

CHAPITRE XVIII : MECANISMES DE DEFORMATION DES POLYMERES (TD) ; SOUFFLAGE BI-ETIRAGE DE BOUTEILLES

N. BILLON

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

Il 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 proprement dite est fabriquée en trois 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 (0,5 à 0,9 MPa) 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 (4 MPa) 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 μm). Le matériau, quant à lui, aura successivement présenté presque tous les comportements de la famille des polymères. Ce sont de ces comportements dont nous allons parler ici.

1 LA PREFORME AMORPHE ET SES COMPORTEMENTS

La Figure 1a présente le comportement en traction uniaxiale d'un PET amorphe entre 23 °C et 95 °C.

1.1 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 ?

1.2 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 ?

2 LA TRANSITION VITREUSE

2.1 Lorsque l'on applique au PET une très faible déformation (0,01) sinusoïdale en torsion 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 modules s'agit-il ?
- Rappelez leurs définitions.
- A quoi pourrait-on comparer G' sur la Figure 1 ?

2.2 Commentez les zones observées I à VI de la Figure 2b. Pour cela on s'aidera du thermogramme Figure 2c qui présente les échanges de chaleur observés sur ce matériau lors d'un chauffage et d'un refroidissement à 10 °C/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 thermodynamiquement possible.

2.3 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.

2.4 Expliquez qualitativement la différence entre la visco-élasticité de la zone VII et celle de la zone I.

2.5 On constate expérimentalement que les essais menés entre 90 et 110 °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 passerait-il si une bouteille était portée à une température supérieure à T_α (Figure 2a) ?

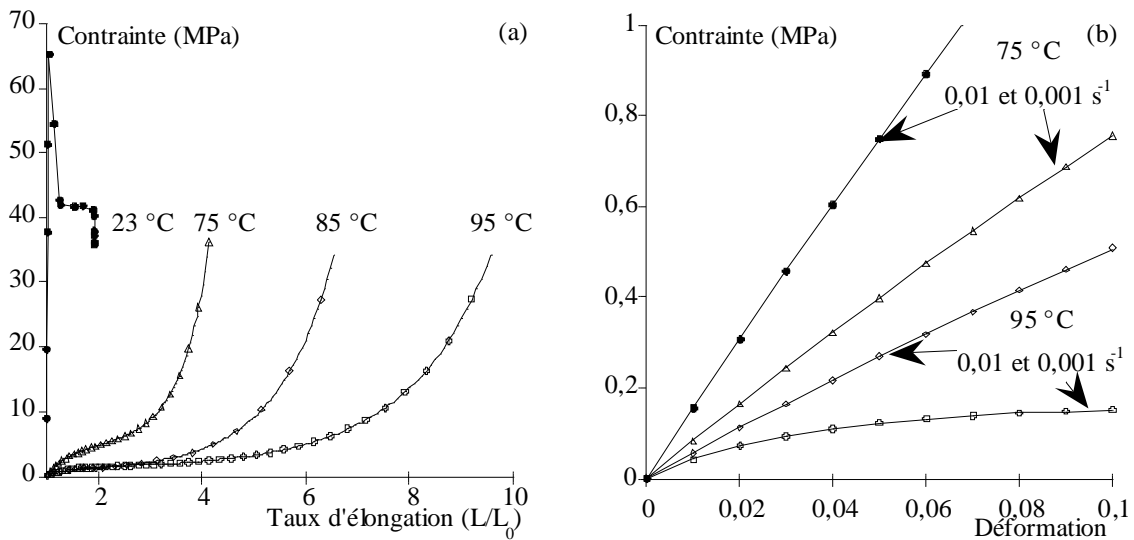


Figure 1 : (a) Comportement d'un PET amorphe pour une vitesse de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à différentes températures ; (b) Zone de déformation réversible pour différentes vitesses et températures

3 EQUIVALENCE TEMPS - TEMPERATURE

3.1 Les données précédentes sont complétées par des essais de traction à différentes vitesses (Figure 3). Que peut-on dire des évolutions en vitesse comparativement aux évolutions en température ?

3.2 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. On la retrouvera de même sur les modules lors de sollicitations sinusoïdales entre la fréquence et la température (Figure 4). On parle d'équivalence « temps – température ».

- Montrez graphiquement Figure 4 (Tableau 1) que, dans la zone de transition α , 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 α ?
- T_α 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 ?

