

**THESE de DOCTORAT**  
**DE**  
**L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**  
Spécialité :  
**MECANIQUE - GENIE MECANIQUE – GENIE CIVIL**

présentée par

**Yann MARCO**

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

DOCUMENT PROVISOIRE

Sujet de la thèse:

**Caractérisation multi-axiale du comportement et  
de la micro-structure d'un semi-cristallin :  
Application au cas du P.E.T.**

Soutenance prévue le 27 juin 2003 devant le jury composé de :

Président :

C. G'Sell                      Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy - INPL

Rapporteurs :

J.M. Haudin                  Professeur à l'Ecole des Mines de Paris - CEMEF

J.F. Tassin                    Professeur à l'Université du Maine

Examineurs :

A. Chrysochoos              Professeur à l'Université de Montpellier

A. Poitou                      Professeur à l'Ecole Centrale de Nantes

G. Régnier                    Professeur à l'ENSAM-Paris

L. Chevalier                  Professeur à l'Université de Marne-La-Vallée



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Contextes industriel et scientifique</b>	<b>3</b>
1.1 Soufflage du PET : aspects matériau et procédé	5
1.1.1 Nature Semi-cristalline du PET	5
1.1.2 Contexte de l'étirage-soufflage	6
1.1.3 Une illustration de l'interaction procédé / matériau	8
1.2 Comportement mécanique et revue des modélisation classiques	9
1.2.1 Modèles visco-élastiques	10
1.1.2.1 Modèles issus de la mécanique des milieux continus	10
1.1.2.2 Modèles issus d'une représentation moléculaire	15
1.2.2 Modèles hyper-élastiques	14
1.2.2.1 Cadre général et définitions	15
1.2.2.2 Modèles phénoménologiques ou empiriques	15
1.2.2.3 Statistique moléculaire et modèles associés	16
1.2.3 Limites et développements	19
1.2.3.1 Modèles visco-élastiques	19
1.2.3.2 Modèles hyper-élastiques	19
1.2.3.3 Prise en compte de la cristallisation induite	20
1.3 Conclusion	22
<b>2 Caractérisation micro-structurale</b>	<b>23</b>
2.1 Description de la micro-structure du PET	25
2.1.1 Nature chimique et description physique	25
2.1.2 Types de cristallisation et morphologies associées	26
2.1.2.1 Cristallisation thermique ou naturelle	26
2.1.2.2 Cristallisation induite par déformation	29
2.1.3 Données microstructurales	30
2.1.3.1 Taux de cristallinité	30
2.1.3.2 Orientation des chaînes moléculaires	31
2.1.3.3 Dimensions des zones cristallines	32
2.2 Moyens d'observation et techniques de caractérisation	32
2.2.1 Densimétrie	32
2.2.2 Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)	33
2.2.3 Dichroïsme infrarouge	34
2.2.4 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)	35
2.2.4.1 Détermination de l'orientation des chaînes	37
2.2.4.2 Détermination des dimensions cristallines	38
2.3 Application à l'analyse d'essais uniaxiaux	39
2.3.1 Mesures in-situ	40
2.3.1.1 Montage expérimental et description des essais	40
2.3.1.2 Comportement mécanique et évolution de la microstructure	41
2.3.2 Mesures ex-situ	45
2.3.2.1 Montage expérimental et description des essais	45
2.3.2.2 Influence des paramètres sur le comportement mécanique	46
2.3.2.3 Influence des paramètres sur la micro-structure	47

2.3.3	Discussion et dégagement des tendances .....	52
2.4	Conclusion .....	54
<b>3</b>	<b>Caractérisation des propriétés mécaniques et micro-structurales pour des sollicitations multi-axiales</b> .....	<b>57</b>
3.1	Quels essais multi-axiaux ? .....	59
2.1.1	Revue bibliographique .....	59
2.1.2	Critères de choix .....	60
3.2	Mise en œuvre d'étirages bi-axiaux .....	61
2.2.1	Moyens expérimentaux .....	61
2.2.2.1	Machine multi-axiale ASTREE et éprouvettes biaxiales .....	61
2.2.2.2	Techniques de mesure de champs de déplacements (Correli <sup>LMT®</sup> ) .....	61
2.2.2.3	Montages de conditionnement thermique .....	63
2.2.2	Description des essais .....	64
2.2.3	Exploitation analytique .....	66
3.3	Analyse micro-structurale du PET bi-étiré .....	69
2.3.1	Etude du taux de cristallinité .....	69
2.3.2	Etude de l'orientation cristalline .....	73
2.3.3	Etude de la morphologie cristalline .....	76
2.3.4	Discussion et dégagement des tendances .....	80
3.4	Conclusion .....	82
<b>4</b>	<b>Identification et validation de modèles de comportement</b> .....	<b>85</b>
4.1	Choix et identification des modèles : cas uni-axial .....	87
4.1.1	Approche visco-élastique .....	87
4.1.1.1	Cas du modèle de Maxwell .....	87
4.1.1.2	Modélisation du comportement durcissant .....	89
4.1.1.3	Prise en compte de la non-linéarité et des grandes déformations .....	92
4.1.2	Approche hyper-élastique .....	94
4.1.2.1	Etude préalable du modèle d'Edwards-Vilgis .....	94
4.1.2.2	Identification du modèle d'Edwards-Vilgis .....	98
4.1.2.3	Prise en compte de la visco-élasticité .....	100
4.1.2.4	Conclusion sur l'approche hyper-élastique .....	107
4.1.3	Approche thermodynamique couplée .....	107
4.1.3.1	Expression du modèle de Maxwell dans un cadre thermodynamique .....	108
4.1.3.2	Cristallisation induite et modèle couplé .....	109
4.1.3.3	Application à notre étude .....	112
4.2	Validation multi-axiale .....	113
4.2.1	Validation analytique .....	113
4.2.2	Simulations numériques et confrontation à l'expérience .....	116
4.2.2.1	Implantation numérique .....	117
4.2.2.2	Simulations numériques et validations .....	118
4.3	Conclusion .....	123
	<b>Conclusion et perspectives</b> .....	<b>93</b>
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>94</b>



# Table des figures

## Chapitre 1

1	Synthèse du Poly(-éthylène téréphthalate-)	4
2	Chauffage industriel des préformes	5
3	Principe du procédé et micro-structure associée aux différentes étapes	6
4	Exemple de préforme, de bouteille associée et emplacement des éprouvettes découpées	7
5	Evolution du module élastique en fonction de l'élongation pour des échantillons découpés dans une bouteille	7
6	Comportement caractéristique du PET en traction uni-axiale pour $T > T_g$	9
7	Influence de la vitesse de déformation et du type de sollicitation sur la réponse de quelques modèles visco-élastiques	11
8	Molécule du modèle Pom-Pom pour $q = 3$	12
9	Modèles de réseaux à trois, quatre et huit chaînes dans une configuration non déformée	16
10	Représentation d'un anneau glissant modélisant un enchevêtrement	17
11	Exemples de modèles de type Zéner	18

## Chapitre 2

12	Représentation moléculaire volumique et schématique du PET	25
13	Maille cristalline triclinique du PET	26
14	Géométrie cristalline de type sphérolitique	26
15	Cinétiques de cristallisation thermique expérimentales et modélisées	27
16	Comparaison aux données bibliographiques de l'influence de la température sur la cinétique de cristallisation du PET	28
17	Résumé de différentes structures cristallines proposées pour décrire la cristallisation induite par déformation	30
18	Description géométrique de l'orientation de l'axe d'une chaîne	31
19	Exemple de thermogramme obtenu par DSC	33
20	Description de l'orientation d'un maillon de chaîne	34
21	Association de clichés WAXD typiques à la microstructure et éléments d'analyse qualitative	36
22	Cliché de Debye-Scherrer typique du PET et réflexions cristallines pour une texture de fibre parfaite	36
23	Principe de la mesure de l'orientation cristalline à partir du pic (105)	38

24	Géométrie de l'éprouvette uni-axiale.....	40
25	Vue des éléments des essais uni-axiaux avec observation in-situ.....	41
26	Illustration de l'influence de la vitesse et de la température sur des courbes effort/déplacement pour des essais uni-axiaux avec observation in-situ.....	41
27	Illustration de l'influence de la vitesse d'étirage pour des courbes contraintes/temps et contraintes/déformation .....	42
28	Courbe de traction (85°C et 12 mm/s) et clichés de diffraction associés.....	42
29	Courbe de traction (105°C et 12 mm/s) et clichés de diffraction associés.....	43
30	Mise en parallèle des courbes de traction effort/temps et des clichés de diffraction pour différentes élongations.....	44
31	Vue des éléments du montage de traction uni-axiale à chaud et de trempe.....	45
32	Influence de la vitesse et de la température d'étirage sur les courbes de comportement du PET .....	46
33a	Influence de la température d'étirage sur le taux de cristallinité.....	47
33b	Influence de la température d'étirage sur le taux de cristallinité.....	47
34	Influence de la vitesse d'étirage sur le taux de cristallinité.....	48
35	Influences de la température et de la vitesse d'étirage sur les orientations des phases cristallines et amorphes. Mesures par dichroïsme infra-rouge.....	48
36a	Influence de la température sur le volume des cristaux .....	49
36b	Influence de la température sur la longueur des cristaux .....	49
37	Influence de la température sur la population volumique des cristaux (Vitesse d'étirage = 100 mm/s).....	50
38	Influence de la trempe sur le taux de cristallinité pour différentes températures (Vitesse d'étirage = 100 mm/s).....	50
39	Longueurs cristallines moyennes suivant les directions cristallographiques (010), (100) et (105) pour différentes températures (Vitesse d'étirage = 100 mm/s).....	51
40	Influence de la trempe sur la population volumique des cristaux pour différentes températures (Vitesse d'étirage = 100 mm/s).....	51
41	Proposition de représentation des conditions de vitesse de déformation et de température menant à l'orientation et/ou à la cristallisation.....	53
42	Cliché WAXD obtenu pour un échantillon issu de la paroi d'une bouteille.....	55
43	Illustration schématique de la variation des orientations dans l'épaisseur d'une bouteille .....	55

## Chapitre 3

44	Vue générale de la machine tri-axiale ASTREE et géométrie des éprouvettes cruciformes .....	61
45	Principe et résultats typiques de la méthode d'analyse d'images .....	62
46	Vue d'ensemble et schéma du montage de chauffage par infra-rouge (a <sub>1</sub> , a <sub>2</sub> , d distances réglables, P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> , P <sub>3</sub> puissances des lampes réglables).....	63
47	Vue globale des éléments du montage bi-axial.....	64
48	Sollicitation bi-axiale simultanée.....	65
49	Sollicitation bi-axiale séquencée.....	65
50	Influences de la vitesse de sollicitation et de la température sur les courbes effort/déplacement (bi-étirage simultané).....	66
51	Influences de la vitesse de sollicitation et de la température sur les courbes effort/déplacement (traction plane).....	66
52	Exemples de résultats obtenus par Correli <sup>LMT®</sup> et principe du dépouillement analytique .....	67
53	Comparaison des courbes de comportement uni-et biaxial.....	68
54	Evolution des clichés de diffraction en fonction de l'élongation pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane.....	69
55	Evolution du taux de cristallinité final en fonction de l'élongation pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane.....	69
56	Evolution des clichés de diffraction en fonction de la température pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane.....	70
57	Evolution du taux de cristallinité final en fonction de la température pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane.....	70
58	Evolution des clichés de diffraction en fonction de la vitesse pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane.....	70
59	Evolution du taux de cristallinité final en fonction de la vitesse pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane.....	70
60	Evolution du taux de cristallinité final en fonction de l'élongation pour différentes vitesses et pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane.....	71
61	Comparaison de l'évolution du taux de cristallinité en fonction de l'élongation planaire pour les sollicitations testées dans notre étude.....	71
62	Comparaison des taux de cristallinité pour des éprouvettes trempées ou non, pour les différentes sollicitations bi-axiales.....	72
63	Evolution de l'orientation cristalline en fonction de l'élongation (cas de la traction plane) .....	73

64	Influences de la vitesse et de la température sur l'orientation cristalline (cas de la traction plane).....	73
65	Comparaison de l'évolution de la fonction d'orientation cristalline en fonction de l'élongation, pour les différentes sollicitations.....	74
66	Comparaison des clichés de diffraction pour une sollicitation simultanée ou séquencée.....	74
67	Champ de déformation hétérogène et clichés de diffraction associés.....	75
68	Comparaison des orientations cristallines mesurées pour des éprouvettes trempées ou non (cas de la traction plane).....	76
69	Evolution de la morphologie, du volume et du nombre de cristaux en fonction de l'élongation pour un cas de traction plane.....	77
70	Influence de la température sur le volume et le nombre des cristaux (cas de la traction plane).....	77
71	Influence de la température sur les longueurs cristallines (cas de la traction plane).....	77
72	Influence de la vitesse sur la morphologie, le volume et le nombre de cristaux (cas de la traction plane).....	78
73	Influence de la vitesse sur la morphologie, le volume et le nombre de cristaux (cas de la bi-traction simultanée).....	78
74	Comparaison du nombre et du volume des cristaux pour des éprouvettes trempées ou non, pour différentes sollicitations bi-axiales.....	79
75	Comparaison des longueurs cristallines pour des éprouvettes trempées ou non, pour différentes sollicitations bi-axiales.....	79
76	Illustration de la variation des taux de déformations circonférentiels.....	82

## Chapitre 4

77a-b	Réponse du modèle de Maxwell pour différentes vitesses de déformation (a) et de traction (b).....	89
78a-b	Réponse du modèle de Zéner pour différentes vitesses de déformation (a) et de traction (b).....	89
79a-d	Réponses du modèle de Maxwell avec durcissement dans le cas d'une vitesse de déformation constante et pour différentes valeurs du paramètre k.....	91
80	Réponses du modèle de Maxwell linéaire et non linéaire pour différentes vitesses de traction.....	93
81a-f	Influences des différents paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas Gaussien ( $\alpha = 0$ ).....	96
82a-f	Influences des différents paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas du modèle complet ( $\alpha \neq 0$ ).....	97

83	Exemples de l'influence des paramètres du modèle sur l'erreur d'identification et de leur évolution en fonction de la température.....	98
84a-b	Identification des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas uni-axial ; Influence de la température pour une vitesse de 15 ou 100 mm/s.....	99
84c-d	Identification des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas uni-axial ; Influence de la vitesse pour une température de 90 ou 100 °C.....	99
85a-b	Influence des conditions d'étirage sur les paramètres $N_s$ et $\alpha$ .....	100
86a-b	Exemple d'identification des paramètres pour une première version modifiée du modèle d'Edwards-Vilgis.....	103
87a-b	Identification hyper-élastique modifiée pour une variation limitée à $\mu_0$ pour une température ou une vitesse d'étirage constante.....	103
88a-b	Identification hyper-élastique modifiée pour une variation limitée soit à $\alpha$ soit à $N_s$ , pour une température fixée et des vitesses différentes.....	104
89a-b	Identification hyper-élastique modifiée pour une variation limitée à $N_s$ , pour une température ou une vitesse d'étirage constante.....	105
90	Variation des valeurs du paramètre $N_s$ identifiées avec la vitesse de déformation et la température.....	106
91a-b	Apport de la non-linéarité de la contribution visco-élastique.....	106
92a-b	Evolutions de la contrainte et du taux de cristallinité avec l'élongation dans le cas du modèle de Maxwell couplé à une cinétique de cristallisation (cas des faibles vitesses de déformation).....	113
93	Comparaison de différentes lois de couplage pour le modèle de Maxwell dans le cas d'une traction à 100°C et 0,33 s <sup>-1</sup> .....	113
94a-b	Comparaison des courbes expérimentales pour de la traction uni-axiale et de la traction bi-axiale simultanée, de la courbe identifiée en uni-axial et de la courbe prédite en bi-axial (T=80°C, V=15 ou 100 mm/s).....	114
94c-d	Comparaison des courbes expérimentales pour de la traction uni-axiale et de la traction bi-axiale simultanée, de la courbe identifiée en uni-axial et de la courbe prédite en bi-axial (T= 90°C, V=15 ou 100 mm/s).....	114
94e-f	Comparaison des courbes expérimentales pour de la traction uni-axiale et de la traction bi-axiale simultanée, de la courbe identifiée en uni-axial et de la courbe prédite en bi-axial (T=100°C, V=15 ou 100 mm/s).....	115
95a-b	Identification purement hyper-élastique pour des sollicitations bi-axiales simultanées, à vitesse ou à température constante.....	116
96a-b	Maillage déformé et champ de déplacements (en pixels, suivant la direction 1, 1mm=5 pixels), mesurés par le logiciel d'inter-corrélation Correli <sup>LMT</sup> ® .....	117
96c-d	Vecteurs déplacements et champ de déformations (suivant la direction 1) mesurés par le logiciel d'inter-corrélation Correli <sup>LMT</sup> ® .....	117
97a-d	Evolution comparée des maillages expérimentaux et numériques.....	118
98a-c	Evolution comparée des champs de déplacement expérimentaux et simulés (suivant la direction verticale, 5 pixels=1mm pour la mesure expérimentale).....	118

99a-c	Evolution comparée des champs de déformations expérimentaux et simulés (déformation nominale suivant la direction verticale).....	118
100a-d	Validation des paramètres identifiés analytiquement pour différentes sollicitations et différentes conditions de température et de vitesse d'étirage.....	119
101	Identification des paramètres du modèle Pom-Pom et validation pour une vitesse de sollicitation différente (cas de la bi-traction simultanée).....	120
102	Comparaison des maillages déformés expérimental et simulé.....	121
103	Comparaison du champ de déplacement suivant la direction horizontale, mesuré expérimentalement (exprimé en pixels, 5 pixels=1mm) avec le champ de déplacement simulé et comparaison des efforts expérimentaux avec les efforts simulés pour des conditions limites corrigées ou "brutes".....	121
104a-b	Prédiction des champs d'orientation moléculaire et de cristallinité.....	121
105	Comparaison du champ macroscopique avec les informations microstructurales (Bi-traction simultanée à 100°C et 100 mm/s).....	122

# Liste des tableaux

1	Récapitulatif des paramètres des cinétiques de cristallisation identifiés.....	29
2	Angles des maillons associés aux pics caractéristiques du PET.....	35
3	Résumé des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis identifiés dans le cas de la traction uni-axiale.....	100
4	Résumé des paramètres identifiés pour une première version modifiée du modèle d'Edwards-Vilgis.....	103
5	Résumé des paramètres identifiés pour une version modifiée du modèle d'Edwards-Vilgis (variation uniquement de $\alpha$ ou de $N_s$ ).....	105
6	Résumé des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis, identifiés pour des sollicitations bi-axiales simultanées.....	115

# Introduction

Si on ne peut sans doute pas dire que "de tous temps, les hommes ont utilisé les matières plastiques", force est de constater qu'en à peine plus de cent ans, les plastiques ont envahi notre quotidien. En effet, malgré leur découverte et utilisation tardive (entre 1930 et 1950 pour la plupart des plastiques industriels), depuis 1970 la production mondiale des matières plastiques a augmenté 2 fois plus que celle de l'aluminium et 10 fois plus que celle de l'acier. Ces matières plastiques, ou plutôt ces polymères puisque certaines d'entre-elles n'ont aucune plasticité, imposent leurs nombreuses qualités (légèreté, étanchéité, résistance à la corrosion, entre autres) dans presque tous les secteurs d'activité (emballage, transports, électronique, mobilier, loisirs, santé, ...). Cette présence déjà massive est en pleine expansion, de nombreuses voies s'ouvrant pour la synthèse et l'utilisation des polymères (copolymères, catalyseurs métallocènes, amélioration de la recyclabilité...).

Néanmoins, la maîtrise des procédés de mise en forme des polymères reste un problème ouvert. En effet, suivant les polymères ou les procédés, il est encore difficile aujourd'hui de prévoir numériquement les caractéristiques géométriques ou mécaniques de la pièce finale. Il reste en effet délicat d'identifier des modèles de comportement qui rendent bien compte des couplages entre évolution de microstructure et comportement mécanique, et ce pour des sollicitations de transformation variées et souvent complexes.

Cette étude se place donc dans le cadre plus large de la compréhension et de la modélisation des relations micro-macro des matériaux polymères. Nous avons choisi de nous intéresser en particulier à un semi-cristallin, le Poly(Ethylène Terephthalate) (PET) et à l'un des procédés associés, l'étirage-soufflage des bouteilles. En effet, ce matériau très largement utilisé dans l'industrie (bouteilles, fibres textiles, films, ...) est particulièrement représentatif des difficultés rencontrées. Le procédé comprend deux étapes principales : l'injection d'une préforme puis son chauffage et sa déformation par étirage-soufflage dans un moule.

Depuis les premières publications sur ce procédé [KAM 1981, BON 1981, CAK 1985, ROS 1989] où les auteurs se sont attachés à exploiter les possibilités offertes analytiquement pour résoudre des problèmes essentiellement géométriques (distribution des épaisseurs, évolution des rayons), les études se sont focalisées sur différents aspects plus spécifiques. De nombreux auteurs [KHA 1994, SCH 1996, McE 1998, DEB 1998, WAN 2000a] se sont consacrés à la simulation du procédé. Des modélisations sont proposées pour décrire la géométrie avec traitement des problèmes dus aux grandes déformations, à la gestion du contact entre le moule et la bouteille, à la discrétisation temporelle ou encore à l'intégration du modèle de comportement. Parallèlement, des publications à caractère plus rhéologique telles que celles de Le Bourvellec [LeB 1990], Axtell et Haworth [AXT 1990 AXT 1994], Vigny et al. [VIG 1999] proposent de nombreux résultats d'essais pour des sollicitations en étirage. En complément de ces deux types d'études, des articles [GUP 1995, HIE 1995, SAK 1996, WIN 1997, VER 1997a, VAR 1998, MAT 1999] sur des observations de la microstructure en terme de cristallisation et de morphologie, se concentrent sur l'influence des déformations sur les propriétés finales du matériau. Concernant l'aspect modélisation, certains modèles récents [DOU 1999, POI 2001] proposent de coupler la cristallisation aux sollicitations mécaniques.

Le chapitre 1 est consacré à la présentation du matériau et du procédé dans un contexte industriel, puis nous y évoquons les modèles classiquement proposés pour décrire le comportement du PET. Les problématiques industrielle et scientifique se dégagent alors :

- comment prévoir les caractéristiques géométriques et mécaniques finales d'une bouteille?
- comment modéliser le comportement du matériau utilisé, le Poly(Ethylène Terephthalate) pour les conditions de sollicitations complexes du procédé?

Pour tenter d'y répondre, nous nous sommes basés sur deux axes principaux :

- la meilleure compréhension de l'influence des paramètres macroscopiques de l'étirage sur les caractéristiques du matériau
- la réalisation d'essais pertinents vis-à-vis des sollicitations industrielles,

les données générées servant alors de base d'identification et de validation de modèles de comportement, aptes à simuler non seulement le comportement mécanique du matériau, mais également les évolutions de sa micro-structure.

Dans le chapitre 2, nous détaillons la microstructure du PET et présentons différents moyens et techniques permettant sa caractérisation. Nous nous plaçons dans le cas d'une sollicitation mécanique simple, de traction uni-axiale. Les essais réalisés nous permettent de mettre en oeuvre différents moyens d'observation de la micro-structure, en particulier la diffraction des rayons X. Afin de mieux contrôler la micro-structure générée, nous mettons en place un chauffage par infra-rouge (pour éviter la cristallisation thermique) et un montage de refroidissement très rapide (pour limiter l'évolution de la micro-structure après étirage). Les données obtenues permettent de compléter des études précédentes [CAS 1977, MAH 1999, GOR 2001b] et nous renseignent sur l'apparition de la cristallisation et l'influence des paramètres de l'étirage sur la morphologie cristalline.

L'une des difficultés expérimentale des études sur le PET reste de solliciter le matériau dans des conditions réalistes du procédé, tout en permettant une identification de son comportement et des modifications micro-structurales. Nous présentons dans le chapitre 3 les différents éléments mis en oeuvre (machine multi-axiale, éprouvettes cruciformes, logiciel d'inter-corrélation d'image, montage de chauffage et de "trempe") pour réaliser ces essais. Nous sollicitons ainsi des éprouvettes épaisses représentatives des préformes utilisées industriellement pour différents types d'étirages représentatifs du procédé (traction plane, traction bi-axiale simultanée, traction bi-axiale séquencée) et pour diverses conditions d'étirage (température, vitesse et élongation). Ces nombreux essais nous fournissent des données précieuses sur le comportement mécanique et la micro-structure induite.

L'objectif de notre étude n'est pas de développer un nouveau modèle de comportement mais plus de valider les modélisations existantes et de proposer des pistes pour leur amélioration. Dans le chapitre 4 nous testons ainsi les deux approches classiquement utilisées pour modéliser le comportement du PET en élongation : l'approche visco-élastique et l'approche hyper-élastique. Nous nous intéressons en particulier au modèle d'Edwards-Vilgis, et à une variante lui associant une contribution visco-élastique. Nous utilisons les différentes données mécaniques et micro-structurales pour dans un premier temps illustrer les possibilités et les limites des différentes approches, puis identifier et valider les paramètres des modèles retenus. Nous illustrons également dans ce dernier chapitre les possibilités d'un modèle visco-élastique couplé à une cinétique de cristallisation. La comparaison des résultats des simulations numériques réalisées avec les résultats expérimentaux, bénéficie en particulier de la richesse des informations issues de la technique de mesure des champs de déplacement.

# Chapitre 1 : Contextes industriel et scientifique

## Sommaire

---

1.1	Soufflage du PET : aspects matériau et procédé .....	5
1.1.1	Nature semi-cristalline du PET .....	5
1.1.2	Contexte de l'étirage-soufflage .....	6
1.1.3	Une illustration de l'interaction procédé / matériau .....	8
1.2	Comportement mécanique et revue des modélisations classiques .....	9
1.2.1	Modèles visco-élastiques .....	10
1.2.1.1	Modèles issus de la mécanique des milieux continus .....	10
1.2.1.2	Modèles issus d'une représentation moléculaire .....	12
1.2.2	Modèles hyper-élastiques .....	14
1.2.2.1	Cadre général et définitions .....	15
1.2.2.2	Modèles phénoménologiques ou empiriques .....	15
1.2.2.3	Statistique moléculaire et modèles associés .....	16
1.2.3	Limites et développements .....	19
1.2.3.1	Modèles visco-élastiques .....	19
1.2.3.2	Modèles hyper-élastiques .....	19
1.2.3.3	Prise en compte de la cristallisation induite .....	20
1.3	Conclusion .....	22

---

Nous souhaitons présenter dans ce premier chapitre les problématiques industrielles et scientifiques de l'étude.

Dans la première partie, nous gardons un point de vue technologique pour décrire le matériau et le procédé du soufflage des bouteilles plastiques. Nous mettrons en particulier en évidence l'influence forte des paramètres de l'étirage industriel sur les propriétés mécaniques finales du PET. La préoccupation industrielle est ainsi de pouvoir prédire les propriétés induites par le procédé afin d'évaluer le comportement de la bouteille finale.

Nous évoquerons dans la deuxième partie les différents modèles proposés pour simuler la déformation du PET, qu'ils soient visco-élastiques ou hyper-élastiques, basés sur des considérations phénoménologiques ou moléculaires. Les limites de ces modèles et leurs développements possibles, en particulier pour prendre en compte la cristallisation induite, seront alors évoqués. Le problème scientifique est ici de réussir à disposer d'un modèle représentatif de l'évolution de la microstructure pour des sollicitations complexes.

De ces problématiques industrielles et scientifiques se dégagent deux aspects majeurs, qui seront abordés dans la suite de notre étude.

D'une part, il est important de pouvoir qualifier et comprendre l'évolution de la microstructure du PET à la fois au cours de l'étirage mais également après déformation. D'autre part, une démarche de validation des modèles de comportement proposés nécessite la mise en place d'essais de sollicitation multi-axiale, au vu de la dépendance du comportement et de la microstructure du matériau, mais également de la réponse des modèles de comportement à l'histoire et au type de déformations subies.



## 1.1 Soufflage du PET : aspects matériau et procédé

### 1.1.1 Nature semi-cristalline du PET

Parmi les thermoplastiques utilisés dans l'industrie, la nature composite des semi-cristallins les rend particulièrement intéressants. En effet, la cristallisation sous déformation au cours du procédé permet de stabiliser la mise en forme du matériau mais également d'obtenir des caractéristiques mécaniques proches de matériaux thermoplastiques renforcés de fibres, sans le surcoût ni les hétérogénéités générés.

Le PET (Poly(-éthylène téréphthalate-)) est un polyester obtenu par polycondensation à partir des produits de base : acide téréphthalique et éthylène glycol (figure 1). Sa structure peut être amorphe ou partiellement cristalline (jusqu'à 50 %). La possibilité de passer d'une phase à l'autre dépend fortement de la température : en dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g \approx 80^\circ\text{C}$ ), les chaînes ne sont pas assez mobiles et le matériau est solide, avec une microstructure figée; au dessus de la température de fusion (environ  $270^\circ\text{C}$ ), les liaisons entre les chaînes sont détruites, le matériau est liquide. Entre ces deux températures, les chaînes sont mobiles et leur conformation peut changer. C'est ce dernier état du matériau qui est intéressant pour beaucoup de procédés de fabrication car il permet à la fois de déformer celui-ci avec moins d'efforts et de faire évoluer sa microstructure.

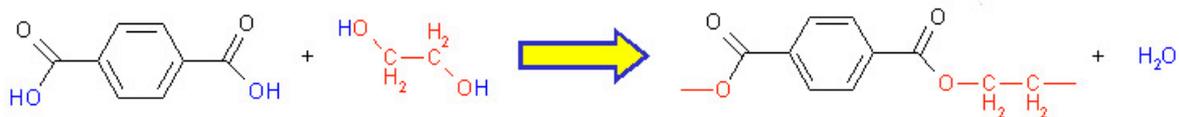


Figure 1 : Synthèse du Poly(-éthylène téréphthalate-)

Pour modifier la structure des chaînes rendues mobiles, c'est-à-dire finalement passer du désordre à l'ordre, il faut un apport énergétique. Cet apport peut être thermique (on parle de cristallisation naturelle ou statique), ou mécanique, par déformation permanente du matériau. Cet apport d'énergie par déformation est le plus intéressant pour plusieurs raisons :

- il est plus rapide (il amène les chaînes à s'étirer et s'orienter, facilitant ainsi leur passage d'un état désordonné amorphe à un état structuré cristallisé)
- l'orientation induite augmente la résistance mécanique du matériau
- les cristaux formés conservent la translucidité du matériau, contrairement aux cristaux générés par cristallisation thermique (les lamelles formées restant de dimensions faibles par rapport aux longueurs d'onde du spectre visible).
- les modifications de la microstructure (orientation et cristallisation) sont à l'origine d'un fort durcissement de la réponse du matériau en élongation et cet écrouissage progressif permet de stabiliser l'écoulement plastique et de garantir des épaisseurs constantes.

Dans cet état cristallisé et orienté, le PET présente de nombreuses qualités : de très bonnes propriétés mécaniques (haute rigidité, bonne résistance à la traction et au déchirement), de bonnes propriétés optiques et des propriétés barrières au  $\text{CO}_2$ .

Ces caractéristiques font du PET un matériau très largement utilisé pour la fabrication des bouteilles, des films ou encore des fibres textiles. Sa percée sur le marché des bouteilles en

particulier est très importante : la consommation de 2,8 millions de tonnes en 1995 est aujourd'hui de près de 6 millions. Et s'il était à l'origine destiné aux boissons gazeuses, il est maintenant couramment utilisé pour l'eau minérale, l'huile et désormais la bière.

### 1.1.2 Contexte de l'étirage-soufflage

Le soufflage des bouteilles plastiques est un procédé "froid" : une première étape consiste à injecter des préformes amorphes, qui sont ensuite chauffées et soufflées avec bi-orientation (longitudinale puis radiale) des macromolécules.

Les préformes sont obtenues par injection : le polymère est plastifié dans un système d'extrusion composé d'un fourreau chauffant et d'une vis, le frottement et la déformation mécanique aidant à la plastification du polymère. La matière est alors injectée dans un moule régulé entre 10 et 20 °C, de manière à figer le PET dans un état amorphe. Le matériau se trouve ainsi dans un état hors équilibre et les sollicitations mécaniques ultérieures vont favoriser le processus de cristallisation.

Ces préformes alimentent une "souffleuse". Elles sont transférées dans le four de réchauffage par une étoile d'alimentation. Une fois dans le four, les préformes posées sur les tournettes défilent devant les lampes à infrarouge (figure 2). Le col, sur lequel le goulot est déjà formé, reste protégé de la chaleur par deux rails en acier. Les préformes sont animées d'un mouvement de rotation qui homogénéise leur température, qui doit atteindre environ 100 °C en quelques secondes.

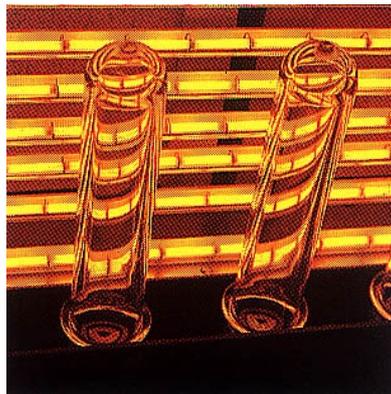


Figure 2 : Chauffage industriel des préformes (Doc. SIDEL)

Les préformes réchauffées sont saisies par le col à l'aide d'une pince, retournées puis positionnées dans le moule. Le moule portefeuille s'ouvre et se ferme à l'aide de bras actionnés par une came. Ce moule est placé dans une unité porte-moule enveloppante à verrouillage intégré. Le nez de soufflage est introduit dans le col de la préforme et permet le guidage de la tige d'élongation (ou canne) qui assure l'orientation axiale. La mise en forme de la bouteille s'effectue en 2 étapes :

- la première opération consiste en un étirage par la canne dans l'axe de l'objet et un soufflage léger (8 bar). La vitesse d'élongation axiale est d'environ 0,8 à 1,2 m/s. La vitesse radiale dépend de la pression de soufflage et de la viscosité du PET. Au cours de cette étape, le retard au soufflage est un paramètre déterminant pour la distribution des épaisseurs. Il s'agit du laps de temps entre le début de l'étirage axial de la préforme et le déclenchement du soufflage. Une durée trop courte conduit à des épaisseurs importantes dans le haut de la bouteille et des risques de

perforation du fond. Un temps trop long produit l'effet inverse et induit de faibles épaisseurs de paroi et un fond épais difficile à refroidir.

- la seconde opération est un étirage radial par soufflage (pression  $30 < p < 40$  bar) qui permet de plaquer complètement le matériau sur les parois du moule et d'obtenir les détails de forme de la bouteille finale.

Le moule est refroidi par une circulation interne d'eau réfrigérée. La bouteille est ensuite transportée par un arbre de transfert muni d'une pince sur le convoyeur de sortie. Les souffleuses industrielles permettent d'atteindre jusqu'à 50 000 bouteilles par heure.

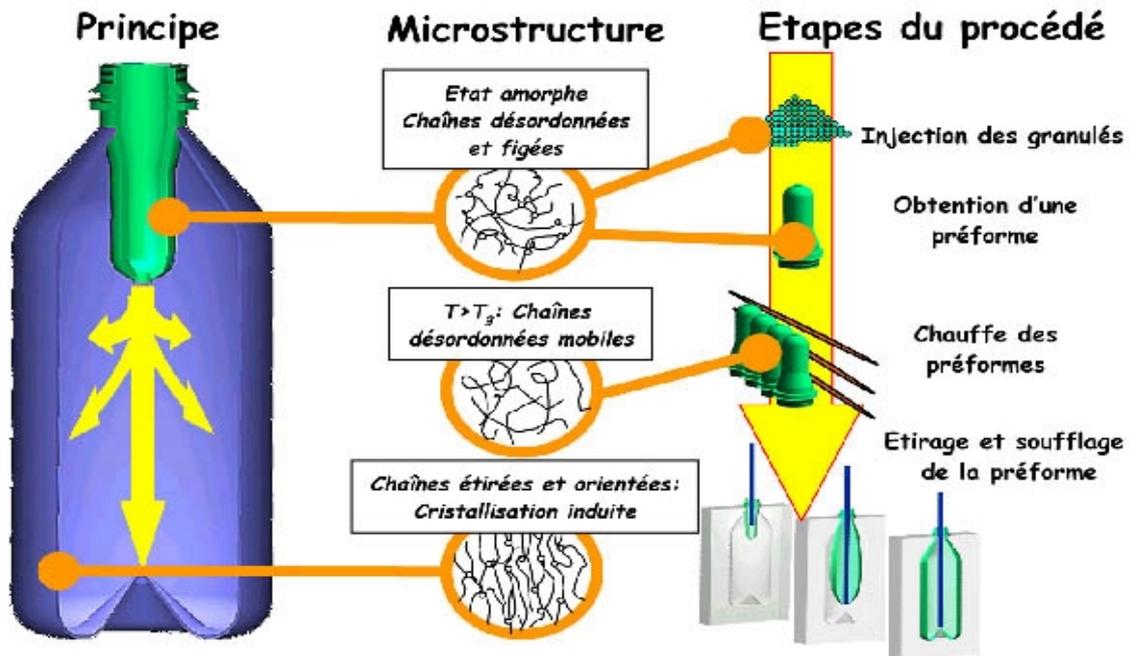


Figure 3 : Principe du procédé et micro-structure associée aux différentes étapes

La figure 3 résume les différentes étapes du procédé et leur associe l'évolution schématique de la microstructure du PET.

Cette description succincte du procédé montre que de nombreux facteurs peuvent intervenir sur les caractéristiques du produit fini. Outre le matériau, évoqué dans la partie précédente, on peut relever : la vitesse de la canne d'étirage, la pression de soufflage, la température de la préforme, le retard du soufflage par rapport à l'élongation, la géométrie de la préforme, la régulation thermique du moule ...

Comme nous l'illustrerons dans la partie suivante, ces paramètres modifient sensiblement les caractéristiques mécaniques des bouteilles. Pour qualifier leur résistance mécanique, les industriels les soumettent à une série de tests (top load, burst test, ...). En l'absence de modèles prédictifs, cette démarche de validation du procédé pour un nouveau produit est forcément très coûteuse car elle nécessite le soufflage effectif des bouteilles prototypes et donc la réalisation des moules d'injection et de soufflage associés.

### 1.1.3 Une illustration de l'interaction procédé / matériau

Dans cette partie, nous souhaitons mettre en évidence l'influence forte de certains paramètres du procédé sur les propriétés mécaniques finales. Nous nous intéressons en particulier à l'influence du taux d'étirage. La présentation complète de cette étude est disponible par ailleurs [CHE 2001a].

La géométrie de la préforme est déterminante sur les taux d'étirage longitudinaux et radiaux. Ces derniers sont limités par les possibilités d'étirage du PET ; on retient en général des taux de l'ordre de 3,5 pour chaque direction, soit un taux de bi-orientation pouvant varier de 9 à 16 suivant les préformes. Sur des bouteilles soufflées à partir de quatre préformes différentes (par exemple, préforme 31 sur la [figure 4](#)) on découpe des éprouvettes dans le sens longitudinal et suivant la circonférence dans la région cylindrique de chaque bouteille.

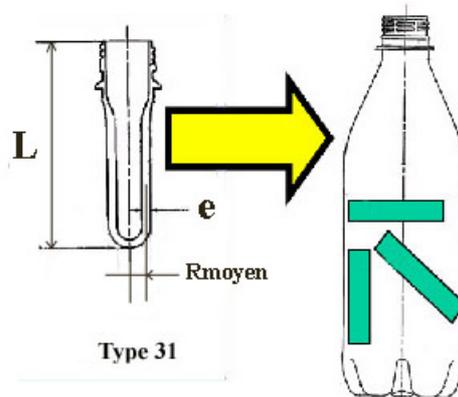


Figure 4 : Exemple de préforme, bouteille associée et emplacement des éprouvettes découpées

En connaissant la géométrie de la bouteille et des différentes préformes, on peut calculer les taux d'étirage en fonction du taux d'élongation longitudinal.

Nous procédons alors à des essais de traction à température ambiante et à faible vitesse de déplacement de la traverse (1 mm/s).

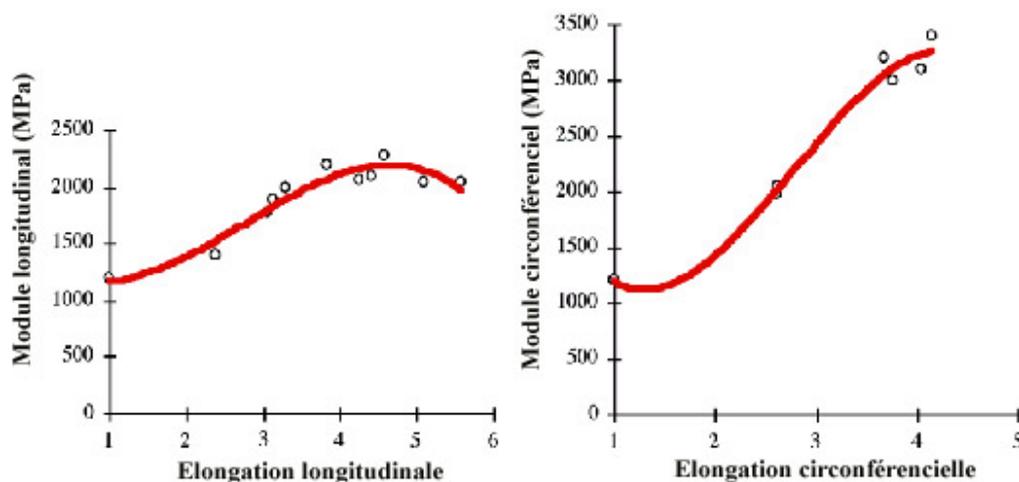


Figure 5 : Evolution du module élastique en fonction de l'élongation pour des échantillons découpés dans une bouteille

L'étude des modules élastiques mesurés est résumée sur les deux graphiques de la [figure 5](#). Le premier représente le module élastique de l'éprouvette longitudinale en fonction du taux d'élongation longitudinal. Le second représente le module des éprouvettes circonférentielles en fonction du taux d'élongation circonférentiel. Sur la première courbe, on pourra noter un taux optimal de l'ordre de 4,5 pour lequel les effets de l'augmentation de la rigidité sont les plus nets. Par contre, on ne retrouve pas cet optimum pour la seconde courbe ; on peut certainement envisager d'augmenter encore cette composante de l'élongation. En effet, la plage des taux circonférentiels testée est plus faible que celle des taux longitudinaux.

