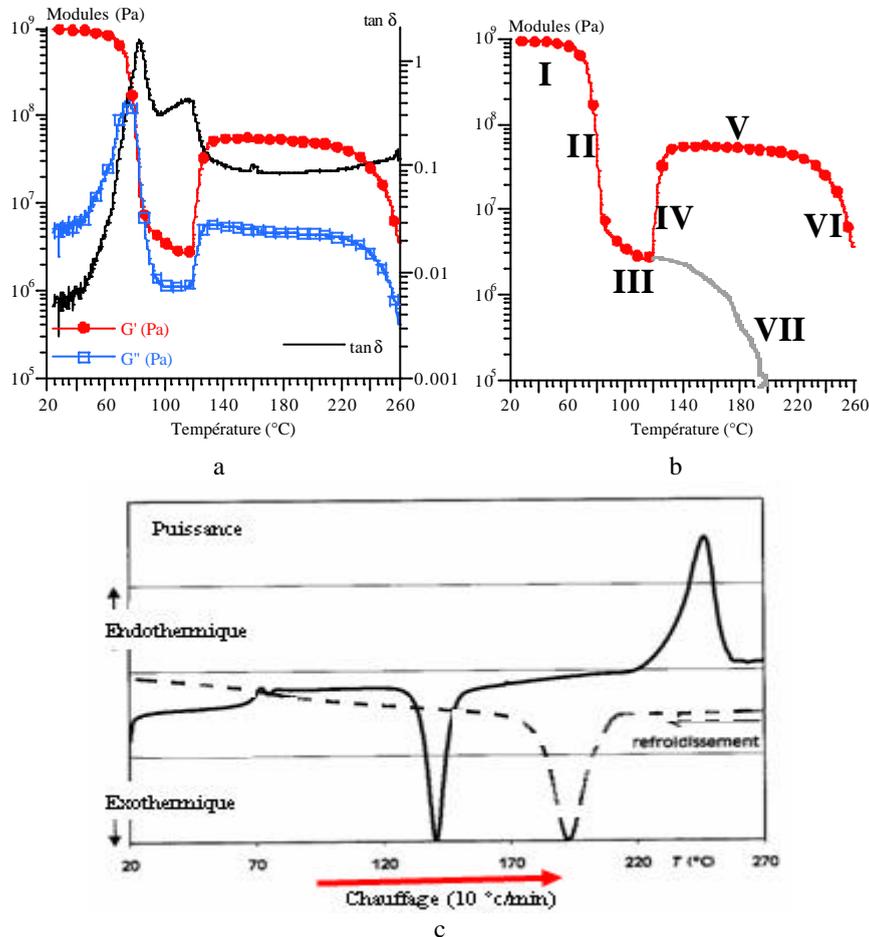


Figure 2 : Spectre mécanique du PET amorphe pour une fréquence de 1 rad/s (a et b) et un chauffage de  $3^\circ/\text{min}$ . Thermogramme du même PET à  $10^\circ/\text{min}$  (c).

- 1-3) On constate expérimentalement que les essais menés entre 90 et  $110^\circ\text{C}$  sont tous quasiment complètement réversibles à la température de l'essai, c'est-à-dire que la déformation est recouverte totalement à la fin de l'essai. Comment peut-on expliquer que l'on arrive à former une bouteille ?

- Que se passera-t-il si une bouteille était portée à une température supérieure à  $T_{\alpha}$  ?

1-4) Les données précédentes sont complétées par des essais à différentes vitesses (figure 3). Que peut-on dire des évolutions en vitesse comparativement aux évolutions en température ?