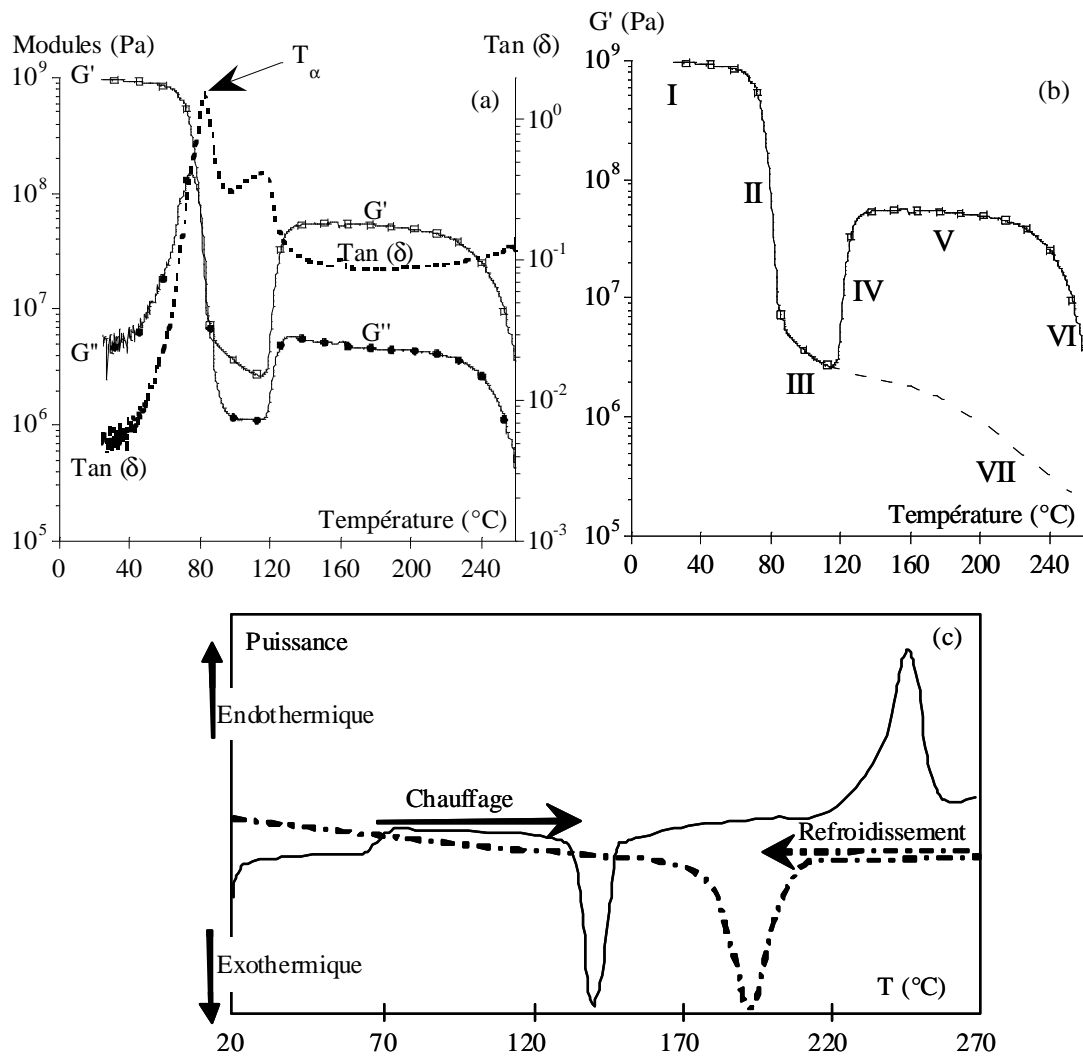


Figure 2 : Comportement d'un PET amorphe en température ; (a et b) Spectre mécanique pour une pulsation de 1 rad/s et un chauffage de $3^\circ\text{C}/\text{min}$; (c) Thermogrammes lors d'un chauffage et d'un refroidissement à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

3.3 Quel effet cela aurait-il sur un soufflage réalisé à 80°C si on ajoute que lors de la mise en œuvre les vitesses de sollicitation dans la préforme varient de $0,1$ à 100 s^{-1} . On admettra une équivalence pulsation – vitesse et on pourra s'appuyer sur la Figure 5 qui illustre le comportement du PET amorphe lors du poinçonnement d'une plaque de 40 mm de diamètre avec une tige à embout hémisphérique de diamètre 20 mm.