On observe également que les deux courbes ne se superposent pas : pour un même taux de 4 par exemple, le module circonférentiel (3200 MPa) est bien plus élevé que le module longitudinal (2100 MPa). On peut voir là un effet de la vitesse de déformation lors du soufflage. En effet, dans le cas longitudinal la vitesse est imposée par la canne d'étirage et donne la même vitesse de déformation dans les 4 cas. Cette vitesse de déformation est de l'ordre de  $V/L$  où  $V$  est la vitesse de la canne et  $L$  la longueur de la préforme ([voir figure 4](#)). Par contre, la vitesse de déformation circonférentielle est la conséquence de la pression interne  $P$  ; elle est de l'ordre de  $PR/ev$  où  $R$  et  $e$  sont le rayon moyen et l'épaisseur de la préforme, et  $v$  la viscosité du PET à la température de soufflage. Cette interprétation est confirmée par de nombreuses études et les essais uni-axiaux, présentés dans la partie 2.3.

Cette augmentation des propriétés mécaniques et l'anisotropie induites par le procédé se retrouvent également pour les résistances élastiques et à rupture.

On observe donc une forte influence des paramètres du procédé sur les propriétés mécaniques du PET. Si l'évolution de la microstructure au cours du procédé est clairement à l'origine de ces modifications, des relations directes sont difficiles à établir. En effet, la microstructure d'une bouteille plastique évolue suivant la hauteur (goulot, corps, fond) mais également et surtout suivant son épaisseur [GOR 2001, EVE 2002]. Ainsi le PET d'une bouteille obtenue par étirage-soufflage est un matériau cristallisé, donc composite, multi-orienté, et dont la taille et la morphologie des fibres varient.

Nous illustrerons cette micro-structure complexe dans le chapitre 2 où sont présentées les informations nécessaires à sa description ainsi que les moyens d'observation associés.

## **1.2 Comportement mécanique et revue des modélisations classiques**

Nous nous intéressons dans notre étude au comportement du PET pour des températures comprises entre 5 et 25°C au dessus de sa température de transition vitreuse  $T_g$ . La [figure 6](#) présente l'allure caractéristique de la réponse du PET pour une sollicitation uni-axiale et pour différentes températures, à vitesse d'étirage identique.

Pour cette plage de température, la réponse du polymère à une sollicitation mécanique est caractérisée par :

- une nature visqueuse prononcée, illustrée par sa sensibilité à la vitesse de déformation
- une élasticité provenant de l'étirage des chaînes moléculaires et visible dès la fin de la sollicitation
- un durcissement important pour une plage de température et de vitesse, et à partir d'un taux d'étirage "critique", ce dernier dépendant des conditions de température et de vitesse.

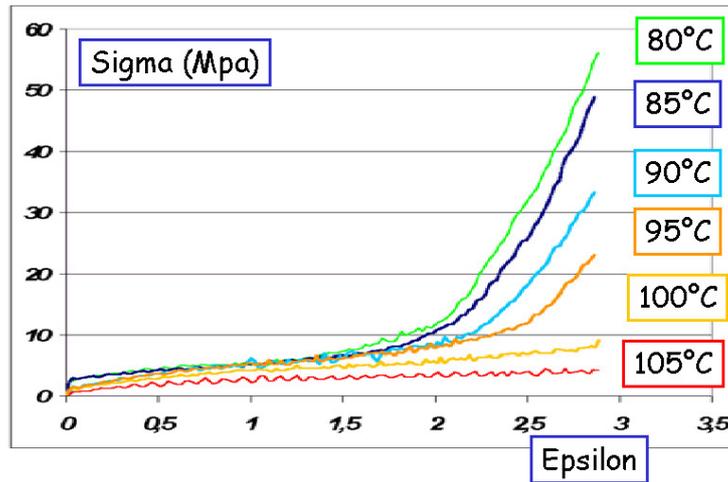


Figure 6 : *Comportement caractéristique du PET en traction uni-axiale pour  $T > T_g$*

Nous verrons dans cette partie les modèles qui peuvent correspondre au comportement du PET, en nous basant d'une part sur des modèles de type visco-élastiques, représentatifs des deux premiers points, et d'autre part sur des modèles basés sur une approche hyper-élastique, qui sont associés plus naturellement au troisième point et à la nature "caoutchoutique" du PET dans la plage de température considérée.

Dans ce paragraphe, notre but n'est pas de faire une présentation exhaustive des modèles de ces deux familles, mais simplement d'en introduire les principaux concepts. Nous mettrons en évidence dans le paragraphe 1.2.3 leurs limites et les développements nécessaires pour ajuster leur comportement macroscopique mais également les pistes possibles afin de prendre en compte les modifications micro-structurales. Enfin, l'influence des différents paramètres et l'aptitude de certains de ces modèles à décrire le comportement du PET seront plus particulièrement étudiés dans le chapitre 4.

### 1.2.1 Modèles visco-élastiques

Les modèles visco-élastiques offrent une grande diversité pour la description du comportement des polymères sous sollicitations complexes et en grandes déformations. Leur application est naturelle pour la modélisation du comportement des polymères à l'état fondu, mais ils peuvent aussi fournir des éléments de compréhension intéressants pour un état pâteux. Leur principale limite est la description du durcissement, nous verrons dans le paragraphe 1.2.3 comment les modifier en conséquence.

#### 1.2.1.1 Modèles issus de la mécanique des milieux continus

Ces modèles classiques sont très couramment utilisés, en particulier pour modéliser le comportement des polymères fondus. Nous présentons ici quelques uns de ces modèles :

- Maxwell 
$$\theta \frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} + \underline{\underline{\Sigma}} = 2G\theta \underline{\underline{D}}$$

- White Metzner 
$$\frac{\theta}{1+\theta\sqrt{2\underline{\underline{D}}:\underline{\underline{D}}}} \frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} + \underline{\underline{\Sigma}} = 2G \frac{\theta}{1+\theta\sqrt{2\underline{\underline{D}}:\underline{\underline{D}}}} \underline{\underline{D}}$$

- Giesekus 
$$\theta \frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} + \underline{\underline{\Sigma}} + \frac{\alpha}{G} \underline{\underline{\Sigma}} \cdot \underline{\underline{\Sigma}} = 2G\theta \underline{\underline{D}}$$

- Phan Tien et Tanner (forme 1)

$$\theta \frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} + \left( 1 + \frac{\alpha}{G} \text{Tr}(\underline{\underline{\Sigma}}) \right) \underline{\underline{\Sigma}} = 2G\theta \underline{\underline{D}}$$

- Phan Tien et Tanner (forme 2)

$$\theta \frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} + \exp(\alpha \text{Tr}(\underline{\underline{\Sigma}})) \underline{\underline{\Sigma}} = 2G\theta \underline{\underline{D}}$$

Dans ces expressions,  $\underline{\underline{D}}$  est le tenseur des vitesses de déformations et  $\underline{\underline{\Sigma}}$  le tenseur des extra-contraintes. Rappelons que si  $\underline{\underline{\sigma}}$  est le tenseur des contraintes de Cauchy et  $p$  la pression hydrostatique,  $\underline{\underline{\Sigma}}$  est défini tel que  $\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\Sigma}} - p \underline{\underline{1}}$ .

Pour tous les modèles présentés,  $\theta$  désigne le temps de relaxation et  $G$  le module élastique en cisaillement. On peut alors définir la viscosité  $\eta = \theta G$ . Le paramètre sans dimension  $\alpha$  intervenant dans certains modèles est ajustable. Compte tenu des grandes déformations mises en jeu, se pose le choix de la dérivée par rapport au temps. Nous utilisons ici une dérivée convective d'Oldroyd sur laquelle nous reviendrons au chapitre 4.

Comme un fluide visco-élastique réel présente le plus souvent plusieurs temps de relaxation, on peut également choisir d'écrire le tenseur des extra-contraintes  $\underline{\underline{\Sigma}}$  comme la somme des tenseurs des extra-contraintes associés à chaque mode de relaxation  $\underline{\underline{\Sigma}} = \sum_i \underline{\underline{\Sigma}}_i$ .

Pour prendre en compte la dépendance de la viscosité avec la température on utilise classiquement une loi arhénienne du type :

$$f(T) = \exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

avec  $E$  une énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T_0$  une température de référence.

On peut également utiliser une description plus fine, par une loi de type WLF (Williams, Landel, Ferry) :

$$f(T) = \exp\left(\frac{C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0}\right)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes dépendantes du choix de  $T_0$ .

Pour ces deux expressions, on définit  $\eta(T) = \eta_0 f(T)$ , où  $\eta_0 = \eta(T_0)$ .

La dépendance, en régime établi, de la viscosité à la vitesse de déformation est illustrée par la [figure 7](#) qui montre l'évolution du rapport entre viscosité élongationnelle  $\eta_e$  et viscosité en

cisaillement  $\eta_o$ , dans le cas de la traction simple et de la traction plane, en fonction de la vitesse de déformation.

La comparaison de ces figures illustre que la réponse de ces modèles dépend du type de sollicitation.

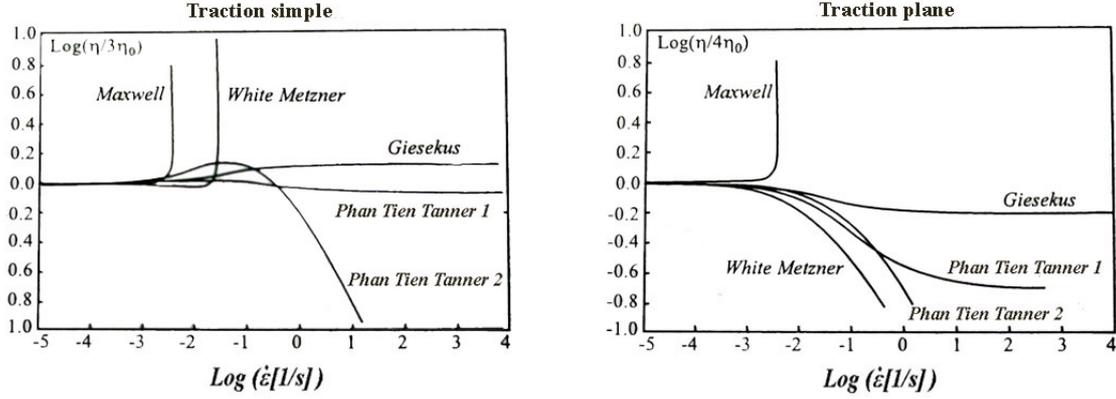


Figure 7 : Influence de la vitesse de déformation et du type de sollicitation sur la réponse de quelques modèles visco-élastiques (adaptée d'après [AMA 2001])

Ces modèles possèdent donc a priori des propriétés intéressantes pour décrire le comportement du PET, puisqu'ils permettent de décrire aisément à la fois la dépendance à la vitesse et la température de déformation, ainsi qu'au type de sollicitation. Notons que certains d'entre eux (par exemple celui de Maxwell) sont limités en vitesses de déformation admissibles par l'atteinte d'une asymptote.

Ces approches phénoménologiques sont séduisantes par leur simplicité mais ne permettent pas de relier leurs paramètres à des paramètres microscopiques. Une première approche peut être de considérer des modélisations issues des haltères élastiques, linéaires (on retrouve alors le modèle de Maxwell [CHE 1993]), ou non linéaires (FENE) [LOD 1968]. Cependant la compréhension et la prédiction de l'évolution de la microstructure du PET nécessitent des modélisations moléculaires plus fines, permettant en particulier de décrire les interactions entre chaînes moléculaires.

### 1.2.1.2 Modèles issus d'une représentation moléculaire

Les premiers modèles proposés qui prennent en compte les interactions entre les chaînes sont de type "reptation" [DeG 1971, DOI 1975]. Ils considèrent qu'une chaîne s'inscrit dans un tube fermé constitué par les chaînes voisines. On obtient alors la forme intégrale du tenseur des extra-contraintes du type :

$$\underline{\underline{\Sigma}}(t) = \frac{G}{\tau_d} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t'-t}{\tau_d}\right) \underline{\underline{Q}}(\underline{\underline{F}}(t,t')) dt'$$

où  $\underline{\underline{F}}$  est le tenseur gradient de la transformation entre les instants  $t'$  et  $t$  et  $\underline{\underline{Q}}$  le tenseur de Doi-Edwards [DOI 1975] tel que :

$$\underline{\underline{Q}} = \frac{1}{\langle |\underline{\underline{F}} \underline{\underline{u}}'| \rangle} \left\langle \frac{(\underline{\underline{F}} \underline{\underline{u}}')(\underline{\underline{F}} \underline{\underline{u}}')}{|\underline{\underline{F}} \underline{\underline{u}}'|} \right\rangle \approx \left\langle \frac{(\underline{\underline{F}} \underline{\underline{u}}')(\underline{\underline{F}} \underline{\underline{u}}')}{|\underline{\underline{F}} \underline{\underline{u}}'|^2} \right\rangle$$

et  $\underline{\underline{u}}'$  est défini comme un vecteur unitaire de la transformation  $\underline{\underline{F}}$ .

Le temps de relaxation d'une chaîne est alors défini comme la somme de trois temps distincts :  $\theta_a$  défini comme le temps de Rouse ,  $\theta_b$  qui est le temps caractéristique de rétractation et enfin  $\theta_c$  , le temps caractéristique de reptation.

Ce type de modèle est extrêmement intéressant pour la prévision des orientations induites (en particulier pour les polymères fondus), et nous verrons au chapitre 2 qu'il permet d'améliorer la compréhension du temps d'induction et de distinguer différents régimes d'orientation et de cristallisation. Cependant, la topologie linéaire des chaînes et le temps de relaxation très court d'une chaîne dans son tube ne permettent pas d'élongation et donc de rigidité sous étirage.

Pour pallier ce défaut et pour prendre en compte la géométrie des polymères branchés, des modèles récents ont été proposés, qui modifient la topologie élémentaire des chaînes moléculaires. Nous utiliserons en particulier le modèle "Pom-Pom" [McL 1998] qui suppose l'existence de branches aux extrémités : la reptation de la partie linéaire de la chaîne nécessite alors un seuil d'énergie pour faire pénétrer les branches. La géométrie de la chaîne élémentaire comprend les paramètres  $S_a$  (longueur des bras),  $S_b$  (longueur de la branche centrale) et  $q$  (le nombre de "branches"). La configuration dynamique de la chaîne élémentaire peut alors être décrite par les variables  $\underline{S}$ , l'élongation  $\lambda$  du maillon extensible et  $S_c$  (la pénétration des branches dans le tube). Le tenseur  $\underline{S} = \langle \underline{u} \underline{u} \rangle$  décrit la distribution des orientations des chaînons flexibles, considérés parallèles à  $\underline{u}$ . Le paramètre  $\lambda$  décrit l'élongation du chaînon à l'équilibre. En équilibrant les forces aux nœuds d'enchevêtrement, on obtient que  $\lambda$  ne peut excéder  $q$  [BIS 1999]. Une fois que cette élongation maximale est atteinte, les bras libres pénètrent d'une longueur  $S_c$  dans le tube. La figure 8 permet de repérer ces différents paramètres géométriques dans le cas où  $q = 3$ .

On peut associer un temps de relaxation  $\theta_a$ ,  $\theta_b$ ,  $\theta_s$  à chacun de ces phénomènes dynamiques. Le calcul de ces temps est disponible par ailleurs [BIS 1999]. Notons simplement ici que le temps de reptation  $\theta_b$  de la chaîne dépend de la reptation des bras dans le tube, caractérisée par la géométrie ( $S_a$ ,  $S_b$ ,  $S_c$ ,  $q$ ) et du temps de reptation  $\theta_a$  des bras :

$$\theta_b = \frac{4}{\pi} S_b^2 \phi_b \theta_a q , \text{ avec } \phi_b = \frac{S_b}{2qS_a + S_b}$$

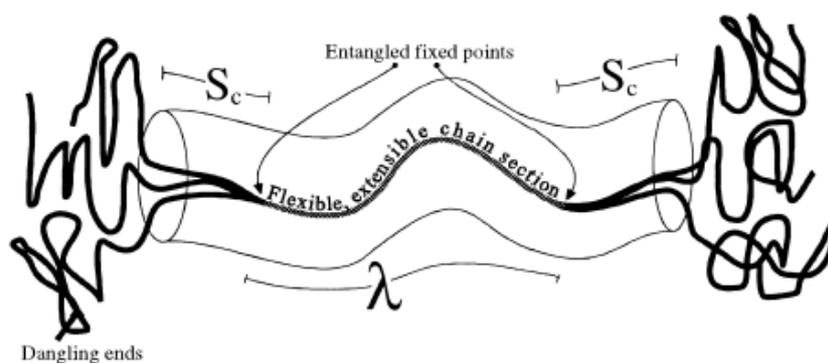


Figure 8 : Molécule du modèle Pom-Pom pour  $q = 3$  (D'après [BIS 1999])

Ces temps  $\theta_b$  et  $\theta_s$  correspondent respectivement aux temps de relaxation de l'orientation et au temps de relaxation de l'élongation des chaînes.

En reprenant la forme intégrale de Doi-Edwards pour le temps de relaxation  $\theta_b$ , la forme de  $\underline{S}$ , le tenseur de conformation des chaînes est le suivant :

$$\underline{\underline{S}}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{1}{\theta_b(t')} \exp\left(-\int_{t'}^t \frac{dt''}{\theta_b(t'')}\right) \underline{\underline{Q}}(\underline{\underline{F}}(t, t')) dt'$$

Sous l'hypothèse d'une relation de fermeture permettant d'écrire ces équations intégrales sous une forme différentielle, comme l'a proposé Amine Ammar dans ses travaux de thèse [AMA 2001], on obtient alors les équations d'évolution suivantes, avec  $\underline{v}$  le vecteur vitesse :

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{\underline{S}}}{dt} &= \underline{\underline{grad v}} \cdot \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{grad v}}^T - 2(\underline{\underline{S}} : \underline{\underline{grad v}})\underline{\underline{S}} - \frac{1}{\theta_b} \left( \underline{\underline{S}} - \frac{1}{3} \right) \\ \frac{d\lambda}{dt} &= \lambda(\underline{\underline{grad v}} \cdot \underline{\underline{S}}) - \frac{1}{\theta_s}(\lambda - 1) \end{aligned}$$

En considérant que la cinétique de pénétration est beaucoup plus rapide que celles des relaxations  $\theta_a$  et  $\theta_b$ , on obtient  $\theta_b$  constant et le tenseur  $\underline{\underline{\sigma}}$  s'écrit:

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{1}} + \frac{15}{4}G_0\phi_b^2\lambda^2(t)\underline{\underline{S}}(t)$$

avec  $G_0$  un module d'élasticité et  $p$  la pression hydrostatique.

Ce dernier modèle nous permet de prendre en compte l'élongation des chaînes du fait des différents temps de relaxation. On peut ainsi modéliser le durcissement au travers d'une inextensibilité des chaînes (ce sera également le cas pour le modèle d'Edwards et Vilgis détaillé plus bas).

Ces modèles à considérations moléculaires donnent accès non seulement à l'orientation des chaînes (via le tenseur de conformation  $\underline{\underline{S}}$ ), mais éventuellement à leur élongation. Le modèle Pom-Pom sera plus particulièrement utilisé dans une version couplée à la cristallisation, dans le chapitre 4. Cependant, si des interprétations moléculaires sont envisageables, les paramètres de ce dernier modèle ne peuvent être utilisés directement comme une représentation de la physique du PET car ce modèle se base sur des chaînes ramifiées alors que le PET est un polymère à chaînes linéaires.

### 1.2.2 Modèles hyper-élastiques

A l'origine, les modèles hyper-élastiques sont destinés à la modélisation des matériaux élastomères. Cependant, ils sont aussi parmi les plus employés pour décrire le comportement du PET car ils correspondent bien à l'état "caoutchoutique" du matériau dans cette plage de température, le durcissement structural apparaît naturellement et la modélisation moléculaire donne des paramètres intéressants à confronter avec la microstructure.

Pour une température proche de  $T_g$  (i.e. 80-85°C), de nombreux auteurs [PIN 1966, GOR 1994, BUC 1996, MAT 1997] ont d'ailleurs considéré une contribution viscoélastique quasi nulle, justifiant l'emploi de ces modèles purement hyper-élastiques.

Cependant, la limite principale de cette modélisation [WAR 1984, BUC 2000] est qu'elle ne prend pas en compte la nature visco-élastique du PET dans la gamme de température de mise en forme, clairement visible dans notre étude. Nous évoquerons dans le paragraphe 1.2.3 les modifications possibles.

### 1.2.2.1 Cadre général et définitions

Le tenseur gradient  $\underline{F}$  des déformations, pour un point matériel décrit par le vecteur  $\underline{X}_0$  dans sa configuration initiale et par le vecteur  $\underline{X}$  dans sa configuration matérielle, s'écrit :  $d\underline{X} = \underline{F} \cdot d\underline{X}_0$

On définit alors les tenseurs  $\underline{C}$  et  $\underline{B}$  respectivement tenseurs de Cauchy "droit" et "gauche", tels que:

$$\underline{C} = \underline{F}^T \underline{F} \quad \text{et} \quad \underline{B} = \underline{F} \underline{F}^T$$

Les matrices représentatives de ces tenseurs sont diagonalisables sous la forme de la matrice des extensions principales  $\lambda_i, i=1,3$ .

On peut alors exprimer les invariants de  $\underline{C}$  et  $\underline{B}$  :

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \\ I_3 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned}$$

L'hypothèse d'incompressibilité nous permet de déduire que  $I_3 = I$ .

La vérification du principe d'indifférence matérielle (loi de comportement invariante pour tout changement de référentiel) nous permet d'écrire la loi de comportement sous la forme :

$$\underline{\sigma}(t) = -p\underline{1} + S_{t \leq \tau} \{ \underline{B}(t), \underline{C}(\tau) \}$$

Dans le cas de l'élasticité, la relation de comportement ne dépend que de l'instant "t" et s'écrit :

$$\underline{\sigma}(t) = -p\underline{1} + S_{t \leq \tau} \{ \underline{B}(t) \}$$

En particulier, il suffit de supposer l'existence d'une énergie potentielle élastique  $W$  qui ne dépende que des invariants de  $\underline{C}$  et  $\underline{B}$  pour obtenir une écriture, par exemple eulérienne :

$$\underline{\sigma} = -p\underline{1} + \underline{B} \frac{\partial W}{\partial \underline{B}}$$

Dans les directions principales, on établit ainsi les relations suivantes,

- si  $W$  est exprimé en fonction des élongations principales :

$$\sigma_i = -p + \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i}$$

- si  $W$  est exprimé en fonction des invariants :

$$\sigma_i = -p + 2 \left( \lambda_i^2 \frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda_i} \frac{\partial W}{\partial I_2} \right)$$

### 1.2.2.2 Modèles phénoménologiques ou empiriques

Ces modèles relativement anciens permettent de bien décrire le durcissement observé lors des essais en grandes déformations. On pourra trouver une bonne mise en perspective historique par exemple dans les publications de Treloar [TRE 1975, 1976].

Parmi ces modèles, les plus couramment utilisés sont ceux de :

- Mooney [MOO 1940]  $W = C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3)$

- Rivlin [RIV 1948]  $W = \sum \{ C_{ij} (I_1 - 3)^i + C_2 (I_2 - 3)^j \}$
- Ogden [OGD 1972]  $W = \sum_{n=1}^N \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3)$

Ces modèles classiques peuvent être bien adaptés pour modéliser le comportement des matériaux élastomères. Ils paraissent intéressants au premier abord pour modéliser le comportement du PET car ils génèrent naturellement un comportement durcissant en traction. Cependant, une représentation correcte du comportement sous des sollicitations différentes nécessite souvent l'identification d'un grand nombre de paramètres. En outre, le sens physique de ces modélisations notamment lors du relâchement des contraintes est quasi nul et la relation avec l'évolution de la microstructure inexistante.

### 1.2.2.3 Statistique moléculaire et modèles associés

Pour améliorer le sens physique des modèles hyper-élastiques, une première étape consiste à modéliser le comportement d'une chaîne seule. On considère ainsi qu'une chaîne est constituée par  $N$  segments de longueur  $l$  et de conformation libre [TRE 1944]. La longueur statistique initiale de la chaîne est alors de  $\sqrt{N} l$  [TRE 1975]. L'entropie de cette chaîne, et donc son élasticité, est reliée au nombre de ses conformations possibles. Pour les décrire, il est nécessaire de définir une densité de probabilité, dont la plus simple est la version Gaussienne, proposée par Guth et Mark [GUT 1934]. Cependant, cette probabilité gaussienne ne permet pas de rendre compte du cas des chaînes très étirées. Pour décrire de manière plus réaliste le comportement des chaînes dans le cas de fortes extensions en particulier, il est nécessaire d'affiner la statistique de la chaîne. Celle-ci est en général basée sur une fonction de Langevin [KUH 1942, JAM 1943]. Plus récemment, on trouvera une explication détaillée chez Arruda et Boyce [ARR 1993], par exemple.

Une fois le comportement statistique des chaînes décrit, qu'il soit Gaussien ou non, il est possible de construire un modèle de réseau défini à partir d'une densité volumique de chaînes et supposé soumis à une déformation affine de la déformation macroscopique. Ce réseau "affine" est défini tel que les jonctions entre chaînes reposent sur les nœuds d'un réseau prédéfini et les chaînes peuvent s'interpénétrer, d'où l'appellation de réseau "fantôme" [JAM 1943]. Pour une statistique Gaussienne, cette modélisation conduit à l'expression suivante du potentiel hyper-élastique:

$$W = \frac{1}{2} G \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \right) = \frac{1}{2} G (I_1 - 3)$$

avec  $G$  le module de cisaillement:

$$G = \frac{\rho R T}{M_e} = N k T$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $M_e$  la masse moléculaire d'un segment,  $N$  le nombre de chaînes par unité de volume,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Notons ici que la dépendance linéaire de  $W$  avec  $I_1$  et l'absence de  $I_2$  dans cette expression laisse supposer que ce modèle ne pourra être satisfaisant pour décrire des sollicitations complexes.

Il est également possible de représenter le réseau par un modèle élémentaire à 3 [WAN 1952], 4 [FLO 1943, TRE 1946] ou 8 chaînes [ARR 1993]. Ces constructions permettent d'éviter une démarche d'intégration sur chaque chaîne aux coûts de calcul rédhibitoires. Elles sont utiles en particulier dans le cas d'une modélisation statistique de Langevin pour disposer d'une expression analytique du potentiel hyper-élastique. La figure 9 décrit ces différents types de réseaux.



Figure 9 : Modèles de réseaux à trois, quatre et huit chaînes dans une configuration non déformée

L'expression analytique des modèles non gaussien ne peut se faire qu'à partir du développement en série de l'inverse de la fonction de Langevin et nous ne donnons ici qu'à titre d'exemple l'expression obtenue pour le modèle d'Arruda et Boyce, à l'ordre 3 avec les mêmes définitions d'écriture que précédemment :

$$W = NkT \left[ \frac{1}{2}(I_1 - 3) + \frac{1}{20N} (I_1^2 - 9) + \frac{11}{1050N^2} (I_1^3 - 27) \right] + \dots$$

Ces différents modèles ont été élaborés pour des matériaux élastomères, pour lesquels les nœuds du réseau, considéré comme parfait, existent dès l'instant initial. Cette modélisation ne correspond pas à la microstructure du PET (voir chapitre 2) pour laquelle les enchevêtrements de chaînes sont plus ou moins mobiles et où aucun réseau figé n'existe au préalable. Leur description peut cependant être utile pour établir un cas de réseau parfait.

Afin de prendre en compte la nature différente des jonctions entre les chaînes, il est nécessaire de différencier les points de réticulation (liaison chimique) des enchevêtrements (frottement par encombrement stérique des chaînes). Ball et al. [BAL 1981] proposent le concept d'anneau glissant (voir figure 10), qui laisse la liberté aux chaînes de glisser pour les nœuds d'enchevêtrement. Une mesure de cette liberté de glissement est  $\eta$  qui est liée à la longueur potentielle de chaîne  $a$  pouvant glisser : si  $\eta = 0$ , il n'y a pas de glissement possible et l'enchevêtrement se comporte comme un nœud de réticulation; si  $\eta \rightarrow \infty$  les chaînes glissent librement. Le potentiel hyper-élastique qui en découle s'écrit :

$$W = \frac{kT}{2} \left\{ N_c \sum_i \lambda_i^2 + N_s \sum_i \left( \frac{(1+\eta)\lambda_i^2}{1+\eta\lambda_i^2} + \ln(1+\eta\lambda_i^2) \right) \right\}$$

avec:  $N_c$  le nombre de nœuds figés et  $N_s$  le nombre de nœuds glissants

On peut alors faire dépendre  $N_s$  d'une norme de la vitesse de cisaillement [MAT 1997], ou du premier invariant  $I_1$  [SWE 1997].

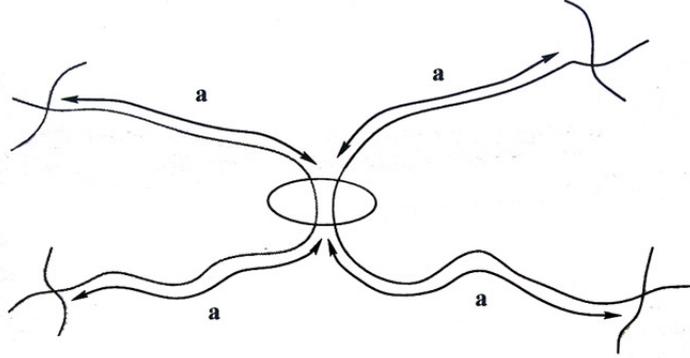


Figure 10 : Représentation d'un anneau glissant modélisant un enchevêtrement (d'après [BAL 1981])

Ce modèle souffre du même défaut que celui constaté pour une statistique Gaussienne des chaînes : le comportement du réseau pour de grandes élongations ne rend pas compte de l'inflexion des courbes induite par le durcissement. Une possibilité est de modéliser les chaînes environnantes comme un "tube de courant", dans lequel il peut y avoir reptation de la chaîne considérée (à rapprocher d'une modélisation de type Doi-Edwards pour les modèles visco-élastiques). Edwards et Vilgis [EDW 1986] proposent en particulier de modéliser les portions de ce tube de courant par deux anneaux glissants successifs. Cette distance statistique déjà définie dans le modèle de Ball est liée à  $\eta$  et  $a$ . En définissant la longueur  $l$  d'un segment statistique d'une chaîne isolée, on peut alors définir la limite  $\alpha = l/a$  d'extensibilité de la chaîne.

L'expression du potentiel hyper-élastique devient alors :

$$W = \frac{kT}{2} \left\{ N_c \left( \frac{(1-\alpha^2) \sum_i \lambda_i^2}{1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} + \ln(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2) \right) + N_s \left( \frac{(1+\eta)(1-\alpha^2)}{1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} \sum_i \frac{\lambda_i^2}{1+\eta \lambda_i^2} + \ln(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2) + \sum_i \ln(1+\eta \lambda_i^2) \right) \right\}$$

Si  $\alpha = 0$ ,  $a$  est très grand devant  $l$  et la conformation de la chaîne est libre : on retrouve un réseau de type Gaussien.

Si  $\alpha \geq 1$ , l'élongation de la chaîne est impossible.

On définit la limite d'extensibilité  $\lambda_{max} = 1/\alpha$ .

Une étude récente [SWE 1999] a montré que le modèle d'Edwards-Vilgis était l'un des plus complet car il permet de retrouver des modèles statistiques [WU 1993, ARR 1993] pour des cas particuliers (respectivement  $N_c = 0$  et  $N_c$  faible). Il a de plus été utilisé avec succès dans de nombreuses études [LON 1991, BUC 1996, ADA 2000], c'est pourquoi nous détaillerons sa capacité à modéliser le comportement du PET dans le chapitre 4.

### 1.2.3 Limites et développements

#### 1.2.3.1 Modèles visco-élastiques

La principale limitation des modèles classiques de la visco-élasticité est qu'ils ne permettent pas de modéliser le durcissement constaté, par exemple pour un étirage uni-axial à vitesse de déformation constante. Une autre limite de ces modèles visco-élastiques apparaît lorsqu'on s'intéresse au comportement du matériau en relaxation à taux de déformation constant (recouvrement). Les modèles visco-élastiques prévoient un retour à une contrainte nulle alors que dans les essais réalisés, la contrainte atteint une valeur asymptotique d'autant plus élevée que la température de traction est basse.

Nous illustrerons plus particulièrement ces limites et détaillerons les palliatifs possibles dans le chapitre 4. Nous verrons en particulier la possibilité de faire évoluer la viscosité au cours de l'étirage ou d'associer en parallèle une branche élastique au comportement visco-élastique en évoluant vers un modèle de type "Zéner" (voir figure 11).

#### 1.2.3.2 Modèles hyper-élastiques

Ces modélisations ne prennent pas en compte la nature visco-élastique du PET. Or cette composante, si elle peut être négligée lorsqu'on se place à une température très proche de  $T_g$ , est clairement visible dans la gamme de température de mise en forme. Ainsi, l'identification des paramètres pour des modèles purement hyper-élastiques conduit à des valeurs différentes pour chaque couple de vitesse / température d'étirage.

De la même manière que pour les modèles visco-élastiques, une autre limite de ces modèles est illustrée par la confrontation au comportement du matériau pour des essais de recouvrement : les modèles hyper-élastiques prédisent une contrainte constante en fin de traction.

Pour introduire une part de visco-élasticité dans les modélisations hyper-élastiques, il est possible de mettre en parallèle une branche visco-élastique plus ou moins élaborée [HAW 1968, BUC 1995]. On retrouve alors une modélisation du type "Zéner", comme nous l'avions évoqué pour les modèles visco-élastiques (figure 11).

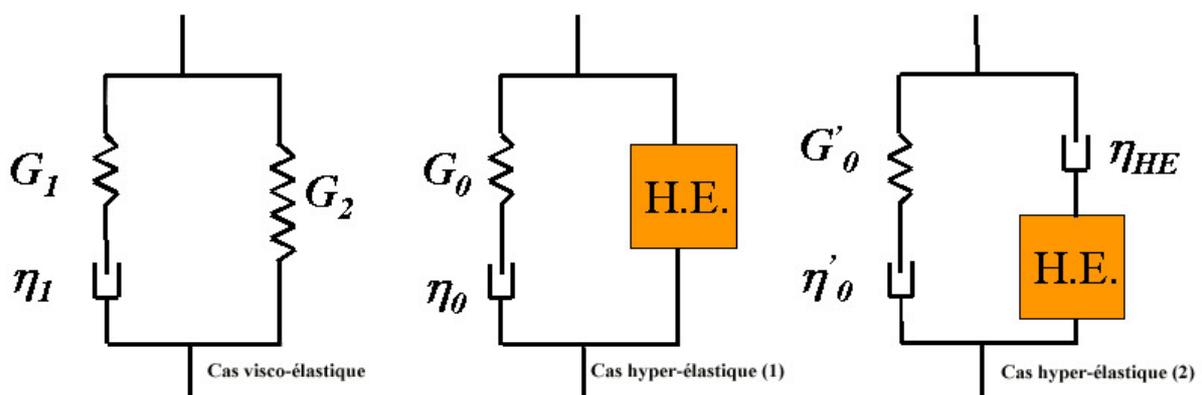


Figure 11 : Exemples de modèles de type Zéner

### 1.2.3.3 Prise en compte de la cristallisation induite

Au terme de cette description de différents modèles, nous pouvons conclure qu'un compromis sera nécessaire entre approches visco- et hyper-élastiques pour rendre compte du comportement macroscopique du PET sous étirage, dans la gamme complète des températures de sa mise en forme. Ces développements conduisent à des modélisations apparentées à celle de "Zéner", et donnent les approches illustrées par la figure 11.

Cependant, aucune des modélisations proposées ne prend en compte l'une des évolutions les plus remarquables du PET : la cristallisation induite par l'étirage. Cette modification de la micro-structure est pourtant au cœur du comportement du matériau durant et après l'étirage. Nous présenterons d'ailleurs plus en détail les différentes cristallisations, les morphologies associées, ainsi que les données permettant leur description dans le chapitre 2. Nous souhaitons évoquer ici les possibilités d'introduire cette modification micro-structurale dans les modèles présentés plus haut.

Il est évidemment possible d'identifier une loi empirique de variation d'un paramètre macroscopique avec par exemple, le taux de cristallinité  $X_c$ .

En posant  $\eta(X_c) = \eta_0 \cdot g(X_c)$ , où  $\eta_0 = \eta(X_c = 0)$ , on trouve par exemple les lois d'évolution suivantes pour les modèles visco-élastiques :

- Einstein 
$$g(X_c) = (1 + 2.5X_c)$$

- Mooney 
$$g(X_c) = \exp\left(\frac{2.5X_c}{1 - cX_c}\right)$$

- Maron et Pierce 
$$g(X_c) = \frac{1}{\left(1 - \frac{X_c}{c}\right)^2}$$

- Carrot [BOU 1996] 
$$g(X_c) = \frac{1}{(1 - X_c)^{3/2}}$$

- Titomanlio [TIT 1997] 
$$g(X_c) = 1 + c_1 \exp\left(\frac{-c_2}{X_c^{c_3}}\right)$$

- Verhoyen [VER 1997a] 
$$g(X_c) = \exp\left(\frac{c_1 X_c}{1 - c_2 X_c}\right)$$

Cette approche phénoménologique reste cependant peu applicable car elle nécessite la définition délicate de l'effet réciproque de l'écoulement sur la cristallisation.

Une approche plus à même de saisir l'influence du type de sollicitation sur le comportement et la microstructure du PET consiste à coupler la cristallisation induite aux sollicitations mécaniques. Récemment, Doufas et al. [DOU99] ont proposé un modèle utilisant le formalisme des crochets de Poisson pour rendre compte de la cristallisation induite par les sollicitations mécaniques. Le comportement est représenté par le modèle visco-élastique de Giesekus et l'évolution de la cristallinité conduit au modèle d'Avrami (voir chapitre 2) dans le cas isotherme sans sollicitation mécanique. Cette approche est intéressante mais, outre le fait que la variation de température n'est pas prise en compte dans le modèle proposé, il apparaît un grand nombre de constantes à identifier ce qui rend l'utilisation de ce modèle délicate dans un contexte technologique. Dans un article récent, Poitou et al. [POI 2001] proposent un modèle de cristallisation induite couplé au comportement thermomécanique. Ce modèle rentre dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles et présente, à ce titre, des propriétés intéressantes pour la mise en oeuvre numérique. Par ailleurs, ce modèle couplé peut s'appliquer à des modélisations moléculaires.

Pour les modélisations à base hyper-élastique, la branche visco-élastique est en général associée au caractère vitreux du PET [BUC 1995]. L'élasticité pure ( $G_0$  ou  $G'_0$ ) représente les liaisons inter- et intra-moléculaires et la partie visqueuse ( $\eta_0$  ou  $\eta'_0$ ), souvent décrite par une loi de type Eyring [HAL 1945], représente des mouvements de dissipation à l'échelle des segments de chaînes. La branche caoutchoutique est constituée par un élément hyper-élastique (souvent du type Edwards-Vilgis, noté *H.E.* sur la figure 11) auquel on associe soit un amortisseur visqueux  $\eta_{HE}$  [ADA 2000] représentant le glissement entre enchevêtrements (on considère alors le réseau hyper-élastique comme purement enchevêtré,  $N_c=0$ ), soit un élément seuil [GOR 2001], déclenchant l'activation du réseau.

La prise en compte de la cristallinité sous étirage peut intervenir de plusieurs manières. On peut imaginer par exemple que la cristallisation bloque progressivement la possibilité de glissement des chaînes, ce qu'on peut modéliser par une diminution de  $N_s$  et une augmentation de  $N_c$ . On peut aussi considérer [ADA 2000] que la cristallisation empêche le glissement des enchevêtrements et tend à rigidifier complètement la partie visqueuse ( $\eta_{HE}$ ) associée en série au réseau hyper-élastique.

La confrontation des comportements mécaniques prédits par les simulations aux résultats d'essais, mais également celle des paramètres aux observations de microstructure devraient permettre de discriminer ces différentes possibilités. Parmi les approches proposées, celles basées sur des considérations moléculaires sont particulièrement précieuses car les différents paramètres de description microscopique enrichissent évidemment la confrontation des simulations aux essais et aux mesures réalisés. On verra par ailleurs dans le chapitre 2 que les paramètres introduits par les modèles moléculaires (en l'occurrence les modèles de reptation) peuvent être très intéressants pour la compréhension des phénomènes et l'explication des comportements macroscopiques. Cette compréhension des couplages complexes entre phénomènes thermique, mécanique et modifications micro-structurales est cruciale pour la modélisation du comportement. Elle peut être facilitée par les modèles associant sollicitations mécaniques et évolutions micro-structurales au travers de la thermodynamique.

