

Quartier « Le Trier »  
Route de Colomars  
06790 Aspremont  
Nationalité Française  
emilie-forestier@hotmail.fr  
0788178989  
Permis B

**Emilie Forestier**  
**Doctorante ADEME 2<sup>ème</sup> année**  
**Candidature concours Pierre Laffitte**



## Expériences Professionnelles

**THESE EN SCIENCES DES MATERIAUX • 2017-2020 • Ecole des Mines de Paris- Réalisée entre le Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) et l' Institut de Chimie de Nice (ICN) – Collaboration industrielle internationale avec Synvina (Pays-Bas) et Sidel (Le Havre) - Financée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)**

« Mise en forme d'un polymère biosourcé, le polyéthylène furandicarboxylate (PEF), pour l'emballage alimentaire : caractérisation thermique, mécanique et microstructurale »

**ENCADREMENT D'UN STAGIAIRE DE MASTER I « PHYSIQUE DES MATERIAUX, MECANIQUE ET MODELISATION NUMERIQUE • Mars-Juin 2019 (durant le doctorat)**

Sujet : « Etude microstructurale d'un polymère thermoplastique biosourcé : cristallisation thermo-activée et morphologies induites »

**STAGE PEDAGOGIQUE DU GFP (GROUPE FRANÇAIS DE POLYMERES) • 3-5 Juin 2019 à Sophia-Antipolis**

Membre du comité d'organisation (enseignement de cours sur la mécanique des polymères)

**ENSEIGNEMENT DANS LE CYCLE INGENIEUR CIVIL MINES PARISTECH • 2018-2019**

Enseignement de Travaux Pratiques IA en Mécanique des polymères, option Matériaux

**STAGE MASTER II • Février 2017 - Juillet 2017 • Institut de Chimie de Nice (ICN) - Centre de mise en forme des matériaux (CEMEF) Mines ParisTech Sophia Antipolis • Encadrants: Noëlle Billon et Nicolas Sbirrazzuoli**

« Caractérisation d'un polymère biosourcé par analyse thermique et structurale »

**STAGE MASTER I • Mars 2016- Juin 2016 • Laboratoire Physique de la Matière Condensée (LPMC) Nice • Encadrants : Céline Cohen et Xavier Noblin**

« Caractérisation du mouillage de surfaces sphériques texturées superhydrophobes »

**ENSEIGNEMENT DE COURS PARTICULIERS • 2012 - Aujourd'hui**

Enseignement à des collégiens, lycéens et étudiants de licence en Physique, Chimie, Mathématiques, Anglais, Biologie, Français

## Compétences

**PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES :** Analyse calorimétrique à perturbation stochastique de température (DSC/DSC TOPEM), Spectroscopie IR, Diffraction de Rayons X, Biréfringence, Microscopie optique, Cinétique de cristallisation

**ANALYSE THERMOMECHANIQUE :** Spectroscopie mécanique (DMTA), Etirage uniaxial et biaxial en température

**SURFACES SUPERHYDROPHOBES :** Traitement d'images, caractérisation d'un comportement superhydrophobe par la méthode du pont capillaire et de la goutte posée, photolithographie

**LINGUISTIQUES :** **Français :** Langue Maternelle ; **Anglais :** Très bon niveau ; **Allemand :** Bon niveau ; **Italien :** Débutant

**LOGICIELS :** Microsoft office, LaTeX, OriginLAB, Scilab, Inkscape, Image J, LabView, Langage C++

## Formation

**THESE DE DOCTORAT PSL RESEARCH UNIVERSITY • Préparée à Mines ParisTech • 2017-2020 :** Soutenance fin 2020

**MASTER PHYSIQUE DES MATERIAUX, MECANIQUE ET MODELISATION NUMERIQUE (P3M) • Université de Nice Sophia-Antipolis • 2015-2017 :** Mention Très Bien (Rang :2/8)

**LICENCE PHYSIQUE-CHIMIE • Université de Nice Sophia-Antipolis • 2012-2015 :** Mention Assez Bien (Rang : 2/8)

## Communications à des Congrès avec ou sans actes

**14<sup>th</sup> International Conference British Society for Strain Measurement (BSSM)** Belfast, Ireland, September 2019