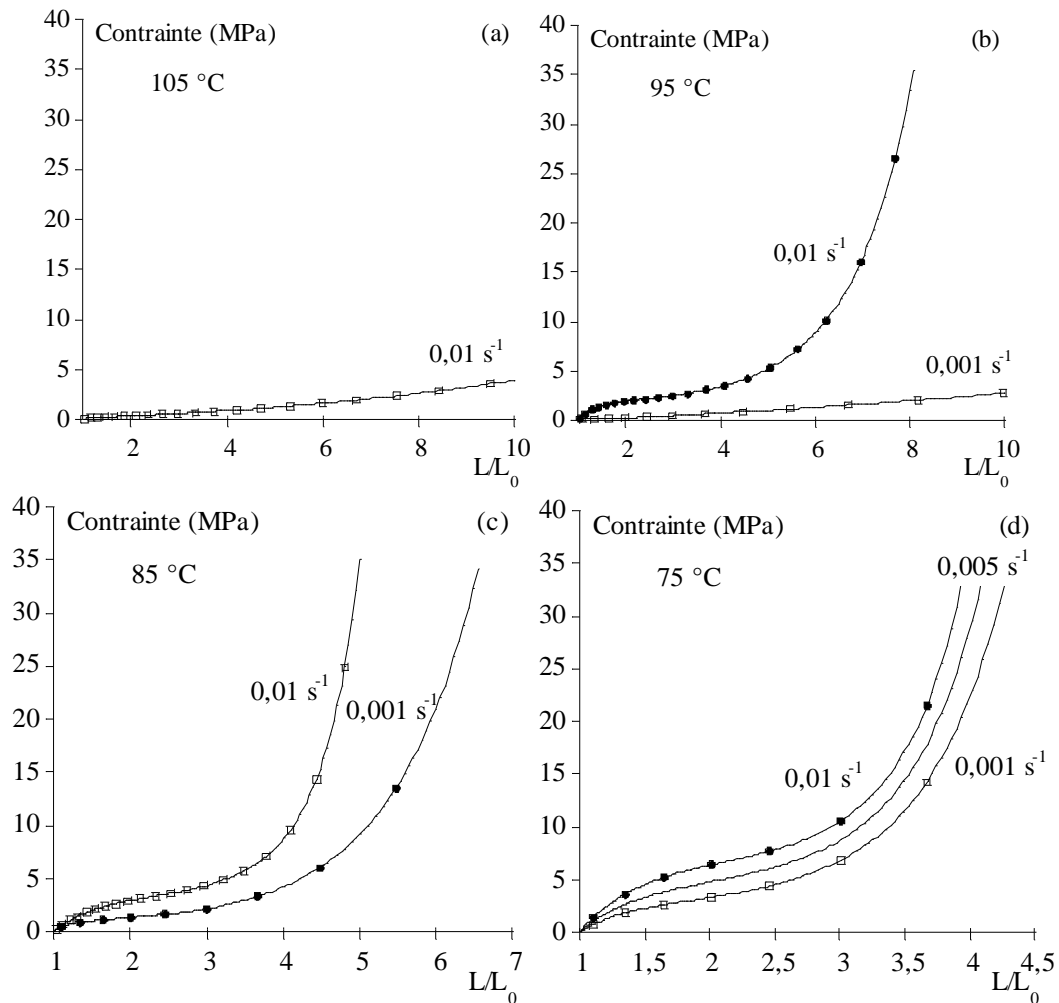


Figure 3 : Comportement d'un PET amorphe lors de tractions uniaxiales à différentes vitesses et différentes températures

4 ELASTICITE ENTROPIQUE

Nous allons ici tenter de comprendre l'origine moléculaire de l'élasticité entropique au-dessus de T_g . 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), \mathbf{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 inférieur à cette longueur) :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \left[\frac{3}{2\pi n l^2} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{3 r^2}{2 n l^2} \right] \quad [1]$$

¹ La longueur du chaînon statistique est supérieure à la longueur du chaînon covalent.

Nous pouvons attacher à cette chaîne une entropie, s :

$$s = k \ln(\Phi(r)) + Cte \quad [2]$$

où k est la constante de Boltzmann.

4.1 Montrez que dans le cadre de la thermodynamique des processus réversibles, isothermes et si le milieu est incompressible on peut écrire simplement 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 .