### 1.3 Conclusion

De ces revues bibliographiques industrielles et scientifiques se dégagent deux problématiques majeures autour desquelles va s'articuler notre démarche d'identification du comportement du PET et de validation des modèles :

- l'importance de la multi-axialité des sollicitations. En effet, la description du procédé autant que la complexité de la microstructure générée montrent bien l'importance de l'histoire thermique et mécanique des sollicitations subies par la bouteille. En outre, la description des différents modèles proposés illustre la variété des réponses suivant le mode de sollicitation. Ainsi, une démarche d'identification de modèles pour un seul type de sollicitation simple ne saurait donc être suffisante pour permettre de bien décrire le comportement du PET lors de sa transformation. Il est donc nécessaire de mettre en place des essais multi-axiaux, pour confronter les modèles à des sollicitations discriminantes. Ces essais sont décrits dans le chapitre 3. Avant cette étape de validation, il est cependant intéressant de discriminer les différents modèles et d'identifier les paramètres pour une sollicitation plus simple, permettant des essais et une identification moins complexes. Cette étape préliminaire est d'autant plus importante que l'influence des paramètres de l'étirage est fortement couplée à l'évolution de la micro-structure, ce qui complique leur identification. Cette première étape fera l'objet du chapitre 2.
- la description et la compréhension de l'évolution de la micro-structure induite au cours du procédé. En effet, celle-ci détermine à la fois la réponse du matériau en cours d'étirage, et les propriétés du produit final. En ce qui concerne le couplage entre microstructure et comportement durant l'étirage, nous avons vu au paragraphe précédent les multiples possibilités d'associer la microstructure aux paramètres des modèles. Pour pouvoir discriminer ces différentes modélisations, il est important de pouvoir mieux décrire la cristallisation induite au cours de l'étirage (nature, apparition, développement, influence des paramètres). A cette fin, nous détaillerons dans le chapitre 2 la microstructure du PET et les moyens et techniques de caractérisation. Pour les mêmes raisons que pour la caractérisation mécanique, nous nous placerons là encore dans le cas plus simple d'une sollicitation uni-axiale pour réaliser des observations in- et ex-situ. Ces techniques d'observations serviront également pour décrire la microstructure induite pour l'étude bi-axiale réalisée dans le chapitre 3.

Nous verrons dans le chapitre 4 comment utiliser ces différentes données thermomécaniques et micro-structurales pour construire, identifier puis valider différents modèles de comportement. Nous pourrions ainsi proposer des éléments de réponse quant à la problématique scientifique de compréhension et de modélisation de la microstructure induite. La réponse à la problématique industrielle sera abordée dans la conclusion où nous évoquerons les informations cristallines pertinentes permettant de relier cette micro-structure générée, aux propriétés mécaniques finales, ce qui reste la préoccupation majeure des industriels.



# Chapitre 2 : Caractérisation micro-structurale

## Sommaire

---

2.1	Description de la micro-structure du PET .....	25
2.1.1	Nature chimique et description physique .....	25
2.1.2	Types de cristallisation et morphologies associées .....	25
2.1.2.1	Cristallisation thermique ou naturelle .....	26
2.1.2.2	Cristallisation induite par déformation .....	29
2.1.3	Données micro-structurales .....	30
2.1.3.1	Taux de cristallinité .....	30
2.1.3.2	Orientation des chaînes moléculaires .....	31
2.1.3.3	Dimensions des zones cristallines .....	32
2.2	Moyens d'observation et techniques de caractérisation .....	32
2.2.1	Densimétrie .....	32
2.2.2	Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) .....	33
2.2.3	Dichroïsme infrarouge .....	34
2.2.4	Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) .....	35
2.2.4.1	Détermination de l'orientation de chaînes .....	37
2.2.4.2	Détermination des dimensions cristallines .....	38
2.3	Application à l'analyse d'essais uni-axiaux .....	39
2.3.1	Mesures in-situ .....	40
2.3.1.1	Montage expérimental et description des essais .....	40
2.3.1.2	Comportement mécanique et évolution de la micro-structure .....	41
2.3.2	Mesures ex-situ .....	45
2.3.2.1	Montage expérimental et description des essais .....	45
2.3.2.2	Influence des paramètres sur le comportement mécanique .....	46
2.3.2.3	Influence des paramètres sur la micro-structure .....	47
2.3.3	Discussion et tendances .....	52
2.4	Conclusion .....	54

---

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il est particulièrement important de caractériser la micro-structure du matériau. Nous présentons dans ce chapitre les structures cristallines rencontrées pour des cristallisations thermique ou induite par la déformation ainsi que les informations microscopiques permettant leur description (cristallinité, orientation des chaînes et dimensions des cristaux). Nous détaillons ensuite les moyens d'investigation et les techniques de dépouillement utilisés dans notre étude, et utilisés en association à de campagnes d'essais uni-axiaux.

Lors de premiers essais, nous enregistrons l'évolution de la microstructure au cours de l'étirage, à l'aide de mesures de diffraction des rayons X aux grands angles. Ces observations nous permettent d'associer l'évolution de la microstructure avec le comportement mécanique macroscopique. La deuxième campagne nous permet d'étendre la gamme des vitesses étudiées pour nous rapprocher des conditions industrielles et étudier plus complètement l'influence des paramètres d'étirage sur la micro-structure finale. Au cours de ces derniers essais, nous mettons en place un protocole de trempe permettant de figer en partie la microstructure à la fin de la traction.

Ces différents résultats nous permettent de dégager les grandes tendances des interactions entre paramètres macroscopiques et caractéristiques microscopiques, pour des sollicitations uni-axiales.

## 2.1 Description de la micro-structure du PET

### 2.1.1 Nature chimique et description physique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le Poly(-ethylene terephthalate-) est obtenu par la réaction de l'éthylène glycol avec de l'acide téréphthalique. En conséquence, la présence d'humidité, même en taux faible, peut entraîner des coupures de chaînes préjudiciables. Pour éviter cette détérioration, le PET est séché plusieurs heures en étuve sous vide, avant sa plastification.

Le PET utilisé (99 21W EASTMANN) est destiné à l'étirage-soufflage et modifié pour ralentir la cinétique de cristallisation (EASTMANN, 1996). Sa masse moléculaire moyenne est de  $M_n = 26000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

La conformation de la chaîne moléculaire est comprise dans le plan du noyau benzénique. On trouve deux types de conformations isomères: gauche ou trans. On considère généralement que seule la conformation trans peut donner lieu à la transformation de la phase amorphe en phase cristalline. La [figure 12](#) permet d'associer les différents éléments de la chaîne moléculaire du PET à une représentation volumique, sur laquelle est matérialisé l'axe des chaînes.

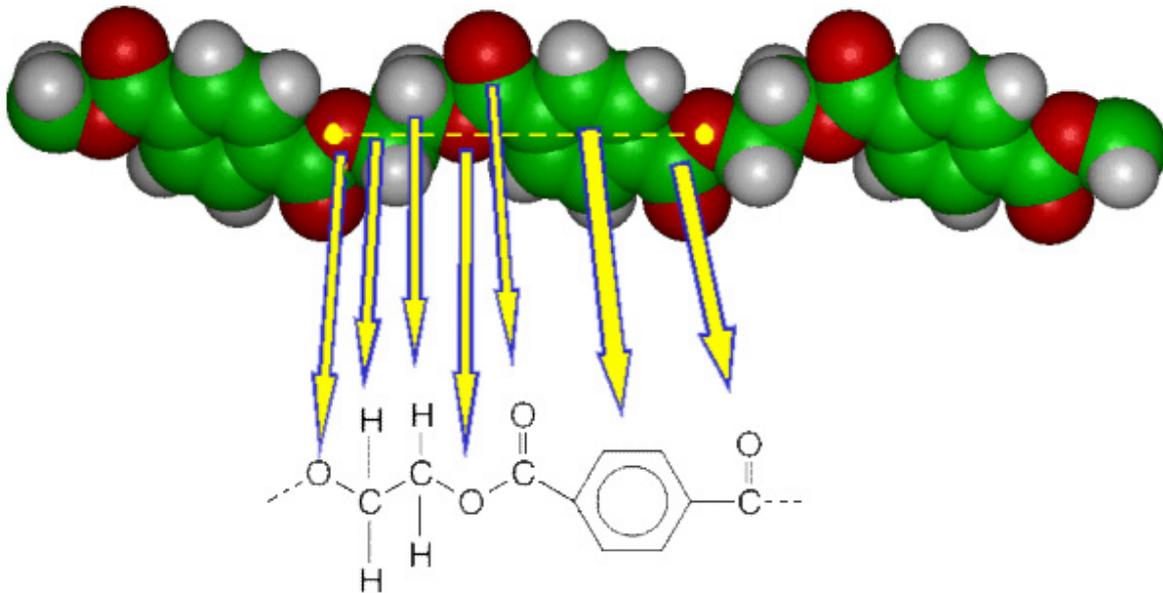


Figure 12 : Représentation moléculaire volumique et schématique du PET

La forme cristalline la plus courante est celle d'une maille triclinique correspondant à celle décrite par Daubeny *et al.* [DAU 1954] et dont le schéma et les paramètres cristallins sont donnés sur la [figure 13](#).

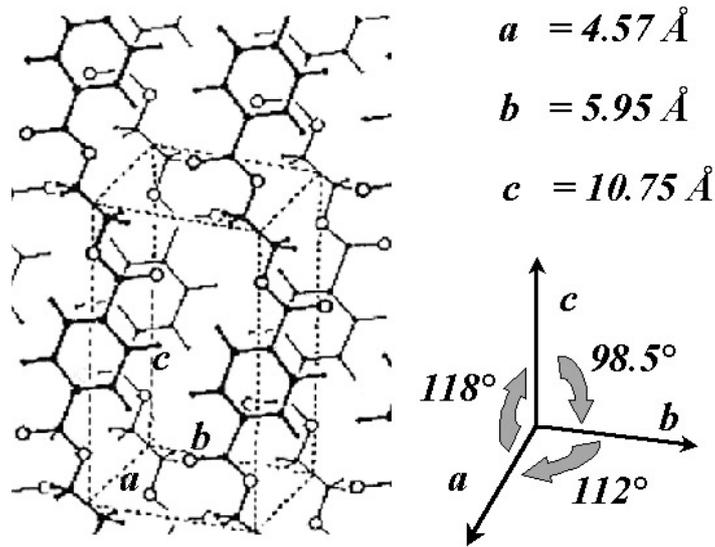


Figure 13 : Maille cristalline triclinique du PET (d'après [DAU 1954])

## 2.1.2 Types de cristallisation et morphologies associées

### 2.1.2.1 Cristallisation thermique ou naturelle

Le PET peut cristalliser sous l'effet d'une température supérieure à  $T_g$ . Il peut s'agir d'un refroidissement lent depuis l'état fondu ou d'un recuit à température constante. La microstructure obtenue est du type sphérolitique, classique des polymères semi-cristallins [BAR 1970, BAS 1981, HAU 1996] : les lamelles cristallines sont orientées radialement, séparées par des secteurs amorphes. Une chaîne moléculaire peut appartenir à plusieurs domaines cristallins et amorphes, la morphologie des sphérolites pouvant dépendre de la température du recuit [BEN 1992] ou du gradient thermique imposé [HAU 1995].

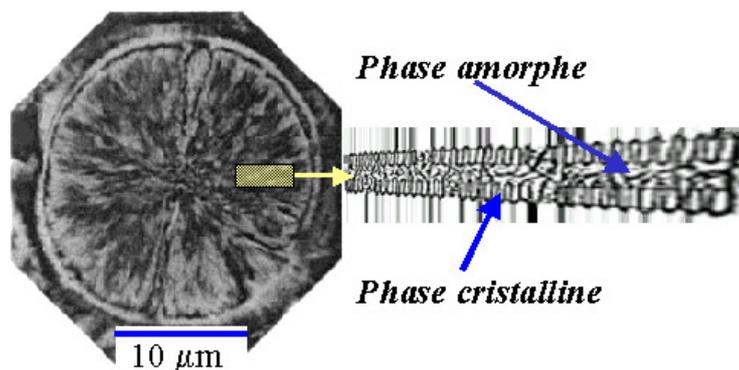


Figure 14 : Géométrie cristalline de type sphérolitique

Les sphérolites obtenus (figure 14) sont d'une taille variant entre  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  m, ces dimensions suffisant à opacifier le matériau. Il s'agit d'une cristallisation lente et isotrope : elle n'a donc que peu d'intérêts industriels et sa cinétique est trop lente pour intervenir dans la cristallisation constatée au cours du procédé de soufflage des bouteilles. Nous souhaitons donc l'éviter au cours de nos essais pour identifier clairement la cristallisation par déformation.

Pour pouvoir valider nos protocoles de chauffage, il est tout d'abord nécessaire d'identifier les vitesses de cristallisation thermique.

Des échantillons de PET sont découpés dans des éprouvettes injectées selon les recommandations du fournisseur (EASTMANN). Ces échantillons presque totalement amorphes (moins de 3 % de cristallinité) sont alors placés dans une enceinte thermique de chauffage par convection. Cette enceinte nous permet de réguler la température avec une variation inférieure au demi-degré. Les échantillons sont alors retirés de l'enceinte à intervalles de temps donnés, puis immédiatement trempés à l'eau pour bloquer la cristallisation thermique. Celle-ci est ensuite évaluée par densimétrie différentielle (voir point 2.2). Cinq températures de chauffage différentes (90, 100, 105, 110, et 115°C) ont été testées suivant ce protocole.

Les courbes de la figure 15 montrent l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps. On peut remarquer que les temps d'induction que l'on trouve classiquement pour les courbes de cristallisation thermique sont ici très faibles. Ceci est dû à la proportion cristalline faible mais non nulle des échantillons injectés initiaux.

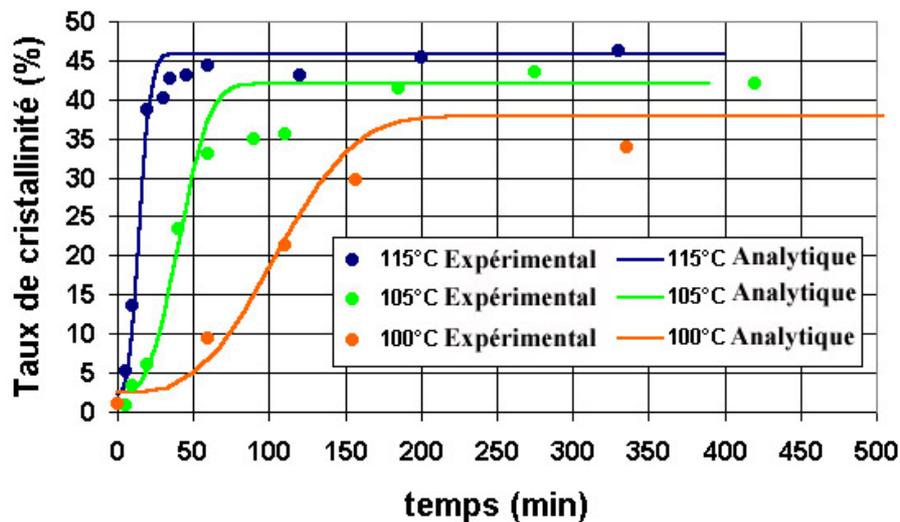


Figure 15 : Cinétiques de cristallisation thermique expérimentales et modélisées

L'un des modèles macroscopiques les plus employés pour décrire la cristallisation thermique est celui d'Avrami [AVR 1940] :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-f(t))$$

où  $\alpha$  est la fraction cristalline et  $f$  la fraction cristalline fictive pour un volume infini, c'est-à-dire sans interférence entre les sphérolites. Pour une température constante,  $f$  s'exprime :

$$f(t) = kt^n$$

avec  $k$  un paramètre ajustable qui dépend de la nucléation des sphérolites et  $n$  un indice de la morphologie de la croissance.

L'analyse par la forme analytique nous permet de reconnaître les paramètres  $k$  et  $n$  du modèle d'Avrami. On remarque que la valeur usuelle de  $n=3$  ne permet pas de rendre compte de l'allure totale de la courbe en particulier au voisinage du palier de saturation de cristallinité.

La figure 15 montre pour quelques températures que les courbes réelles présentent une chute de la cinétique de cristallisation lorsqu'on approche du palier de cristallisation ultime que ne prédisent pas les courbes théoriques. Cet effet classique peut être imputé à l'existence d'une cristallisation secondaire du PET, qui se développe à l'intérieur du sphérolite et conduit à une

augmentation de l'épaisseur des lamelles. Cette cristallisation pourrait alors "saturer" la croissance sphérique des sphérolites et le coefficient  $n$  serait dès lors inférieur à 3.

On observe de manière logique une forte variation de  $k$  avec la température de chauffage : plus la température de chauffage est élevée, plus la cinétique de cristallisation est rapide, à facteur de forme  $n$  égal, donc plus  $k$  est élevé (voir tableau 1).

Nous sommes ici dans le cadre des cinétiques isothermes qui est la limite du modèle d'Avrami. Une extension permettant l'identification des constantes cinétiques dans le cas d'essais à vitesse de chauffage constante est possible à partir de la forme différentielle de cristallisation proposée par Hieber [HIE 1995] à partir du modèle de Nakamura [NAK 1973] :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-f(t))$$

avec :

$$\frac{df}{dt} = \frac{n}{\chi(T)} f^{1-\frac{1}{n}}$$

Cette forme différentielle nous permet de relier les paramètres  $k$  et  $n$  identifiés au paramètre  $\chi(T)$ . La figure 16 et le tableau 1 montrent que les valeurs de  $\chi$  identifiées sont cohérentes avec celles collectées par Hieber [HIE 1995].

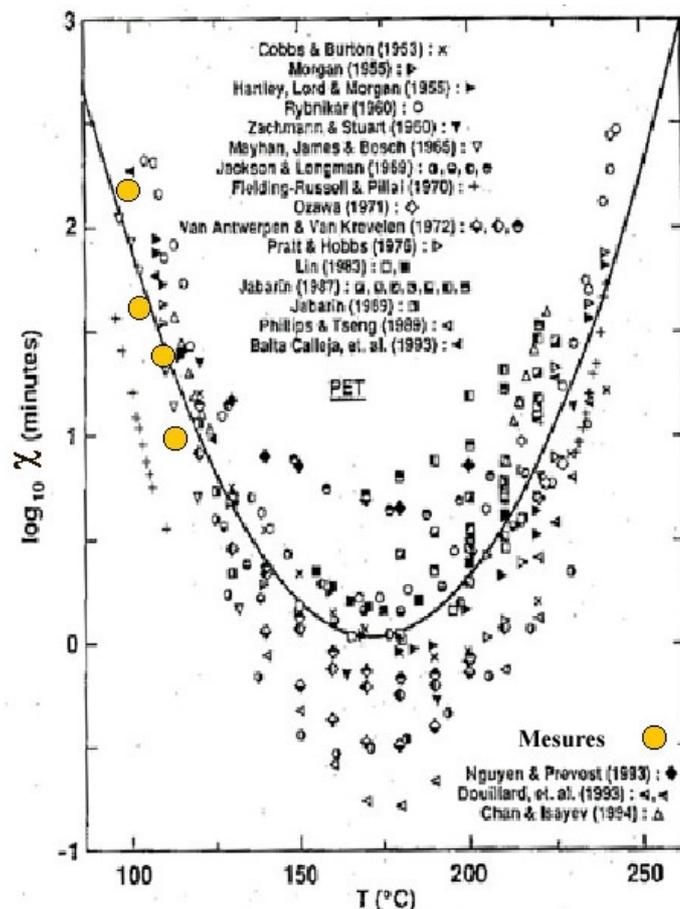


Figure 16 : Comparaison aux données bibliographiques de l'influence de la température sur la cinétique de cristallisation du PET (D'après [HIE 1995])

Température (°C)	k	$\chi$	$\chi_{\text{Hieber}}$	Log <sub>10</sub> ( $\chi_{\text{Hieber}}$ )
100°C	0,0000006	119	125	2,1
105°C	0,00001	46	50	1,7
110°C	0,00007	24	25	1,4
115°C	0,0002	17	12	1,1

Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres des cinétiques de cristallisation identifiés

Cette étude des cinétiques de cristallisation thermique, que nous détaillons par ailleurs [MAR 2002a], va nous permettre de vérifier que les échantillons, amorphes au début des essais mécaniques, sont toujours amorphes à la fin de la phase de chauffage, et que la cristallisation qui apparaît durant la traction est d'origine exclusivement mécanique.

Cependant, ces cinétiques de cristallisation dépendent très fortement de l'orientation des chaînes [ASA 1973, SMI 1974, FIS 1976, GUP 1983]. Ces différentes études ont montré que les vitesses de cristallisation pouvaient être modifiées de plusieurs ordres de grandeurs entre un échantillon amorphe orienté et un échantillon amorphe non orienté. S'abstraire totalement de la cristallisation thermique reste donc une gageure. Nous rediscuterons ce point dans la partie 2.3.2 concernant les essais uni-axiaux suivis d'une trempe.

#### 2.1.2.2 Cristallisation par déformation

L'étirage du PET oriente le polymère et provoque un changement de conformation gauche-trans des chaînes moléculaires, [SHE 1991, SPI 1992, LAP 1992] ce qui entraîne une cristallisation partielle du polymère. En terme de microstructure, les noyaux benzéniques tendent à s'orienter dans un plan parallèle aux directions principales de l'étirage. Les cristaux formés s'organisent progressivement en structure micellaire [HAU 1996] puis en lamelles cristallines. La faible dimension de ces structures (de l'ordre de 0,1 à 0,9 nm), assure la transparence du PET déformé. La [figure 17](#) résume ces différentes structures et propose une vision de la formation de la phase cristalline via une mésophase nématique puis smectique [ASA 1999].

On observe cette cristallisation induite pour des déformations très variées : cisaillement [TIT 1997, POP 2000], traction uni-axiale [SAL 1992, LAP 1991], plane, bi-axiale simultanée ou séquencée [CAK 1986, CHA 1993b], et pour des sollicitations différentes : étirages à force constante, vitesse de traction ou de déformation constante [LeB 1986, LeB 1990, VIG 1997, SAL98].

Si les mécanismes moléculaires à l'origine de la cristallisation induite semblent communs, les micro-structures obtenues présentent des différences sur les taux de cristallinité, l'orientation des chaînes (phases amorphes et cristallines) et surtout sur la taille et la morphologie des cristaux générés. Ces différences seront détaillées dans la discussion du chapitre 3.

On comprend dès lors la difficulté de prévoir la microstructure obtenue pour un procédé tel que le soufflage des bouteilles où l'histoire des déformations imposées est complexe.

Notons qu'un point commun à toutes ces sollicitations est l'existence d'un taux de déformation critique pour l'apparition de la cristallisation. Ce taux est proche de  $\lambda=2-2,5$  mais peut évoluer suivant les conditions de température et de vitesse.

On a longtemps associé le durcissement structural exclusivement à cette cristallisation. Des études récentes [WEL 1998, ASA 1999, MAH 2000a, MAH 2000b, GOR2001b] tendent à montrer qu'il apparaît même sans cristallisation complète et pourrait être imputé à l'orientation des chaînes et à leur organisation dans des mésophases d'abord nématique, puis smectique (voir figure 17). Nous tenterons de mieux comprendre la correspondance entre microstructure et durcissement dans la partie 2.3.1 où des observations in-situ de l'évolution de la microstructure pour des sollicitation uni-axiales sont réalisées à l'aide de diffraction des rayons X.

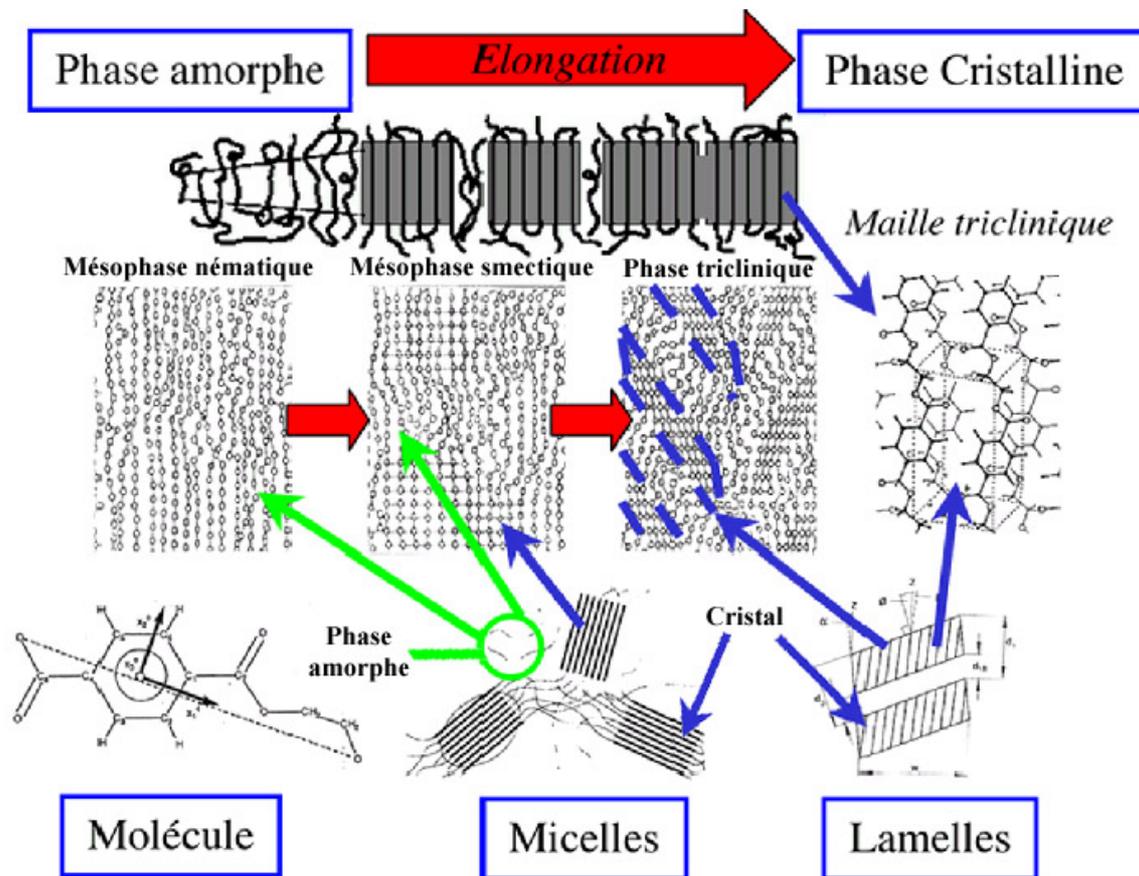


Figure 17 : Résumé de différentes structures cristallines proposées pour décrire la cristallisation induite par déformation (Adaptée de [ASA 1999, HAU 1996, STO 1993, FAI 1994, DAU 1954])

### 2.1.3 Données micro-structurales

Nous rappelons dans ce paragraphe les définitions des principaux paramètres permettant de caractériser la micro-structure du PET.

#### 2.1.3.1 Taux de cristallinité

Cette variable, notée  $X_c$  et que nous déjà largement évoquée jusqu'ici, permet de définir la répartition moyenne des chaînes macromoléculaires en phase amorphe ou cristalline. Cette

description globale du degré d'arrangement de la microstructure peut être évaluée en considérant des valeurs propres à chacune des phases, qu'il s'agisse de la masse volumique (analyse densimétrique), du volume spécifique, de la chaleur spécifique, ou de l'enthalpie spécifique (analyse enthalpique différentielle), ....

L'évaluation de ce taux de cristallinité est également possible par diffraction des rayons X en comparant les aires des signaux diffractés pour un matériau amorphe et cristallisé. Cette dernière évaluation est cependant moins précise que les précédentes et les résultats obtenus sont souvent utilisés qualitativement.

Rappelons que le PET ne cristallise pas à 100 %, le taux ultime constaté étant d'environ 50 %. Les bouteilles plastiques présentent couramment un taux proche de 35 %.

### 2.1.3.2 Orientation des chaînes moléculaires

La géométrie très allongée des chaînes moléculaires rend particulièrement important de pouvoir qualifier leur orientation, que ces chaînes soient libres dans la phase amorphe ou ordonnées dans la phase cristalline. En effet, cette orientation est primordiale pour la cristallisation induite thermiquement ou mécaniquement, mais elle joue également un grand rôle dans les propriétés macroscopiques du matériau (anisotropie mécanique, propriétés barrières).

L'orientation d'un maillon de chaîne macromoléculaire par rapport à une direction de référence  $z$  peut être décrite par 2 angles  $\theta$  et  $\phi$  (voir figure 18). L'angle  $\theta$  est pris entre l'axe  $c$  du maillon et l'axe de référence de l'échantillon, l'angle  $\phi$  donne l'orientation de la projection orthogonale de  $c$  dans le plan  $(X,Y)$ . Dans le cas où il n'y a pas d'orientation privilégiée dans ce plan, la détermination de  $\theta$  suffit pour décrire l'orientation du maillon.

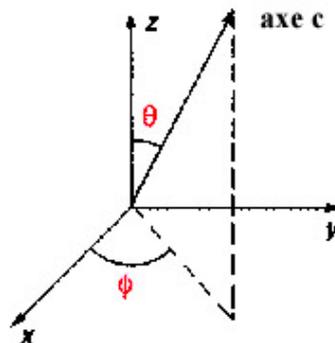


Figure 18 : Description géométrique de l'orientation de l'axe d'une chaîne

Les techniques optiques (biréfringence) ou spectroscopiques (dichroïsme infra-rouge) donnent accès à une mesure d'orientation globale puisqu'elles considèrent la valeur moyenne de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ . Cette valeur moyenne permet alors de calculer la fonction d'orientation  $f$ , aussi appelée fonction d'Hermans :

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}$$

- Lorsque l'orientation est aléatoire, cette fonction vaut  $f = 0$ .
- Pour une orientation parfaite suivant la direction de référence  $f = 1$ .
- Pour une orientation parfaitement orthogonale à la direction de référence  $f = -0,5$ .

L'observation par dichroïsme infrarouge permet en outre de différencier les vibrations moléculaires propres aux conformations trans et gauche.

La mesure de l'orientation par diffraction des rayons X permet elle aussi de calculer une valeur moyenne par rapport à une direction de référence. Cette technique permet également de calculer les probabilités d'orientation des chaînes dans un plan.

### 2.1.3.3 Dimensions des zones cristallines

Il est possible de caractériser la dimension des zones cristallines suivant les directions du réseau cristallin (voir figure 13) en utilisant la diffraction des rayons X. Cette technique se base sur la morphologie des taches associées aux réflexions cristallines et sera détaillée dans le paragraphe suivant.

Les valeurs constatées dans notre étude pour les étirages uni-axiaux (paragraphe 2.3) sont cohérentes avec celles de la littérature. On considérera en particulier l'étude de Vigny *et al.* [VIG 1997] ou de Göshel et Urban [GOS 1995] qui ont mesuré une épaisseur des cristaux variant entre 3.8 et 4.8 nm (38 et 48 Å). Les dimensions mesurées sont légèrement plus faibles (de 2.3 à 2.8 nm) dans une étude uni-axiale plus ancienne [SUN 1988]. Pour des essais à force d'étirage constante, Lapersonne *et al.* [LAP 1991] relèvent des dimensions proches de Göshel (de l'ordre de 5 motifs de maille).

Cette mesure de la dimension des cristallites nous permet d'apprécier leur morphologie et donc de définir un "facteur d'anisotropie". Nous discuterons du lien de ce paramètre avec les propriétés mécaniques après étirage dans la conclusion.

D'autre part, la connaissance des dimensions des cristaux suivant 3 directions orthogonales nous permet d'évaluer le volume moyen des cristallites [VIG 1997]. Comparée au taux de cristallinité, cette évaluation nous donne un indice de la population volumique de cristallites, soit leur nombre pour 1 m<sup>3</sup>.

En effet :

$$N_{\text{cristaux}} = \frac{\text{Volume}_{\text{phase cristalline}}}{\text{Volume}_{\text{d'un cristal}}} = \frac{\text{Cristallinité}_{\text{volumique}}}{\text{Volume}_{\text{d'un cristal}}}$$

## 2.2 Moyens d'observation et techniques de caractérisation

Nous présentons dans ce paragraphe les moyens d'observations ainsi que les techniques de caractérisation associées que nous avons utilisés au cours de notre étude.

### 2.2.1 *Densimétrie*

Cette méthode se base sur la détermination de la densité du matériau : lorsque le matériau cristallise, sa densité augmente du fait de l'organisation compacte des chaînes dans la phase cristalline. En supposant que les volumes spécifiques des deux phases obéissent à une loi de mélange, on peut alors calculer le taux de cristallinité par la relation :

$$X_c = \frac{d_c}{d} \frac{d_a - d}{d_a - d_c}$$

La densité  $d$  de l'échantillon est mesurée par pesées successives dans l'air et dans l'eau. La densité  $d_a = 1,333 \text{ g.cm}^{-3}$  de la phase amorphe est une valeur relativement bien établie [KOL

1949, DAU 1954]. La densité  $d_c$  de la phase cristalline varie entre 1,423 et 1,433 g.cm<sup>-3</sup> [FIS 1976], pour un PET orienté, recuit entre 60 et 100°C. Pour un recuit à haute température ou refroidi lentement, la masse volumique de la structure cristalline générée serait proche de 1,46 g.cm<sup>-3</sup> [MIY 1972]. La valeur généralement admise est 1,455 g.cm<sup>-3</sup> [DAU 1954]. Les mesures de densité sont réalisées à l'aide d'une balance de précision Mettler-Toledo.

### 2.2.2 Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)

La figure 19 présente le thermogramme obtenu pour un échantillon issu d'une éprouvette injectée. Ce thermogramme est obtenu lors d'une chauffe à 10°C.min<sup>-1</sup>. On observe d'abord un premier pic exothermique centré autour de 135°C, caractéristique de la cristallisation d'un matériau initialement amorphe, puis un second pic, endothermique cette fois, autour de 250°C, qui correspond à la fusion des cristaux formés précédemment. Le passage de la transition vitreuse (environ 80°C) est très visible. L'étude d'échantillons issus de la peau et du cœur de ces éprouvettes a permis de vérifier l'absence de cristallinité et l'homogénéité de nos éprouvettes injectées.

Le calcul du taux de cristallinité initial peut se faire en comparant la différence d'enthalpie (aire sous les pics) entre cristallisation et fusion, que l'on note  $\Delta H$ , avec l'enthalpie de fusion d'un PET parfaitement cristallin, soit  $H_{ref} = 100 \text{ J.g}^{-1}$  [STA 1983].

On obtient alors:

$$X_c = \frac{\Delta H}{H_{ref}}$$

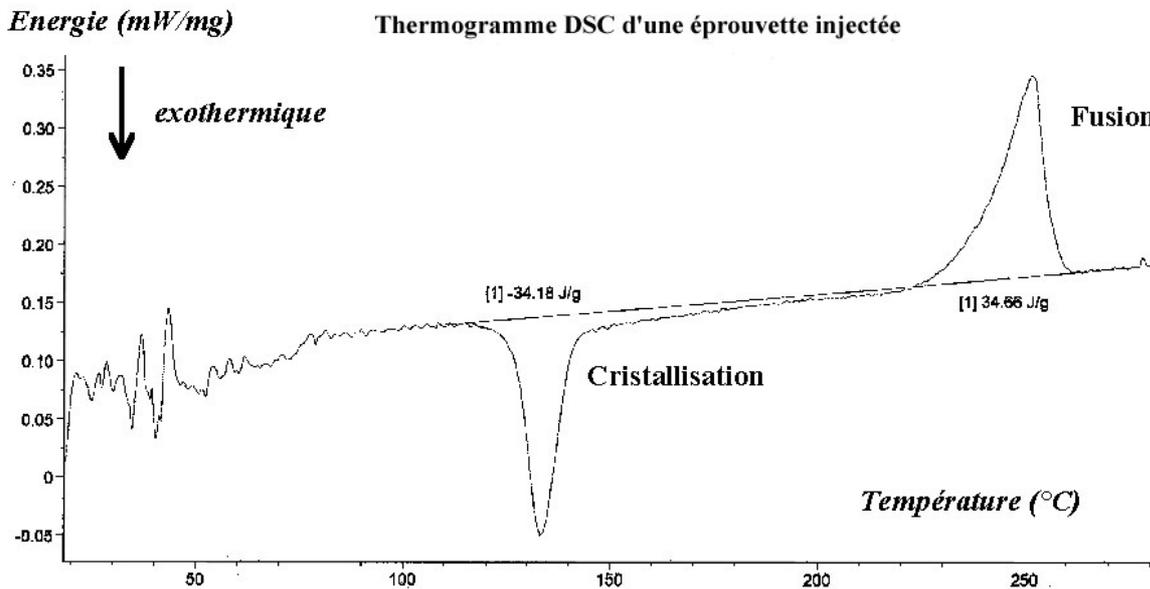


Figure 19 : Exemple de thermogramme obtenu par DSC

### 2.2.3 Dichroïsme infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur la propriété d'absorption d'une onde monochromatique par une portion de molécule. Un balayage en fréquence permet de déterminer l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde (ou son inverse en  $\text{cm}^{-1}$ ). Cette absorbance est proportionnelle (loi de Beer-Lambert) à l'épaisseur  $t$  de l'échantillon, ainsi qu'à la concentration  $C$  d'éléments absorbants et au coefficient d'absorption  $k_o$  :

$$A = \log \left( \frac{I_o}{I} \right) = k_o C t$$

$I_o$  est l'intensité émise et  $I$  l'intensité absorbée par le spectromètre. En fonction de l'épaisseur  $t$  de l'échantillon, le signal est plus ou moins saturé. Il convient de réaliser les coupes les plus minces possibles : typiquement une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  donne les résultats les plus exploitables. Cette technique de caractérisation est donc destructive mais nous permet d'étudier l'évolution de l'orientation pour des échantillons pris à différentes épaisseurs. Sur le spectre obtenu, chaque pic correspond à l'absorption d'un maillon particulier du motif de base du PET. De nombreux articles donnent des indications sur cette correspondance. Jasse et Koenig [JAS 1979] indiquent que le pic  $1340 \text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement  $\text{CH}_2$  en conformation trans qui peut donc cristalliser, alors que le pic  $1370 \text{ cm}^{-1}$  est associé à la conformation gauche. Les pics  $875 \text{ cm}^{-1}$  et  $1020 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic  $1420 \text{ cm}^{-1}$  sont associés au noyau aromatique. Cole et al. [COL 1994] précisent que ce dernier pic est insensible à l'orientation et à la cristallisation et peut donc être utilisé pour normer les spectres obtenus sur des échantillons différents.

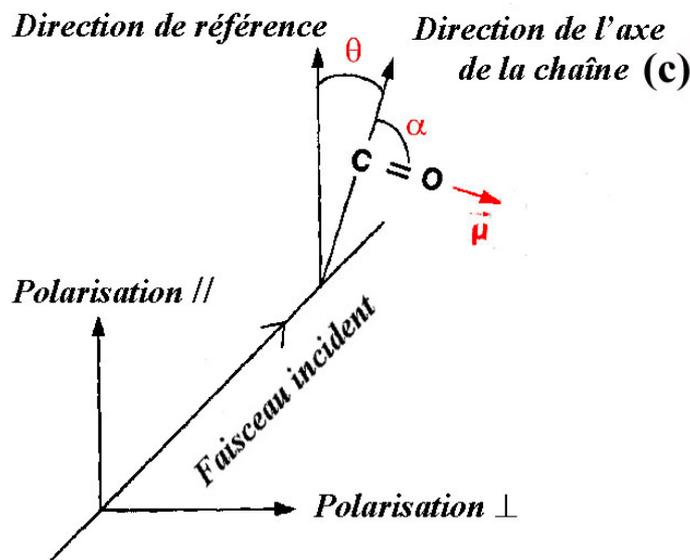


Figure 20 : Description de l'orientation d'un maillon de chaîne

Pour mesurer l'orientation moyenne d'un maillon de la chaîne macromoléculaire, il faut prendre en compte la position de ce maillon par rapport à la chaîne. Considérons le cas d'un maillon orienté d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'axe  $c$  de la chaîne (figure 20). L'orientation  $\theta_\mu$  de ce maillon est donnée par :

$$P_2(\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle) = \frac{D}{D+2} \quad \text{avec : } D = \frac{A_{//}}{A_{\perp}}$$

$D$  est le facteur dichroïque,  $A_{//}$  est l'absorbance pour une polarisation parallèle à l'axe de référence  $Z$  de l'échantillon (correspondant à la direction de traction) et  $A_{\perp}$  est l'absorbance pour une polarisation orthogonale. Pour en déduire l'orientation de la chaîne (soit l'orientation de l'axe  $c$ ), il est nécessaire de connaître l'angle  $\alpha$  du moment de transition du maillon considéré. Cole *et al.* [COL 1994] fournissent un certain nombre de ces angles. En posant  $D_o = 2 \cotg^2 \alpha$ , la fonction d'orientation de la chaîne devient :

$$f = P_2(\langle \cos^2 \theta \rangle) = \left( \frac{D-1}{D+2} \right) \left( \frac{D_o+2}{D_o-1} \right)$$

Le tableau 2 récapitule les caractéristiques géométriques des pics qui nous intéressent pour l'étude du PET. On trouvera par ailleurs [CHE 2001a] une étude thermique et mécanique permettant d'associer ces pics aux différentes phases amorphes et cristallines du PET.

<i>nombre d'onde (cm-1)</i>	<i><math>\alpha</math> (en degré)</i>	<i><math>D_o</math></i>	<i><math>D_o+2/D_o-1</math></i>
875	85	0,02	-2,05
970	34	4,40	1,88
1020	20	15,10	1,21
1340	21	13,57	1,24

Tableau 2 : Angles des maillons associés aux pics caractéristiques du PET

Les mesures d'enthalpie différentielle et de dichroïsme infra-rouge ont été réalisées à l'aide du matériel du LTVP (Laboratoire de Transformation et de Vieillessement des Polymères - ENSAM-Paris).

### 2.2.4 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffraction des rayons X est l'un des moyens d'investigation de la micro-structure les plus puissants. On distingue plusieurs techniques de diffraction, dont les plus courantes sont celles de la diffraction aux grands angles (Wide Angle X-ray Scattering), qui considère les angles supérieurs à  $5^\circ$  et aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering) pour des angles inférieurs à  $5^\circ$  (ces valeurs d'angle sont données pour les longueurs d'onde classiquement utilisées, soit dans notre étude,  $1,45 \text{ \AA}$ ). Les informations que permet d'obtenir une étude par WAXS sont l'orientation des phases cristalline ou amorphe, la taille des cristallites et la déformation cristalline. Celles obtenues par SAXS présentent une périodicité plus grande (loi de Bragg) et concernent plutôt les distances entre deux cristallites ou la taille et la forme de structures cristallines plus importantes.

Dans cette étude, nous nous restreindrons à la diffraction aux grands angles car les clichés obtenus nous donnent accès à la fois à l'orientation des chaînes et à la taille des cristallites. La figure 21 associe des clichés typiques à la micro-structure correspondante et explique comment évaluer qualitativement ces deux informations. Ces mesures peuvent être également utilisées pour calculer le taux de cristallinité en comparant les intensités des profils obtenus pour des échantillons amorphes et cristallins. Mais, comme nous l'avons déjà évoqué, l'évaluation obtenue est moins précise que d'autres méthodes.

