

## Prix de thèse du Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères

### Titre de la thèse :

Etude de la microstructure induite du PEF, un polymère biosourcé, lors d'étirages uniaxiaux et biaxiaux au-dessus de la transition  $\alpha$

#### 1. Introduction

Un des défis majeurs de notre monde contemporain est d'entamer une transition vers des matériaux plus écologiques. Une dynamique mondiale a été mise en place par les Nations Unies pour définir des objectifs de développements durables, « sustainable development goals » (SDG), d'ici 2030 [1]. Mon travail de thèse s'inscrit dans cette dynamique qui tend à augmenter l'utilisation et l'adoption de technologies ainsi que de procédés industriels plus écologiques [2]. Il est basé sur l'émergence d'un polymère 100% biosourcé, le poly(éthylène furandicarboxylate) (PEF), qui est issu de matières premières renouvelables telles que le fructose ou le glucose qui sont présents dans les plantes comme les feuilles de canne à sucre. Pour l'industrie, ce projet rentre dans la lignée des objectifs européens établis par le « Biobased Industry Consortium » (BIC), pour remplacer au moins 30% de la chimie pétrosourcée d'ici 2030 par des matériaux biosourcés ou biodégradables [3].

Depuis 1970, le polymère majoritairement présent sur le marché des bouteilles en plastique est le poly(éthylène téréphtalate) (PET). Ce polymère, issu de la pétrochimie, rassemble de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et barrières qui sont indispensables pour son utilisation industrielle. Les bouteilles sont mises en forme à partir du procédé ISBM (« Injection Stretch Blow Moulding ») qui consiste à étirer puis souffler contre un moule froid le matériau initialement amorphe. Le PET a alors la capacité de développer sous étirage une nouvelle microstructure organisée. Il devient semi-cristallin avec des cristaux suffisamment petits pour laisser passer la lumière à travers eux. Ainsi, ce procédé permet d'avoir des bouteilles transparentes présentant une meilleure rigidité et stabilité thermique, grâce à la fabrication du cristal, par rapport à celles du matériau pris initialement dans son état amorphe. Malgré son excellente réponse à ce procédé et son large champ d'action dans l'emballage alimentaire, l'utilisation du PET tend à se réduire de par son origine pétrochimique. Afin de se diriger vers une transition écologique simple, il est préférable de se tourner vers une alternative biosourcée possédant des propriétés au moins équivalentes à celle du PET. C'est ainsi que le PEF est depuis peu l'un des meilleurs candidats proposés. Ce nouveau matériau est considéré comme l'analogie biosourcé du PET grâce à une grande analogie structurale entre les deux molécules (Figure 1).

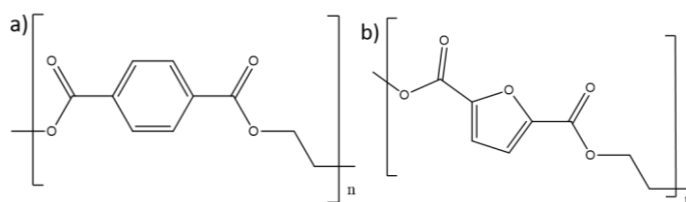


Figure 1. Unité de répétition du (a) poly(éthylène téréphtalate) et (b) du poly(éthylène 2,5-furanoate).

La seule différence est la présence, pour le PEF, d'un atome d'oxygène sur le cycle furanique absent du cycle téréphtalique du PET. Les deux molécules vont ainsi avoir des dynamiques de chaînes différentes : il faut plus de temps au PEF pour autoriser les mouvements des chaînes et les organiser spatialement, par rapport au PET. Il en résulte une température de transition vitreuse plus élevée pour le PEF (100 °C contre 85 °C pour le PET), de meilleures propriétés barrières (notamment pour l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'eau), une plus grande rigidité et, pour finir, une vitesse de cristallisation plus lente [4]. Ces caractéristiques propres au PEF sont à prendre en compte pour la mise en forme et permettront d'obtenir des bouteilles plus rigides et moins perméables aux gaz, ce qui est important pour la stabilité des bouteilles dans le temps ainsi que pour la conservation de boissons gazeuses.

## 2. Détermination de la gamme de formage des deux matériaux

Pour déterminer les paramètres de mise en forme propres au PEF et au PET, la première mesure à réaliser est une mesure DMTA (Figure 2) qui permet de suivre l'évolution de la rigidité du matériau avec la température.