4.2 Quels sont les deux défauts majeurs de l'expression choisie pour Φ ?

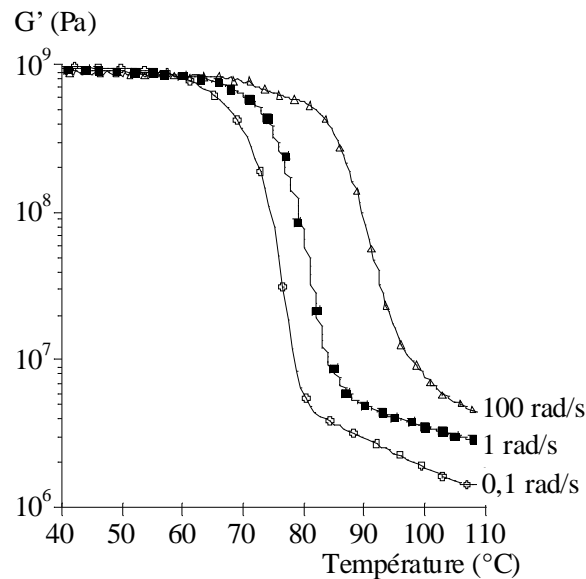


Figure 4 : Spectres mécaniques du PET pour trois fréquences

TABLEAU 1 : MODULE G' (PA)

Pulsation (rad/s)

	85 °C	90 °C	95 °C
0,1	$3,74 \cdot 10^6$	$2,94 \cdot 10^6$	$2,35 \cdot 10^6$
1	$8,33 \cdot 10^6$	$4,96 \cdot 10^6$	$2,81 \cdot 10^6$
100	$3,37 \cdot 10^8$	$6,57 \cdot 10^7$	$1,66 \cdot 10^7$

5 LE PET SEMI-CRISTALLIN

5.1 En dessous de T_α 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 6 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 ?

5.2 Le soufflage nécessite une préforme amorphe car c'est le moyen de conserver à la bouteille sa transparence. Par contre, conserver au PET son caractère amorphe rend les conditions d'injection contraignantes. Si la contrainte de transparence était levée que pourrait-on imaginer de l'utilisation de préformes cristallines ? On s'appuiera sur l'ensemble des données.

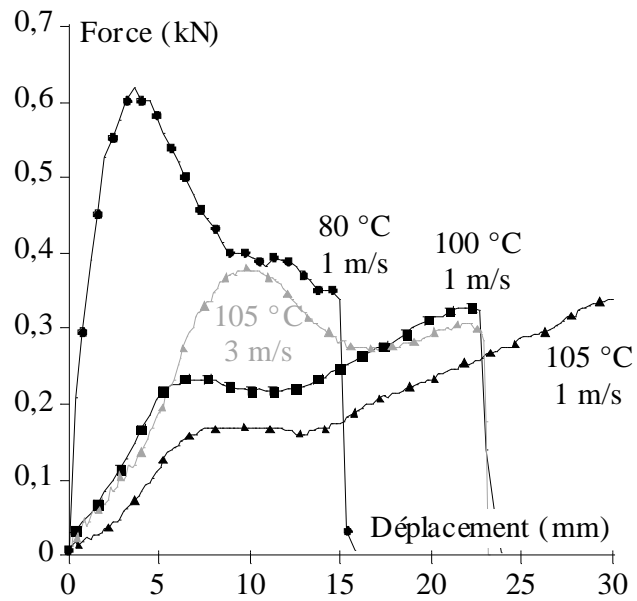


Figure 5 : Comportement du PET amorphe lors du poinçonnement d'une plaque de 40 mm de diamètre avec une tige à embout hémisphérique de diamètre 20 mm ; Comparaison entre plusieurs vitesses de poinçonnement et plusieurs températures