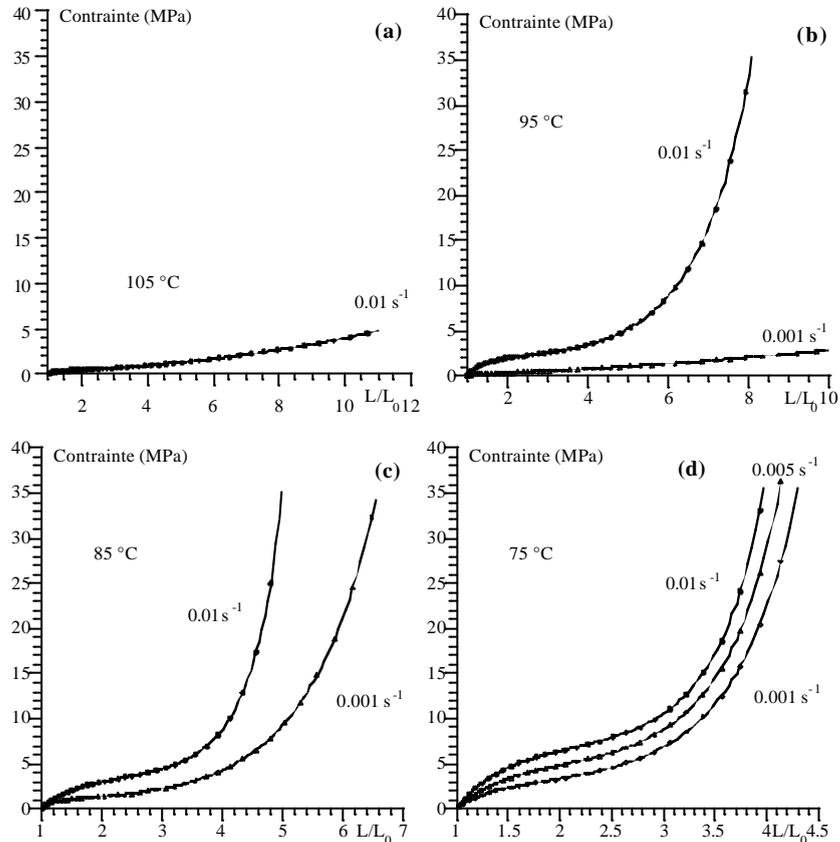
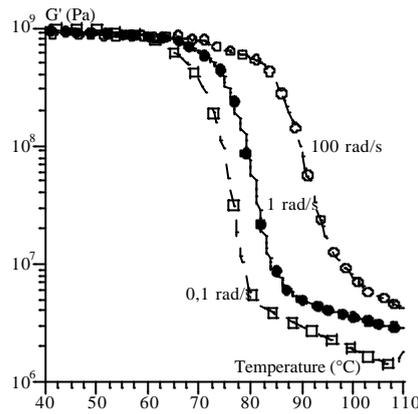


Figure 3 : Comportement d'un PET amorphe à différentes vitesses et températures.

1-5) Il y a donc une équivalence qualitative entre la vitesse et la température. On peut mettre en évidence une telle équivalence entre le temps et la température sur des courbes de relaxation ou de fluage ou la fréquence et les modules lors de sollicitations sinusoïdales. On parle d'équivalence « temps – température ». Revenons à la sollicitation sinusoïdale (figure 4).

- Montrez graphiquement que, dans la zone de transition  $\alpha$ , on peut, à partir d'une température de référence, superposer l'ensemble des courbes par un déplacement le long de l'axe des logarithmes des fréquences.
- Que peut-on dire de la température de transition  $\alpha$  ?
- Quel impact cela aurait-t-il sur un soufflage à 80 °C si on ajoute que lors de la transformation les vitesses de sollicitation sur la préforme varient de 0.1 et 100  $s^{-1}$ .  
*On admettra une équivalence pulsation-vitesse.*
- $T_{\alpha}$  est-elle une caractéristique intrinsèque du matériau ?
- Que devrait-on faire pour tenter de déterminer une température de transition vitreuse  $T_g$  intrinsèque, dégagée des artefacts expérimentaux ?



Fréquence (rad/s)	G' à 85 °C (Pa)	G' à 90 °C (Pa)	G' à 95 °C (Pa)
0.1	$3.74 \cdot 10^{+06}$	$2.94 \cdot 10^{+06}$	$2.35 \cdot 10^{+06}$
1	$8.33 \cdot 10^{+06}$	$4.96 \cdot 10^{+06}$	$2.81 \cdot 10^{+06}$
100	$3.37 \cdot 10^{+08}$	$6.57 \cdot 10^{+07}$	$1.66 \cdot 10^{+07}$

Figure 4 : Spectres mécaniques du PET pour 3 fréquences.

## 2 La préforme amorphe et ses comportements.

2-1) Nous allons ici tenter de comprendre l'origine moléculaire de l'élasticité entropique au dessus de  $T\alpha$ . Une chaîne polymère peut être représentée par l'enchaînement (à libre rotation) de n chaînons statistiques de longueur  $l^1$ . Elle peut adopter un grand nombre de conformations possibles. Chacune de celles-ci est caractérisée par le vecteur séparant les deux extrémités de la chaîne (écart bout à bout),  $r$ . On admet que l'énergie du système composé de la chaîne ne dépend que de ce vecteur (toutes les conformations conduisant à cet écart sont équiprobables). On sait calculer la fonction densité de probabilité d'une de ces conformations. Rappelons ici la limite Gaussienne de cette fonction (cas où la chaîne est de longueur infinie et où  $r$  reste très inférieure à cette longueur) :

$$\Phi(r) = \left[ \frac{3}{2\pi n l^2} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{3 r^2}{2n l^2} \right]$$

Nous pouvons attacher à cette chaîne une entropie :  $s = k \ln(\Phi(r)) + Cte$  ( $k$  est la constante de Boltzmann). Montrez que dans le cadre de la thermodynamique des processus réversibles, isothermes et si le milieu est incompressible on peut simplement écrire la force nécessaire pour imposer un écart bout à bout à une chaîne. *On admettra de plus, que l'énergie interne ne dépend pas de  $r$ .*

- Quels sont les deux défauts majeurs de l'expression choisie pour  $\Phi$ .
- Que manque-t-il à ce raisonnement pour construire une loi de comportement ?