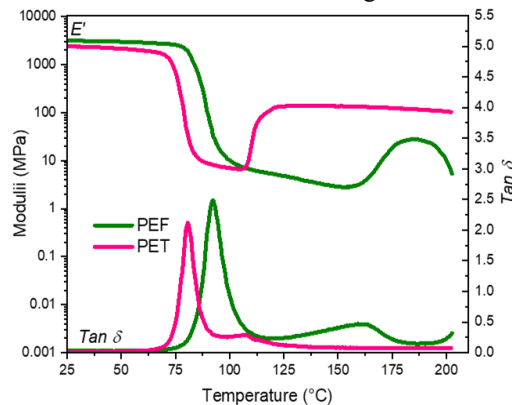


Figure 2. Mesure de l'évolution de la rigidité du PEF et du PET avec la température.  $E'$  est le module élastique et  $Tan \delta$  représente le facteur d'amortissement.

Le matériau est d'abord rigide (plateau vitreux), puis son module décroît rapidement durant la transition vitreuse (perte de trois décades environ). A la fin de cette transition, le matériau présente un comportement mécanique de nature visco-hyperélastique : on se situe sur son plateau caoutchoutique qui correspond à sa zone de formage. On peut ensuite voir une élévation de module qui est associée à la cristallisation statique du matériau. Cette cristallisation apparaît bien plus tôt pour le PET (autour de 105 °C) que pour le PEF (autour de 165 °C). Le PEF possède ainsi une gamme de formage bien plus large que celle du PET, ce qui laisse une plus grande possibilité de choix de paramètres de mise en forme.

## 3. Comportement mécanique et développement microstructural du PEF et du PET

A l'échelle du laboratoire, l'histoire thermomécanique subie par le matériau au cours du procédé ISBM peut être reproduite grâce à une combinaison d'étirages uni et bi - axiaux contrôlés en température. Etant donné la relative nouveauté du PEF et sa rareté, peu de travaux rapportaient le comportement mécanique uni-axial [5] et bi-axial du PEF au début de ce projet en 2017 [6]. Pour pouvoir atteindre les déformations requises lors de la mise en forme, le matériau doit être dans son état caoutchoutique, c'est-à-dire au-dessus de sa température de transition vitreuse. Ainsi, les chaînes polymères ont de la mobilité moléculaire et peuvent accommoder une déformation importante avant rupture. Lorsque le PEF et le PET sont étirés à partir de cet état un durcissement structural peut apparaître (Figure 3). Son intensité est dépendante des conditions d'étirage : vitesse d'étirage et température [7]. Il est le résultat de l'extension des chaînes. Une fois étendues, les chaînes opèrent des changements conformationnels plus rapidement et la cristallisation sous étirage peut se produire [8–10]. Elle conduit à une augmentation de la rigidité et de la stabilité thermique des matériaux (Figure 3).

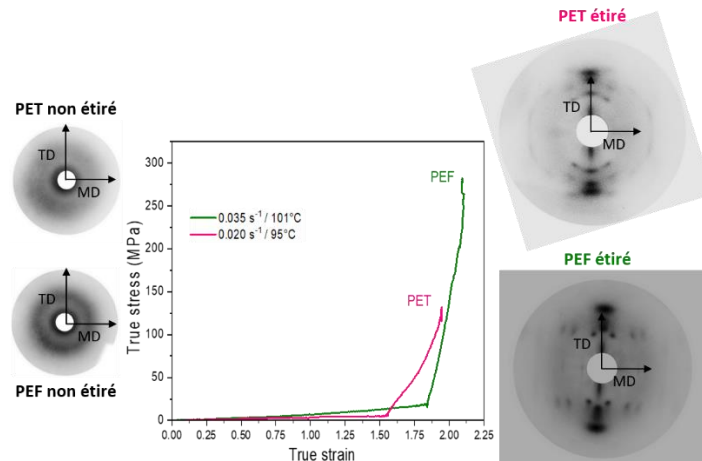


Figure 3: Courbes contraintes/déformations vraies du PET et du PEF lors d'étirage uniaxial. Les clichés Debye-Scherrer réalisés en chambre plane avant et après étirage sont ajoutés.

La Figure 3 met en évidence la différence de réponse mécanique entre le PET et le PEF. Le PEF peut atteindre des taux d'étirage plus élevés que le PET. Cette observation, est le résultat d'une plus grande rigidité de chaîne et donc une énergie plus grande est nécessaire pour autoriser les mouvements de ces chaînes. Cependant, le PEF est également capable de durcir sous étirage jusqu'à des contraintes d'environ 300 MPa. Sa nouvelle microstructure va donc être modifiée : elle est devenue organisée et semi-cristalline avec l'étirage. Grâce à l'étirage, une microstructure cristalline a été induite, elle va donc influencer sur la rigidité du matériau qui va augmenter, de même que la température de transition vitreuse qui peut être jusqu'à 20 °C supérieure à celle du matériau initial. Cette augmentation assure une meilleure stabilité dimensionnelle et thermique pour les futures bouteilles mises en forme.