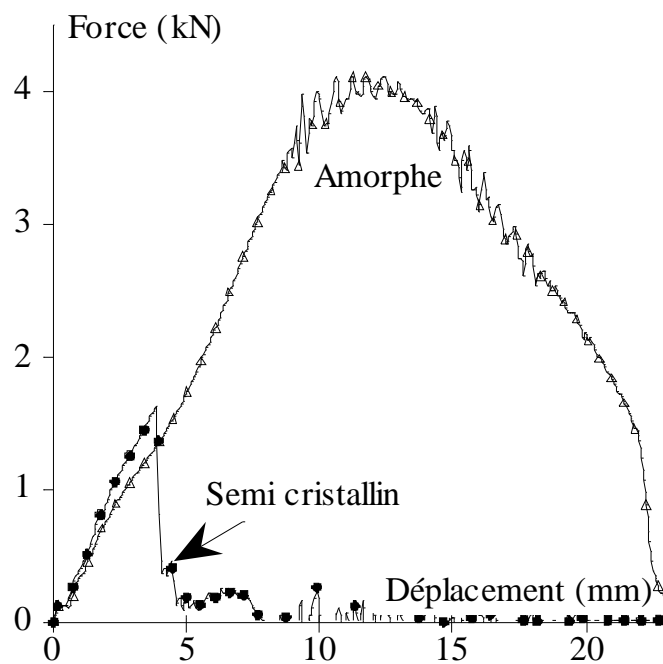


Figure 6 : Comportement à l'impact multi-axial (impact d'une bille de 20 mm de diamètre sur une plaque de 40 mm de diamètre) à 3,6 m/s d'un PET amorphe et semi-cristallin

CHAPITRE XVIII : MECANISMES DE DEFORMATION DES POLYMERES ; SOUFFLAGE BI-ETIRAGE DE BOUTEILLES (CORRIGE)

N. BILLON

RAPPEL :

On appellera CONFIGURATION de la chaîne polymère les enchaînements covalents, c'est-à-dire tout ce qui est fixé par la chimie (succession d'atomes, longueurs de liaison et angles de valence).

On appellera CONFORMATION de la chaîne l'arrangement spatial de tous les groupements d'atomes étant donnés les degrés de liberté laissés par la chimie (positions sur les cônes de valence).

On distinguera :

- La CONFORMATION LOCALE sur la chaîne qui définit l'arrangement spatial local des groupements autour de la chaîne ou localement sur son squelette.
- La CONFORMATION GLOBALE de la chaîne qui résulte de l'arrangement de tous les segments du squelette et qui est caractérisée, en première approche, par l'écart bout à bout quadratique moyen et le rayon de giration de la chaîne.

1 LA PREFORME AMORPHE ET SES COMPORTEMENTS

1.1 Compte tenu des variations d'épaisseur le matériau doit supporter un taux de bi-orientation de 6 à 12. Ceci est strictement impossible à basse température à cause de la rupture. La seule gamme raisonnable est au-delà de 95 °C.

1.2 La légende stipule que la déformation est réversible, on peut donc envisager une déformation de type élastique. Le module apparent dépend de la vitesse. Le matériau est donc visco-élastique. Ce type de matériau présente un comportement intermédiaire entre le solide élastique et un fluide visqueux.

En termes de processus cela signifie qu'il y a dans le matériau des processus de déformation dissipatifs ; frottements internes, seuils d'activation.

2 LA TRANSITION VITREUSE

2.1

- Il s'agit du module de cisaillement dans la zone de visco-élasticité linéaire (faible déformation) au-delà le comportement reste visco-élastique mais perd sa linéarité.
- On impose une déformation ε et on mesure la contrainte σ . Si t est le temps et ω la fréquence angulaire de la sollicitation :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad [1]$$

La réponse est déphasée d'un angle δ par rapport à la sollicitation du fait du caractère visco-élastique :

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \\ \sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \end{cases} \quad [2]$$

On décompose donc la réponse en une partie en phase avec la sollicitation, caractérisée par G' , et une partie en quadrature de phase, caractérisée par G'' , avec :

$$\begin{cases} G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \\ G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \end{cases} \quad [3]$$

En notation complexe on aurait pu écrire :

$$\begin{cases} \gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} & \sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \\ G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) = G' + i G'' \end{cases} \quad [4]$$

On retrouve ici les notions de modules complexe, réel et imaginaire. La tangente de l'angle de perte est $\tan(\delta) = G''/G'$.

- Il pourrait être comparé au module initial sur la courbe 1b en gardant en mémoire que sur la Figure 1 de l'énoncé nous voyons le module de traction et qu'en Figure 2 de l'énoncé nous parlons de cisaillement ($G = E/2(1+\nu)$ avec ν coefficient de Poisson).

2.2 La zone I correspond à l'état vitreux du polymère. A ces températures les mouvements moléculaires accessibles pour provoquer la déformation macroscopique du polymère sont des changements de conformation locale (e.g, basculement d'un groupement sur le cône de valence). En tout état de cause, il n'y a pas de mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et nécessitent un apport d'énergie important donc une forte contrainte. La déformation élastique est ici contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne. Macroscopiquement, nous observons une élasticité à fort module comparable (en processus mais pas en valeur) à celle que l'on observe sur les métaux.

Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation. Ces fluctuations sont contrôlées par la température : d'autant plus rapides et nombreuses que la température augmente. Il devient donc plus « facile » de déformer le matériau lorsque sa température augmente. Le module est donc thermodépendant et décroissant.