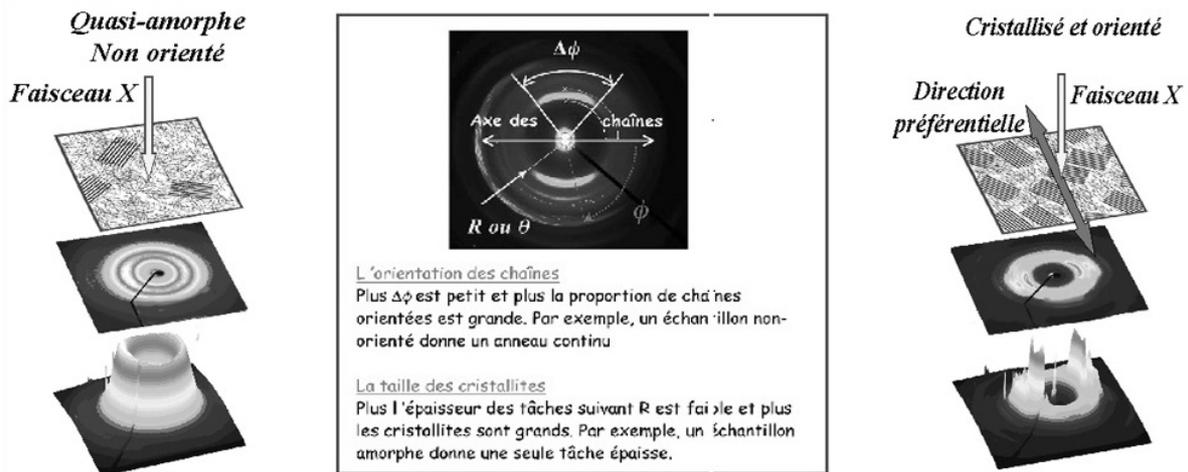


Figure 21 : Association de clichés WAXD typiques à la micro-structure et éléments d'analyse qualitative

Les mesures par WAXD utilisées dans cette étude sont réalisées à l'aide d'un faisceau synchrotron sur la ligne D43 du LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique-Orsay). Les échantillons (uni-axiaux ou bi-axiaux) sont scannés à l'aide d'un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde de 1.45 Å et d'un diamètre de 0.5 mm. Dans notre étude, nous avons utilisé une caméra ou des plaques sensibles aux rayons X.

L'usage d'un rayonnement synchrotron est évidemment justifié pour les observations in-situ, car la brillance du faisceau est supérieure de plusieurs ordres de grandeur aux sources classiques et permet de réduire les temps d'exposition. C'est également cette brillance qui nous intéresse pour les mesures ex-situ car elle nous permet d'observer des signatures bien marquées de structures cristallines même de faibles dimensions, et ce, y compris pour des échantillons épais.

Les clichés obtenus sont du type Debye-Scherrer [GUI 1956, HAU 1977]. La figure 22 présente le cliché théorique obtenu pour une texture de fibre parfaite, ainsi que les indices de Miller associés. Pour pouvoir dépouiller les clichés diffractés il faut se baser sur une référence de la maille triclinique du PET. La cellule élémentaire de référence retenue pour notre étude est celle de Daubeny et al. [DAU 1954] présentée dans le paragraphe précédent.

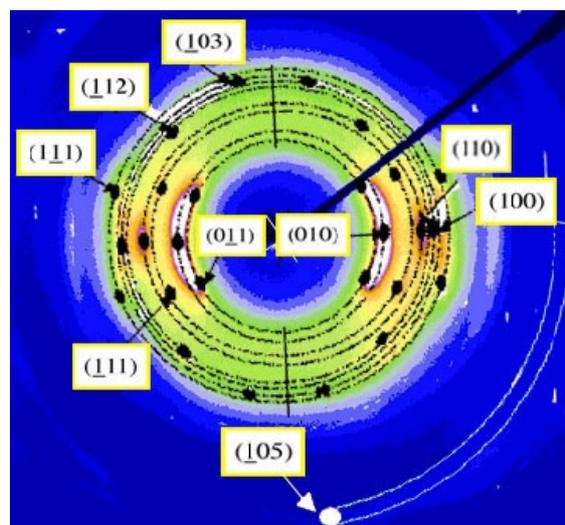


Figure 22 : Cliché de Debye-Scherrer typique du PET et réflexions cristallines pour une texture de fibre parfaite

### 2.2.4.1 Détermination de l'orientation des chaînes

En toute rigueur, une étude suivant trois directions orthogonales serait nécessaire pour déterminer les orientations hors plan et obtenir l'orientation des chaînes dans l'espace. Les mesures que nous présentons dans cette étude sont réalisées avec un faisceau incident perpendiculaire à la surface de l'échantillon et nous ne déterminons donc qu'une évaluation de la fonction d'orientation.

Cependant, en considérant que les noyaux benzéniques (plans (100)) tendent à s'orienter dans le plan de l'échantillon qui contient les directions principales de traction comme cela est généralement observé [CAS 1977, YOS 1981, SAL 1992, GOS 1996, VIG 1997], et que les chaînes cristallines restent dans ce plan, cette approximation paraît tout à fait justifiée. Cette hypothèse est par ailleurs corrélée par les mesures d'orientation réalisées par dichroïsme infrarouge et montrant que l'orientation des chaînes varie peu pour des échantillons microtomés à différentes profondeurs. Si cette hypothèse nous paraît donc tout à fait cohérente pour les chaînes de la phase cristalline, il semble qu'elle ne soit pas forcément valable dans le cas des chaînes amorphes, pour lesquelles les noyaux benzéniques ne tendent pas à s'orienter systématiquement dans le plan de l'échantillon [FAI 1997]. Nous ne chercherons donc pas à calculer l'orientation des chaînes amorphes à partir de ces seuls clichés comme peuvent le faire d'autres auteurs [MAH 1999, BLU 2000] en se basant sur un vecteur de l'espace réciproque de 0.28 Å.

Pour déterminer l'orientation des chaînes cristallines, on peut considérer la réflexion cristalline des plans (105) dont la normale est la plus proche (moins de 10°) de la direction  $c$  des chaînes [DUM 1966, THI 1988]. Lorsque cette réflexion est difficile à obtenir, du fait par exemple de son angle de diffraction important, certains auteurs [GOS 1996] appliquent la méthode de Wilchinski [WIL 1963], qui propose de reconstruire l'orientation des chaînes à partir des trois réflexions équatoriales (010), (110) et (100). On peut éventuellement se baser aussi sur la réflexion cristalline des plans (-103) [GOR 2001b] dont la normale est cependant plus éloignée de l'axe des chaînes.

Dans notre étude, nous nous sommes basés au maximum sur l'étude de la réflexion cristalline des plans (105). La fonction d'orientation de la phase cristalline  $f_c$  est déterminée à partir d'une intégration azimuthale des clichés de diffraction, pour l'angle  $2\theta$  correspondant au pic (105). L'intensité est corrigée par soustraction des intensités relevées aux extrémités de la réflexion cristalline. La valeur moyenne de  $\langle \cos^2 \phi_{(105)} \rangle$  (avec  $\phi$  l'angle entre la normale aux plans (105) et la direction de référence), est calculée à partir de l'intensité corrigée  $I(\phi)$  :

$$\langle \cos^2 \phi_{105} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cdot \sin \phi \cdot \cos^2 \phi \cdot d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cdot \sin \phi \cdot d\phi}$$

Nous faisons l'hypothèse que  $\langle \cos^2 \phi_{(105)} \rangle$  est proche de  $\langle \cos^2 \phi_c \rangle$ , avec  $\phi_c$  l'angle entre les chaînes et la direction de référence. On peut alors calculer  $f_c$  à partir de la fonction d'Hermans:

$$f_c = \frac{3\langle \cos^2 \phi_c \rangle - 1}{2}$$

La [figure 23](#) résume la démarche d'obtention de  $f_c$ . Dans le cadre A, on retrouve un cliché typique ainsi que les réflexions associées et la zone intégrée. Comparée à certaines autres réflexions, la tache associée au plan (105) est trop faible pour être observée sur le cliché. Néanmoins, si l'on s'intéresse plus particulièrement à cette zone (cadre B), on peut voir que la tache est nettement visible et que le signal diffracté est aisément dissociable du bruit de fond. Le cadre C présente une coupe de l'intégration précédente. Le profil obtenu est alors corrigé puis utilisé pour calculer  $\langle \cos^2 \phi_{(105)} \rangle$  et  $f_c$ .

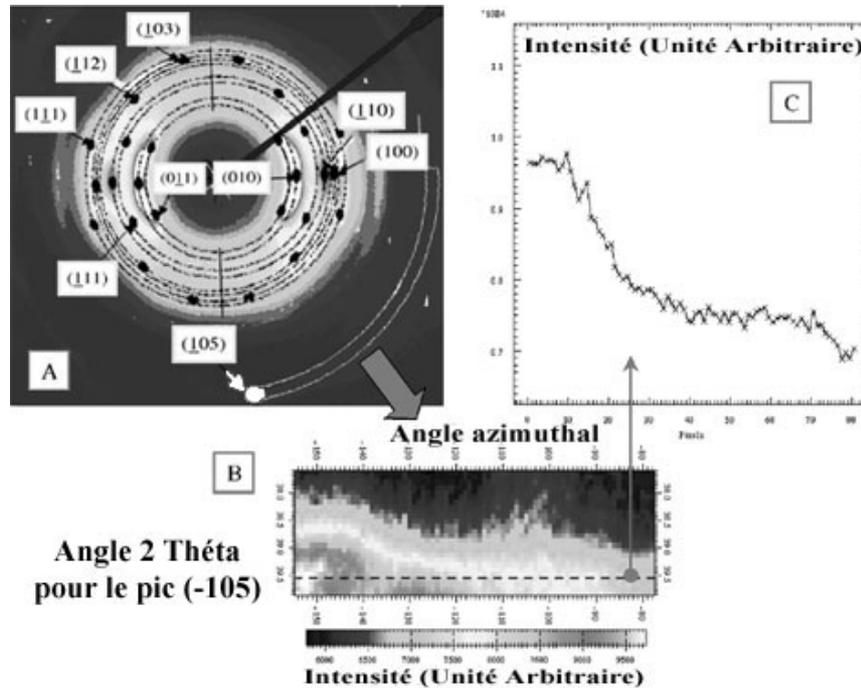


Figure 23 : Principe de la mesure de l'orientation cristalline à partir du pic (105)

Les intégrations azimuthales sont réalisées à l'aide d'un logiciel développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), Fit2D© [HAM 1996, HAM 1997].

#### 2.2.4.2 Détermination des dimensions cristallines

La diffraction des rayons X aux grands angles nous permet également d'évaluer la dimension des cristaux à partir de la largeur radiale des réflexions cristallines. Pour mesurer la taille des cristallites dans une direction normale aux plans cristallins repérés par leurs indices de Miller (hkl), on utilise la formule de Scherrer [GUI 1956, VIG 1999] :

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\cos \theta_{hkl} \cdot \Delta \theta_{hkl}}$$

où  $\Delta \theta_{hkl}$  est la largeur angulaire de la réflexion cristalline. Cette mesure est souvent définie comme la largeur du pic mesurée à la moitié de son intensité maximale, mais sa détermination est délicate. En effet, le cliché diffracté est le résultat de la superposition des intensités diffractées par les différentes directions cristallines et par la phase amorphe. Il est donc nécessaire de pouvoir déconvoluer l'intensité totale pour associer à chaque pic cristallin sa contribution propre. Pour cela, nous intégrons les clichés diffractés suivant  $2\theta$  pour obtenir le profil global de l'échantillon, auquel nous retirons le profil de la phase amorphe. Le profil est

alors déconvolué en fonctions de type PEARSON VII [HEU 1976, HAL 1977] à l'aide d'un logiciel de reconnaissance de courbe (PhasanX©).

La taille des cristaux semble suffisante pour éviter les corrections nécessaires pour compenser un élargissement artificiel dû aux faibles dimensions [GUI 1956]. Un autre élargissement, parasite dans notre cas mais très utile par ailleurs pour mesurer les contraintes résiduelles, est la distorsion du réseau cristallin. Les contraintes internes peuvent alors modifier les paramètres de maille [ZHA 1985, SUN 1988] et élargir les pics diffractés. Afin de qualifier cet élargissement, nous avons recuit au dessus de  $T_g$  des échantillons étirés et vérifié qu'à intensité diffractée constante (pas de variation de cristallinité) la variation des dimensions calculées restaient dans l'erreur de mesure, et, qu'à l'image de la majorité des auteurs (par exemple [SAL 1998]), nous pouvions négliger cet élargissement.

Cette détermination par déconvolution reste délicate en particulier dans le cas d'une maille triclinique comme celle du PET, car la position des pics sur des vecteurs de l'espace réciproque peut varier légèrement et le profil reconstruit n'est pas unique. Nous pouvons évaluer l'erreur de mesure inhérente à cette technique à environ 5 nm sur la dimension cristalline déduite.

Nous chercherons à déterminer la direction des cristallites suivant les normales à trois familles de plan : (105), (010), (100), qui sont communément associées, respectivement à la longueur, la largeur et l'épaisseur des cristallites. Nous verrons dans notre étude que l'"épaisseur" n'est pas forcément la dimension la plus faible. Par ailleurs, une publication récente [WAN 2000b] illustre que le choix de la direction cristalline associée à cette "épaisseur" reste délicat.

### **2.3 Application à l'analyse d'essais uni-axiaux**

Dans ce paragraphe nous souhaitons à la fois constituer une base de données représentative du comportement du PET sous sollicitation uni-axiale mais aussi et surtout mettre en parallèle le comportement mécanique avec les modifications de la microstructure.

Encore récemment, la grande majorité des études se basait sur des mesures réalisées après sollicitation. Ces différentes études [SAL 1992, SAL 1998, LeB 1986, AJJ 1996] ont permis de mettre en évidence plusieurs points caractéristiques de l'évolution de la microstructure du PET sous sollicitation qui ont été évoqués au paragraphe 2.1.2.2. En particulier, on peut mettre en évidence un taux d'étirage critique ( $\lambda \sim 2$  ou 2,5) en dessous duquel la cristallinité est presque négligeable et à partir duquel le taux de cristallinité croît [AJJ 1996, PEA 1997] jusqu'à un taux supérieur à 30 % ( $\lambda \sim 4$  ou 5). On peut alors essayer de relier le taux de cristallinité à l'élongation par des lois linéaires différentes de part et d'autre de cette élongation critique [SAL 1992, MAT 2000].

Cependant, la microstructure du PET continue d'évoluer après étirage et les cinétiques de cristallisation dépendent très fortement de l'orientation des chaînes (temps caractéristique variant de 100 ms à 1 ms [SMI 1974, GUP 1983, MAH 2000b]). De ce fait, ces études basées sur des mesures ex-situ nécessitent un protocole de trempe très efficace de manière à passer aussi tôt que possible en dessous de la température de transition vitreuse pour figer les chaînes et obtenir une représentation de la microstructure modifiée uniquement par la traction. Hormis récemment [GOR 2001b], ce protocole de trempe est rarement décrit dans ces études et reste un point délicat. Nous l'aborderons lors de notre étude "ex-situ", présentée au paragraphe 2.3.2. Notons ici que le terme de "trempe", que nous garderons malgré tout car il permet un raccourci pratique, est impropre dans notre cas. En effet, ce terme est généralement associé à un traitement thermique sur les métaux, qui ne fige pas leur microstructure et induit au contraire un changement de phase.

Les mesures in-situ de l'évolution de la microstructure du PET sous sollicitations mécaniques restent rares dans la littérature, et les premières études proposant des mesures de diffraction in-situ [BLU 1996, MAH 1999] pour des vitesses de déformation importantes ( $\sim 10 \text{ s}^{-1}$ ) ont présenté des résultats totalement différents des études précédentes : la cristallisation n'apparaissait qu'après la phase d'étirage. Ces mêmes auteurs ont cependant rapporté récemment [BLU 2000, MAH 2000b] que pour des vitesses plus faibles ( $\sim < 0.1 \text{ s}^{-1}$ ) la cristallisation pouvait apparaître avant la fin de la traction. Afin de mieux comprendre les interactions entre comportement et microstructure, nous avons souhaité réaliser une campagne d'essais simples permettant des observations in-situ par diffraction des rayons X. Nous présentons cette étude dans le paragraphe suivant.

### 2.3.1 Mesures In-Situ

#### 2.3.1.1 Montage expérimental et description des essais

Les essais de traction uni-axiale sont réalisés sur une machine de traction électromécanique Adamel-Lhomargy. Le pilotage des essais est effectué par asservissement de la vitesse de déplacement d'un des mors. Le matériau utilisé est le PET 99 21W, les éprouvettes planaires de type "diabolo" (figure 24) sont injectées de manière à obtenir un matériau initialement amorphe. Cet état initial non cristallisé et non orienté est vérifié à la fois par densimétrie et par diffraction des rayons X.



Figure 24 : Géométrie de l'éprouvette uni-axiale

Les éprouvettes sont portées à la température souhaitée, sont étirées, puis subissent un recouvrement (relaxation des contraintes à déformation constante). Le chauffage se fait par convection dans une cellule fermée en plexiglas, un orifice permettant le passage du faisceau X, qui vient traverser l'éprouvette. Une étude préliminaire a permis de valider qu'au bout de 90 secondes, la température de l'éprouvette était homogène sur toute sa longueur, que ce soit en peau ou à cœur. La différence de température est inférieure à  $1^\circ\text{C}$ . Les mors restent en permanence à l'extérieur de la cellule et le PET dans la zone de préhension reste froid. Les dimensions de la cellule de chauffage nous imposent une longueur initiale utile  $L_0$  de 85 mm. Les clichés diffractés sont enregistrés par une caméra sensible au rayonnement dont nous fixons le temps d'intégration à 1 seconde. Ces essais uni-axiaux ont été réalisées avec la collaboration de Fahmi Chaari, qui s'intéresse dans le cadre de sa thèse à la cristallisation sous déformation, en particulier en terme de biréfringence et dichroïsme laser. La figure 25 présente ces différents éléments.

Nous avons sollicité les éprouvettes pour différentes elongations (échelonnées entre 1.6 et 5), quatre températures (85, 90, 100 et  $105^\circ\text{C}$ ) et trois vitesses différentes (1.5, 5 et 12 mm/s). Ces vitesses de traction induisent des vitesses de déformation nettement plus faibles que celles imposées industriellement, mais nous permettent de conserver un temps d'intégration suffisant pour disposer de clichés de diffraction des rayons X nets.

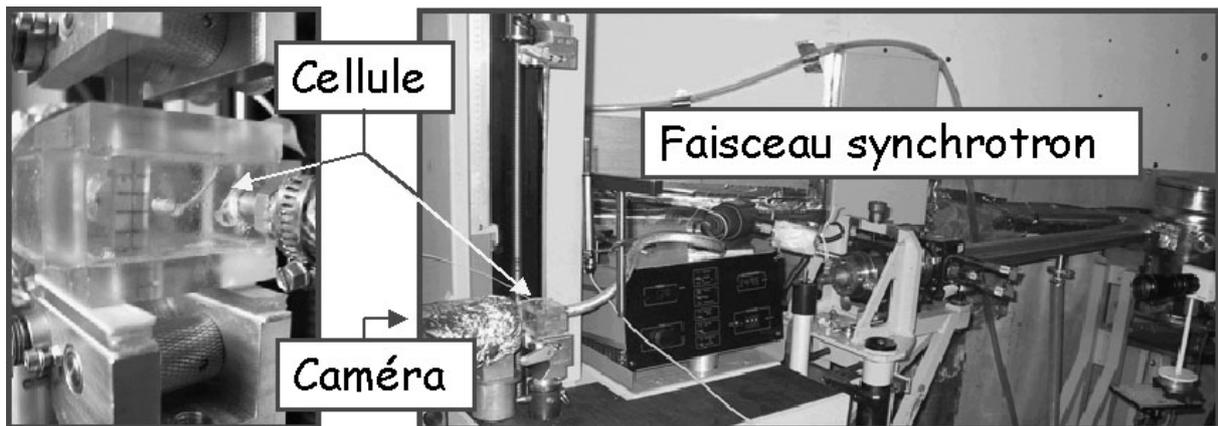


Figure 25 : Vue des éléments des essais uni-axiaux avec observation in-situ

### 2.3.1.2 Comportement mécanique et évolution de la micro-structure

La figure 26 présente les courbes expérimentales "brutes" donnant l'évolution de l'effort en fonction du déplacement de la traverse. On retrouve sur ces courbes le comportement typique du PET et les influences classiques de la vitesse et de la température d'étirage : durcissement moins important et moins précoce à mesure que la température augmente, et inversement si l'on augmente la vitesse.

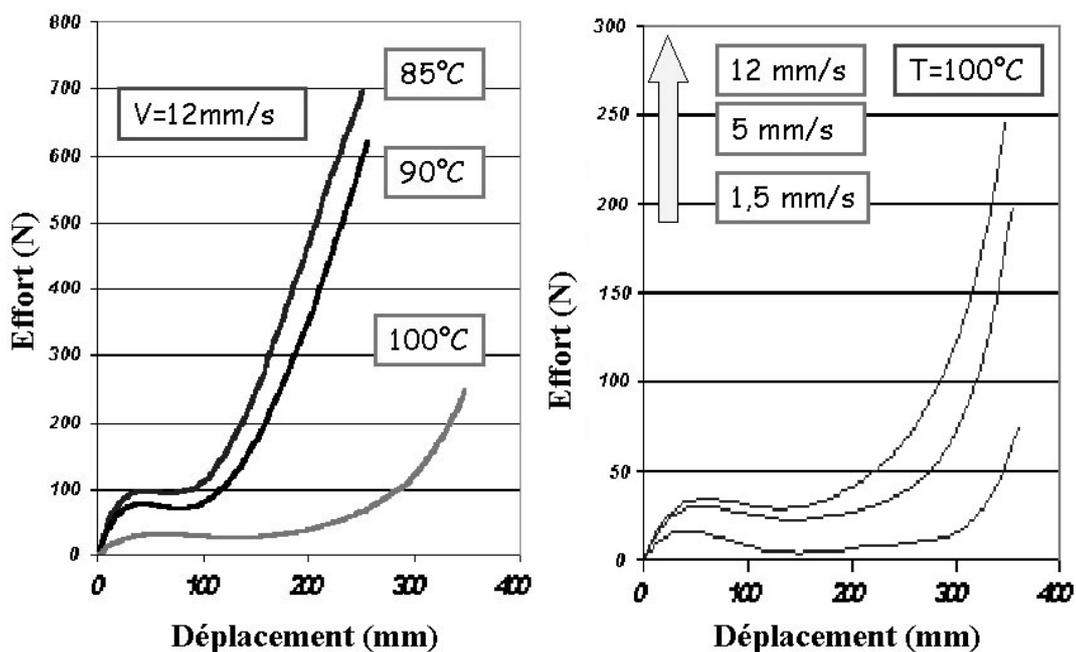


Figure 26 : Illustration de l'influence de la vitesse et de la température sur des courbes effort/déplacement pour des essais uni-axiaux avec observation in-situ

De manière à établir la correspondance de ces clichés avec une courbe de comportement contrainte /déformation, la zone d'incidence du faisceau X est filmée au cours de la déformation par une caméra CCD. En utilisant la variation de la section observée, on peut évaluer la déformation et la contrainte locales correspondant à la microstructure observée. Cette observation locale permet de bien associer la microstructure observée au comportement du matériau mais également d'éviter de supposer l'homogénéité des essais à ces faibles vitesses.

La figure 27 montre les courbes de comportement obtenues et en particulier l'influence de la température d'étirage sur la réponse du PET sous sollicitation uni-axiale. L'influence de ces paramètres sur le comportement du PET sera détaillée pour les essais présentés dans le paragraphe 2.3.2, pour des gammes de vitesses plus larges et plus proches des sollicitations industrielles.

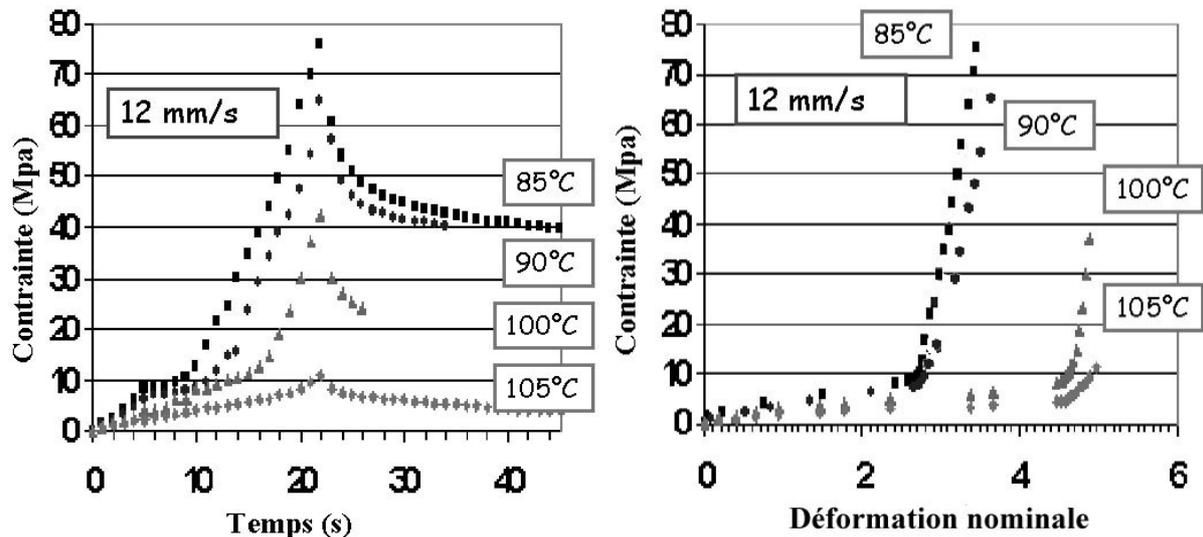


Figure 27 : Illustration de l'influence de la vitesse d'étirage pour des courbes contraintes/temps et contraintes/déformation

L'objectif de ces essais avec mesures in-situ est de mieux comprendre l'origine du durcissement constaté. Nous considérerons principalement les essais menés à une vitesse de traverse de 12 mm/s car cette vitesse permet de limiter le temps de l'essai et donc la cristallisation thermique.

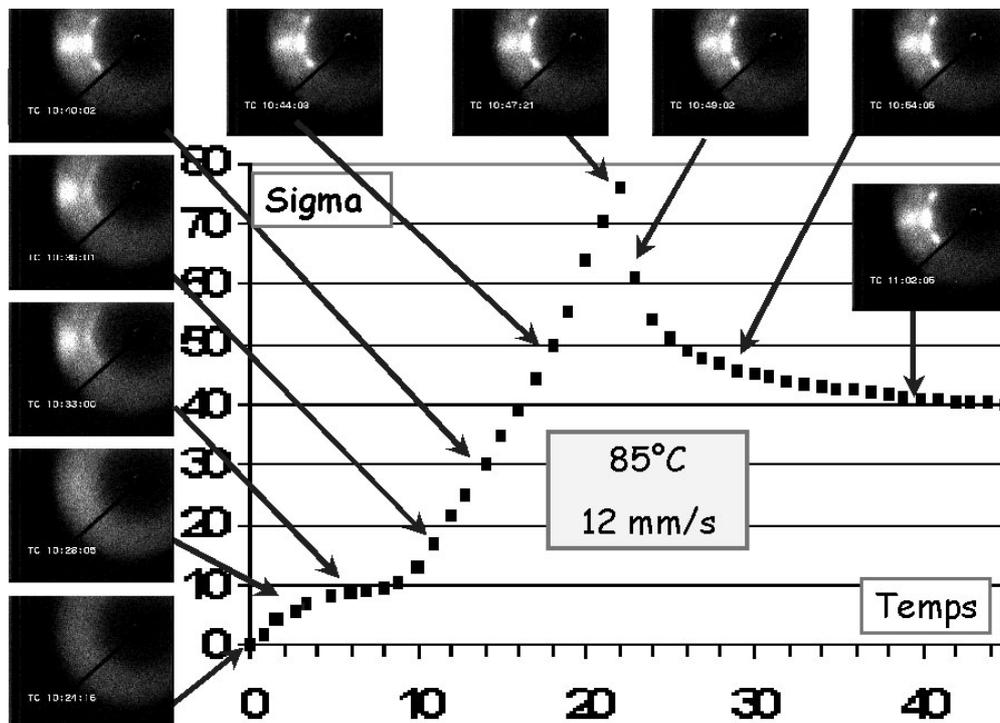


Figure 28 : Courbe de traction (85°C et 12 mm/s) et clichés de diffraction associés

La [figure 28](#) met en parallèle une courbe de traction (contrainte nominale en fonction du temps, 85°C-12 mm/s) avec les clichés de diffraction associés aux différents instants. Notons que le premier cliché correspond bien à une microstructure amorphe et isotrope et valide l'état initial de nos éprouvettes. Durant une première phase, le signal transmis s'intensifie à mesure que l'éprouvette s'amincit : il s'agit principalement d'une phase d'orientation des chaînes moléculaires. On observe alors le début du durcissement caractéristique de l'élongation du PET. Ce durcissement correspond à une modification nette du cliché de diffraction : les taches du réseau cristallin commencent à apparaître et s'intensifient jusqu'à la fin de la traction. Au début du durcissement, les taches sont épaisses et ne correspondent pas à un cliché de réseau bien formé, mais à la fin de l'étirage, le cliché correspond à une phase cristalline bien ordonnée. On observe également au cours de ce durcissement une orientation de plus en plus importante des chaînes. Au cours du recouvrement qui suit l'étirage, la désorientation des chaînes est faible et l'intensité des taches cristallines continue à s'affirmer jusqu'à un niveau limite.

Le début du durcissement peut donc être corrélé à la cristallisation, ou du moins à l'apparition d'une mésophase dont la signature est nettement différente de l'amorphe mais ne correspond pas non plus à la maille triclinique classique du PET. Au cours du durcissement, le réseau cristallin semble s'être formé et s'orienter à mesure que l'élongation augmente.

Pour évaluer l'influence de la température, considérons le même type de mise en parallèle pour une vitesse de traverse identique et une température d'étirage de 105°C. Nous présentons les courbes obtenues sur la [figure 29](#). Là encore on retrouve la coïncidence entre le début du durcissement et une modification nette du cliché de diffraction. Ce durcissement est plus tardif qu'à 85°C et l'intensification des taches cristallines moins rapide. En outre, les clichés illustrent une orientation plus faible de la phase cristalline que sur la [figure 28](#). Les clichés correspondent rapidement au réseau classique du PET. Au cours du recouvrement, on observe la même évolution qu'à 85°C : la désorientation des chaînes est faible et l'intensité des taches cristallines continue à s'affirmer jusqu'à un niveau limite.

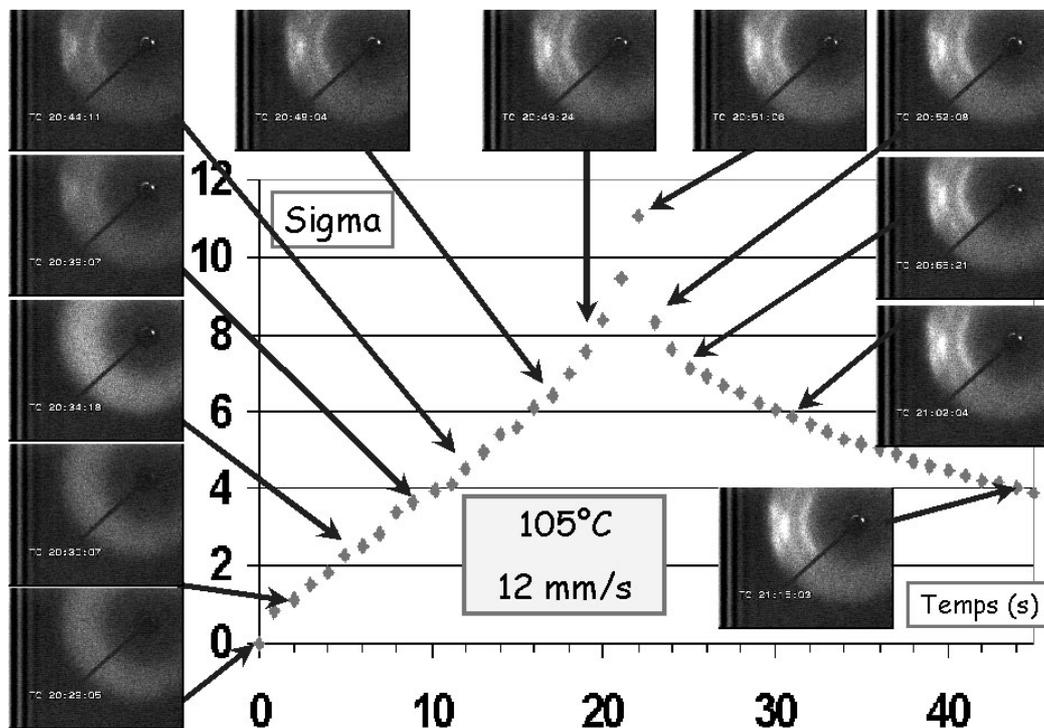


Figure 29 : Courbe de traction (105°C et 12 mm/s) et clichés de diffraction associés

Afin d'étudier l'influence de l'élongation sur la microstructure, la figure 30 présente l'évolution de l'effort de traction en fonction du temps pour différentes élongations ( $\lambda = 1.6 ; 2.8 ; 3.3 ; 4$ ). Chaque ligne de clichés correspond à une élongation finale, repérée par les numéros de 1 à 4, la dernière colonne donnant le cliché en fin de recouvrement. Pour ces 4 essais, l'étirage est réalisé à 90°C et une vitesse de traverse de 12 mm/s. On observe tout d'abord que les courbes se superposent parfaitement, ce qui valide la répétabilité de nos essais. Nous vérifions aussi cette répétabilité pour les observations de la microstructure à élongation identique (lecture en colonne).

Nous constatons qu'un étirage minimal est nécessaire pour observer une modification nette de la microstructure ( $\lambda \sim 2$ ). Une fois cette élongation critique dépassée, une augmentation de l'élongation finale modifie l'intensité des taches diffractées mais aussi l'orientation du réseau cristallin. Cette orientation est peu influencée par la phase de recouvrement, pendant laquelle on observe essentiellement une augmentation modérée de l'intensité des réflexions cristallines. Les valeurs des taux de cristallinité mesurés par densimétrie sont indiquées à droite des clichés finaux. On constate une bonne correspondance entre ces valeurs et les clichés obtenus et que pour des élongations importantes, un étirage supplémentaire n'augmente plus le taux de cristallinité mais influe plutôt sur l'orientation des cristaux.

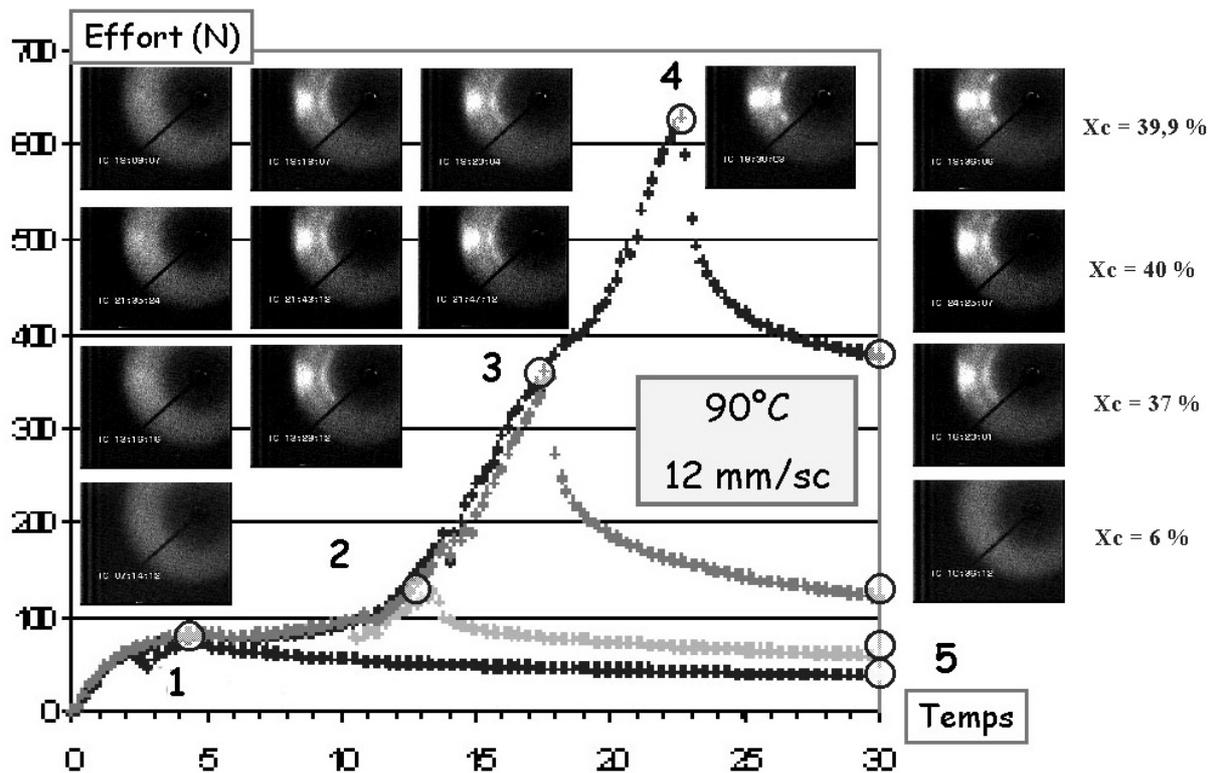


Figure 30 : Mise en parallèle des courbes de traction effort/temps et des clichés de diffraction pour différentes élongations

Les clichés de diffraction obtenus dans cette étude méritent évidemment d'être analysés plus finement. En particulier, l'évaluation quantitative de l'orientation, de l'évolution de la taille des zones cristallines, ou qualitative du taux de cristallinité seront particulièrement intéressants. Ce dépouillement fera l'objet d'une prochaine étude et ne sera pas évoqué ici. En effet, si la sensibilité de la caméra utilisée est meilleure que celles des plaques fixes utilisées pour les mesures ex-situ, et malgré le temps d'intégration volontairement "long" (1 seconde), les images restent parasitées par le bruit de fond et nécessitent un long traitement de correction.

Comme nous l'avons vu, l'analyse qualitative de ces clichés et en particulier leur mise en perspective avec le comportement mécanique du PET reste particulièrement riche d'informations, qui seront discutées dans le paragraphe 2.3.3.

### 2.3.2 Mesures ex-situ

Le but de ces essais est d'étendre la gamme de variation des paramètres de l'étirage (en particulier la vitesse de déformation) de manière à étudier l'influence de ces paramètres sur le comportement et la micro-structure et disposer ainsi d'une base de données pour l'identification de modèles de comportement.

#### 2.3.2.1 Montage expérimental et description des essais

Pour le même matériau et la même géométrie d'éprouvette, nous réalisons cette fois des essais de traction uni-axiale pour une élongation finale identique ( $\lambda \approx 4,5$ ), quatre vitesses de traverses (15, 25, 50 et 100 mm/s) et 6 températures (80, 85, 90, 95, 100, 105 °C). La machine de traction utilisée est une machine hydraulique MTS d'une capacité de 10 tonnes.

La régulation en température se fait à l'aide d'un chauffage par infrarouge, présenté dans le chapitre 3. La température est contrôlée par 6 thermocouples noyés dans le PET. L'homogénéité de la température est contrôlée à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Le chauffage par infrarouge permet de ne chauffer que la zone utile de l'éprouvette, évitant ainsi l'amincissement et le glissement du matériau pris dans les mors.

Deux protocoles d'essai sont utilisés : dans le premier cas, l'éprouvette est étirée puis relaxe sous tension à température ambiante (recouvrement), de la même manière qu'au paragraphe 2.3.1; dans le second cas, l'éprouvette subit une trempe à l'azote liquide aussi tôt que possible après la traction. Cette trempe est réalisée directement sur la machine de traction en plaçant autour de l'éprouvette un caisson en polystyrène dans lequel on ouvre un jet d'azote liquide.

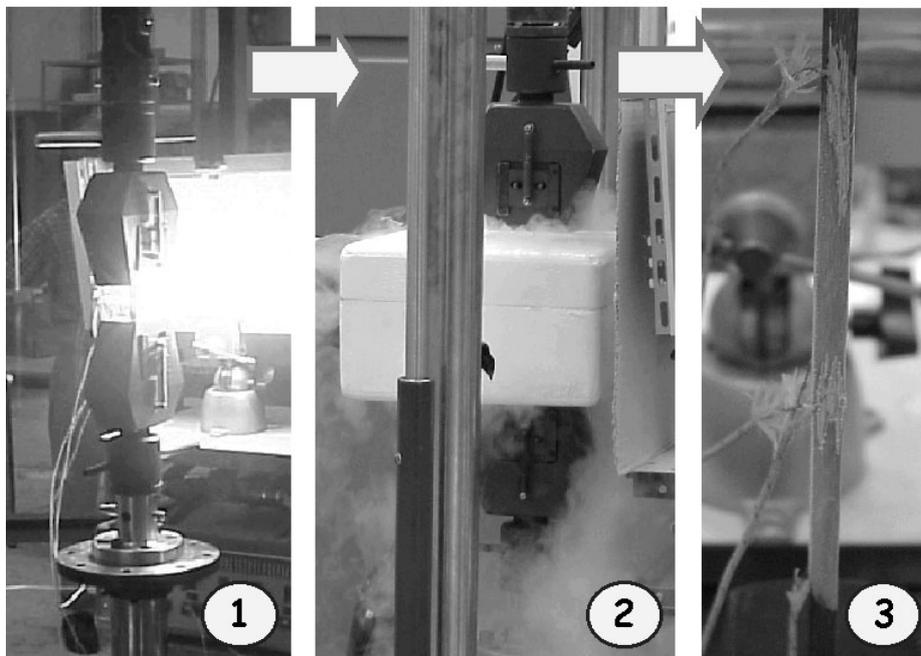


Figure 31 : Vue des éléments du montage de traction uni-axiale à chaud et de trempe

La figure 31 présente les différents éléments et étapes pour un essai avec trempe (1=traction à chaud, 2=trempe, 3=éprouvette trempée).