Assessment of stretch ability of polymers above T<sub>g</sub>: a comparison between poly(ethylene furandicarboxylate) (PEF) and poly(ethylene terephthalate) (PET)

**4<sup>th</sup> International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials**, Nice France, October 2018

Stretching of biosourced polyethylene 2,5-furandicarboxylate above its glass transition and associated microstructural development,

**28<sup>ème</sup> Edition Déformation des polymères Solides DEPOS**, La Bresse France, Septembre 2018

Comportement mécanique et cristallisation induite par la déformation du poly (éthylène furandicarboxylate) lors d'étirages uni-axiaux,

**Société Française de Métallurgie et de Matériaux SF2M**, Lyon France, October 2017

Stretching of biosourced polyethylene 2,5-furandicarboxylate above its glass transition and associated microstructural development,

## Publications dans des revues à comité de lecture

**Analysis of strain-induced crystal in poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF)**

E. Forestier, C.Combeaud, N. Guigo, N.Sbirrazzuoli, N.Billon, *en préparation*

**Capillary bridge technique to study superhydrophobic surfaces**

Cohen, Céline; Bouret, Yann; Izmaylov, Yaroslava; Sauder, Gregory; Forestier, Emilie; Noblin, Xavier, Soft Matter, Soft Matter, 2019,15, 2990-2998

**Thermal Properties of Bio-based Polymers, Chapter 7: Thermal Properties of Bio-based Polymers, FDCA based polyesters**

N. Guigo, E. Forestier, N. Sbirrazzuoli, Polymer Science, Springer International Publishing AG, à paraître pour 2019

## Vulgarisation Scientifique et Concours

**Finaliste du Concours CleanSearch for the Future** Annecy France, Juin 2019

**Event Manager « Des atomes aux galaxies » pour le festival mondial de vulgarisation scientifique « Pint Of Science »**, Nice France, 2019

**Présentation du sujet de thèse lors du festival mondial de vulgarisation scientifique « Pint Of Science »**, Nice France, Mai 2018

**Participation à la fête de la Science**, Nice France, Octobre 2017



## Candidature Concours Pierre Laffitte : Emilie Forestier

Mise en forme d'un polymère biosourcé, le poly(éthylène furandicarboxylate) (PEF), pour l'emballage alimentaire

Emilie Forestier<sup>a,b,c</sup>, C.Combeaud<sup>a</sup>, N. Guigo<sup>b</sup>, N.Sbirrazzuoli<sup>b</sup>, N.Billon<sup>a</sup>

<sup>a</sup>MINES ParisTech, PSL Research University, CNRS, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR 7635, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

<sup>b</sup>Université Côte d'Azur, CNRS, Institut de Chimie de Nice (ICN), UMR 7272, 06108 Nice Cedex 2, France

<sup>c</sup>Agence de l'environnement et de la Maîtrise de l'Energie 20, avenue du Grésillé- BP 90406 49004 Angers Cedex 01 France

### 1. Introduction

Un des plus importants défis de notre monde contemporain et 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 et 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 le plus 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 assez petits pour laisser passer la lumière à travers eux. Ainsi, ce procédé permet d'avoir des bouteilles transparentes avec 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'analogue biosourcé du PET grâce à une grande analogie structurale entre les deux molécules (Figure 1). 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.



Figure 1: Structure chimique du poly(éthylène téréphthalate) (a) et du poly(éthylène 2,5-furanoate) (b)

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

Pour déterminer les paramètres de mise en forme du PEF et du PET, la première mesure à réaliser est une mesure DMTA (Dynamical Mechanical Thermal Analysis) (Figure 2) qui permet de suivre l'évolution de la rigidité du matériau (représentée par les modules élastiques,  $E'$ , et visqueux,  $E''$ ) avec la température.