De même, le matériau reste visco-élastique comme en témoigne la valeur de G'' non nulle bien que faible. Cela se traduira technologiquement par un module dépendant de la vitesse des phénomènes de fluage et de relaxation. Du point de vue des processus cela suppose qu'il y a toujours un terme dissipatif.

La zone II est la zone de transition α associée à la relaxation vitreuse. La température y est suffisante pour que, progressivement, la sollicitation externe autorise des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne. On va donc pouvoir, pour des contraintes de plus en plus faibles, autoriser des déformations macroscopiques de plus en plus grandes. Le module G' décroît donc rapidement.

La Figure 2c de l'énoncé montre un décalage de ligne de base sur le thermogramme, image d'une brusque variation de capacité calorifique (C_p), contemporain de cette perte de module. Ceci illustre que la transition α concerne l'ensemble des propriétés du matériau qui subissent à ce moment là de brusques variations.

Dans cette zone II le module G'' prend une valeur proche de celle de G' accentuant le caractère visco-élastique du polymère. Cette zone sera, de ce fait, souvent appelée zone visco-élastique. Le passage de cette transition se traduit par un maximum sur la courbe de $\tan \delta$.

La température à laquelle ce maximum apparaît est appelée température de transition alpha ou T_α .

La zone III est la zone caoutchoutique du PET 100 % amorphe. La température est désormais suffisante pour que la chaîne balaie spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopique, les chaînes apparaissent donc souples mais solidaires les unes aux autres. Le module est faible et contrôlé par l'entropie de la chaîne et non plus l'enthalpie du système. En fait, tout se passe comme si la sollicitation externe augmentait l'écart bout à bout de la chaîne.

A noter qu'ici aussi on ne devrait pas négliger le terme visco-élastique.

La zone IV est une zone de cristallisation. Pour conserver au polymère un caractère amorphe il a fallu le tremper. Le matériau est donc dans un état fortement hors d'équilibre. Le passage de sa transition α a rendu aux chaînes suffisamment de mobilité spontanée pour que le matériau ait la possibilité de rechercher son équilibre, à savoir un état semi cristallin. La cristallisation des polymères étant pilotée par une cinétique lente, la cristallisation n'apparaît que tardivement, c'est-à-dire pas instantanément à l'issue de la transition. L'hypothèse d'une cristallisation est ici confortée par l'existence d'un pic exothermique sur le thermogramme de la Figure 2c de l'énoncé.

La zone V est la zone caoutchoutique du PET semi-cristallin. La phase amorphe y est toujours souple et se comporte comme dans la zone IV. Le cristal pour sa part est insensible à la transition vitreuse. Il apparaît rigide de module élevé (élasticité enthalpique, cf. autres cristaux). Il agit en charges renforçantes. De plus, pour créer le cristal on aura réduit les longueurs des chaînes amorphes. Ce phénomène résulte en une forte augmentation du module de la phase amorphe : une chaîne courte conduit à des déformations plus faibles.

La zone VI est la zone de fusion. Le thermogramme de la Figure 2c de l'énoncé montre un phénomène endothermique que nous pouvons associer à la fusion des cristaux. Le matériau redevient amorphe et tend à rejoindre le module de celui-ci, c'est-à-dire la zone VII.

2.3 La zone VII est la zone d'écoulement du polymère. Les désenchevêtrements y sont très probables. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. L'existence du cristal sur la zone V pallie cette perte de cohésion car une même chaîne peut appartenir à plusieurs lamelles. De ce fait le plateau caoutchoutique du semi-cristallin sera non seulement plus haut mais aussi plus long que celui de l'amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi-cristallin, tel le PP ou le PE, peut être utilisé au-dessus de sa transition α , tandis qu'un amorphe sera limité à son plateau vitreux. Pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition il faut le réticuler. Ce sont les élastomères, qui combinent état caoutchoutique et non désenchevêtrement et ont donc un plateau caoutchoutique théoriquement infini (en fait limité par la dégradation chimique).

2.4 Sur la zone I les déformations sont majoritairement réversibles à la température de l'essai car elles font intervenir majoritairement des changements de conformations. Lorsque la sollicitation cesse le matériau retourne spontanément à sa conformation d'équilibre définie par sa température. La visco-élasticité est donc de type solides.