Notons que l'influence négligeable de la présence des thermocouples a été validée par observation de la déformation locale et inter-corrélation des champs de déplacements mesurés par un logiciel spécifique décrit au chapitre 3.

### 2.3.2.2 Influence des paramètres sur le comportement mécanique

Nous faisons l'hypothèse dans cette partie de l'étude que la déformation locale peut être déduite du déplacement global et que la déformation nominale s'écrit :

$$\varepsilon_{11} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

avec  $\Delta L$  l'allongement et  $L_0$  la longueur initiale (ici,  $L_0 = 45$  mm).

Pour vérifier cette hypothèse forte, on trace des repères sur les éprouvettes et on compare les valeurs mesurées avec celles calculées. La correspondance est bonne entre ces valeurs hormis pour la phase transitoire initiale durant laquelle l'épaisseur évolue rapidement avant de se stabiliser. Pour les vitesses de traction utilisées, cette phase transitoire est rapide et valide cette approche classique. D'autre part, on peut comparer les courbes obtenues en utilisant cette démarche, avec celles obtenues pour une vitesse d'étirage identique lors de l'étude in-situ en utilisant une observation locale des déformations. La bonne correspondance entre ces courbes nous encourage à garder cette hypothèse d'analyse, dont la simplicité évite un traitement assez lourd passant par une modélisation phénoménologique et une identification inverse du comportement [GSE 1979, GOR 2001a]. La contrainte  $\sigma_{11}$  découle de la connaissance des efforts  $F$  et du calcul de la section actualisée  $S$  à partir de la section initiale  $S_0$  :

$$\sigma_{11} = \frac{F}{S} = \frac{F(1+\varepsilon_{11})}{S_0}$$

On obtient alors les courbes présentées sur la [figure 32](#), sur lesquelles on retrouve les influences opposées de la vitesse et de la température d'étirage sur le comportement du PET, déjà décrites au paragraphe 2.3.1. Toutes les courbes présentent la même allure caractéristique à un point d'inflexion. L'effet durcissant est d'autant plus important et il apparaît pour des elongations d'autant plus faibles que la température est faible et que la vitesse est élevée. Pour les températures les plus élevées (105°C et plus) ou des vitesses de traction très faibles il peut même ne plus apparaître. En outre, la sensibilité de ce durcissement à la vitesse augmente avec la température, indice de la nature visco-élastique du PET.

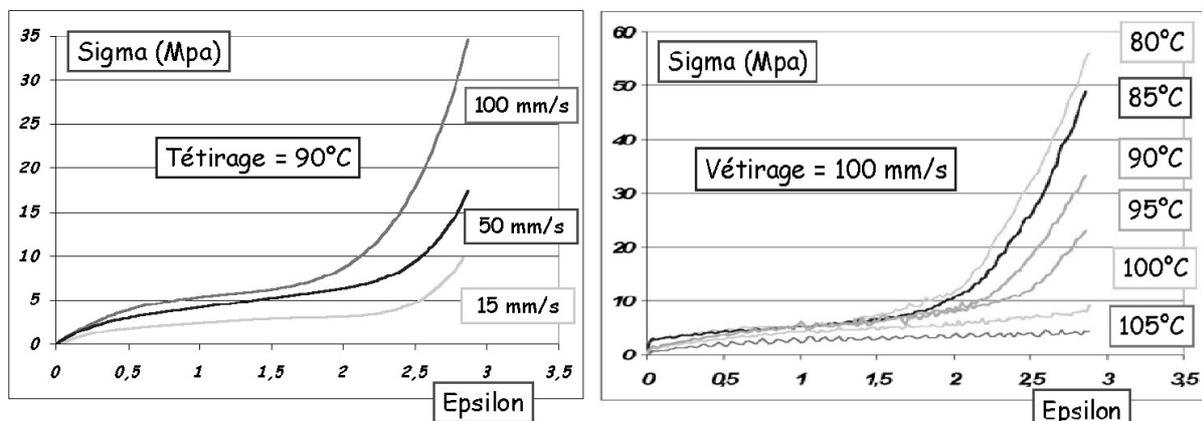


Figure 32 : Influence de la vitesse et de la température d'étirage sur les courbes de comportement du PET

Pour prendre en compte le comportement après la fin de l'étirage, une première approche peut consister à identifier les courbes expérimentales suivant une fonction de relaxation du type :

$$\sigma(t) = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_r) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right)$$

où  $\theta$  est un temps de relaxation moyen et  $\sigma_r$  la contrainte rémanente (i.e. valeur de la contrainte asymptotique lorsque le temps  $t$  tend vers l'infini). Le détail du dépouillement de ces courbes est disponible par ailleurs [CHE 2001a] et nous ne présenterons ici que les tendances dégagées.

En ce qui concerne le temps de relaxation, ce dépouillement permet d'identifier deux zones assez nettes, liées à la température :

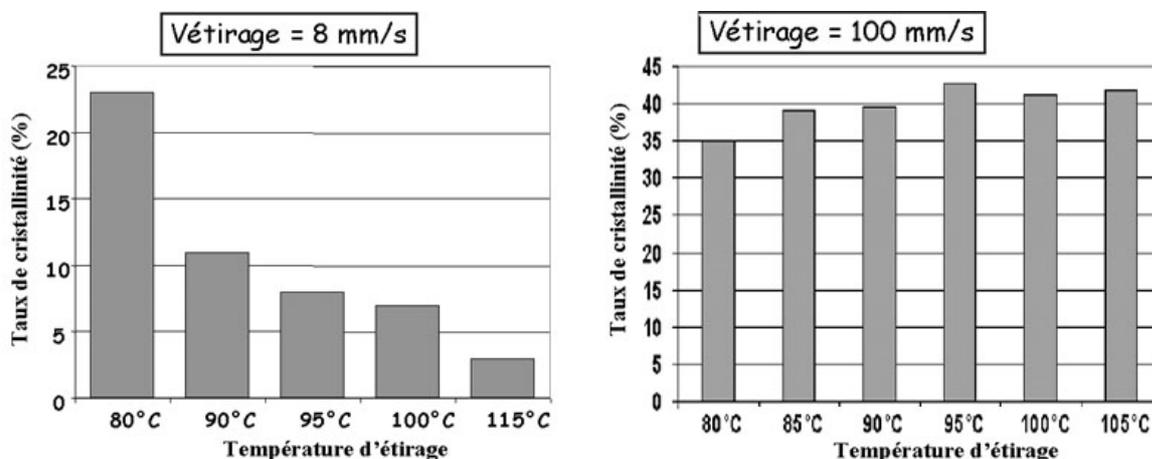
- (1) à proximité de la température de transition vitreuse du PET, les valeurs de temps de relaxation sont faibles (entre 1 et 2 s), et la vitesse d'étirage influe peu ;
- (2) pour les températures plus élevées, les temps de relaxation sont plus élevés (entre 3 et 5 s), et l'influence de la vitesse est beaucoup plus sensible. On note alors qu'à vitesse d'étirage constante, la température augmente le temps de relaxation. La vitesse d'étirage, pour la plage de température où son influence est la plus sensible (au dessus de 90°C), tend à diminuer le temps de relaxation à mesure qu'elle augmente : plus on a tiré vite sur le matériau, et plus celui-ci relaxe vite. Ces influences des paramètres d'étirage sont directement comparables à celles constatées sur l'orientation des chaînes en fin de traction.

Les tendances identifiées sont tout à fait en accord avec celles reconnues pour une identification récente et basée, elle sur le modèle de Doi-Edwards [OUL 2001].

Les valeurs de la contrainte asymptotique décroissent avec l'augmentation de la température jusqu'à tendre vers 0. Pour les faibles températures, l'influence de la vitesse est là encore limitée.

### 2.3.2.3 Influence des paramètres sur la micro-structure

Observons tout d'abord l'influence des conditions d'étirage sur le taux de cristallinité. Pour des vitesses de traction modérées (inférieures à 25 mm/s), le taux de cristallinité décroît à mesure que la température de traction augmente (figure 33a). Pour des vitesses de traction supérieures, le taux de cristallinité est presque insensible à la température, avec cependant un maximum pour une traction à 95°C (figure 33b). Pour une température d'étirage constante, le taux de cristallinité augmente avec la vitesse de traction (figure 34).



Figures 33a et 33b : Influence de la température d'étirage sur le taux de cristallinité

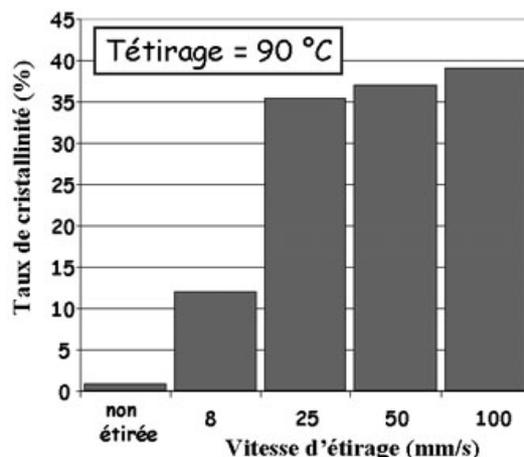


Figure 34 : Influence de la vitesse d'étirage sur le taux de cristallinité

On retrouve les mêmes tendances pour l'orientation des chaînes, la désorientation au cours de la relaxation à déformation constante restant minimale, même sans trempe. Les graphiques de la figure 35 montrent par exemple les orientations calculées en fonction de la profondeur par rapport à la surface extérieure de l'éprouvette. La détermination des orientations est réalisée comme décrit au paragraphe 2.2.3. Ainsi, à 105°C, l'étirage ne produit pratiquement pas d'orientation alors que cette orientation est fortement marquée à 90°C pour la même vitesse. Pour une éprouvette étirée à 90°C mais 3 fois plus lentement que la précédente, la valeur moyenne de la fonction d'orientation est nettement plus faible. Les valeurs d'orientation de la phase cristalline sont évaluées à plus de 90% pour l'échantillon étiré à 90°C et 25 mm/s [CHE 2001a]. Pour des vitesses plus importantes, l'évolution de l'orientation n'est sensible que pour les températures les plus élevées.

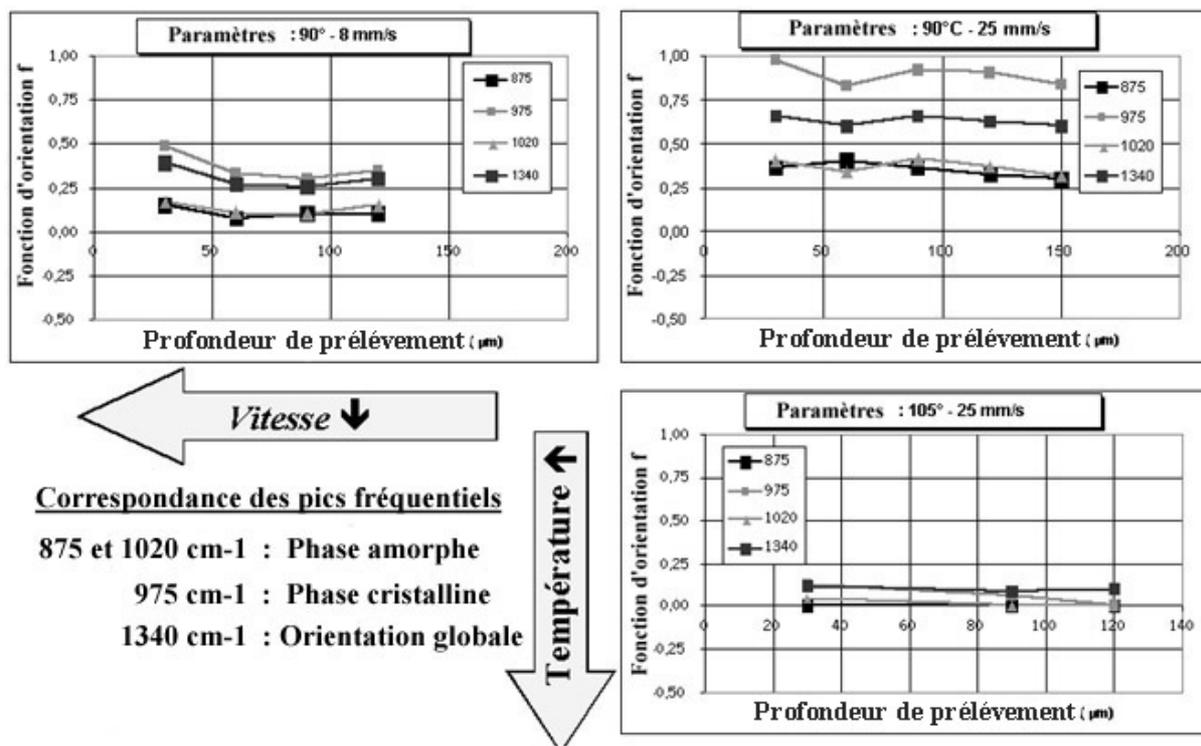
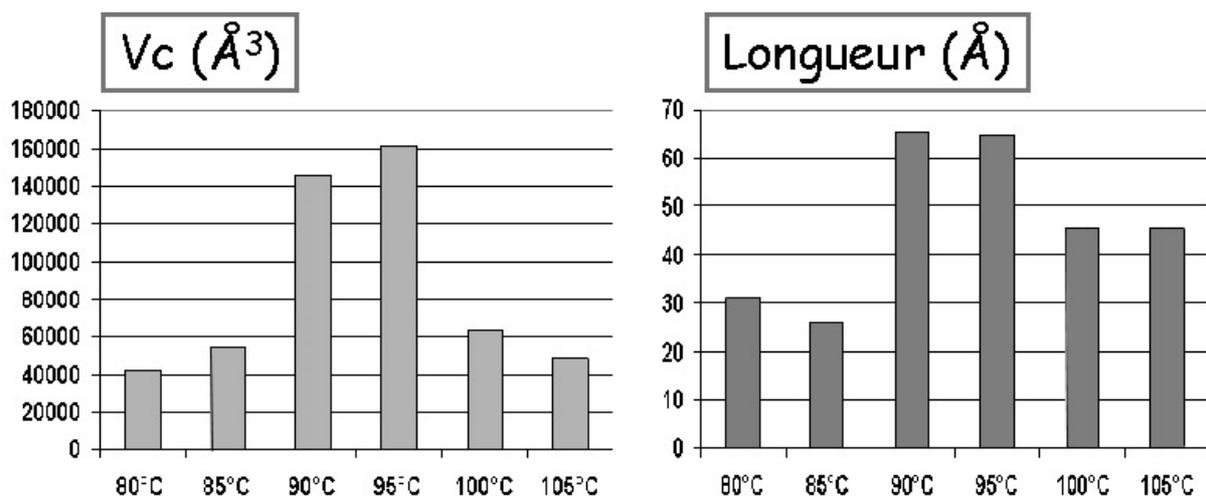


Figure 35 : Influences de la température et de la vitesse d'étirage sur les orientations des phases cristallines et amorphes. Mesures par dichroïsme infra-rouge

Comme nous l'avons montré dans une étude précédente [MAR 2002a], il est possible d'évaluer les orientations des phases amorphes et cristallines des échantillons à partir des valeurs mesurées pour les pics 1020, 875, 1340, 975  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, pour un échantillon étiré à 90°C et 25 mm/s, nous obtenons une orientation amorphe de 0,4 et une orientation cristalline très élevée de 0,97. Ces valeurs peuvent être reliées entre elles de manière cohérente par une loi de mélange classique en utilisant le taux de cristallinité mesuré.

On peut par ailleurs observer que l'orientation évolue peu en fonction de la profondeur et qu'une valeur unique peut être utilisée pour représenter l'orientation de l'échantillon. Cette observation valide également nos moyens d'essai et en particulier l'homogénéité du chauffage dans l'épaisseur.

En ce qui concerne la morphologie des cristallites, notons que les valeurs mesurées s'inscrivent bien dans la gamme de celles relevées dans la littérature et rappelées au paragraphe 2.1.3.3. On observe plus particulièrement que le volume des cristallites présente un pic pour des tractions à 90 et 95°C (par exemple [figure 36a](#) pour une vitesse de 100 mm/s). Ce maximum est d'autant plus marqué que la vitesse de traction est élevée. Cette variation importante du volume est essentiellement liée à une croissance sensible suivant la direction des chaînes (et de traction) ([figure 36b](#)). Ainsi, au voisinage de ces températures, les lamelles cristallines présentent une anisotropie importante qui peut être intéressante pour les propriétés mécaniques finales.



Figures 36a et 36b : Influence de la température sur le volume et la longueur des cristaux

Enfin, en comparant les volumes calculés des cristallites au taux de cristallinité mesuré comme nous l'avons décrit au point 2.1.3.3, il est possible d'évaluer la population volumique des cristaux pour différentes conditions d'étirage ([figure 37](#)). Il semble ainsi que pour 100 mm/s, les étirages à 90 et 95°C conduisent à des cristaux plus gros mais moins nombreux qu'aux autres températures.

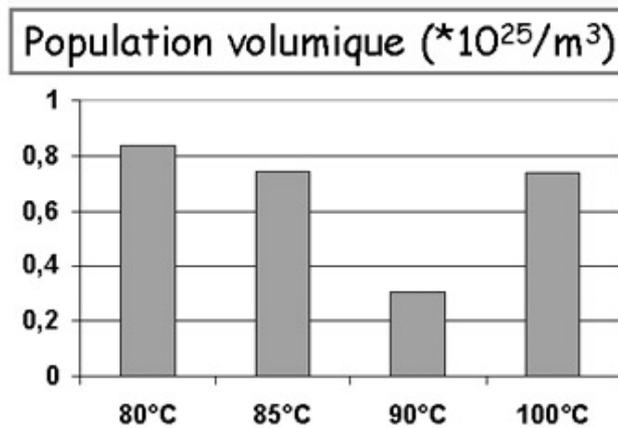


Figure 37 : Influence de la température sur la population volumique des cristaux (Vitesse d'étirage = 100 mm/s)

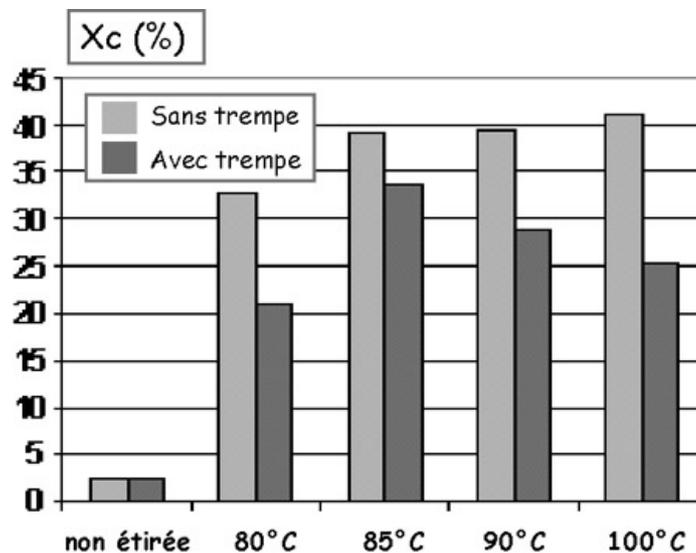


Figure 38 : Influence de la trempe sur le taux de cristallinité pour différentes températures (Vitesse d'étirage = 100 mm/s)

Si nous nous intéressons maintenant à l'influence de la trempe sur la microstructure du PET, on constate que le taux de cristallinité est environ de 30% à 50% plus faible pour une éprouvette trempée (figure 38), la cristallisation se poursuit donc de manière évidente après la traction. Ces résultats sont cohérents avec les vitesses de cristallisation sous étirage de la littérature [MAH 2000b] et les temps de refroidissement mesurés (la température du PET chute de 180°C/s), en considérant que la vitesse de cristallisation du PET orienté, en fin de traction s'exprime par [BLU 1996] :

$$\frac{X_{c\ final} - X_c}{X_{c\ final}} = e^{-k_c t}$$

où  $X_{c\ final}$  est le taux de cristallinité final pour un essai sans trempe,  $X_c$  le taux de cristallinité au temps  $t$  après étirage et  $k_c$  un paramètre.

On peut alors exprimer l'évolution du rapport de cristallinité en fonction du temps :

$$\frac{X_c}{X_{c\ final}} = 1 - e^{-k_c t}$$

Nous calculons alors le temps  $t_{trempe}$  nécessaire pour que la température de l'éprouvette devienne inférieure à  $T_g$ . Les données expérimentales nous donnent la valeur de  $t_{trempe}$  qui se décompose en deux temps distincts : la mise en place du caisson (environ 0.5 seconde) et le temps de refroidissement (soit  $(T_{essai} - T_g) / 180$ , la vitesse de trempe étant évaluée à 180°C/s). Prenons le cas discriminant d'un étirage pour une température de 100°C et une vitesse d'étirage de 100 mm/s (vitesse de déformation initiale  $\sim 2,3\ s^{-1}$ ). Le temps de trempe  $t_{trempe}$  peut alors être évalué à 0,6 s. En considérant un paramètre  $k_c$  d'environ 2.5 s<sup>-1</sup> [MAH 2000b], on obtient alors une chute du taux de cristallinité de 25 % tout à fait cohérente avec les observations faites pour nos essais.

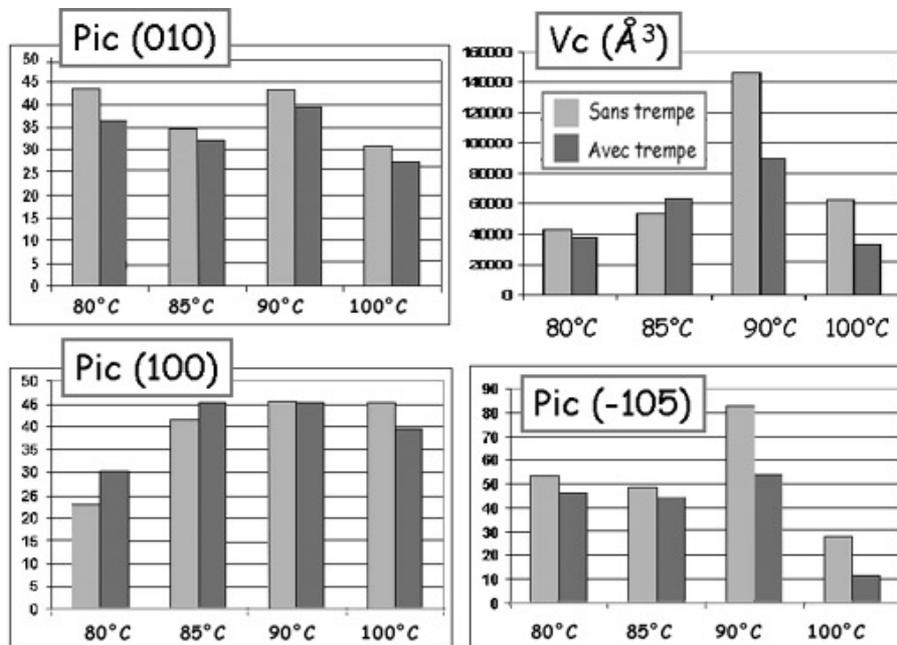


Figure 39 : Longueurs cristallines moyennes suivant les directions cristallographiques (010), (100) et (-105) pour différentes températures (Vitesse d'étirage = 100 mm/s)

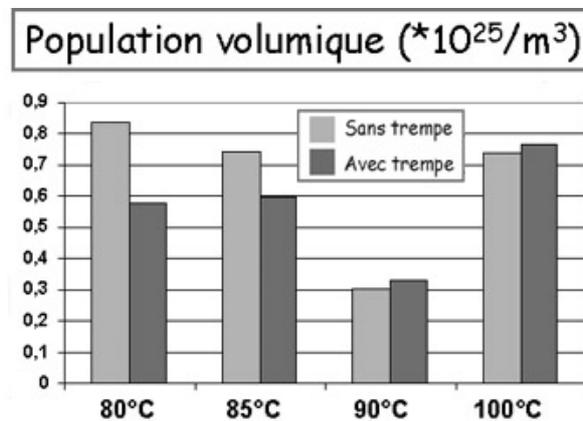


Figure 40 : Influence de la trempe sur la population volumique des cristaux pour différentes températures (Vitesse d'étirage = 100 mm/s)

Une autre information pertinente est l'observation de l'influence de la trempe sur la morphologie des plaquettes cristallines (figure 39). En effet, la variation de volume des cristallites est sensible également pour les éprouvettes trempées, mais l'anisotropie des lamelles est moins marquée. Cette observation tend à montrer que les lamelles croissent préférentiellement suivant la direction de traction durant la relaxation sous déformation constante, en particulier pour des températures égales ou supérieures à 90°C. Elle est confirmée si nous observons l'influence de la trempe sur la population volumique des cristaux (figure 40) : le nombre de cristaux pour 90 et 100°C n'évolue quasiment pas au cours de la relaxation, alors qu'il augmente assez sensiblement pour 80 et 85°C.

### **2.3.3 Discussion et tendances**

Ces deux campagnes d'essais permettent de dégager plusieurs tendances qui gouvernent les interactions entre comportement et microstructure.

Globalement, le comportement en étirage résulte de la compétition entre la vitesse d'étirage et la relaxation des chaînes moléculaires, cette dernière dépendant de la température. En effet, le comportement du PET est gouverné pour une grande part par l'orientation des chaînes moléculaires.

Cette compétition et cette dépendance sont tout d'abord observables au travers de l'existence d'une élongation critique, nécessaire à l'apparition d'un durcissement. Cette élongation est éventuellement repoussée à l'infini pour des vitesses faibles et/ou des températures élevées. Les mesures in-situ réalisées confirment que cette élongation critique est vraisemblablement liée à une orientation critique minimale de la phase amorphe [LeB 1986]. Les valeurs d'élongation obtenues pour les deux campagnes d'essai sont comparables à celles observées dans la littérature pour le durcissement structural [SAL 1998] et sont en particulier tout à fait cohérentes avec les observations des élongations correspondant au début de cristallisation pour des mesures in-situ [MAH 2000b]. La condition d'existence de ce durcissement peut être associée assez naturellement à la compétition entre vitesse de déformation et un temps caractéristique de relaxation des chaînes.

En outre, l'instant d'apparition de ce durcissement dépend des conditions d'étirage : il est d'autant plus précoce que la température est faible ou la vitesse élevée. D'un point de vue moléculaire, ces évolutions s'expliquent là encore par la compétition entre la vitesse de déformation et un temps de relaxation de l'orientation des chaînes sensible à la température.

Nos mesures in-situ confirment que pour des vitesses de déformation modérées ( $\sim < 0.15 \text{ s}^{-1}$ ), le début du durcissement coïncide avec une modification nette de la microstructure : la phase cristalline est précédée d'une phase transitoire évoluant rapidement vers une phase ordonnée, comme cela a été observé ailleurs [WEL 1998, ASA 1999]. L'indice de cette structure transitoire pourrait être une réflexion méridionale peu marquée sur des clichés de type Debye-Scherrer [MAH 2000a], que nous n'avons pas observée ici. La cristallisation apparaît donc avant la fin de la traction et serait la source du durcissement. Cependant, la cristallisation peut également être repoussée après l'étirage, pour des vitesses de déformations élevées [BLU 1996].

Pour expliquer cette différence, considérons par exemple que le concept de reptation [DeG 1971, DOI 1975] (voir le paragraphe 1.2.1.2) s'applique aux chaînes de la phase amorphe. On peut alors distinguer trois régimes de comportement des chaînes suivant la température et la vitesse [MAH 2000b] ( voir figure 41).

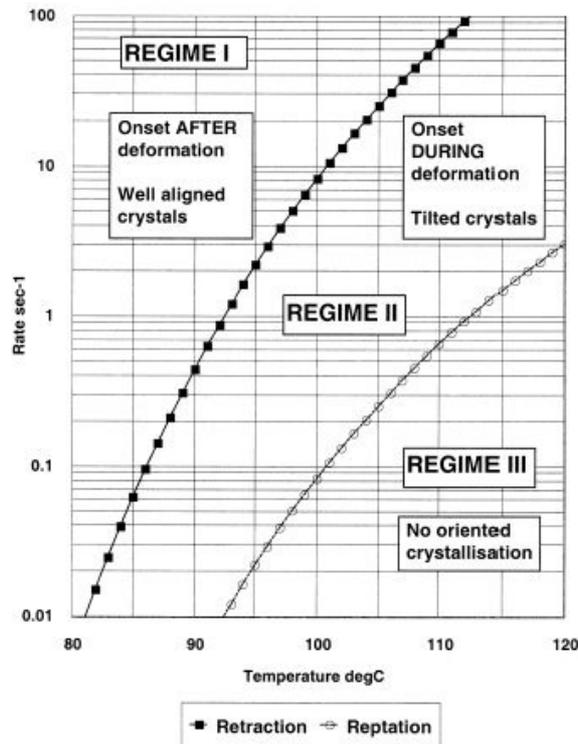


Figure 41 : Proposition de représentation des conditions de vitesse de déformation et de température menant à l'orientation et/ou à la cristallisation [MAH 2000b]

Le régime I correspond à une vitesse de déformation supérieure à la vitesse de rétraction des chaînes  $1/\theta_b$  : pas de cristallisation au cours de l'étirage ; le régime III à une vitesse inférieure à la vitesse de reptation  $1/\theta_c$  : pas de cristallisation ni de durcissement et le régime II à une vitesse intermédiaire : cristallisation au cours du durcissement. Ces temps caractéristiques varient avec la température ce qui permet d'obtenir les courbes limites de la figure 41.

Les essais avec mesures ex-situ se situent dans la zone limite entre les régimes I et II. Les cinétiques de cristallisation très rapides pour ces conditions ne permettent pas de vérifier l'absence de cristallisation en fin de traction. Cependant, si l'on compare les taux de cristallinité obtenus pour des essais suivis ou non d'une trempe avec les cinétiques constatées pour un PET orienté, on constate effectivement que pour les vitesses les plus élevées, la majorité de la cristallisation se fait après la traction. De plus, l'anisotropie des plaquettes en fin d'étirage (pour des éprouvettes trempées) est moins marquée que lorsqu'on a laissé le matériau relaxer, laissant penser que la croissance durant la phase de durcissement a été modérée.

Pour des essais in-situ correspondant à des conditions d'étirage du régime II (85°C et 90°C et une vitesse de déformation initiale de  $0,15 \text{ s}^{-1}$ ), nous avons vu que la cristallisation apparaissait effectivement avant la fin de la traction. Les clichés de diffraction nous indiquent qu'une fois la phase cristalline apparue, l'augmentation de l'élongation ne modifie pas la largeur des taches.

Ces observations issues de mesures à la fois in- et ex-situ, tendent à montrer que la cristallisation durant l'étirage serait donc plutôt associée à une augmentation du nombre de cristaux (une germination) plutôt qu'à une croissance des cristaux existants. Cette observation effectuée par ailleurs [MAH 2000b] est à confirmer pour nos essais in-situ par des mesures quantitatives des dimensions cristallines. Pour des vitesses faibles, les mesures in-situ montrent en outre que la vitesse d'apparition des cristaux durant le durcissement est d'autant

plus rapide que la température d'étirage est proche de  $T_g$ . Cette observation est confirmée par l'évolution mesurée ex-situ du taux de cristallinité en fonction de la température, pour des vitesses faibles.

Si nous considérons maintenant un essai in-situ dont les conditions d'étirage correspondent au régime III, on constate que la cristallisation est cependant observable avant la fin de la traction. Ce dernier point pourrait être expliqué par le maintien relativement long du matériau à ces températures car l'étirage à des vitesses de traction faibles induit un temps d'essai important. La cristallisation sous contrainte serait alors facilitée thermiquement.

Les observations in-situ nous montrent de plus que l'orientation de la phase cristalline avec la direction de traction durant le durcissement augmente au fur et à mesure de l'élongation, et ce d'autant plus que la vitesse est élevée ou la température faible.

Comme cela a pu être observé par d'autres études [MAH 2000b, MAT 2000, GOR 2001b, MAR 2002b], les mesures in-situ montrent que cette orientation est peu modifiée durant la phase de relaxation des contraintes. On observe que cette orientation influe directement sur les temps de relaxation de la contrainte mesurés pour les essais ex-situ. Durant cette phase de relaxation (ou plus justement de recouvrement car la déformation reste constante), le taux de cristallinité continue à augmenter. Comme le montrent les essais in-situ, la proportion cristalline générée durant le recouvrement reste modérée pour des vitesses faibles. Cependant, elle augmente sensiblement lorsque la vitesse de traction est plus élevée, comme l'illustre la mesure des taux de cristallinité pour des essais suivis d'une trempe ou non. En effet, le matériau est à la fin de l'étirage orienté, sous contraintes et à une température permettant la cristallisation : les cinétiques de cristallisation sont alors très rapides [MAH 2000b]. Cette cristallisation rapide peut d'ailleurs expliquer la faible évolution de l'orientation des chaînes au cours de la relaxation, les cristaux figeant la conformation des chaînes.

Enfin, l'influence de la trempe sur la morphologie des plaquettes cristallines et le nombre des cristaux nous donnent deux informations intéressantes sur la cristallisation durant la relaxation. Au dessus de  $90^\circ\text{C}$ , peu de cristaux se forment au cours de la relaxation et la cristallisation se fait à partir des cristaux formés durant l'étirage. Pour ces mêmes températures, les lamelles croissent préférentiellement suivant la direction de traction durant la relaxation sous déformation. Il peut être particulièrement intéressant de relier cette augmentation de l'anisotropie des plaquettes aux propriétés mécaniques finales. Pour des températures inférieures à  $90^\circ\text{C}$ , on constate que cette croissance anisotrope est moins marquée et que de nombreux cristaux se forment après l'étirage.

## **2.4 Conclusion**

Nous avons détaillé dans ce chapitre la micro-structure du PET ainsi que les moyens d'observation et de caractérisation mis en œuvre dans notre étude. Une première analyse de la cristallisation induite thermiquement nous a permis d'identifier les cinétiques de cristallisation naturelle.

Un montage de chauffage par infra-rouge a été validé, tant en terme de vitesse de montée que d'homogénéité.

Les observations in- et ex-situ de l'évolution de la micro-structure du PET dans le cas d'une sollicitation uni-axiale ont été réalisées. Elles nous permettent de relier le comportement du matériau à l'évolution de la microstructure : il ressort en particulier que l'apparition du durcissement est corrélé à l'apparition d'une mésophase se transformant rapidement en phase cristalline. Suivant les conditions de température et de vitesse, la cristallisation se fait au cours de ou après l'étirage, en combinant germination et croissance.

Les cinétiques de cristallisation extrêmement rapides du PET orienté rendent délicates les interprétations sur la micro-structure finale. Néanmoins, un protocole de trempe a été mis en place et validé, qui permet de figer partiellement la microstructure générée en fin de traction. Les données mécaniques et micro-structurales obtenues fournissent des outils de compréhension pertinents mais également une base de données importante pour l'identification de modèles de comportement.

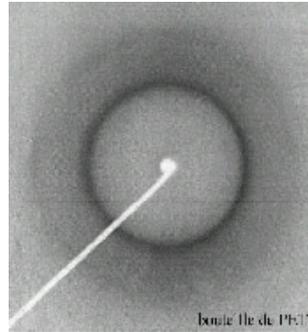


Figure 42 : Cliché WAXD obtenu pour un échantillon issu de la paroi d'une bouteille

Cependant, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, les sollicitations industrielles sont beaucoup plus complexes que des élongations uni-axiales. Pour s'en convaincre, la figure 42 présente le cliché de diffraction des rayons X obtenu pour un échantillon de bouteille. Nous constatons que le matériau est effectivement cristallin, ce qui est confirmé par des mesures de densité et de DSC, mais son orientation semble aléatoire. Ce point, confirmé par des mesures dichroïques, est en contradiction avec l'anisotropie des propriétés mécaniques constatée au point 1.1.3. Ainsi, l'orientation des chaînes varie suivant l'épaisseur d'une bouteille (comme le schématise la figure 43), d'une orientation essentiellement transverse pour l'intérieur de la bouteille à une orientation essentiellement longitudinale pour la paroi externe [GOR 2001a] : le matériau final est un matériau composite "multi-couches", sans doute tant en terme d'orientation que de taille des cristaux. Des études récentes [GOR 2001a, EVE 2002] nous confirment que ces variations sont dues à la bi-axialité des déformations et à leur séquençage, associés à l'histoire thermique différente du matériau au contact du moule ou de l'air.

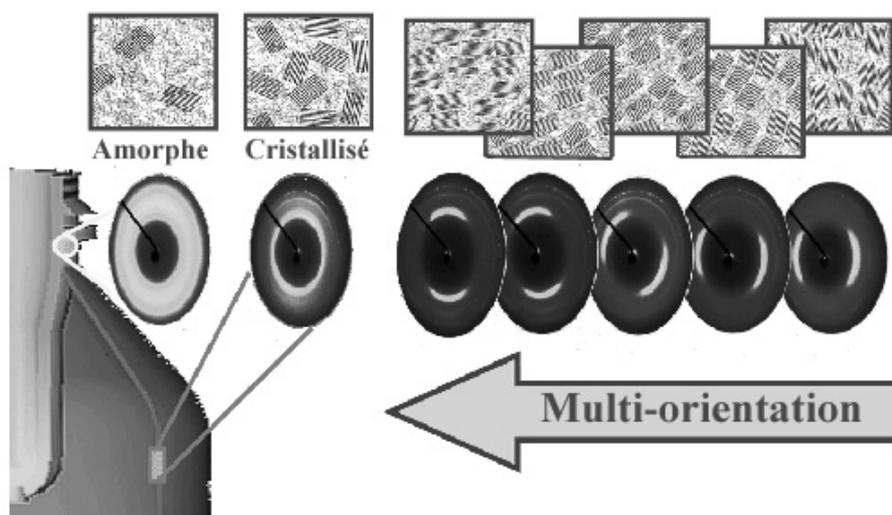


Figure 43 : Illustration schématique de la variation des orientations dans l'épaisseur d'une bouteille

Il est donc essentiel de mettre en place des essais permettant de réaliser des sollicitations biaxiales séquentielles ou non. Notons qu'il est souhaitable pour ces essais d'obtenir une microstructure homogène dans l'épaisseur afin de permettre une étude de la micro-structure en transmission. Ces essais et les résultats mécaniques et micro-structuraux obtenus font l'objet du chapitre suivant.

# Chapitre 3 : Caractérisation des propriétés mécaniques et micro-structurales pour des sollicitations multi-axiales

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Quels essais multi-axiaux ?</b> .....	<b>59</b>
3.1.1	Revue bibliographique .....	59
3.1.2	Critères de choix .....	60
<b>3.2</b>	<b>Mise en œuvre d'essais d'étirage bi-axiaux</b> .....	<b>61</b>
3.2.1	Moyens expérimentaux .....	61
3.2.1.1	Machine multi-axiale ASTREE et éprouvettes bi-axiale.....	61
3.2.1.2	Technique de mesure de champs de déplacements(Correli <sup>LMT®</sup> ).....	61
3.2.1.3	Montage de conditionnement thermique.....	63
3.2.2	Description des essais.....	64
3.2.3	Exploitation analytique .....	66
<b>3.3</b>	<b>Analyse micro-structurale du PET bi-étiré</b> .....	<b>69</b>
3.3.1	Etude du taux de cristallinité.....	69
3.3.2	Etude de l'orientation cristalline.....	73
3.3.3	Etude de la morphologie des cristallites .....	76
3.3.4	Discussion.....	80
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>82</b>

---

Nous avons vu dans le chapitre précédent la relation étroite entre l'orientation des chaînes et la microstructure générée. Ce lien est à l'origine de la dépendance du comportement et de la micro-structure aux différentes sollicitations. Cette dépendance et l'histoire thermique du matériau lors de l'injection-soufflage peuvent ainsi expliquer la micro-structure complexe observée pour une bouteille. Pour mieux comprendre ces interactions dans le cas d'une sollicitation multi-axiale, il est nécessaire de réaliser des essais mécaniques représentatifs.

Dans ce troisième chapitre, nous évoquons les différents essais proposés dans la littérature et rappelons les critères de choix que nous souhaitons respecter. Nous présentons alors les moyens expérimentaux mis en œuvre (corrélation d'images, montage de traction, montage thermique), pour réaliser ces essais multi-axiaux. Au cours de ces essais, nous imposons au matériau différentes conditions de température et de vitesse pour trois types de sollicitations : traction plane et traction bi-axiale simultanée ou séquentielle. A l'image de l'étude précédente pour des sollicitations uni-axiales, nous avons la possibilité de "tremper" les éprouvettes à la fin de la traction.

L'étude de la micro-structure obtenue pour ces différentes conditions est réalisée à l'aide des moyens de caractérisation décrits au chapitre précédent. Ces différents résultats nous permettent de dégager les couplages entre paramètres macroscopiques et caractéristiques

microscopiques, pour des sollicitations multi-axiales. La technique de mesure de champs nous permet en particulier d'associer un champ de déformation complexe à la micro-structure induite.

## 3.1 Quels essais multi-axiaux ?

### 3.1.1 *Revue bibliographique*

De nombreuses solutions sont envisageables pour solliciter un matériau de manière bi-axiale. Une première famille d'essais utilisent des sollicitations et des montages issus des procédés industriels :

- le bi-étirage de films sur des machines industrielles [FAI 1997, VIG 1997] en enchaînant des étirages à vitesse ou à effort d'étirage constant ou en inversant cet ordre classique pour le bi-étirage de films.
- le soufflage de membranes initialement planes. L'essai consiste à déformer une membrane initialement plane et généralement circulaire, à l'aide d'un fluide (huile ou air). Dans ce type d'essai, les déformations ne sont pas indépendantes et on observe en général uniquement la zone polaire, dans laquelle les déformations sont supposées être équi-biaxiales. Ce montage est l'un des plus courants sa mise en œuvre est relativement aisée : [TRE 1944, HAR 1966, OGD 1972,], et plus récemment [FEN 1992, VER 1997b] l'ont utilisé pour caractériser des élastomères et des polymères thermoplastiques.
- l'extension et le soufflage d'un cylindre. Les premiers essais de ce type ont été réalisés par Alexander [ALE 1971] sur du latex, et plus récemment par Benjeddou et al. [BEN 1993] pour caractériser de nombreux caoutchoucs. Plus spécifiquement, des études d'étirage-soufflage de préformes ont été réalisées, directement sur une machine industrielle [SCH 1995, ROD 1997], ou sur un montage de laboratoire [CAK 1985, HAE 1993, GOR 2001a]. Ces essais peuvent être réalisés en soufflage confiné ou libre.