#### 4. Conclusions et perspectives

Pour conclure, ce projet de thèse a pour but d'amener une transition écologique des bouteilles en plastique utilisées quotidiennement et actuellement issues de la pétrochimie (PET). Le PEF peut être un remplaçant biosourcé sérieux grâce à la grande analogie chimique existante entre ces deux molécules. Les résultats de ce travail de thèse montrent que les gammes de formage et les paramètres d'étirage sont différents entre ceux utilisés actuellement pour le PET, et ceux qui sont en accord avec la mobilité de chaîne du PEF. D'un point de vue mécanique, les deux matériaux se comportent différemment et la microstructure résultante aura donc des propriétés propres à chacun des matériaux. Les caractérisations des échantillons étirés permettent alors de connaître les nouvelles propriétés du PEF et du PET étirés, et ainsi de les comparer pour anticiper la stabilité des nouvelles microstructures formées en fonction des conditions d'étirage. Les résultats de ce travail de thèse confirme que le PEF peut être utilisé sur le marché industriel et former des bouteille rigides et stables. La multiplicité des acteurs de ce projet a pour but d'aboutir à une étude complète et à une compréhension en profondeur du sujet, principalement d'un point de vue thermique, mécanique et microstructurale. La thèse étant centrée sur les deux matériaux (PET et PEF), une comparaison directe dans les mêmes conditions et sur la même base de connaissance a été menée. La mise en relation des résultats mécaniques et microstructuraux peut être pleinement conduite. A terme, des tests en entreprise avec les paramètres de formage identifiés préalablement au laboratoire ont été réalisés pour préparer la possible transition industrielle du PET vers le PEF. Ce travail de thèse a été valorisé à travers plusieurs conférences et quatre articles publiés dans des revues à renommée internationale. Un autre papier a été soumis, tandis qu'un autre est en correction.

Remerciements : Ce projet est co-financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). Il met en relation deux laboratoires : le Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) et l'Institut de Chimie de Nice (ICN) ; ainsi que deux entreprises Sidel (Le Havre) et Avantium (Pays-Bas).



## Références

- [1] sustainable development goals, agenda 2030 | Global Taskforce, (n.d.). <https://www.global-taskforce.org/tags/sustainable-development-goals-agenda-2030> (accessed 2 December 2020).
- [2] #Envision2030 Goal 9: Industry, Innovation and Infrastructure | United Nations Enable, (n.d.). <https://www.un.org/development/desa/disabilities/envision2030-goal9.html> (accessed 24 June 2019).
- [3] E. Foschi, A. Bonoli, The Commitment of Packaging Industry in the Framework of the European Strategy for Plastics in a Circular Economy, *Adm. Sci.* 9 (2019) 1–13. <https://ideas.repec.org/a/gam/jadmsc/v9y2019i1p18-d206658.html> (accessed 24 June 2019).
- [4] S.K. Burgess, J.E. Leisen, B.E. Kraftschik, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*. 47 (2014) 1383–1391. doi:10.1021/ma5000199.
- [5] G. Stoclet, J.M. Lefebvre, B. Yeniad, G. Gobijs du Sart, S. de Vos, On the strain-induced structural evolution of Poly(ethylene-2,5-furanoate) upon uniaxial stretching: An in-situ SAXS-WAXS study, *Polymer (Guildf)*. 134 (2018) 227–241. doi:10.1016/j.polymer.2017.11.071.
- [6] J.G. van Berkel, N. Guigo, J.J. Kolstad, N. Sbirrazzuoli, Biaxial Orientation of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate): An Explorative Study, *Macromol. Mater. Eng.* 303 (2018) 1–9. doi:10.1002/mame.201700507.
- [7] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, G. Corvec, C. Pradille, N. Sbirrazzuoli, N. Billon, Comparative Analysis of the Mechanical Behaviour of PEF and PET Uniaxial Stretching Based on the Time/Temperature Superposition Principle, *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 3295. 13 (2021) 3295. doi:10.3390/POLYM13193295.
- [8] E. Forestier, N. Guigo, C. Combeaud, N. Billon, N. Sbirrazzuoli, Conformational Change Analysis of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) and Poly(ethylene terephthalate) under Uniaxial Stretching, *Macromolecules*. (2020). doi:10.1021/acs.macromol.0c00691.
- [9] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, G. Monge, J.M. Haudin, N. Sbirrazzuoli, N. Billon, Strain-induced crystallization of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). Mechanical and crystallographic analysis, *Polymer (Guildf)*. 187 (2020). doi:10.1016/j.polymer.2019.122126.
- [10] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, N. Billon, Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET, *Polymer (Guildf)*. 203 (2020) 122755. doi:10.1016/j.polymer.2020.122755.