Dans les zones VI et VII, nous rentrons dans l'état fluide où progressivement l'essentiel de la déformation sera due à un déplacement relatif des chaînes, les changements de conformations devenant minoritaires mais non nuls. Le déplacement relatif des chaînes est un processus irréversible. On rentre dans le domaine visco-élastique fluide.

2.5 Dans la gamme de soufflage le matériau est dans son état caoutchoutique. Son comportement est majoritairement hyper-élastique, c'est-à-dire réversible. Il est possible de lui imposer des déformations élastiques très importantes

- Dans le procédé on fige cette déformation par trempé sur le moule froid. C'est un des rôles de la phase de soufflage à 40 bar (4 MPa). Le matériau est figé dans un état métastable car une fois qu'il aura atteint une température inférieure à sa transition α la mobilité moléculaire sera trop faible pour l'autoriser à relaxer les contraintes. Il suffit donc de le refroidir rapidement.
- Si l'on réchauffe la bouteille au-dessus de T_α les chaînes reprennent leur mobilité et les contraintes hyperélastiques figées lors de la trempé sont relaxées. Cela se traduira par une très forte contraction parallèlement aux directions de traction et une dilation dans les directions perpendiculaires. D'un point de vue technologique la bouteille perdra sa forme et son volume.
-

3 EQUIVALENCE TEMPS - TEMPERATURE

3.1 Au-delà de la variation de module que nous venons de détailler, l'ensemble du comportement évolue avec la température. Sur la Figure 1 de l'énoncé on voit clairement le comportement passer progressivement d'un comportement de type hyper élastique à un comportement vitreux ductile.

De manière analogue la Figure 2 de l'énoncé montre une évolution similaire pour une température donnée avec la vitesse. Qualitativement on peut remarquer des similitudes : 105 °C et 0,01 s⁻¹ (Figure 3a) avec 95 °C et 0,001 s⁻¹ (Figure 3b) ; 95 °C et 0,01 s⁻¹ (figure 3b) avec 85 °C et 0,001 s⁻¹ (figure 3c) ; 85 °C et 0,01 s⁻¹ (Figure 3c) avec 75 °C et 0,001 s⁻¹ (Figure 3d) (les numéros de figure renvoient à l'énoncé).

Donc, solliciter plus rapidement à une température donnée revient à solliciter à la même vitesse mais à une température inférieure. Réciproquement, solliciter plus lentement à une température donnée revient à solliciter à la même vitesse mais à une température supérieure.

3.2

- Portons sur une échelle log-log le module en fonction de la pulsation, ω , pour les trois températures données en exemple. Choisissons la courbe à 90 °C comme référence. Les deux autres courbes peuvent être ramenées sur cette courbe par simple translation (Figure 4b de l'énoncé). L'ampleur de la translation dépend de la température. Ce qui veut dire que :

$$G'(T=95\text{ °C}, \log(\omega)) = G'(T=90\text{ °C}, \log(\omega) - \log(a_2)) \quad [5]$$

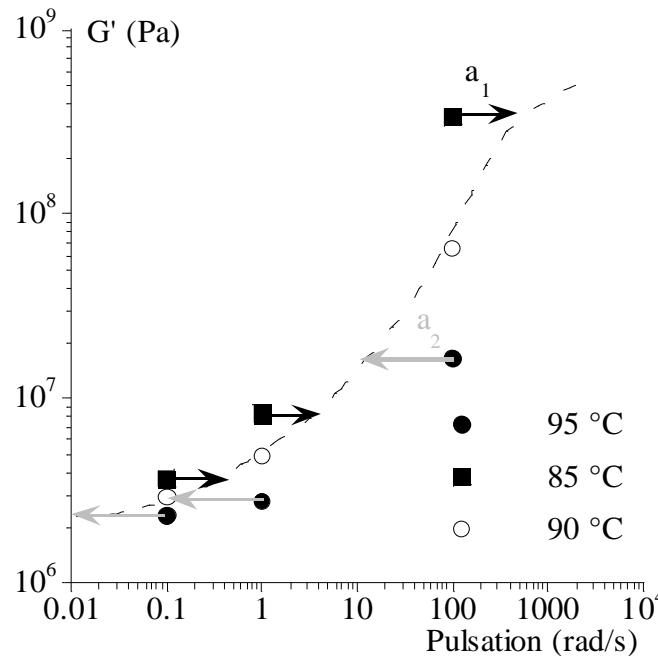


Figure 4b (de l'énoncé) dépouillée : Application du principe d'équivalence temps - température

La forme la plus connue pour a est celle de William Landel et Ferry. On choisit une température de référence T_0 .

$$G'(T, \omega) = G\left(T_0, \omega a_{T/T_0}\right)$$

$$\log\left(a_{T/T_0}\right) = \frac{-C_1^0 (T - T_0)}{-C_2^0 + T - T_0} \quad [6]$$

$$\text{Si } T_0 = T_g \text{ on admet } \begin{cases} C_1^g = C_1^2 = 17,44 \\ C_2^g = C_2^2 = 51,6 \end{cases}$$

Le premier de ces paramètres n'a pas d'unité. Le second a la dimension d'une température.