D'autres essais utilisent des moyens de caractérisation mécanique moins proches des sollicitations industrielles :

- l'extension plane bi-axiale. L'éprouvette initialement plane peut être étirée indifféremment suivant l'une ou l'autre des directions principales, les vitesses et les forces de traction étant indépendantes. Les éprouvettes utilisées peuvent être massives [OBA 1970, MEI 1987, SWE 1997] ou sous forme de films [CHA 1993a, CHA 1993b, BUC 1996, MAT 1997]. Ces essais sont rares car complexes à mettre en œuvre, en particulier dans le cas d'éprouvettes massives (dispositif de serrage, vérification de l'homogénéité des déformations, ...).
- la compression plane. L'essai consiste à comprimer une éprouvette prismatique suivant une direction, tout en la maintenant confinée entre deux plans suivant une direction orthogonale. Ces essais ont été utilisés pour des matériaux élastomères [ARR 1993] mais également pour du PET [BEL 1993, BOY 2000].
- la traction "plane". Cet essai est couramment utilisé car facile à mettre en œuvre. Il consiste en l'étirage d'une éprouvette dont la dimension suivant l'axe de traction est faible devant celle d'un des axes orthogonaux. Les auteurs assimilent alors souvent la sollicitation obtenue à un état de déformation plane.

### 3.1.2 Critères de choix

Nous souhaitons que nos essais bi-axiaux puissent être représentatifs des états de déformation rencontrés pour le procédé de bi-étirage-soufflage. Il faut donc être à même de réaliser des étirages bi-axiaux séquencés, éventuellement à des vitesses et des déformations différentes suivant les directions d'étirage. Nous ne retenons donc pas les essais de type compression plane ou de soufflage de membrane plane.

Pour être le plus représentatif des conditions industrielles, il est tentant de se placer directement sur une machine de production ou sur une machine de laboratoire au principe proche. Cependant, nous avons vu dans le chapitre précédent que la micro-structure générée par l'étirage-soufflage était très complexe, ce qui rend la correspondance entre sollicitations mécaniques et micro-structure très délicate. Or l'identification de ces interactions est cruciale dans notre étude pour faciliter la compréhension de la cristallisation sous contraintes multi-axiales et valider les modèles proposés. C'est pourquoi nous chercherons à obtenir une micro-structure homogène dans l'épaisseur de l'éprouvette. Nous n'utiliserons donc pas de montages basés sur la déformation d'un corps creux.

Nous pouvons alors nous baser comme de nombreux auteurs sur l'étirage planaire de films, ce type d'essais pouvant garantir l'homogénéité dans l'épaisseur. Cependant, de manière à rester représentatifs de l'épaisseur initiale d'une préforme dans le cas de l'étirage-soufflage, nous souhaitons utiliser des éprouvettes massives.

Les montages à notre disposition sont alors ceux du type de Meissner [MEI 1987] ou Kawabata [OBA 1970], qui, nous l'avons vu, ne sont pas les plus simples. Or, le grand nombre d'essais envisagés (plus d'une centaine d'essais bi-axiaux seront réalisés au total), ceci afin d'étudier l'influence de différents paramètres (vitesse, température, type de sollicitation), impose un protocole rapide et simple à mettre en œuvre.

Cette dernière nécessité nous a conduit à considérer plus particulièrement l'essai de traction "plane" décrit précédemment car sa mise en œuvre simple sur une machine de traction classique pouvait permettre une première approche. La validation numérique et expérimentale de cet essai sur des matériaux élastomères [CHE 2002] a cependant illustré que la réponse obtenue est rapidement influencée par les effets de bord et que si l'erreur sur l'estimation des contraintes reste minimale, l'état de déformation obtenu ne correspond pas à de la traction plane. Cet essai, séduisant par sa facilité de mise en œuvre et réalisable sur une machine de traction classique ne répond donc pas à notre attente.

En nous basant sur la machine de sollicitation multi-axiale disponible au laboratoire (ASTREE), nous avons alors utilisé ou mis en place différents éléments spécifiques (mors simples, éprouvettes cruciformes, chauffage infra-rouge, caisson de trempe, logiciel d'inter-corrélation d'images, ...) qui sont décrits dans la partie 3.2. Ces différents éléments nous permettent de répondre aux différents critères identifiés.

## 3.2 Mise en œuvre d'essais d'étirage bi-axiaux

### 3.2.1 Moyens expérimentaux

#### 3.2.1.1 Machine multi-axiale ASTREE et éprouvettes bi-axiales

Les essais bi-axiaux de notre étude ont été réalisés sur la machine de sollicitation tri-axiale ASTREE (figure 44). Cette machine a été développée par le LMT-Cachan et par Schenck AG (Darmstadt, Allemagne). Asservie électro-hydrauliquement, elle est constituée d'un bâti fixe, de quatre colonnes verticales et d'une traverse mobile. Six vérins sont installés en vis-à-vis selon trois directions orthogonales. Le pilotage et l'acquisition sont réalisés par un logiciel de programmation (Labview®). On peut ainsi piloter les vérins de traction de manière indépendante suivant les deux directions de sollicitation, ou leur imposer un signal commun. De plus, les deux vérins en vis-à-vis de chaque direction sont pilotés par un mode couplé permettant de garantir l'immobilité du centre de l'éprouvette et la symétrie des conditions limites.

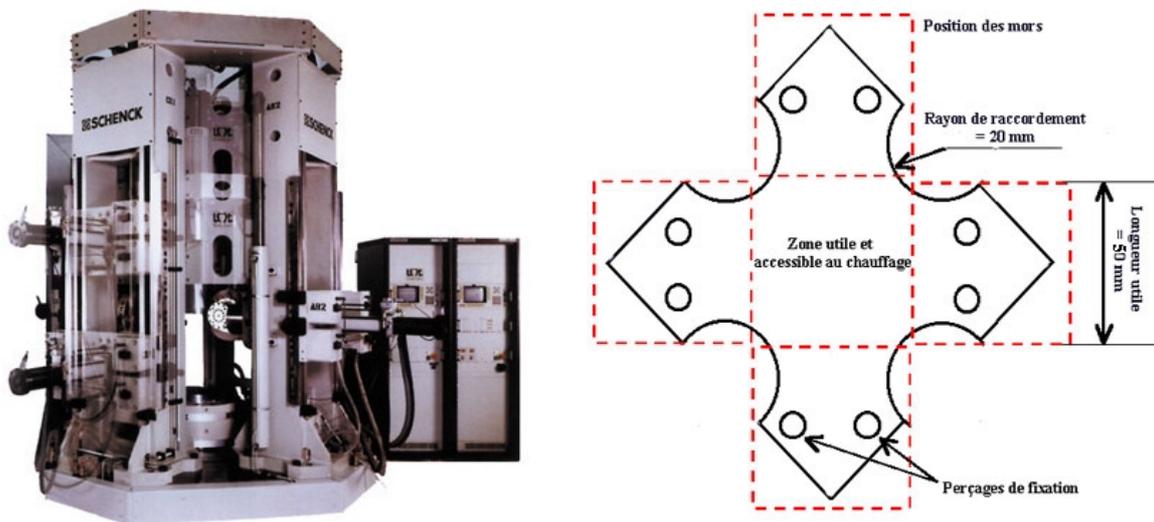


Figure 44 : *Vue générale de la machine tri-axiale ASTREE et géométrie des éprouvettes cruciformes*

La forme en croix des éprouvettes, visible sur la figure 44, est inspirée des études précédentes au laboratoire sur de nombreux matériaux et des travaux de Demmerle *et al.* [DEM 1993]. Les éprouvettes sont injectées sous forme de plaques puis usinées (rayons de raccordement, perçages de fixation). La valeur des rayons de courbure a été ajustée pour permettre un étirage conservant une homogénéité maximale sans endommagement aux bords.

Le système de mors réalisé permet de garantir un serrage efficace et de ne laisser accessible optiquement que la zone utile de l'éprouvette

#### 3.2.1.2 Technique de mesure de champs de déplacements (Correli<sup>LMT®</sup>)

L'une des difficultés majeures soulevées par des études multi-axiales est d'obtenir un état de déformations homogènes, pour pouvoir analyser directement le comportement du matériau. Une alternative est de pouvoir qualifier finement les champs obtenus, même s'ils sont hétérogènes, puis de recalibrer les paramètres des modèles par comparaison avec des simulations numériques utilisant ces mesures de champ. C'est cette deuxième solution que nous

souhaitons utiliser, parcequ' il est très difficile de garantir des déformations homogènes pour les essais envisagés, et que cette technique non-intrusive est applicable pour les grandes déformations.

Pour déterminer la déformation au cours de l'essai, certaines études ont déjà été réalisées. Dans le cadre des matériaux polymères en particulier, G'sell *et al.* [GSE 1992, GSE 2002] ont mis au point une technique de marqueurs permettant de mesurer la déformation et de piloter un essai de traction, pour des vitesses faibles. Ces techniques de marqueurs sont intéressantes mais difficiles à exploiter lorsque les champs sont hétérogènes. La mesure des champs de déplacements donne accès à une information plus complète.

Nous utilisons ainsi dans notre étude une technique optique, particulièrement intéressante dans le cadre de la mesure de déplacements plans. A l'aide d'une caméra CCD, on enregistre la surface au cours de sa déformation. L'idée de la méthode est de découper chaque image en petites zones, puis de déterminer le maximum de corrélation entre les zones extraites des images déformées et celles de l'image de référence. Chaque image est décomposée en un quadrillage dont le pas est exprimé en pixels. Pour chacune des zones ainsi définies, le logiciel déplace un masque, dont la taille est supérieure ou égale au pas du réseau, autour du centre de la zone. La position finale du masque correspond au maximum de corrélation entre le motif défini par le masque et celui de la zone initiale. Le déplacement de la zone initiale correspond alors au vecteur entre le centre de la zone initiale et le centre du masque. La translation de chaque zone correspond ainsi au maximum de corrélation. Ces corrélations peuvent être évaluées dans l'espace physique [SUT 1983, CHU 1985] ou dans l'espace de Fourier [ADR 1991, BER 1996] et l'utilisation des transformations de Fourier rapides (FFT) permet de réduire de manière sensible les coûts de calcul. Cette technique est celle que nous utiliserons ici, grâce à un logiciel développé au laboratoire [HIL 1999], que nous avons étendu et validé pour les grandes déformations sur des matériaux élastomères [CHE 2001b, CHE 2002]. En effet, pour les grands déplacements, il est nécessaire de changer d'image de référence lorsque le déplacement devient trop important. La précision des déplacements mesurés est de l'ordre de 1/100 de pixel, ce qui conduit à des précisions en déformation de l'ordre de  $10^{-4}$ . Dans notre étude, on évalue cette précision à environ  $5 \cdot 10^{-2}$ . Le principe de la méthode et des résultats typiques sont présentés figure 45.

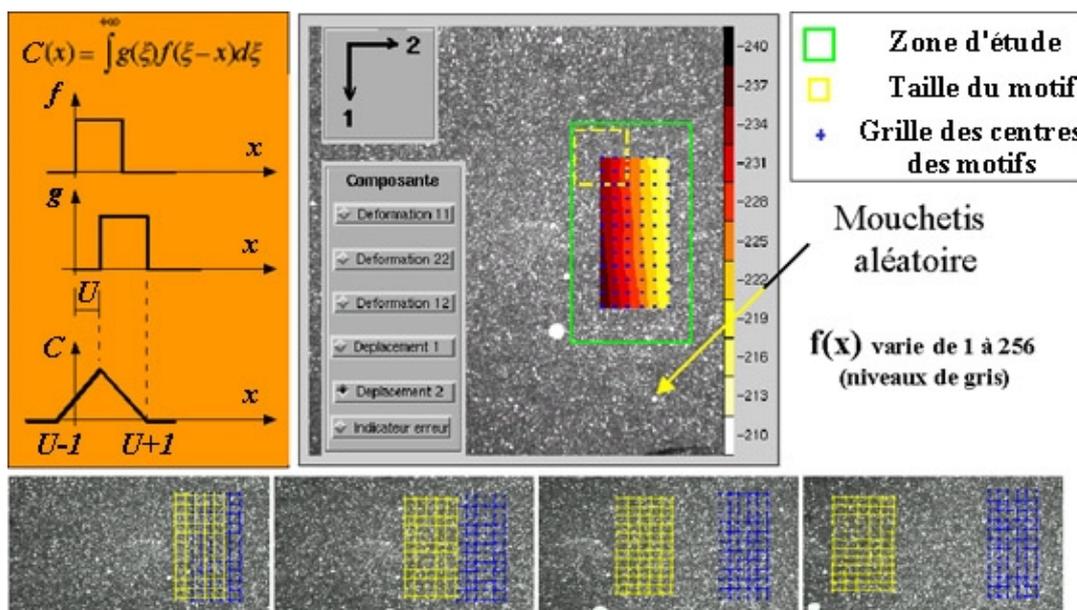


Figure 45 : Principe et résultats typiques de la méthode d'analyse d'images

Les aspects théoriques et les derniers développements de ce logiciel (Correli<sup>LMT</sup>®) sont disponibles dans une publication récente très complète [HIL 2002]. En pratique, la procédure suivie est la suivante : la surface à observer est mouchetée à la peinture, de manière à présenter un motif qui pourra être reconnu d'une image à l'autre. La peinture utilisée ne présente pas d'influence notable sur le PET. Les images sont alors enregistrées à différents instants de l'essai puis analysées par le logiciel.

### 3.2.1.3 Montage de conditionnement thermique

Le PET, comme la grande majorité des polymères, conduit mal la chaleur, les solutions de chauffage utilisant la convection ou la conduction imposent donc des temps de chauffage longs, et peuvent conduire à des hétérogénéités de microstructure entre la peau et le cœur du matériau. Ces variations de microstructure peuvent être préjudiciables à la caractérisation du matériau. L'alternative d'un chauffage par radiation, et en particulier par ondes infra-rouges - solution utilisée industriellement- paraît apporter les réponses aux contraintes imposées, à savoir :

- (1) assurer une montée en température rapide et chauffer l'éprouvette de manière homogène, tant en surface que dans la masse
- (2) laisser l'une des faces de l'éprouvette accessible optiquement pour l'acquisition en vue de l'extensométrie par inter-corrélation d'images.

L'infra-rouge est la bande de radiations comprise entre la lumière visible et les ondes radio. Tous les corps chauds en émettent, autour d'une certaine longueur d'onde. Ce pic d'émission dépend du matériau de la source, et surtout de sa température (loi de Wien). La puissance globale émise dépend elle aussi très fortement de la température (loi de Stefan-Boltzmann), et varie en fonction de la longueur d'onde d'émission (loi de Planck). L'énergie émise chauffe peu l'air, car l'absorption des radiations infra-rouge par les constituants de l'air est faible. Lorsque les radiations frappent un objet, elles sont absorbées ou réfléchies suivant un certain rapport qui dépend de leur longueur d'onde : ce sont les radiations absorbées qui chauffent l'objet. Le chauffage ne se fait pas uniquement en surface, mais aussi en profondeur, la pénétration dépendant de la longueur d'onde  $\lambda_{\text{infra-rouge}}$ .

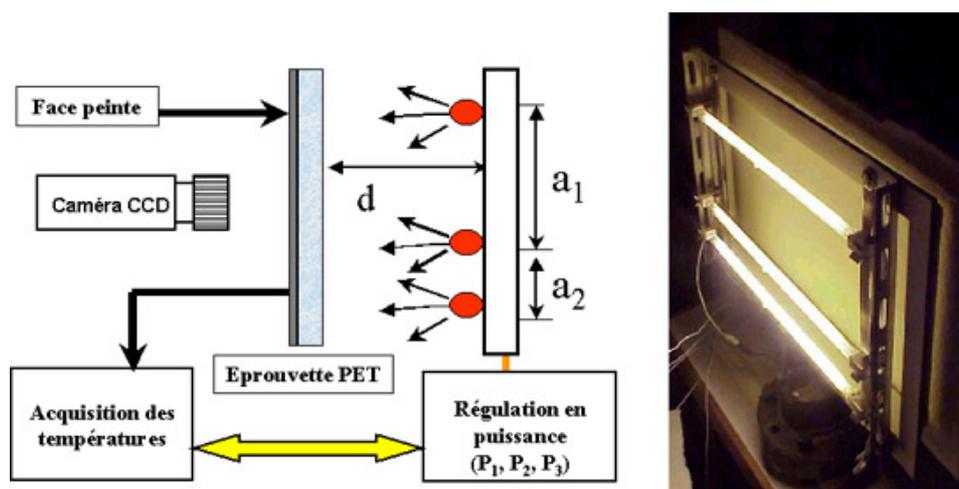


Figure 46 : Vue d'ensemble et schéma du montage de chauffage par infra-rouge ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $d$  distances réglables,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  puissances des lampes réglables)

Le choix de la longueur d'onde  $\lambda_{\text{infra-rouge}}$  se fait par correspondance entre la longueur d'onde d'émission de la source à son pic de puissance, et la longueur d'onde de maximum d'absorption du PET. On retient les longueurs d'ondes les plus courtes, qui permettent la meilleure pénétration. Ce pic se situe à environ  $1,2 \mu\text{m}$  pour le PET et parmi les différentes sources infra-rouges disponibles dans le commerce, ce sont les émetteurs à quartz qui correspondent le mieux à cette contrainte. Les lampes utilisées sont des lampes Phillips d'une puissance de 2000 Watt et dotées d'un réflecteur intégré.

Le montage réalisé se compose de trois lampes, supportées par un cadre métallique. Chaque lampe est connectée à un bloc de puissance qui permet de réguler de manière indépendante sa puissance de chauffage. Afin d'obtenir une pénétration et une absorption maximale des lampes quelle que soit la puissance de chauffage souhaitée, on se ménage une plage de réglage (entre 65 et 100 % du voltage maximal). Les paramètres de réglage du montage sont la distance  $d$  entre l'éprouvette et le cadre, les distances  $a_1$  et  $a_2$  entre les différentes lampes, et la puissance  $P_i$  de chacune des lampes (figure 46).

Le temps de montée et de stabilisation est inférieur à 1 minute et 30 secondes, ce qui conduit à des essais d'une durée inférieure à 2 minutes. Nous validons ainsi l'absence de cristallisation thermique au cours de nos essais par comparaison avec les cinétiques identifiées au point 2.1.2.1. L'hétérogénéité de la régulation sur l'ensemble de la zone utile est de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Afin d'améliorer l'homogénéité du chauffage, nous plaçons l'éprouvette dans un caisson en bois fermé par une plaque transparente pour permettre l'observation de la déformation par la caméra. La différence de température globale est alors inférieure à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Le caisson de chauffage est ouvert du côté des lampes durant la montée en température et la stabilisation, puis fermé par un tiroir en polystyrène au moment de la traction. On peut alors "tremper" directement l'éprouvette à la fin de la sollicitation à l'aide d'un jet d'azote liquide, comme cela a été fait pour les essais uni-axiaux.

Notons enfin que cette technique de chauffage permet de ne chauffer et de ne déformer que la zone utile de l'éprouvette, car les mors ne sont pas transparents. On évite ainsi l'amincissement de la matière et le glissement de l'éprouvette dans les mors.

### 3.2.2 Présentation des essais

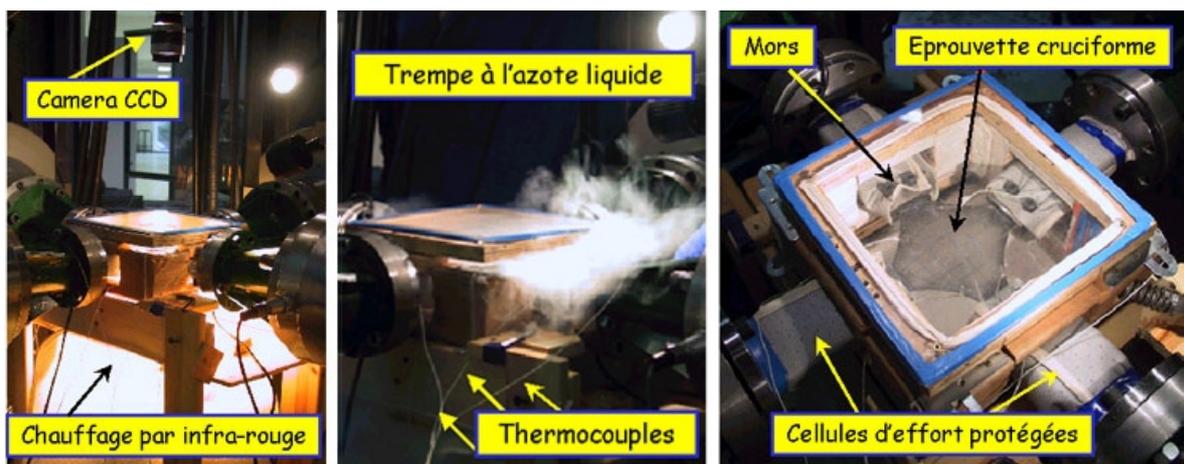


Figure 47 : Vue globale des éléments du montage bi-axial

La figure 47 rappelle les différents moyens expérimentaux décrits dans le paragraphe précédent : machine tri-axiale, montage de traction, four infra-rouge, caisson de chauffage et caméra CCD.

Deux types d'essais de traction bi-axiaux sont réalisés dans cette étude :

- au cours du premier type d'essai (figure 48), l'éprouvette est étirée de manière simultanée dans des directions orthogonales.

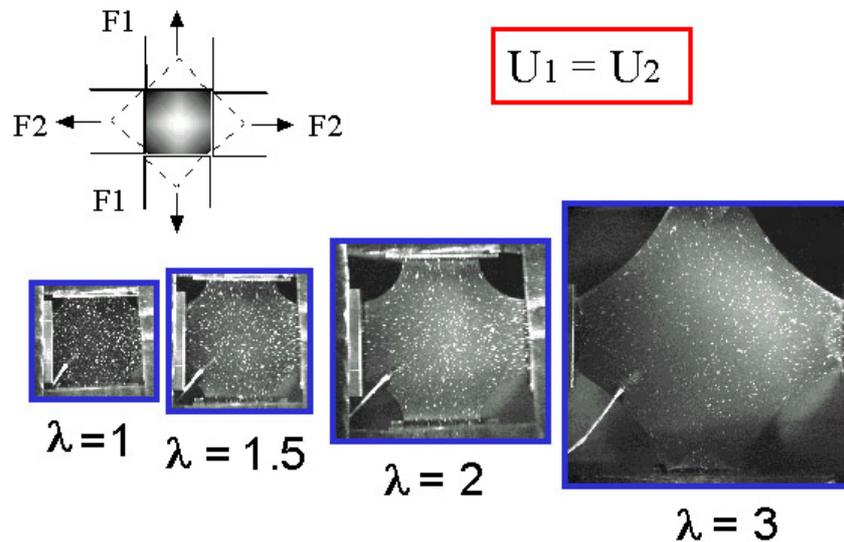


Figure 48 : Sollicitation bi-axiale simultanée

- dans le second type (figure 49), l'éprouvette est étirée d'abord suivant une direction puis suivant l'autre.

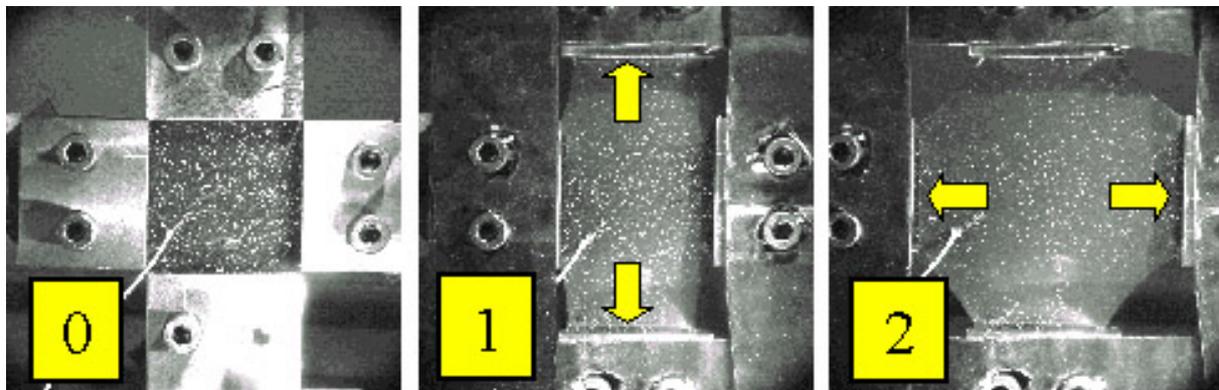


Figure 49 : Sollicitation bi-axiale séquentielle

Nous nous limiterons ici au cas où les elongations imposées dans les deux directions sont identiques pour ces deux types d'essais.

Avec le même montage, nous réalisons également des essais de traction plane, en étirant l'éprouvette dans une direction tout en la maintenant dans la direction orthogonale (étape 1 sur la figure 49).

Pour ces trois types de sollicitation, nous observons la réponse du matériau pour différentes températures (80, 90 et 100°C), différentes vitesses de traverses (8, 15 et 50 mm/s) et différentes amplitudes de déplacement des mors (27, 55 et 124 mm).

Notons que les étirages sont symétriques par rapport au centre de l'éprouvette, les vitesses relatives et les déplacements imposés à l'éprouvette sont donc deux fois plus grands que ceux

pilotés par les mors. La zone utile de l'éprouvette est un carré de 40 mm de côté (figure 44), et son épaisseur est de 4 mm. En plus de l'observation de la déformation par caméra CCD, nous traçons une grille d'un pas de 5 mm sur toute la zone utile.

Pour chaque sollicitation, l'éprouvette est portée à température, étirée, puis elle relaxe dans la configuration étirée, à l'image des campagnes d'essais en traction uni-axiale. Il est important de noter que nous ne prenons pas en compte l'échauffement de l'éprouvette dû à la déformation non réversible. Cet auto-échauffement peut atteindre 5°C pour les vitesses les plus élevées mais la correction de ce terme reste difficile et en première approximation, nous considérerons comme la grande majorité des auteurs qu'il reste négligeable ou est essentiellement reporté en fin de sollicitation.

### 3.2.3 Exploitation analytique

Comme nous l'avons fait pour les essais uni-axiaux, nous pouvons dans un premier temps considérer les courbes expérimentales "brutes" donnant l'évolution de l'effort en fonction du déplacement d'une traverse. Les figures 50 et 51 présentent ces courbes pour des sollicitations de tractions bi-axiales simultanées et planes. On retrouve sur ces courbes le comportement typique du PET et les influences classiques de la vitesse et de la température : diminution et retardement du moment du durcissement à mesure que la température augmente, et inversement si la vitesse de déformation augmente. Les vitesses de déformation indiquées sur les figures sont les vitesses initiales.

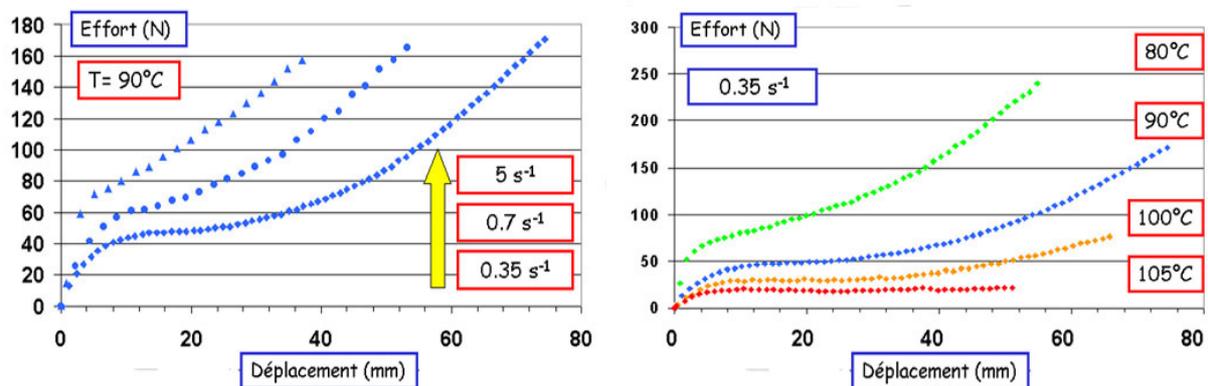


Figure 50 : Influences de la vitesse de sollicitation et de la température sur les courbes effort/déplacement (bi-étirage simultané)

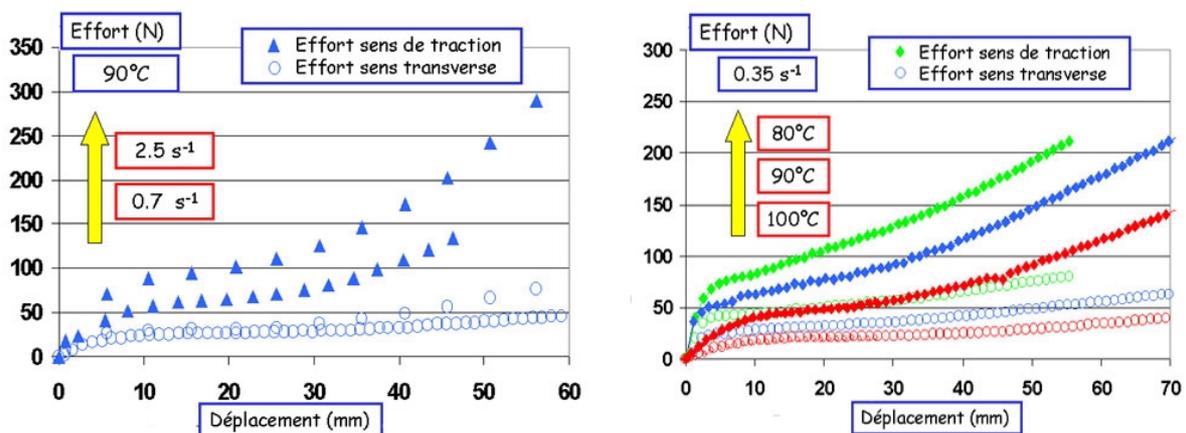


Figure 51 : Influences de la vitesse de sollicitation et de la température sur les courbes effort/déplacement (traction plane)

La figure 52 montre des résultats typiques obtenus par Correli<sup>LMT®</sup> où on observe que les champs de déformations (ici les déformations nominales) sont clairement hétérogènes. Une analyse complète de ces essais par comparaison avec des simulations numériques est nécessaire pour étudier le comportement du matériau pour ces différentes sollicitations. Cette démarche, déjà illustrée pour des matériaux élastomères [CHE 2001b], sera détaillée dans le chapitre IV.

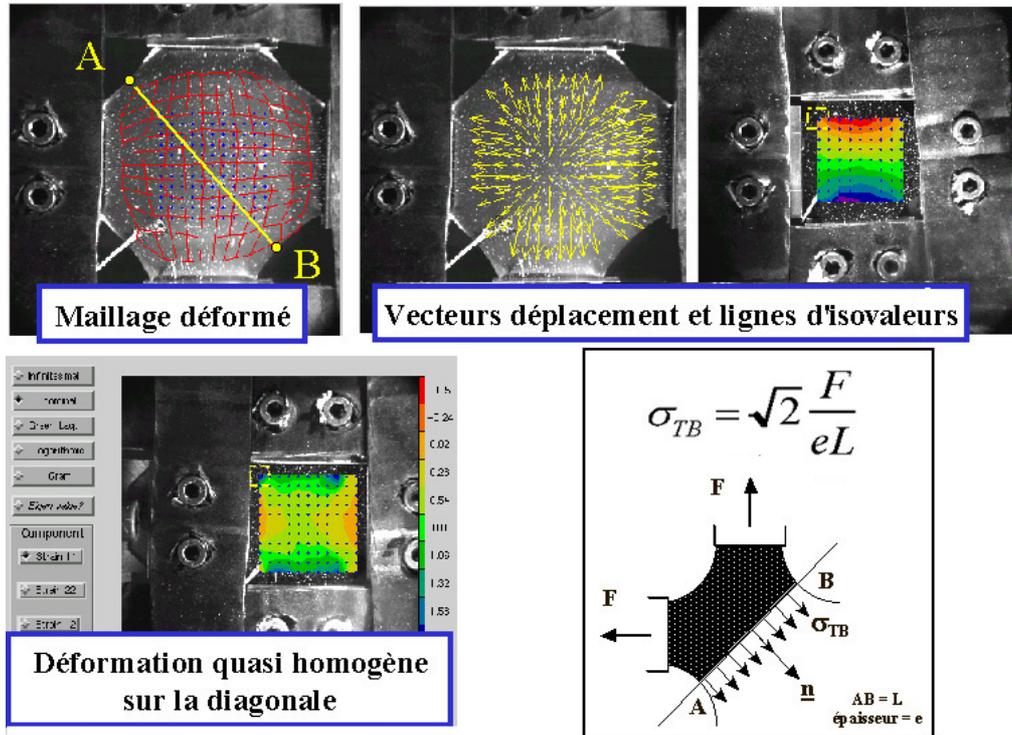


Figure 52 : Exemples de résultats obtenus par Correli<sup>LMT®</sup> et principe du dépouillement analytique

En première approximation, il est cependant possible d'évaluer le comportement du PET pour les tests de traction bi-axiale simultanée, comme l'illustre la figure 52. En considérant que la déformation suivant la diagonale est uniforme (vérification à l'aide des mesures de champ) et en supposant l'incompressibilité du matériau, on en déduit la contrainte de Cauchy  $\sigma$  à partir de la force de traction  $F$  mesurée sur un bras, de l'épaisseur  $e$  (liée à l'élongation mesurée) et de la longueur  $L$  de la diagonale, mesurée sur les images enregistrées au cours de l'essai. On obtient alors :

$$\sigma = \frac{\sqrt{2} F}{eL}$$

La comparaison des réponses pour des sollicitations différentes pose évidemment la question du choix des contraintes et déformations équivalentes.

Basons nous par exemple sur une définition classique de la déformation équivalente :

$$\bar{\epsilon} = \sqrt{\alpha \text{ trace}(\underline{\underline{\epsilon}}^2)}$$

où  $\alpha$  est un coefficient adaptable à l'équivalence souhaitée. Dans notre cas, nous prendrons la déformation nominale en traction uni-axiale comme référence, soit  $\bar{\epsilon}_{Uniaxiale} = \epsilon$ .

On obtient alors  $\alpha = 2/3$  ainsi que  $\bar{\epsilon}_{Biaxial} = 2 \epsilon$  et  $\bar{\epsilon}_{Traction\ plane} = \frac{2}{\sqrt{3}} \epsilon$

La contrainte équivalente dans le cas bi-axial s'écrit donc :

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{3}{2} \text{trace}(\underline{\underline{\Sigma}}^2)}$$

Cependant, le choix de cette déformation et de cette contrainte équivalentes ne mène pas à une courbe maîtresse satisfaisante pour les sollicitations uni-axiale et bi-axiale. C'est pourquoi pour simplifier la comparaison de nos données à d'autres publications, nous conservons ici comme variable de comparaison la déformation nominale ou l'élongation principale dans la direction de traction (égale dans les deux directions pour le cas de la bi-traction simultanée).

La figure 53 présente l'influence de la température et de la vitesse pour les courbes obtenues. Cette évaluation rapide permet par ailleurs de comparer les comportements uni-axiaux et bi-axiaux du PET, ce qui confirme qu'à conditions d'étirage identiques, la réponse sous sollicitation bi-axiale présente un niveau de contrainte plus élevé et un durcissement plus précoce que pour une sollicitation uni-axiale.

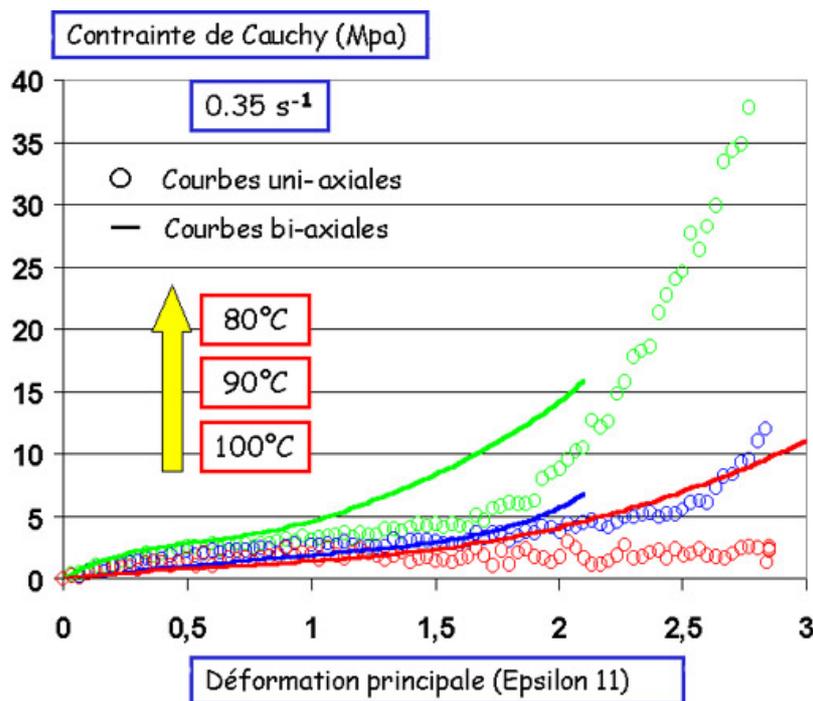


Figure 53 : Comparaison des courbes de comportement uni-et biaxial

### 3.3 Analyse micro-structurale du PET bi-étiré

La littérature propose certains résultats concernant l'évolution de la micro-structure du PET pour des sollicitations bi-axiales [CHA 1993a, CHA 1993b, VIG 1997, VIG 1999, ADA 2000]. Ces différentes études se basent exclusivement sur des bi-étirages de films et fournissent de nombreuses données sur l'évolution de la micro-structure du PET. Du fait des nombreux paramètres intervenant dans les étirages bi-axiaux, et malgré le grand nombre d'essais réalisés, nous ne prétendons pas ici faire une étude micro-structurale complète. Nous souhaitons simplement dégager les tendances de l'influence des paramètres de l'étirage, ainsi que celle du type de sollicitation sur la micro-structure induite. Ce paragraphe doit nous permettre non seulement de vérifier que les résultats de la littérature s'appliquent au cas d'éprouvettes épaisses, mais également de générer nos propres données, couplées à des champs de déformations, afin de valider les différents modèles évoqués au chapitre 1.

Les techniques de caractérisation utilisées sont celles décrites au chapitre 2. Les valeurs des élongations indiquées sont issues à la fois de la mesure par corrélation d'images et des grilles tracées sur les éprouvettes.

#### 3.3.1 Etude du taux de cristallinité

Le premier indice global de l'évolution de la microstructure est le taux de cristallinité qui peut être relié aux paramètres thermomécaniques de l'étirage : des échantillons sont découpés dans la zone centrale des éprouvettes puis le taux de cristallinité est mesuré par densimétrie.

Tout comme pour la traction uni-axiale, on constate l'existence d'une élongation critique nécessaire à l'apparition de la cristallinité. Les figures 54 et 55 illustrent ce résultat dans le cas de la traction bi-axiale simultanée et de la traction plane. Notons que les valeurs des élongations critiques observées sont proches de celle constatée pour la traction uni-axiale ( $\lambda=2$ ).

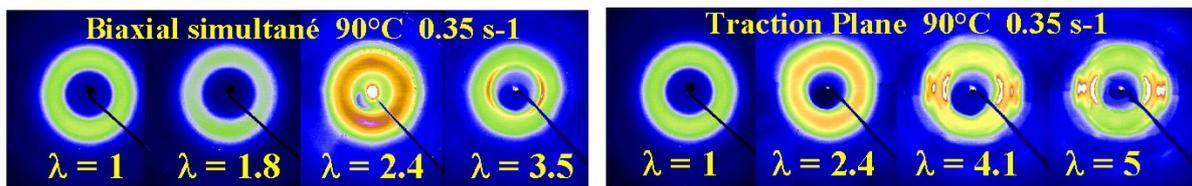


Figure 54 : Evolution des clichés de diffraction en fonction de l'élongation pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane

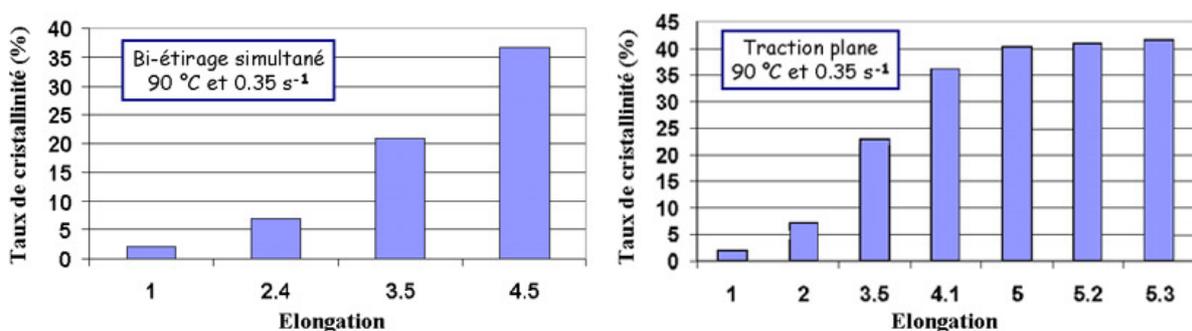


Figure 55 : Evolution du taux de cristallinité final en fonction de l'élongation pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane

Les figures 56 et 57 présentent l'influence de la température et de la vitesse d'étirage sur la cristallinité, pour une élongation principale  $\lambda$  fixée. Les cas de la traction bi-axiale simultanée et de la traction plane sont étudiés. La vitesse de déformation indiquée est la vitesse initiale. Ces figures permettent de retrouver qualitativement et quantitativement les influences opposées de la vitesse et de la température.