2-2) En dessous de  $T\alpha$  nous avons déjà signalé l'existence d'un comportement visco-élastique à faible déformation. Mais au-delà de cette zone visco-élastique existe une phase de déformation plastique plus ou moins étendue. Pour illustration la figure 4 montre deux courbes force – déplacement obtenues à 23 °C, une pour un PET amorphe et l'autre pour un PET semi-cristallin lors d'un test d'impact multiaxial (impact d'une bille de 20 mm de diamètre sur une plaque de 40 mm de diamètre). Comment peut-on qualifier ces deux comportements ?

- Si on rajoute qu'à 23 °C dans des conditions similaires, un polystyrène amorphe vitreux a un comportement proche de celui du PET semi-cristallin, qu'un polycarbonate vitreux se comporte comme le PET amorphe, qu'un polypropylène

<sup>1</sup> La longueur du chaînon statistique est supérieure à la longueur du chaînon covalent.

semi-cristallin peut être l'un ou l'autre suivant sa formulation, peut-on imaginer une règle générale quant à la fragilité de tel ou tel type de polymère ?

- Pourtant tous les polymères possèdent soit une température de fragilisation pour une vitesse donnée, soit une vitesse de fragilisation pour une température donnée. Que peut-on supposer des processus de déformation à l'état vitreux ?

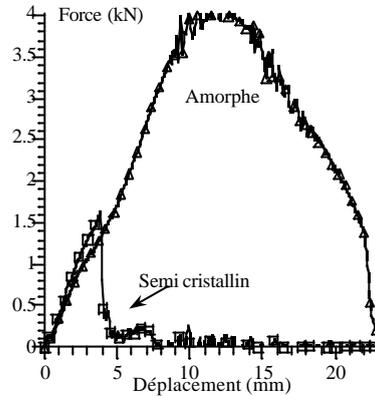


Figure 5 : Comportement à l'impact à 3,6 m/s d'un PET amorphe et semi-cristallin.

2-3) Quand le polymère est ductile il présente un comportement proche de celui représenté figure 6 (cas d'un polycarbonate dont la  $T_g$  est de + 140°C). On y distingue un seuil apparent de plasticité, un écoulement plastique et un durcissement.

- Que peut-on imaginer du critère de plasticité ? Un critère de von Mises pourrait-il convenir ? *On s'appuiera sur la figure 6b et on tracera ce critère dans le plan de contraintes principales*
- D'où peut provenir le durcissement pour un polymère amorphe et un polymère semi-cristallin ?

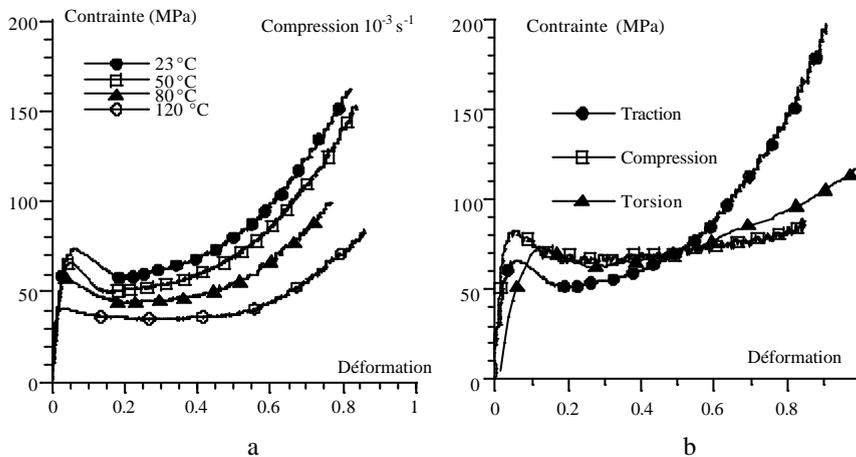


Figure 6: Comportement en compression d'un polycarbonate à  $0.001 \text{ s}^{-1}$ . a) En fonction de la température. b) A 23 °C : comparaison entre divers modes de sollicitation.