- T_α évolue avec la vitesse de sollicitation. De fait, elle augmente avec cette dernière.
- La température T_α n'est pas intrinsèque au matériau. Elle garde en mémoire l'histoire du matériau et est fortement influencée par un facteur cinétique.
- Une solution pour pallier ce fait serait d'extrapoler T_α à vitesse nulle et c'est cette température que nous

pourrions appeler température de transition vitreuse T_g . Dans la pratique on se contente d'une extrapolation à 1 rad/s en torsion (ou 1 Hz).

3.3 A une température donnée un polymère sera vitreux à haute vitesse et caoutchoutique à basse vitesse. Si le soufflage avait lieu à 80 °C les zones sollicitées lentement seraient « à l'entrée » du plateau caoutchoutique alors que les zones sollicitées rapidement seraient « à la sortie » du plateau vitreux. La préforme serait donc le siège d'un énorme « gradient » de comportement, rendant le procédé instable voire impossible. Les zones sollicitées le plus rapidement pourraient même devenir fragiles.

4 ELASTICITE ENTROPIQUE

4.1 Soit l'énergie interne du système U. Le premier principe nous apprend que $dU = dQ - PdV + dW$. dQ est la quantité de chaleur échangée, soit $T dS$ (T température, S entropie) pour un processus réversible. P est la pression et V le volume. Si le matériau est incompressible $dV = 0$. dW est le travail des forces extérieures, f_c . Si on introduit l'énergie libre d'Helmholtz, F : $dW = dF = dU - TdS$

Si on admet que l'énergie interne est peu sensible à l'écart bout à bout on voit que le moteur de l'élasticité est la variation d'entropie liée à l'extension de la chaîne $dW = - T dS$. Le système est une chaîne à laquelle on impose une force f_c , soit :

$$f_c = -T \frac{\partial S}{\partial r} = -kT \frac{\partial \ln(\phi(r))}{\partial r} \quad [7]$$

Si on donne à la fonction densité sa forme Gaussienne f_c est proportionnelle à r à l'image d'un ressort.

4.2 La force n'est nulle que pour r nul, c'est-à-dire quand les deux extrémités de la chaîne sont confondues, ce qui n'a aucun sens physique.

Rien n'empêche cette chaîne de s'étendre à l'infini, en particulier au-delà de n_l qui est l'extension limite physiquement. Le choix d'une fonction plus pertinente pour Φ permet d'écrire f_c de manière plus physiquement acceptable.

5 LE PET SEMI CRISTALLIN

5.1 Le PET semi-cristallin est fragile le PET amorphe est ductile.

5.2 Souffler une préforme semi cristalline supposerait plusieurs problèmes potentiels :

- Bien qu'une extrapolation de la Figure 6 de l'énoncé aux conditions du procédé reste dangereuse on peut craindre une plus grande fragilité du PET aux températures les plus basses et aux vitesses les plus élevées ;
- Le soufflage du PET semi cristallin dans les mêmes conditions technologiques (pression, température) que le PET amorphe supposerait :
 - Des efforts plus importants (module plus élevé) ;
 - L'activation de processus plastique dans le cristal lors de la déformation peut être moins appropriés que les processus hyper élastiques de l'amorphe ;
- Le soufflage du PET semi cristallin pour le même niveau d'efforts que le PET amorphe supposerait de travailler à plus haute température, donc :
 - Une consommation accrue d'énergie ;
 - L'utilisation d'un PET dans sa zone d'écoulement donc une perte du caractère hyper élastique avec peut être des processus moins pertinents ;
 - Un contrôle du procédé plus délicat car il faudrait rester au début de la zone de fusion pour que la préforme reste « manipulable », i.e. ne devienne pas liquide. Dans cette zone la rhéologie est très évolutive et donc le procédé risque d'être délicat à contrôler dans un contexte industriel. Ce sera, par exemple, le problème du soufflage ou du thermoformage du polypropylène.