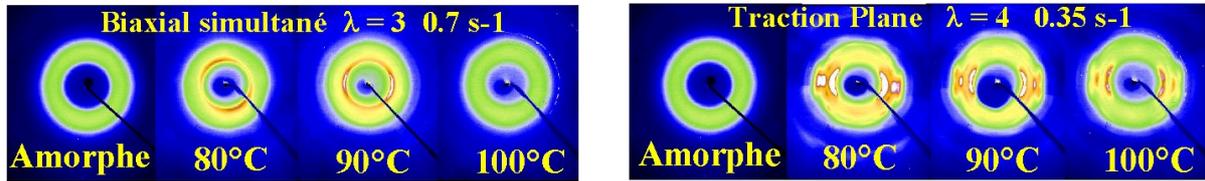


Figure 56 : Evolution des clichés de diffraction en fonction de la température pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane

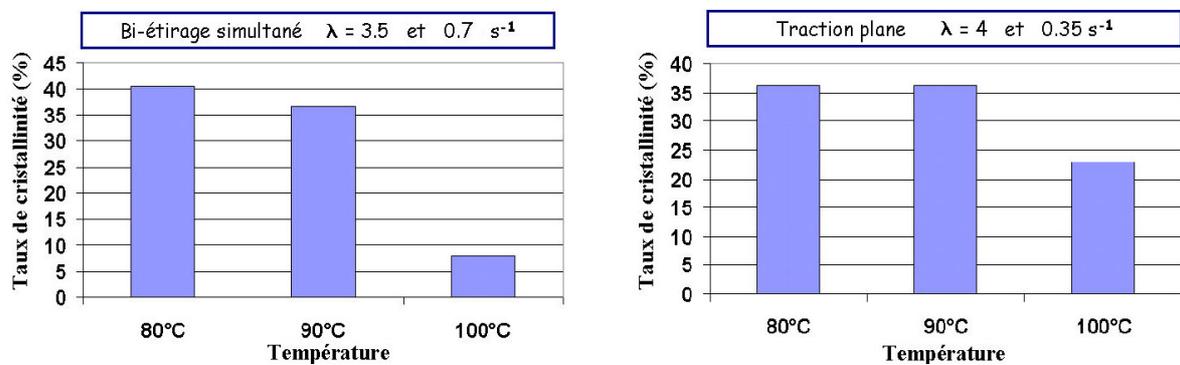


Figure 57 : Evolution du taux de cristallinité final en fonction de la température pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane

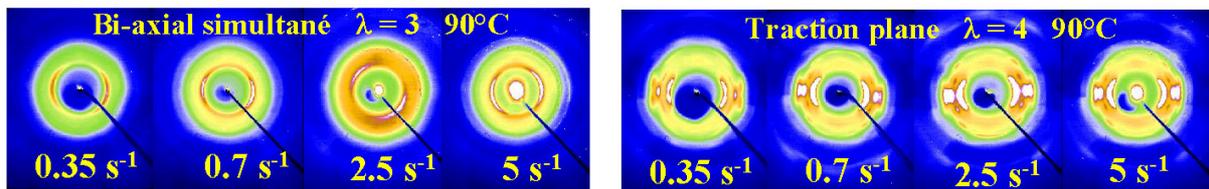


Figure 58 : Evolution des clichés de diffraction en fonction de la vitesse pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane

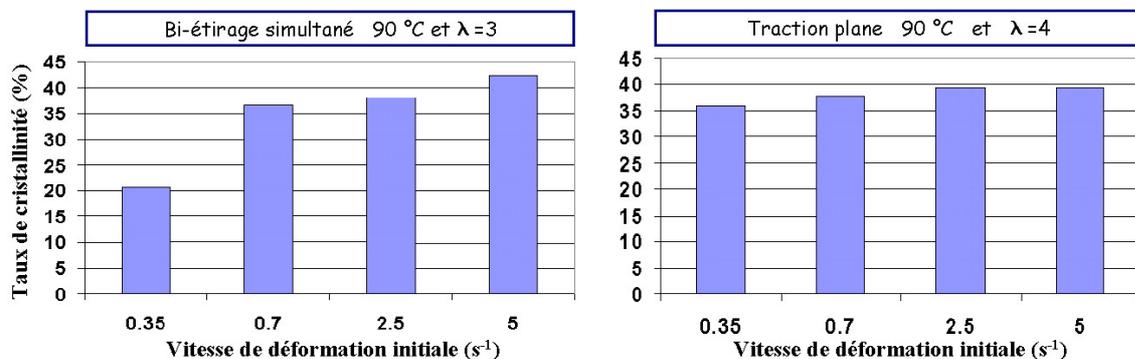


Figure 59 : Evolution du taux de cristallinité final en fonction de la vitesse pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane

Les figures 58 et 59 montrent que les sensibilités du taux de cristallinité à la vitesse de sollicitation sont comparables dans les cas de traction plane et de traction bi-axiale. Pour ces deux types de sollicitation, l'évolution de la cristallinité en fonction de la vitesse d'étirage reste comparable à celle constatée en uni-axial, avec une saturation aux vitesses élevées. Dans le cas de la traction uni-axiale, nous avons noté que la cristallinité diminue à mesure que la température augmente, pour des faibles vitesses de traction (vitesse de déformation initiale  $\leq 0.3 \text{ s}^{-1}$ ). Cette tendance s'inverse pour des vitesses supérieures avec un maximum pour une température proche de  $90^\circ\text{C}$ . Dans le cas de la traction plane et de la traction bi-axiale, la vitesse à atteindre pour inverser cette tendance est visiblement plus élevée. Notons également que cette sensibilité à la vitesse de déformation diminue à mesure que l'élongation augmente, ce que confirme la figure 60, qui compare l'influence de la vitesse de sollicitation sur les taux de cristallinité mesurés, en fonction de l'élongation principale finale. On retrouve également sur cette figure les allures caractéristiques (en sigmoïde) [LeB 1986, AJJ 1995, SAL 1992, VIG 1997, ] de l'évolution du taux de cristallinité en fonction de l'élongation (voir également figure 55).

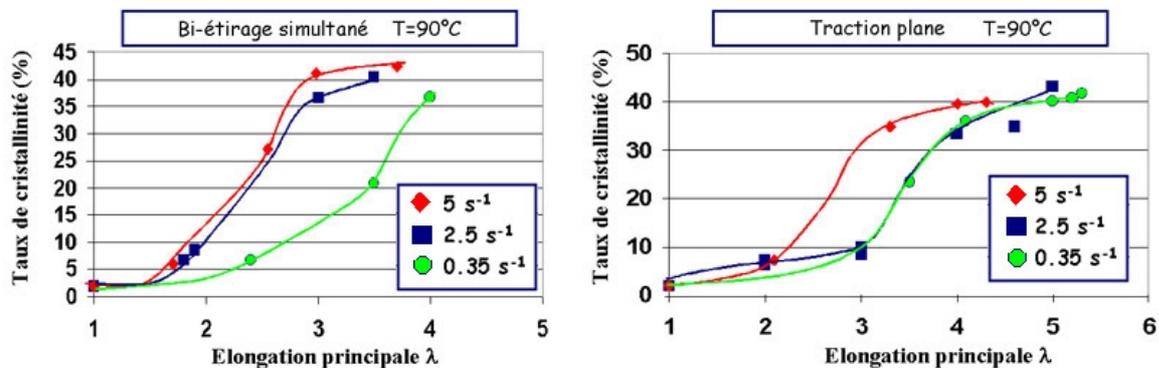


Figure 60 : Evolution du taux de cristallinité final en fonction de l'élongation pour différentes vitesses et pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane

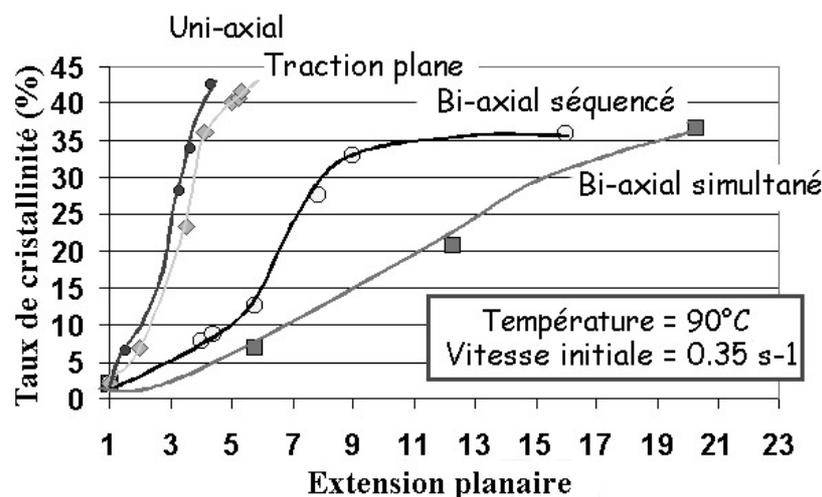


Figure 61 : Comparaison de l'évolution du taux de cristallinité en fonction de l'élongation planaire pour les sollicitations testées dans notre étude

La figure 61 présente une comparaison de l'évolution de la cristallinité en fonction de l'élongation, pour différentes sollicitations. A l'image de Chandran *et al.* [CHA 1993a], nous avons choisi l'extension planaire (*i.e.* le produit des élongations principales dans le plan de l'éprouvette) comme élongation comparative. On constate de manière classique que les

sollicitations induisant une orientation rapide des chaînes présentent une élongation équivalente de début de cristallisation plus faible et qu'à élongation égale, les valeurs atteintes pour ces sollicitations sont plus élevées. Un autre point important est la cristallinité systématiquement supérieure atteinte par les éprouvettes étirées de manière séquencée par rapport aux éprouvettes étirées simultanément. Le séquençage de la déformation semble faciliter la cristallisation lors de la traction dans la direction transverse.

Ces mesures de cristallinité ainsi que les tendances d'évolution sont tout à fait cohérentes avec les résultats de la littérature pour la traction plane [CHA 1993a, FAI 1997, VIG 1997] comme pour la traction bi-axiale [CHA 1993a, ADA 2000].

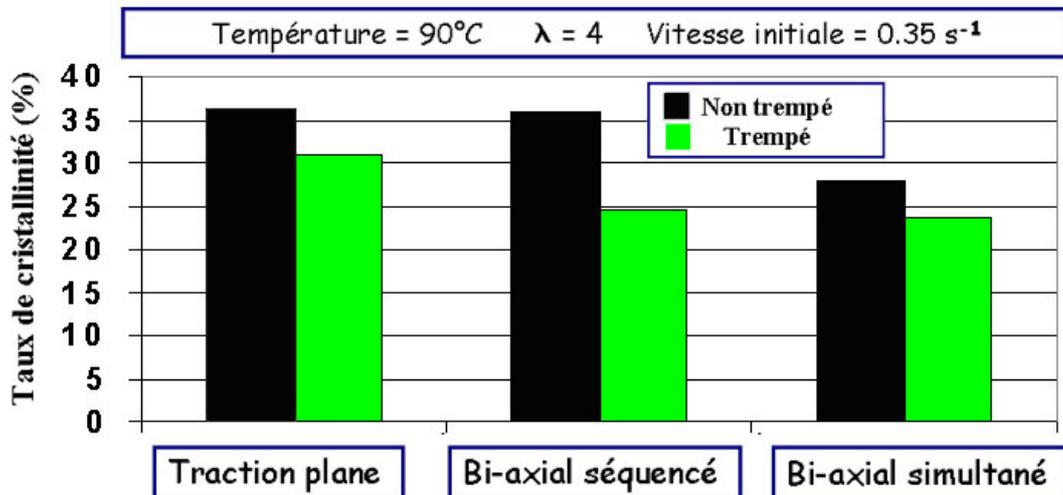


Figure 62 : Comparaison des taux de cristallinité pour des éprouvettes trempées ou non, pour les différentes sollicitations bi-axiales

Les taux de cristallinité présentés jusqu'alors sont représentatifs de la cristallisation apparue à la fois durant la traction et la relaxation sous contraintes. La figure 62 permet de comparer les taux de cristallinité mesurés pour des essais réalisés avec et sans "trempe" en fonction du type de sollicitation. L'élongation indiquée est l'élongation principale suivant la direction de traction (identique suivant les deux directions pour la traction bi-axiale simultanée ou séquencée).

Nous retrouvons sur cette figure le résultat observé plus haut : la bi-traction séquencée induit un taux de cristallinité plus élevé en fin d'essai que la bi-traction simultanée. Les taux de cristallinité pour des éprouvette étirés de manière simultanée ou séquencée, puis trempées, sont proches. L'écart des taux de cristallinité pour ces mêmes sollicitations mais sans trempé semble donc dû pour une grande part à la cristallisation après sollicitation et vient donc des orientations différentes obtenues en fin de traction pour ces deux sollicitations. Nous détaillerons l'étude de ces orientations dans le paragraphe suivant.

On constate ainsi que, comme pour le cas uni-axial, l'orientation en fin de traction facilite la cristallisation durant la phase de relaxation. C'est d'autant plus vrai que la vitesse de cristallisation dépend de cette orientation est qu'il est donc plus difficile de séparer la cristallinité en fin de traction pour les sollicitations de traction plane et de bi-traction séquencée. Ce point peut d'ailleurs expliquer la différence de cristallinité entre les éprouvettes trempées après une traction plane et une bi-traction séquencée, alors que les taux de cristallinité sont identiques pour des éprouvettes non trempées. Les valeurs mesurées sont à nouveau cohérentes avec les cinétiques de cristallisation proposées [BLU 1996, MAH 2000b].

### 3.3.2 Etude de l'orientation cristalline

La majorité des mesures d'orientation présentées dans cette partie ont été réalisées à partir des clichés de diffraction des rayons X. Néanmoins, de nombreuses mesures ont également été confirmées par dichroïsme infra-rouge. Nous nous intéressons uniquement à l'orientation des chaînes de la phase cristalline (soit suivant la direction  $(\underline{105})$ ), en considérant que les noyaux benzéniques (dont la normale est proche de la direction  $(100)$ ) s'orientent dans le plan de l'éprouvette, ce qui est confirmé par la prédominance de la tache  $(010)$  sur les clichés de diffraction. De plus, comme le montrent les clichés présentés au paragraphe précédent, l'orientation au centre des éprouvettes soumises à un bi-étirage simultané reste globalement nulle. Nous étudierons donc essentiellement dans ce paragraphe le cas des sollicitations de traction plane ou de bi-traction séquentielle.

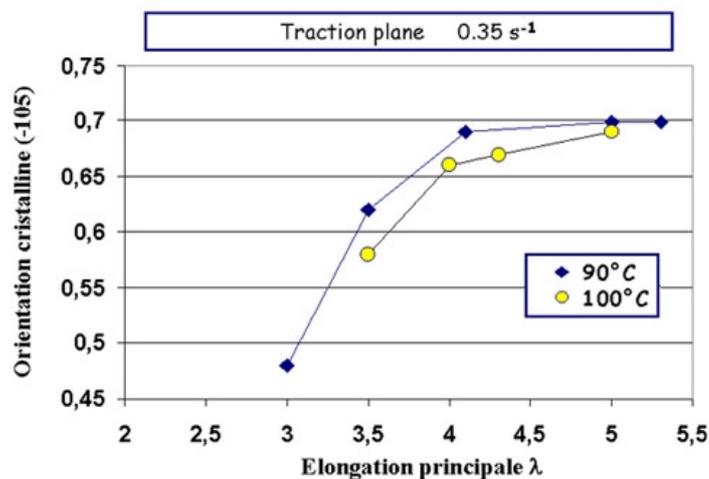


Figure 63 : Evolution de l'orientation cristalline en fonction de l'élongation (cas de la traction plane)

Les figures 63 et 64 proposent une évaluation non exhaustive de l'influence des paramètres de l'étirage (élongation, vitesse et température) sur l'orientation des chaînes cristallines, dans le cas de la traction plane.

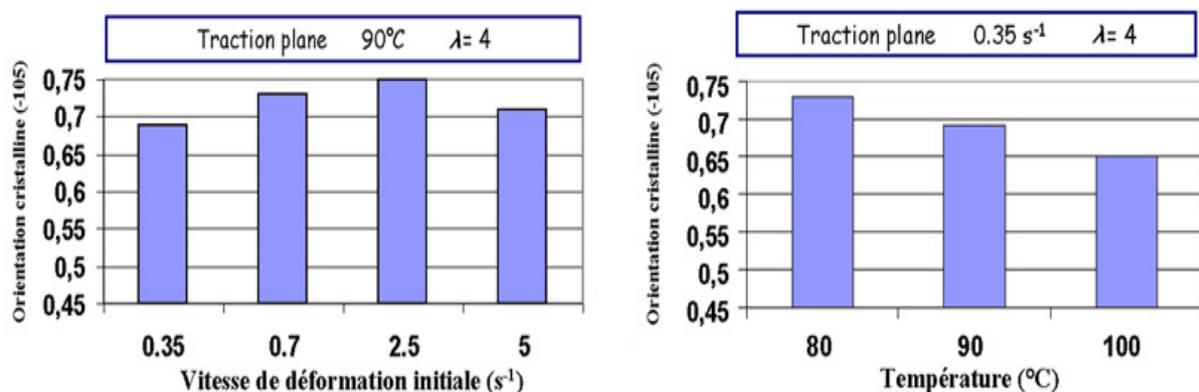


Figure 64 : Influences de la vitesse et de la température sur l'orientation cristalline (cas de la traction plane)

On constate que l'axe des chaînes de la phase cristalline s'oriente de plus en plus par rapport à la direction de traction à mesure que :

- l'élongation augmente. L'orientation des chaînes croît brutalement pour une élongation commune aux différentes conditions de température et de vitesse ( $\lambda \approx 3$ ) et semble saturer pour les élongations élevées ( $\lambda > 4$ ).
- la température diminue, ce qui est l'indice de la relaxation des chaînes
- la vitesse d'étirage augmente, la sensibilité à ce dernier paramètre étant cependant limitée.

Ces tendances et les valeurs mesurées sont très proches de celles observées par Vigny *et al.* [VIG 1997].

La figure 65 permet d'apprécier l'influence du type de sollicitation sur l'orientation induite des chaînes cristallines, en fonction de l'élongation principale. Pour le cas du bi-étirage séquentiel, qui est équilibré, nous avons considéré l'élongation et l'orientation finales, la direction de référence étant celle du premier étirage. Nous n'avons pas représenté sur cette figure le cas de la bi-traction simultanée, pour laquelle l'orientation reste quasi nulle.

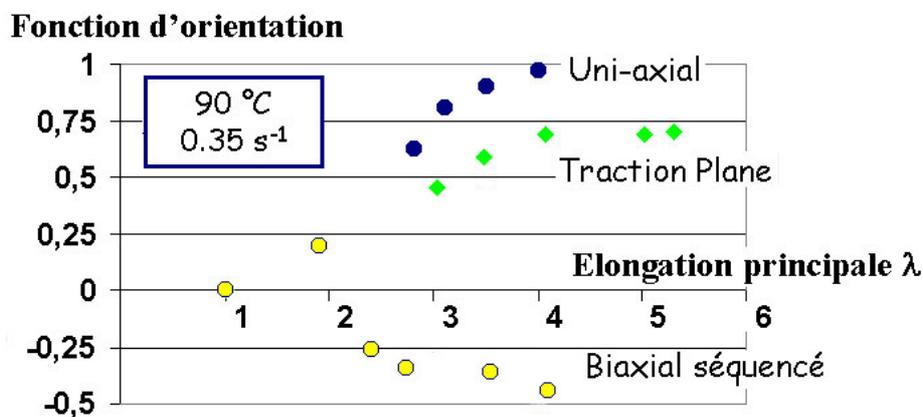


Figure 65 : Comparaison de l'évolution de la fonction d'orientation cristalline en fonction de l'élongation, pour les différentes sollicitations

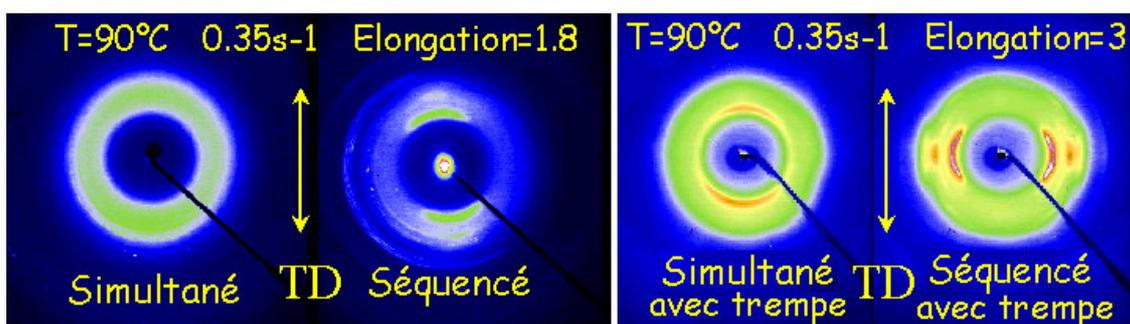


Figure 66 : Comparaison des clichés de diffraction pour une sollicitation simultanée ou séquentielle

On constate que l'orientation générée par la traction uni-axiale est plus importante qu'en traction plane, ce qui confirme les résultats obtenus en terme de cristallinité. Par ailleurs, on vérifie sur les figures 65 et 66 l'existence d'un taux minimal d'étirage transverse dans le cas de la traction séquentielle pour désorienter les cristaux générés lors du premier étirage et les aligner suivant la direction du second. Le taux mesuré est du même ordre de grandeur que celui observé par Gohil et Salem [GOH 1993]. Les clichés de droite de la figure 66 permettent

de vérifier qu'aucune orientation des cristaux suivant la direction de l'étirage initial n'est visible, au dessus de ce taux critique.

La figure 67 illustre la correspondance entre un champ de déformation hétérogène mesuré par inter-corrélation d'images et les microstructures mesurées dans différentes zones, pour une éprouvette étirée simultanément. Comme on peut s'y attendre, les chaînes sont très fortement orientées suivant les directions de traction dans les zones des bras (notées "1" et "2" sur la figure), où le champ de déformation mesuré est proche de celui d'une traction plane. Dans la zone centrale, où la déformation est quasiment équilibrée on ne constate qu'une orientation préférentielle très faible. On constate cependant qu'une légère différence entre les déformations suivant l'une ou l'autre des directions peut suffire à donner une orientation à la microstructure. Dans la zone de la diagonale, les chaînes sont fortement orientées à 45° des directions de traction, ce qui est cohérent avec une déformation tendant vers l'uni-axial en se rapprochant du bord libre. On constate là encore que les orientations mesurées (reliées au tenseur de conformation des chaînes) sont de fait très proches des directions principales des contraintes attendues pour ce type d'essai.

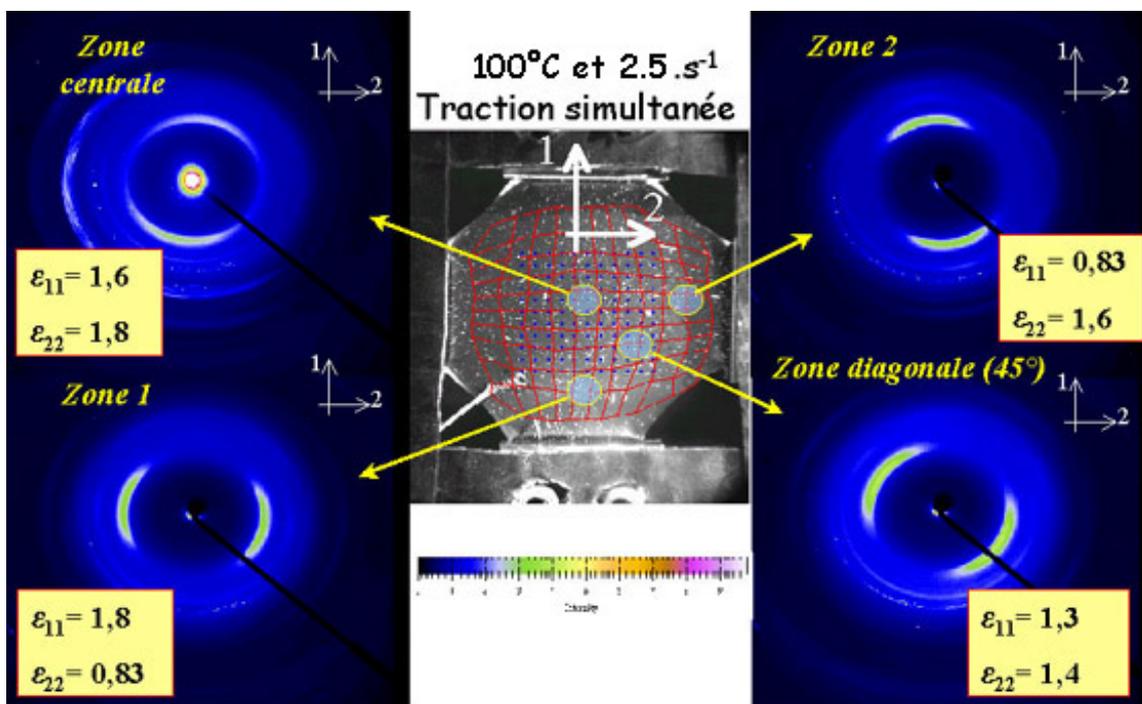


Figure 67 : *Champ de déformation hétérogène et clichés de diffraction associés*

Nous avons constaté au chapitre précédent que la relaxation des contraintes ne semblait avoir que peu d'influence sur l'orientation des chaînes cristallines. Ainsi, la figure 67 comme les valeurs d'orientation mesurées ou encore la faible déviation (environ 10°) des réflexions équatoriales sur les clichés de diffraction, confirment cette faible désorientation des chaînes au cours de la relaxation, dans le cas de sollicitations bi-axiales.

La figure 68 présente les valeurs d'orientation mesurées sur des échantillons étirés puis trempés ou non, pour différentes conditions d'étirage. Il semble que la faible désorientation des chaînes soit complètement vérifiée pour des vitesses modérées ou des températures élevées, mais qu'une légère désorientation puisse être observée pour des vitesses de déformation plus élevées. Ainsi, la compétition lors de la phase de relaxation des contraintes,

entre la relaxation des chaînes et la cinétique de cristallisation, illustrée dans le chapitre 2 sur la phase de traction uni-axiale, pourrait à nouveau être valable ici.

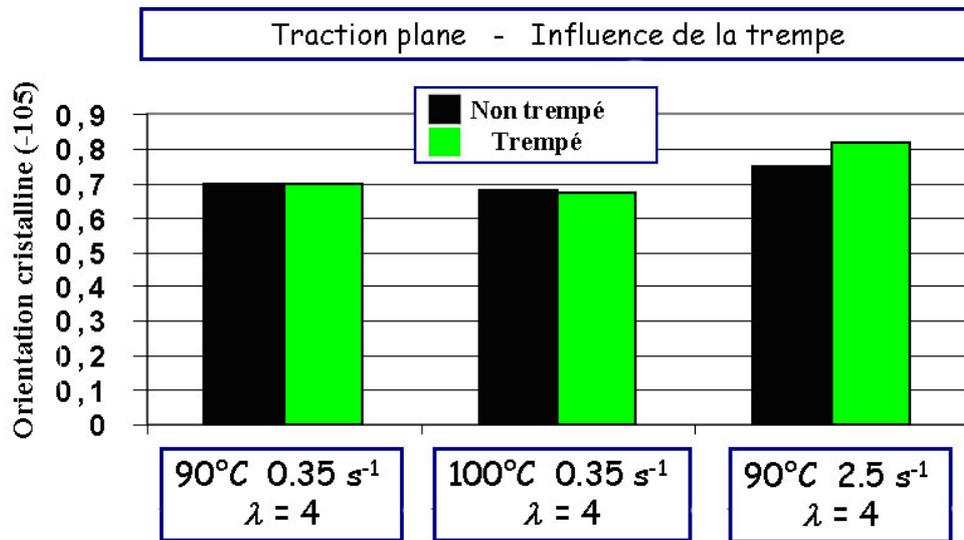


Figure 68 : Comparaison des orientations cristallines mesurées pour des éprouvettes trempées ou non (cas de la traction plane)

### 3.3.3 Etude de la morphologie des cristallites

La détermination des dimensions cristallines suivant les directions (100), (010) et (105) est effectuée comme décrit au chapitre 2. De manière à limiter les incertitudes liées à la déconvolution des profils intégrés, nous nous limitons dans cette partie au dépouillement des profils cristallins les plus nets, obtenus pour les taux de cristallinité les plus importants et donc les elongations les plus grandes. Les valeurs obtenues ne reflètent que la valeur moyenne de ces dimensions, sans préjuger de leur distribution. Les volumes moyens des cristaux sont alors calculés et leur population volumique évaluée comme au chapitre 2.

Comme nous l'avons fait dans les paragraphes précédents, nous étudions l'influence des paramètres de l'étirage sur ces différentes données morphologiques. La figure 69 présente l'influence de l'elongation principale dans le cas de la traction plane. On observe une brusque variation du volume et du nombre de cristaux pour une elongation principale supérieure à 3. Ces augmentations sont corrélées à la croissance rapide des cristaux suivant les trois directions considérées.

Pour une elongation supérieure à 3.5, on observe une saturation du volume moyen des cristallites et une augmentation plus modérée de leur population volumique. Pour ces elongations, la dimension suivant la direction (010) reste globalement constante et la croissance suivant les directions (105) et (100) reste modérée. La plus grande dimension cristalline est orientée suivant l'axe des chaînes soit, comme on l'a vu au paragraphe précédent, suivant la direction de traction. Les ordres de grandeur ainsi que les évolutions observées (en particulier pour le nombre de cristaux), sont les mêmes que ceux de Vigny *et al.* [VIG 1997], à conditions d'étirage proches.

Toujours dans le cas de la traction plane, les figures 70 et 71 présentent l'influence de la température d'étirage sur l'évolution du volume et du nombre volumique des cristaux, ainsi

que sur leurs dimensions cristallines moyennes. Le taux d'élongation est important ( $\lambda \approx 4$ ) et la vitesse de déformation faible ( $0.35 \text{ s}^{-1}$ ). On observe que le nombre de cristaux générés par l'étirage diminue avec l'augmentation de la température et que, comme pour la traction uniaxiale, le volume cristallin moyen présente un maximum pour  $90^\circ\text{C}$ . Cette variation du volume moyen des cristallites est liée en grande partie à la variation de la dimension des cristaux suivant l'axe des chaînes, dont la valeur présente un maximum pour  $90^\circ\text{C}$ .

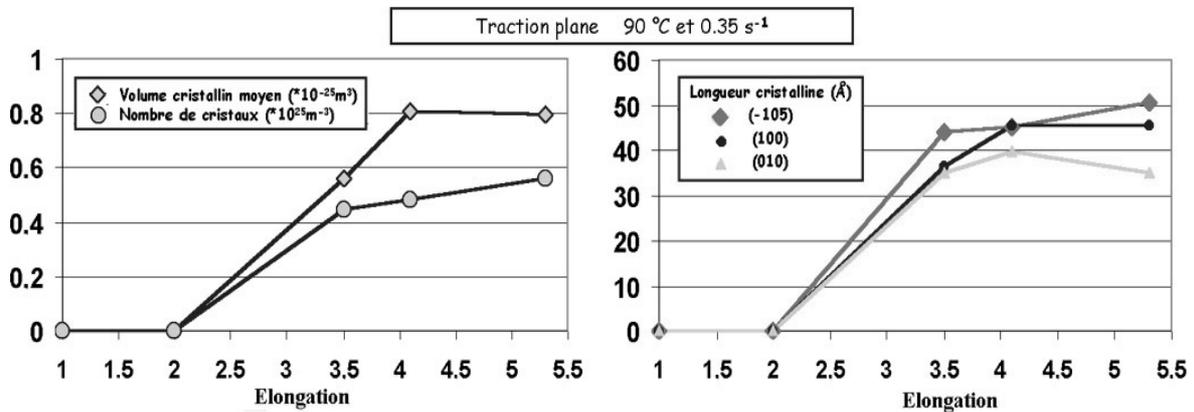


Figure 69 : Evolution de la morphologie, du volume et du nombre de cristaux en fonction de l'élongation pour un cas de traction plane

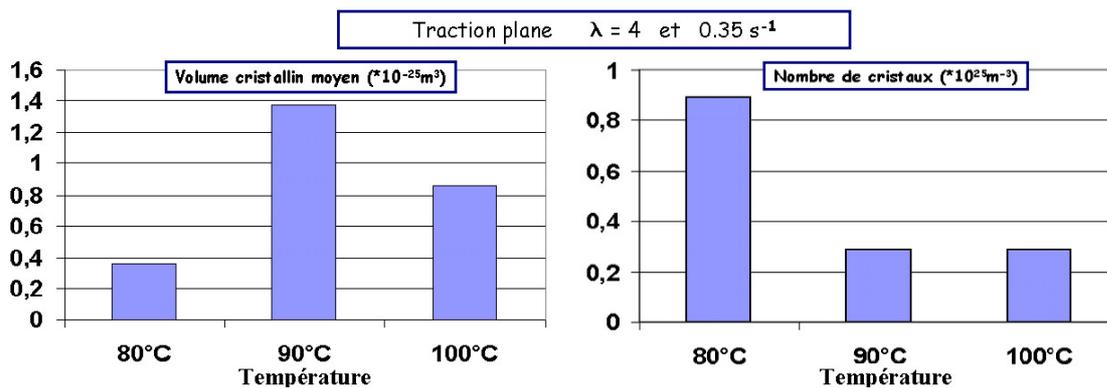


Figure 70 : Influence de la température sur le volume et le nombre des cristaux (cas de la traction plane)

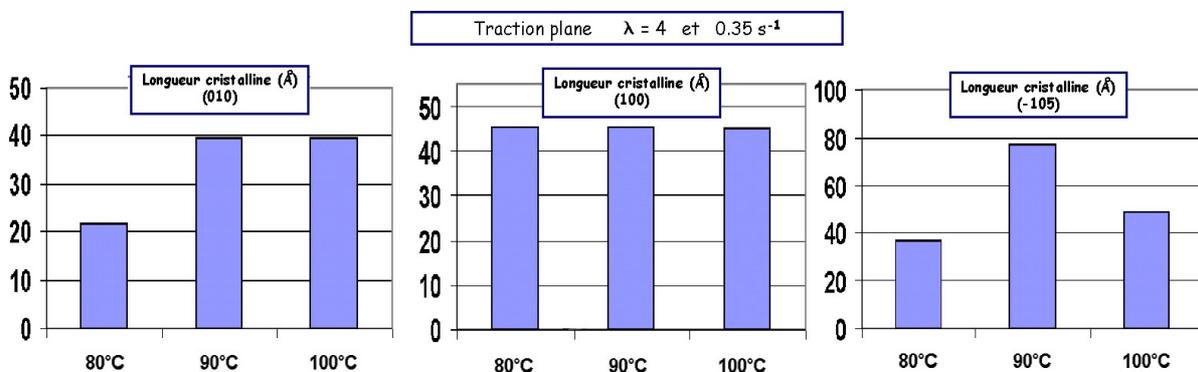


Figure 71 : Influence de la température sur les longueurs cristallines (cas de la traction plane)

La figure 72 présente l'influence de la vitesse sur les données morphologiques, à élongation et température constantes, dans le cas de la traction plane. On observe que le volume moyen des cristaux formés augmente avec la vitesse d'étirage et que, les taux de cristallinité restant proches pour cette élongation, le nombre de cristaux formés diminue. D'autre part, la vitesse d'étirage joue essentiellement sur la dimension des cristallites suivant l'axe des chaînes, les autres dimensions restant presque insensibles à la vitesse. On observe ainsi qu'à élongation fixée, la vitesse d'étirage augmente de manière sensible l'anisotropie des cristallites.

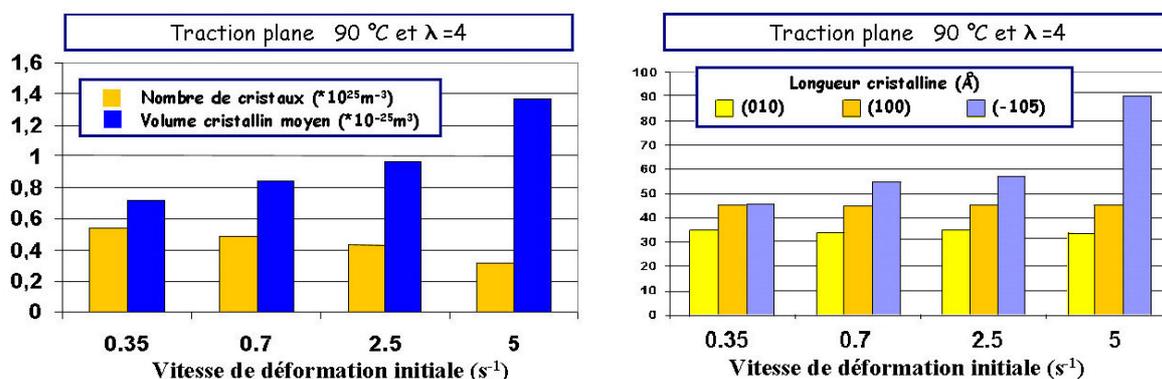


Figure 72 : Influence de la vitesse sur la morphologie, le volume et le nombre de cristaux (cas de la traction plane)

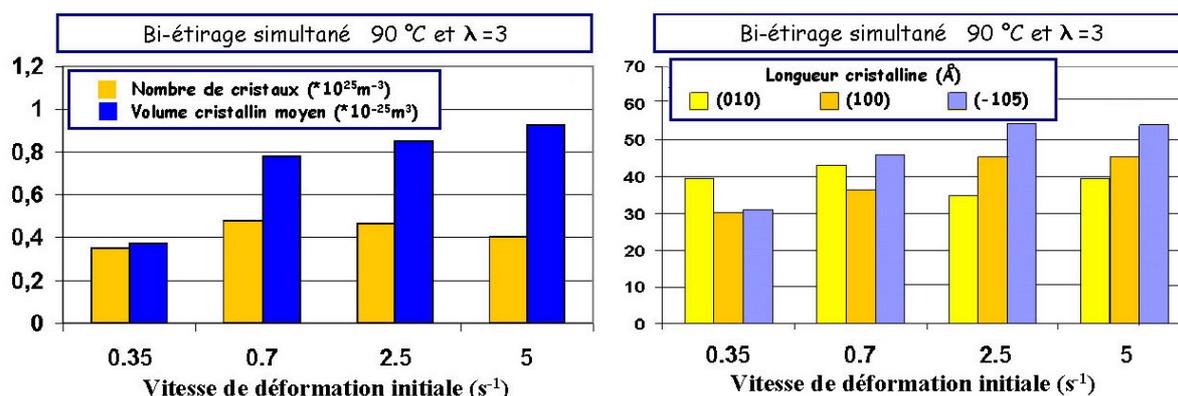


Figure 73 : Influence de la vitesse sur la morphologie, le volume et le nombre de cristaux (cas de la bi-traction simultanée)

Si nous considérons maintenant sur la figure 73 ces évolutions dans le cas de la traction bi-axiale simultanée, on observe là encore que le volume moyen des cristaux diminue lorsque la vitesse augmente et que le nombre de cristaux correspondant reste globalement stable, en diminuant pour les vitesses les plus élevées. Les dimensions cristallines restent proches avec une croissance modérée suivant les directions (100) et (-105). Les cristaux générés par une traction bi-axiale simultanée présentent donc une anisotropie moindre que ceux obtenus par une traction plane et sont de dimensions plus faibles. Le nombre des cristaux générés est du même ordre de grandeur que pour le cas de la traction plane et les cristaux sont plus petits, quelle que soit la vitesse de sollicitation. Ces observations, faites ici pour des élongations différentes, sont confirmées pour des élongations comparables sur les figures 74 et 75. Notons également que l'on retrouve l'influence de la vitesse observée, dans le cas de la traction plane.

Ces figures 74 et 75 nous donnent d'autres indications, en particulier sur l'influence du séquençage et de la trempe en fin de sollicitation mécanique.