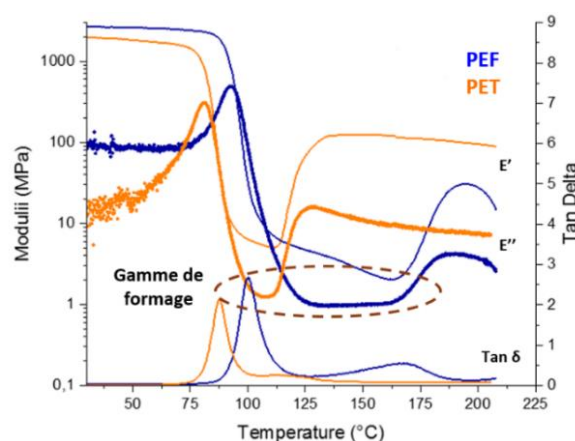


Figure 2: Mesure de l'évolution de la rigidité du PEF et du PET avec la température.  $E'$  est le module élastique,  $E''$  le module visqueux et Tan delta représente le facteur d'amortissement.

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. La température de transition vitreuse du PEF apparaît environ 20 °C plus tard que celle du PET, ce qui témoigne d'une mobilité plus restreinte de la chaîne du PEF.

### 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 rapportent le comportement mécanique uni-axial [5] et bi-axial du PEF [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. Il est le résultat de l'orientation et de l'extension des chaînes puis de leur organisation spatiale menant à la cristallisation du matériau (Figure 4).

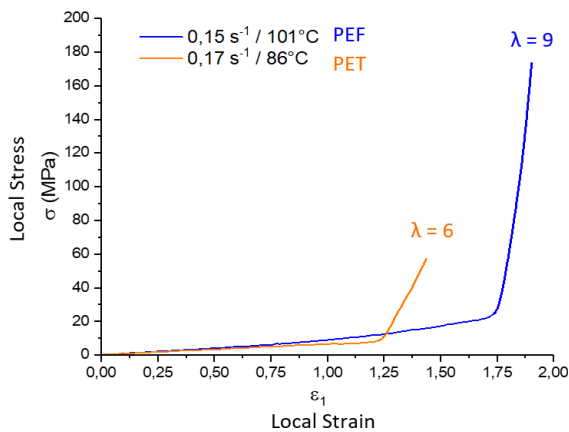


Figure 3: Courbes contraintes/déformations du PET et du PEF

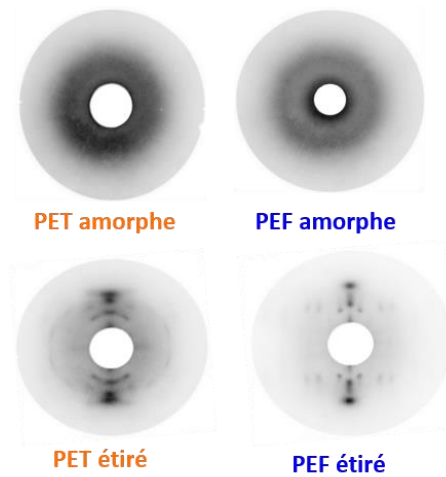


Figure 4: Analyse Debye-Scherrer en chambre plane

du PEF et du PET

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 200 MPa. Sa nouvelle microstructure va donc être modifiée : elle est devenue organisée et semi-cristalline avec l'étirage.

La formation d'une microstructure organisée grâce à l'étirage permet d'accroître les propriétés thermiques, mécaniques et barrières du matériau. Ainsi, la stabilité des bouteilles formées est assurée et ce notamment grâce à la formation d'une structure cristalline. La Figure 4 représente des analyses en diffraction des rayons X, de type Debye-Scherrer en chambre plane. Ces analyses sont à la fois réalisées sur des échantillons de PEF et de PET amorphes et des échantillons étirés qui permettent de caractériser l'orientation cristalline du matériau.

Sur les images de cette figure, il est observé le développement d'une microstructure organisée à partir de l'état amorphe des matériaux. 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 préliminaires montrent que les gammes de formage et les paramètres d'étirage sont à ajuster entre ceux connus du PET et ceux à découvrir 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. 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 est 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 sont prévus pour préparer la possible transition industrielle du PET vers le PEF.

#### Références

- [1] sustainable development goals, agenda 2030 | Global Taskforce, (n.d.). <https://www.global-taskforce.org/tags/sustainable-development-goals-agenda-2030> (accessed 24 June 2019).
- [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. Gobius 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.

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 Synvina (Pays-Bas).