Dans un premier temps, intéressons-nous aux informations données par la trempe :

- le volume cristallin est systématiquement moins important pour les éprouvettes trempées, signe d'une poursuite de la cristallisation lors de la phase de relaxation
- cette cristallisation est issue essentiellement de la croissance des cristaux suivant les directions (100) et (-105), car le nombre de cristaux présents n'augmente pas, signe qu'il n'y a pas de germination durant la relaxation
- ce nombre de cristaux diminue même, en particulier dans le cas de la traction plane, et ce, pour les deux vitesses d'étirage considérées. Ce point peut être expliqué, éventuellement par des erreurs de mesures, mais aussi par un regroupement des cristaux lors de la relaxation, facilité par leur forte orientation
- dans le cas de la traction plane, l'anisotropie des lamelles en fin de traction (pour les éprouvettes trempées) n'est sensible que pour les vitesses élevées, ce qui peut également être imputé à une trempe difficile pour ces vitesses induisant une relaxation et une cristallisation rapides
- la dimension cristalline la plus faible pour les éprouvettes trempées est disposée suivant (100) et croît sensiblement pendant la relaxation

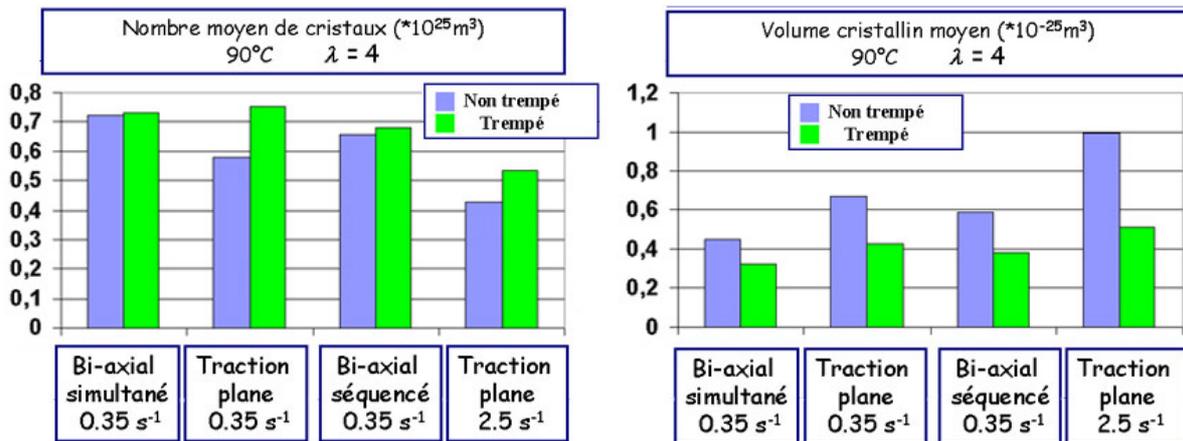


Figure 74 : Comparaison du nombre et du volume des cristaux pour des éprouvettes trempées ou non, pour différentes sollicitations bi-axiales

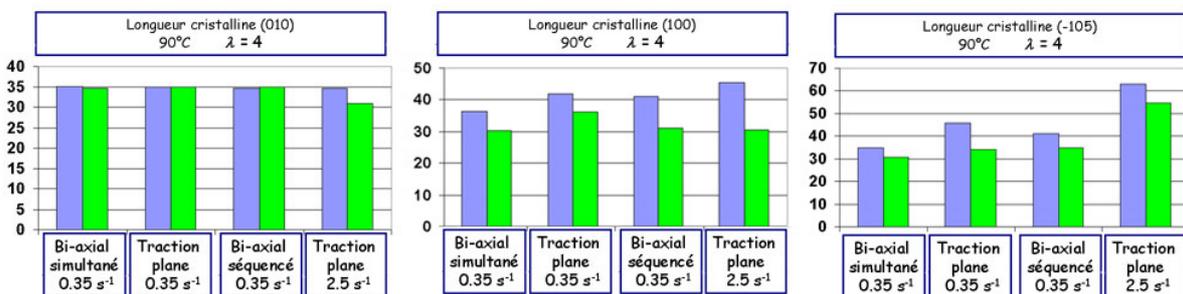


Figure 75 : Comparaison des longueurs cristallines pour des éprouvettes trempées ou non, pour différentes sollicitations bi-axiales

Si nous comparons maintenant les morphologies obtenues pour les différentes sollicitations :

- le volume cristallin obtenu en bi-étirage simultané est inférieur à celui du bi-étirage séquencé, lui même inférieur à celui de la traction plane, et ce, pour les éprouvettes avec ou sans trempe

- la différence entre les volumes mesurés augmente essentiellement durant la phase de relaxation, ce qui est dû vraisemblablement aux différences d'orientation cristalline, l'influence de la vitesse pour la traction plane confirmant cette interprétation
- les cristaux obtenus par une bi-traction séquencée sont plus élancés que pour une bi-traction simultanée et dans le cas d'éprouvettes trempées, leur nombre et leur dimension suivant l'axe des chaînes est très proche de celle des cristaux obtenus par traction plane ce qui plaide pour une rotation plutôt qu'une rupture des cristaux générées au cours du premier étirage

Au terme de cette étude morphologique et en nous basant sur les éprouvettes non trempées, nous constatons que les valeurs des volumes cristallins et du nombre de cristaux associés sont proches de ceux de la littérature [VIG 1997]. De même, les valeurs des dimensions cristallines suivant (105) et (010) sont tout à fait comparables. Néanmoins, nous observons dans notre étude que la dimension la plus faible est orientée suivant la direction (010) et non pas suivant (100) comme dans l'étude précédente. Il semble donc que les cristaux obtenus soient plus "épais" que larges (en considérant que l'épaisseur est normale aux noyaux benzéniques, soit suivant la normale à la surface de l'échantillon). Les valeurs obtenues sont cependant parfaitement comprises dans la gamme déterminée par Göshel [GOS 1995]. De plus, comme nous l'expliquons au chapitre 2, les incertitudes de mesure et de détermination de l'épaisseur rendent difficile une réponse définitive. Notons également que les mesures effectuées sur les échantillons trempés indiquent qu'en fin de traction, la dimension la plus faible est effectivement orientée suivant la direction (100) avant de croître durant la relaxation. Cette croissance pourrait être facilitée par l'épaisseur plus grande de nos éprouvettes.

### **3.3.4 Discussion**

Comme nous l'avons vu, les essais mis en place donnent accès à de très nombreux résultats sur l'évolution de la micro-structure pour des sollicitations multi-axiales diverses (traction plane, bi-étirage simultané ou séquencé) et différentes conditions de température et de vitesse. Ces informations sont obtenues pour le cas rarement rencontré dans la littérature d'éprouvettes épaisses. Le dispositif de refroidissement très rapide de l'éprouvette offre par ailleurs une estimation précieuse de l'évolution de la micro-structure après la fin de la sollicitation.

Comme dans le cas des sollicitations uni-axiales, nous constatons que la majeure partie de la cristallisation se fait durant la phase de relaxation des contraintes. En effet, si la technique de "trempe" utilisée ne permet pas de séparer totalement la cristallinité induite par la traction ou par la relaxation, on constate néanmoins une croissance importante du taux de cristallinité durant la relaxation, et la comparaison des taux obtenus pour les éprouvettes trempées avec les cinétiques de cristallisation du PET orienté laisse penser que la part de cristallisation induite durant la traction est faible. Cette observation explique le rôle primordial joué par l'orientation, au cours de l'étirage, mais aussi et surtout à la fin de l'étirage.

On observe cette influence par exemple sur la valeur de l'élongation critique nécessaire à l'apparition de la cristallinité, qui est d'autant plus faible que la sollicitation génère une orientation forte. Notons d'ailleurs que le durcissement n'est pas directement corrélé à cette cristallisation car pour une comparaison de la réponse mécanique en fonction de l'élongation principale, le durcissement apparaît au contraire plus tôt dans le cas bi-axial que dans le cas uni-axial. L'influence de l'orientation se retrouve également lorsqu'on compare les clichés de diffraction obtenus pour des sollicitations uni-axiales ou de traction plane avec ceux obtenus pour des sollicitation bi-axiales simultanées. En effet, en se basant sur les descriptions

d'Asano *et al.* [ASA 1999], on constate qu'une orientation plus importante semble conduire à une phase cristalline mieux formée, à taux de cristallinité équivalent.

Enfin, si les influences de la vitesse et de la température d'étirage (d'ailleurs comparables aux influences constatées pour les essais uni-axiaux) sont observables sur la micro-structure des éprouvettes trempées, on constate cependant que les paramètres de l'étirage influent sur la cristallisation essentiellement durant la relaxation. On constate ainsi que plus les paramètres ou le type de sollicitation génèrent une orientation forte, plus les volumes cristallins, l'anisotropie des cristaux et les taux de cristallinité sont importants. Il est intéressant de noter que dans le cas d'une orientation forte et donc d'une croissance cristalline rapide suivant l'axe des chaînes, on constate une augmentation du volume cristallin à cristallinité constante (et donc une diminution du nombre de cristaux), et ce d'autant plus que les conditions d'étirage (en particulier la vitesse) génèrent une orientation forte. Ce point a priori surprenant peut être expliqué par un rassemblement des cristaux suivant la direction d'orientation, aidés éventuellement par la cristallisation de la phase amorphe à leur voisinage direct.

Cette orientation de la phase cristalline est fortement corrélée au tenseur des contraintes, comme l'illustre bien la comparaison des champs de déformation avec les mesures locales de la micro-structure. Ce point explique en particulier son couplage fort avec les paramètres de l'étirage (vitesse, température et surtout élongation). Pour ce dernier paramètre, la précision des mesures de champ nous permet également de constater qu'une légère différence des élongations suivant l'une ou l'autre des directions suffit à générer une orientation sensible des chaînes cristallines. Nous vérifions comme de nombreux auteurs que cette orientation cristalline évolue peu au cours de la relaxation, du fait de sa compétition avec une croissance cristalline rapide qui bloque la relaxation et la désorientation des chaînes.

Si nous nous intéressons plus particulièrement au cas de la bi-traction séquentielle, nous vérifions l'existence d'une élongation critique nécessaire à la ré-orientation des cristaux. La comparaison des volumes et des dimensions cristallines montrent que cette réorientation s'accompagne sans doute d'une rupture partielle (nombre plus faible, volume moins important), mais plus encore d'une ré-orientation des cristaux formés lors du premier étirage. Ce séquençage de l'étirage conduit à une cristallinité et surtout une orientation plus importantes des cristaux que la traction bi-axiale simultanée, la différence d'anisotropie des cristaux entre ces deux sollicitations restant limitée.

Si nous revenons maintenant au cas du soufflage des bouteilles plastiques, nous avons vu au chapitre précédent que la microstructure induite par le procédé était très hétérogène dans l'épaisseur de la bouteille. Les informations récoltées dans ce chapitre nous donnent plusieurs informations permettant une meilleure compréhension de cette micro-structure. Tout d'abord, nous avons vu au chapitre précédent que le cliché de diffraction obtenu en transmission sur l'épaisseur d'une bouteille présente la signature d'une phase parfaitement isotrope. Cette interprétation semble peu réaliste car si l'épaisseur faible de la bouteille laisse penser que les orientations y sont homogènes, nous avons montré dans ce chapitre qu'une légère différence des déformations planaires suivant les directions d'étirages conduisait rapidement à une orientation sensible de la phase cristalline. L'interprétation d'une superposition de phase présentant des orientations différentes est donc bien la bonne.

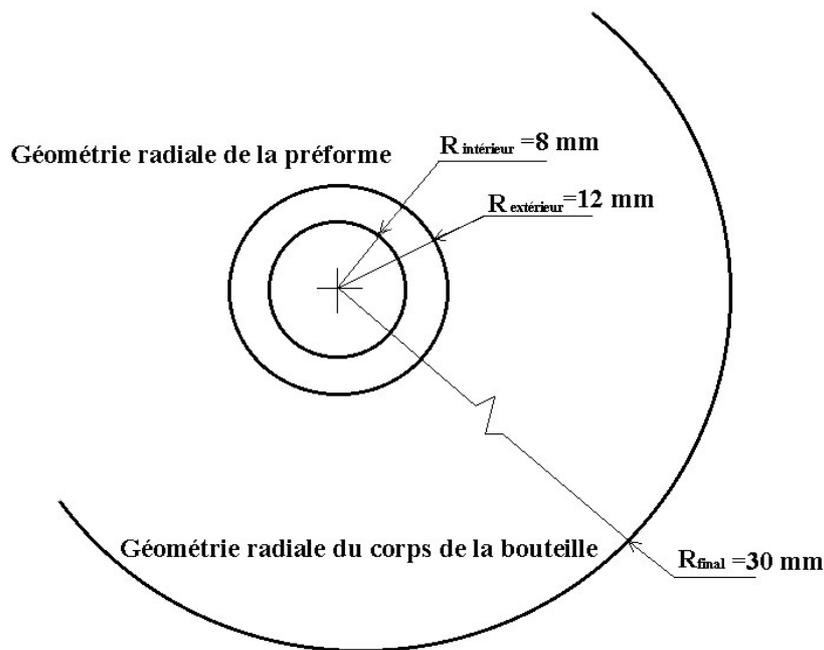


Figure 76 : Illustration de la variation des taux de déformations circonférentiels

Considérons maintenant l'exemple réaliste des géométries initiale et finale d'une préforme et de la bouteille associée, illustré sur la figure 75. Nous pouvons calculer les taux circonférentiels (voir chapitre 1) pour l'intérieur (noté  $\lambda^T_{intérieur}$ ) et l'extérieur (noté  $\lambda^T_{extérieur}$ ) de la bouteille :

$$\lambda^T_{intérieur} = \frac{30}{8} = 3,75 \quad \text{et} \quad \lambda^T_{extérieur} = \frac{30}{12} = 2,5$$

En considérant un taux longitudinal commun  $\lambda^L = \frac{220}{80} = 2,75$ , et à la lumière des résultats

obtenus pour le bi-étirage séquentiel, on constate que les orientations cristallines seront complètement différentes en peaux externe et interne de la bouteille. En effet, comme  $\lambda^T_{intérieur} > \lambda^L$  les cristaux de la paroi interne seront vraisemblablement orientés suivant la direction circonférentielle. Au contraire, comme  $\lambda^T_{extérieur} \leq \lambda^L$  les cristaux de la paroi interne seront vraisemblablement orientés de manière plus faible et suivant la direction longitudinale. Ces orientations correspondent effectivement aux mesures réalisées sur les bouteilles [GOR 2001a, EVE 2002]

Notons cependant que les phénomènes intervenant au cours du procédé sont évidemment plus complexes, puisque nous ne prenons pas en compte dans cette vision géométrique ni l'influence de l'histoire thermique, qui nous l'avons vu dans ce paragraphe, joue un grand rôle, ni le retard au soufflage qui est un paramètre important du procédé [GOR 2001a].

### **3.4 Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre les moyens expérimentaux mis en œuvre pour solliciter de manière multi-axiale le PET. Les essais bi-axiaux originaux réalisés répondent bien aux différents critères identifiés. En effet, ils sont relativement simples et rapides à réaliser et nous permettent d'imposer aisément différentes sollicitations mécaniques tout en faisant varier les paramètres de vitesse, de température et d'élongation. Les champs de déformations et les formes des éprouvettes finales obtenus sont tout à fait satisfaisants. La technique d'inter-corrélation d'images utilisée donne en outre accès à des informations riches sur le champ de déplacements mesuré. Nous utiliserons l'ensemble de ces informations mécaniques dans le chapitre suivant pour identifier et valider des modèles de comportement sur les courbes obtenues analytiquement et par comparaison à des simulations numériques.

Par ailleurs, l'utilisation des techniques de caractérisation décrites au chapitre précédent nous permet d'étudier les couplages de la microstructure avec les paramètres de l'étirage. Associée à ces mesures locales, la technique de mesure de champs utilisée permet une comparaison fine des informations macroscopiques avec les observations microscopiques. Ces différentes informations micro-structurelles sont d'autant plus intéressantes que le dispositif de refroidissement très rapide de l'éprouvette mis en place offre une estimation précieuse de l'évolution de la micro-structure après la fin de la sollicitation. Cette nouvelle base de données est évidemment pertinente pour la compréhension des mécanismes micro-structuraux, en particulier pour le cas des éprouvettes épaisses, mais également afin d'introduire et de valider la modélisation des couplages entre mécanique et modifications de la micro-structure.

# Chapitre 4 : Identification et validation de modèles de comportement

## Sommaire

---

4.1	Choix et identification des modèles : cas uni-axial .....	<b>87</b>
4.1.1	Approche visco-élastique .....	87
4.1.1.1	Cas du modèle de Maxwell .....	87
4.1.1.2	Modélisation du comportement durcissant .....	89
4.1.1.3	Prise en compte de la non-linéarité et des grandes déformations .....	92
4.1.2	Approche hyper-élastique .....	94
4.1.2.1	Etude préalable du modèle d'Edwards-Vilgis .....	94
4.1.2.2	Identification du modèle d'Edwards-Vilgis .....	98
4.1.2.3	Prise en compte de la visco-élasticité .....	100
4.1.2.4	Conclusion sur l'approche hyper-élastique .....	107
4.1.3	Approche thermodynamique couplée .....	107
4.1.3.1	Expression du modèle de Maxwell dans un cadre thermodynamique .....	108
4.1.3.2	Cristallisation induite et modèle couplé .....	109
4.1.3.3	Application à notre étude .....	112
4.2	Validation multi-axiale .....	<b>113</b>
4.2.1	Validation analytique .....	113
4.2.2	Simulations numériques et confrontations à l'expérience .....	58
4.2.2.1	Implantation numérique .....	117
4.2.2.2	Simulations numériques et validation .....	118
4.3	Conclusion .....	<b>123</b>

---

Dans le premier chapitre nous avons présenté rapidement les différents modèles parmi les plus utilisés pour décrire le comportement du PET au voisinage de sa température de transition vitreuse. Les deux chapitres suivants nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes de l'évolution de la micro-structure du matériau. Des campagnes d'essais pour des sollicitations tant uni-axiales que bi-axiales, nous ont permis d'étudier l'influence des paramètres de l'étirage, mais également du type de sollicitation sur le comportement mécanique et la micro-structure obtenue. Ces données vont maintenant servir de base d'identification et/ou de validation de ces différents modèles de comportement.

La première partie concerne la démarche de choix et d'identification de modèle, sur la base des données uni-axiales. Dans un premier temps, nous testons différentes possibilités existantes pour faire évoluer les modèles visco-élastiques afin de les rendre représentatifs du comportement du PET, et en particulier pour modéliser le durcissement. Cette étude est illustrée sur le modèle de Maxwell et nous permet de dégager deux axes principaux, l'un basé sur les modèles de type Zéner et l'autre sur le couplage de la viscosité aux variables thermomécaniques. La première possibilité est étudiée sur une variante hyper-élastique utilisant le modèle d'Edwards-Vilgis, et la seconde considère le modèle de Maxwell couplé à une cinétique de cristallisation. Nous identifions et discutons les paramètres issus de ces deux modélisations sur les données mécaniques et micro-structurales issues des essais uni-axiaux.

Dans la deuxième partie, nous proposons une approche de validation basée sur les résultats analytiques obtenus dans le chapitre 3. Nous présentons alors l'implantation numérique des modèles retenus permettant une simulation représentative des essais bi-axiaux réalisés. Enfin, nous confrontons le comportement mécanique ainsi que la micro-structure prédits aux résultats expérimentaux.

## 4.1 Choix et identification des modèles : cas uni-axial

### 4.1.1 Approche visco-élastique

Nous cherchons dans ce paragraphe à tester plusieurs solutions pour compenser la principale déficience des modèles visco-élastiques, qui, comme nous l'avons évoqué au chapitre 1 est la non représentation du durcissement structural. Nous nous baserons pour cela sur le modèle de Maxwell, pour sa simplicité et parce qu'il peut être interprété à l'échelle moléculaire par la modélisation des haltères élastiques.

Dans cette première approche de discrimination des modèles, nous nous plaçons dans le cas des petites déformations, de manière à simplifier l'écriture des modèles proposés. Cette hypothèse ne modifie pas la représentation du durcissement par les modèles testés.

#### 4.1.1.1 Cas du modèle de Maxwell

La loi de comportement du modèle de Maxwell s'écrit :

$$\theta \dot{\underline{\Sigma}} + \underline{\Sigma} = 2\eta_0 \underline{D}$$

avec :  $G$  le module élastique,  $\eta_0$  la viscosité

$\theta$  le temps caractéristique de relaxation tel que  $\theta = \frac{\eta_0}{G}$

$\underline{\Sigma}$  le tenseur des extra-contraintes,  $\underline{D}$  le tenseur des vitesses de déformations

Une première dépendance des paramètres de la modélisation aux conditions d'étirage vient de la température. Cette dépendance de la viscosité en fonction de la température porte généralement sur la viscosité linéaire  $\eta_0$ , suivant les lois évoquées au chapitre 1 (Arrhenius, WLF) mais d'autres lois d'évolution sont également envisageables. Cette dépendance ne sera pas détaillée dans cette partie où nous nous intéressons principalement à l'influence de la vitesse de sollicitation.

Dans le cas de la traction uni-axiale,  $\underline{D}$  s'exprime :

$$\underline{D} = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\dot{\epsilon}}{2} \end{bmatrix}$$

le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\underline{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Les expressions des composantes du tenseur des extra-contraintes s'écrivent alors :

$$\Sigma_2 = \Sigma_3 = p \quad \text{et} \quad \sigma = \Sigma_1 - p \quad \text{car} \quad \underline{\sigma} = \underline{\Sigma} - p \underline{1}$$

Compte tenu de l'hypothèse d'incompressibilité, on en déduit l'effort de traction en fonction du temps :

$$F(t) = \sigma(t) \cdot S(t) \text{ avec : } S(t) = \frac{S_0 L_0}{L(t)} = \frac{S_0}{1 + \dot{\epsilon}_0 \cdot t}$$

On obtient alors le système simple suivant :

$$(1) \quad \begin{cases} \theta \dot{\Sigma}_{11} + \Sigma_{11} = 2\eta_0 \dot{\epsilon} \\ \theta \dot{\Sigma}_{22} + \Sigma_{22} = -\eta_0 \dot{\epsilon} \\ \Sigma_{22} = \Sigma_{33} = p \\ \sigma = \Sigma_{11} - p \end{cases}$$

Dans le cas où la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  est constante, on obtient les solutions analytiques suivantes :

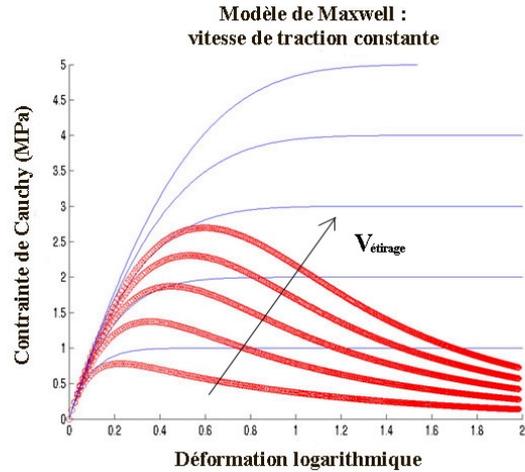
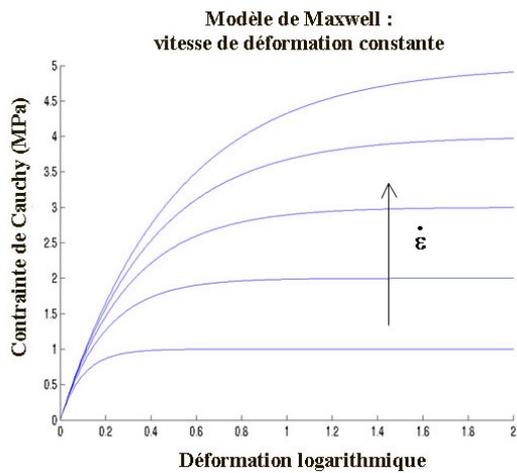
$$\begin{cases} \Sigma_{11} = 2\eta_0 \dot{\epsilon} \left( 1 - \exp^{-\frac{t}{\theta}} \right) \\ \Sigma_{22} = -\eta_0 \dot{\epsilon} \left( 1 - \exp^{-\frac{t}{\theta}} \right) \end{cases}$$

Cependant, dans les campagnes d'essais de traction la longueur utile de l'éprouvette  $L_0$  est étirée à vitesse de traction constante  $V$  et la vitesse de déformation suivant la direction de traction s'exprime comme suit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{V}{L} = \frac{V}{L_0 + V \cdot t} = \frac{\dot{\epsilon}_0}{1 + \dot{\epsilon}_0 \cdot t}$$

Le système (1) peut également se résoudre, au prix d'expressions analytiques beaucoup plus lourdes. Dans le cas des simulations présentées ici, la résolution est faite de manière incrémentale.

Les figures 77a et 77b présentent les courbes obtenues respectivement dans le cas d'une simulation à déformation constante et dans celui d'une vitesse de traverse constante. Les simulations présentent les courbes obtenues pour des vitesses de déformation (prises comme constantes ou initiales) variant de  $1 \text{ s}^{-1}$  à  $5 \text{ s}^{-1}$  par incrément de  $1 \text{ s}^{-1}$ . Ces courbes seront reprises à titre de comparaison pour les autres modélisations dérivées du modèle de Maxwell. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, le modèle de Maxwell seul ne parvient pas à représenter le durcissement structural observé sur le comportement du PET en élongation. C'est d'autant plus vrai pour les essais réalisés que la vitesse de déformation décroît au cours de la traction.



Figures 77a et 77b : Réponse du modèle de Maxwell pour différentes vitesses de déformation (a) et de traction (b)

#### 4.1.1.2 Modélisation du comportement durcissant

Pour représenter ce durcissement, plusieurs alternatives s'offrent à nous. Nous pouvons dans un premier temps nous tourner vers des modèles associés plus traditionnellement aux matériaux solides ou "malléables", comme celui de Kelvin-Voigt ou de Zéner. Le modèle de Kelvin-Voigt n'est pas satisfaisant, car si le durcissement apparaît effectivement immédiatement, cette modélisation génère une discontinuité à l'origine rédhibitoire, que l'on considère une vitesse de déformation ou de traction constante.

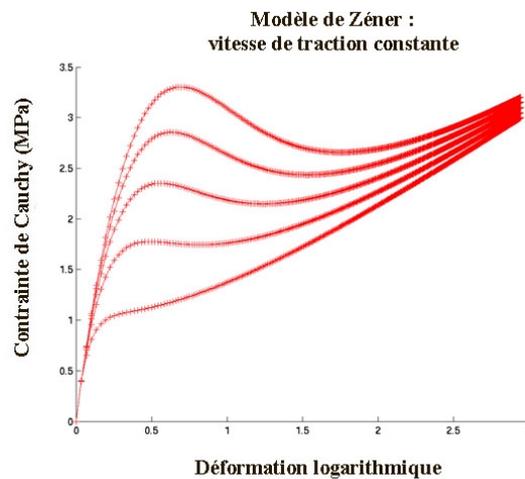
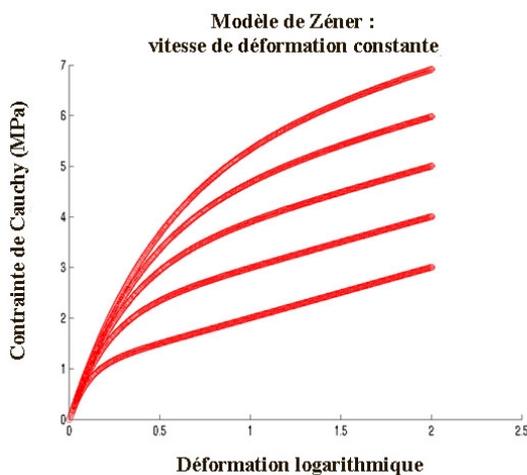


Figure 78a et 78b : Réponse du modèle de Zéner pour différentes vitesses de déformation (a) et de traction (b)

Les figures 78a et 78b présentent les résultats obtenus pour le modèle de Zéner dans le cas d'une vitesse de déformation ou de traction constante. Le modèle de Zéner, qui vient naturellement du modèle de Maxwell en lui associant un comportement purement élastique en parallèle (voir chapitre 1), présente des allures de courbes satisfaisantes. De plus, la possibilité de jouer sur la raideur élastique relative des deux branches permet une bonne souplesse d'identification sur la partie typiquement visco-élastique du comportement du PET, aux elongations faibles, tout en générant un durcissement satisfaisant. Enfin, cette possibilité de

modélisation est particulièrement intéressante car elle rend bien compte de la relaxation partielle des contraintes en fin de sollicitation et l'atteinte d'une contrainte asymptotique. Néanmoins, la pente initiale de la courbe varie peu et on constate le resserrement des courbes de comportement obtenues pour une sollicitation à vitesse de traction constante, au cours du durcissement et quels que soient les paramètres utilisés. Enfin, l'identification des liens entre paramètres du modèle et micro-structure reste difficile.

Pour représenter le durcissement, nous pouvons également faire dépendre la viscosité de la mécanique de l'étirage. Le "moteur" de cette dépendance peut être par exemple la déformation, la vitesse de déformation (modèle rhéodurcissant) ou encore le tenseur des contraintes (modèle d'Eyring). Nous illustrerons dans cette partie la dépendance à la déformation justifiée par la mise en évidence dans les chapitres précédents d'une élongation critique nécessaire à l'apparition du durcissement. Une dépendance de la viscosité à la vitesse de déformation sera illustrée plus bas par l'étude du modèle de Maxwell non-linéaire.

Si nous considérons dans un premier temps une viscosité dépendant de la déformation, il est nécessaire de définir une déformation équivalente, de manière à pouvoir comparer les réponses des modèles pour différentes sollicitations. Nous utilisons la déformation équivalente évoquée au chapitre précédent :

$$\bar{\epsilon} = \sqrt{\alpha \text{ trace}(\underline{\underline{\epsilon}}^2)}$$

où  $\alpha$  est un coefficient adaptable à l'équivalence souhaitée. Dans notre cas, nous prendrons la déformation nominale en traction uni-axiale comme référence, soit  $\bar{\epsilon}_{Uniaxiale} = \epsilon$ .

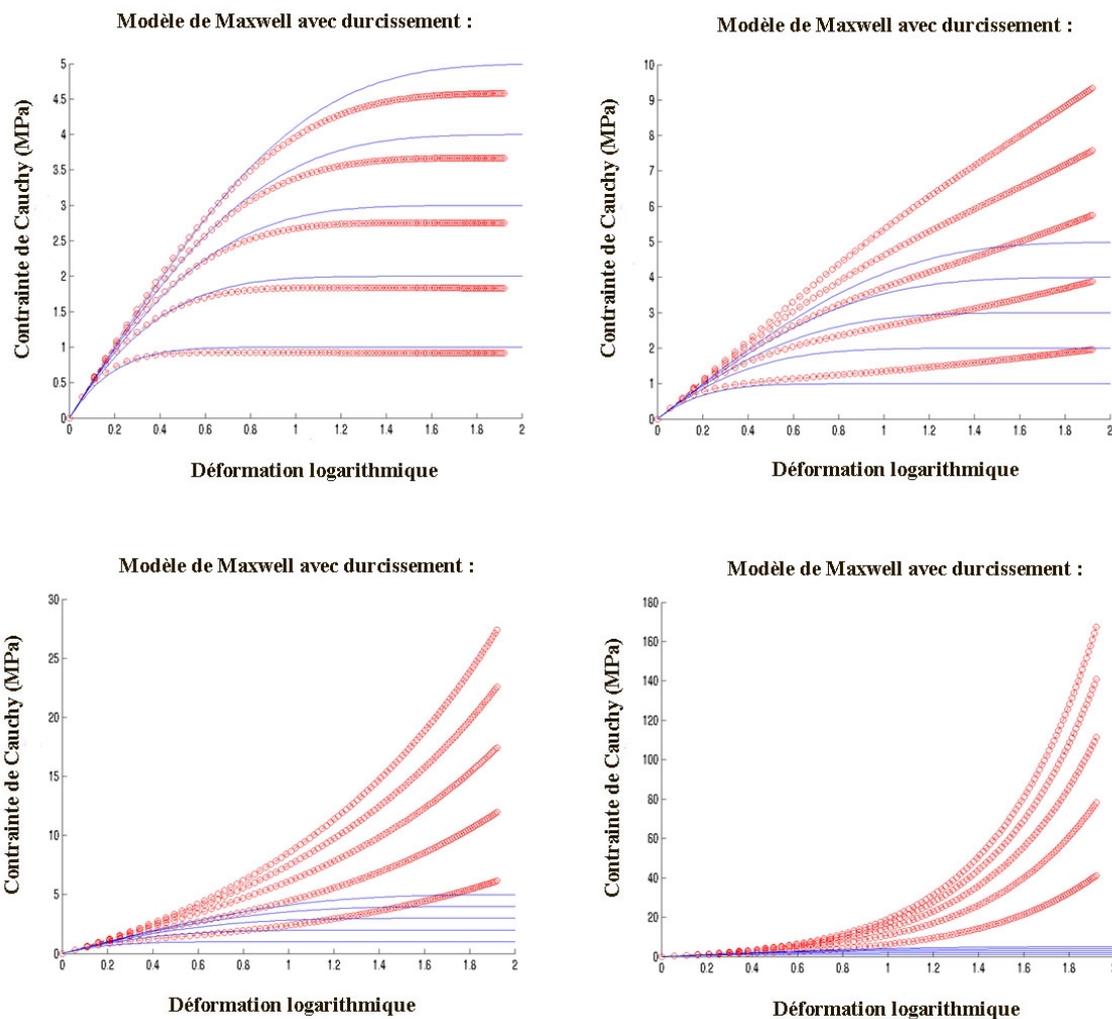
On obtient alors que  $\alpha = 2/3$  et donc que  $\bar{\epsilon}_{Biaxial} = 2 \epsilon$  et  $\bar{\epsilon}_{Traction\ plane} = \frac{2}{\sqrt{3}} \epsilon$

On peut dès lors introduire une dépendance de la viscosité  $\eta$  avec cette déformation  $\bar{\epsilon}$ . Nous illustrons cette possibilité pour une loi exponentielle :

$$\eta = \eta_0 \exp^{k \bar{\epsilon}}$$

Les figures 79a à 79d comparent les allures des courbes obtenues pour différentes vitesses et différentes valeurs de  $k$  à celles obtenues pour le modèle de Maxwell seul (viscosité  $\eta_0$ ). On constate que cette démarche permet une grande souplesse d'identification et aboutit à des allures de courbe très intéressantes, avec une sensibilité à la vitesse de déformation convaincante. Cette démarche reste néanmoins complètement macroscopique et l'interprétation physique de la forme des lois et des paramètres proposés impossible.

Nous verrons au point 4.1.3 une proposition de couplage thermomécanique entre la viscosité et la microstructure permettant d'améliorer cette interprétation.



Figures 79a,b,c,d : Réponses du modèle de Maxwell avec durcissement dans le cas d'une vitesse de déformation constante et pour différentes valeurs du paramètre  $k$

Au terme de cette première étude, il ressort que deux démarches différentes sont envisageables :

- d'une part, l'utilisation d'un modèle de type Zéner, qui associe en parallèle un comportement visco-élastique à un comportement élastique.
- d'autre part, la modélisation d'une augmentation de la viscosité du polymère en cours d'étirage, en fonction d'une variable mécanique.

Nous n'avons pas abordé ici les modèles issus de considérations moléculaires et présentés au chapitre 1 (Doi-Edwards, "Pom-Pom") car s'ils permettent une interprétation microscopique visiblement absente des propositions évoquées dans ce paragraphe, ils ne permettent pas non plus de prédire à eux seuls un durcissement structural en élongation. Nous avons donc préféré présenter les possibilités de modéliser le durcissement pour le cas simple du modèle de Maxwell, en sachant qu'elles sont également pertinentes pour ces modèles moléculaires.

Nous souhaitons conclure ce paragraphe en détaillant deux points particuliers du problème d'identification, il s'agit d'une part de la non-linéarité du comportement du PET vis-à-vis de la vitesse de déformation, et d'autre part de la prise en compte de la formulation en grandes déformations.

#### 4.1.1.3 Prise en compte de la non-linéarité et des grandes déformations

Le caractère non-linéaire du PET en fonction de la vitesse de déformation est directement observable sur les courbes obtenues au chapitre 2. En effet, il ne suffit pas de doubler la vitesse pour obtenir des niveaux de contraintes deux fois plus élevés. Pour modéliser cette dépendance de la viscosité au taux de déformation, nous utilisons ici le modèle de Maxwell dans le cas non-linéaire. On définit pour cela un taux de déformation équivalent  $\dot{\gamma}$ , classiquement utilisé pour les fluides visqueux tel que :

$$\dot{\gamma} = \left[ 2 \text{trace} \underline{\underline{D}}^2 \right]^{1/2}$$

En faisant le choix d'une loi puissance à 2 paramètres  $K$  et  $m$  la viscosité  $\eta$  s'exprime :

$$\eta = K \dot{\gamma}^m$$

Nous obtenons alors que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\underline{\Sigma}} = 2K \left[ 2 \text{trace} \underline{\underline{\epsilon}}_{\text{Visqueux}}^2 \right]^{\frac{m-1}{2}} \cdot \underline{\underline{\epsilon}}_{\text{Visqueux}} = G \cdot \underline{\underline{\epsilon}}_{\text{Elastique}} \\ \underline{\underline{\epsilon}} = \underline{\underline{\epsilon}}_{\text{Elastique}} + \underline{\underline{\epsilon}}_{\text{Visqueux}} \end{array} \right.$$

En inversant l'expression de la contrainte en fonction de la déformation visqueuse, il vient :

$$\underline{\underline{\epsilon}}_{\text{Visqueux}} = \frac{\left( \text{trace} \underline{\underline{\Sigma}}^2 \right)^{\frac{1-m}{2m}} \underline{\underline{\Sigma}}}{2^{\frac{m+1}{2m}} K^{\frac{1}{m}}}$$

L'expression du comportement s'écrit donc :

$$\frac{1}{G} \underline{\underline{\dot{\Sigma}}} + \frac{\left( \text{trace} \underline{\underline{\Sigma}}^2 \right)^{\frac{1-m}{2m}} \underline{\underline{\Sigma}}}{2^{\frac{m+1}{2m}} K^{\frac{1}{m}}} = \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}$$

La résolution du système associé est incrémentale. La figure 80 permet de comparer les courbes obtenues pour un comportement linéaire ( $m=1$ ) et non linéaire ( $m=0.6$ ) et pour un même paramètre  $K$ .

Cette modélisation non linéaire classique peut nous permettre de prendre en compte la dépendance du comportement du PET en fonction de la vitesse de déformation de manière plus réaliste que le modèle de Maxwell linéaire. Cette variation non linéaire sera utilisée dans les paragraphes suivants.

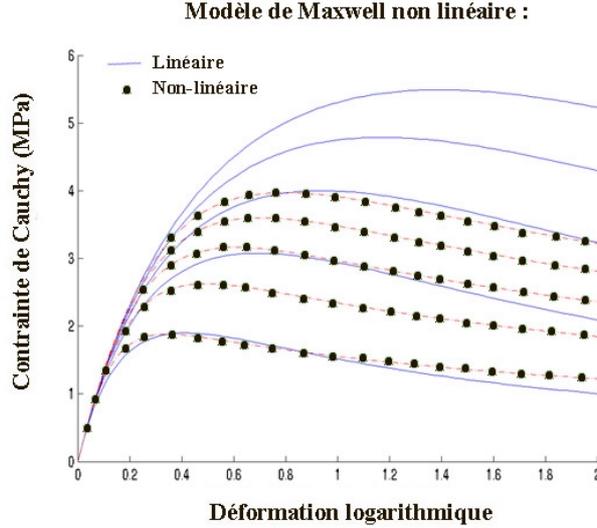


Figure 80 : Réponses du modèle de Maxwell linéaire et non linéaire pour différentes vitesses de traction

Notons enfin que pour des soucis de simplification d'écriture, nous avons effectué cette comparaison des modifications possibles dans le cadre des petites déformations. Cette hypothèse n'est évidemment pas valable pour nos essais, qu'ils soient uni-axiaux et multi-axiaux.

Dans le cas des grandes déformations, il est nécessaire d'utiliser une dérivée objective. Nous utiliserons ici la dérivée sur-convectée d'Oldroyd qui s'exprime :

$$\frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} = \frac{d \underline{\underline{\Sigma}}}{dt} - \underline{\underline{\text{grad}}} \underline{\underline{u}} \cdot \underline{\underline{\Sigma}} - \underline{\underline{\Sigma}} \cdot \underline{\underline{\text{grad}}} \underline{\underline{u}}^T$$

où  $\underline{\underline{u}}$  est le champ de vitesse et  $\frac{d \underline{\underline{\Sigma}}}{dt}$  la dérivée particulaire de  $\underline{\underline{\Sigma}}$ .

Cette expression remplacera désormais systématiquement les dérivations temporelles dans les modèles utilisés. Par exemple, le modèle linéaire de Maxwell s'écrit :

$$\theta \frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} + \underline{\underline{\Sigma}} = 2 \eta_0 \underline{\underline{D}}$$

Et le système à résoudre s'exprime donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta \dot{\Sigma}_{11} + (1 - 2\theta \dot{\epsilon}) \Sigma_{11} = 2\eta_0 \dot{\epsilon} \\ \theta \dot{\Sigma}_{22} + (1 + \theta \dot{\epsilon}) \Sigma_{22} = -\eta_0 \dot{\epsilon} \\ \Sigma_{22} = \Sigma_{33} = p \\ \sigma = \Sigma_{11} - p \end{array} \right.$$

Dans le cas où la vitesse de déformation  $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$  est constante, on obtient les solutions analytiques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma_{11} = \frac{2\eta_0 \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}}{1 - 2\theta \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}} \left( 1 - \exp^{-\frac{1 - 2\theta \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}}{\theta} t} \right) \\ \Sigma_{22} = \frac{-\eta_0 \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}}{1 + \theta \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}} \left( 1 - \exp^{-\frac{1 + \theta \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}}{\theta} t} \right) \end{array} \right.$$

Comme nous l'avons montré plus haut, la vitesse de déformation décroît au cours des essais réalisés, nous utiliserons donc dans la suite de la démarche d'identification une résolution incrémentale.

#### 4.1.2 Approche hyper-élastique

Parmi les différents modèles possibles présentés au chapitre 1, nous nous intéresserons ici au modèle d'Edwards-Vilgis. En effet, une comparaison [SWE 1999] des modèles hyper-élastiques récents les plus utilisés (Edwards-Vilgis, Wu-VanderGiessen, Arruda-Boyce) montre que ce type de modèle est celui permettant le plus de souplesse d'identification et le plus à même de représenter une large gamme de sollicitations.

##### 4.1.2.1 Etude préalable du modèle d'Edwards-Vilgis

Considérons dans un premier temps le modèle d'Edwards-Vilgis, seul, de manière à étudier l'influence des différents paramètres et à discuter de sa capacité à représenter le comportement du PET en traction uni-axiale.

Nous avons vu au chapitre 1 que le potentiel hyper-élastique associé au modèle d'Edwards-Vilgis s'écrit :

$$W = \frac{kT}{2} \left\{ Nc \left( \frac{(1-\alpha^2) \sum_i \lambda_i^2}{1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} + \ln(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2) \right) + Ns \left( \frac{(1+\eta)(1-\alpha^2)}{1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} \sum_i \frac{\lambda_i^2}{1+\eta \lambda_i^2} + \ln(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2) + \sum_i \ln(1+\eta \lambda_i^2) \right) \right\}$$

Comme le potentiel hyper-élastique est exprimé en fonction des élongations principales, on peut écrire que :  $\Sigma_i = \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i}$  et donc que  $\sigma_i = -p + \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i}$ .

Les composantes du tenseur des extra-contraintes s'expriment alors :

$$\Sigma_i = \left\{ Nc^* \left( \frac{(1-\alpha^2)}{\left(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2\right)^2} - \frac{\alpha^2}{\left(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2\right)} \right) + Ns^* \left( \frac{(1+\eta)(1-\alpha^2)}{\left(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2\right)^2} \left(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2\right) \sum_i \frac{1}{(1+\eta\lambda_i^2)^2} + \sum_i \frac{\lambda_i^2}{(1+\eta\lambda_i^2)} \right) + \frac{\eta}{(1+\eta\lambda_i^2)} - \frac{\alpha^2}{\left(1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2\right)} \right\} \lambda_i^2$$

avec  $Nc^* = NckT$  et  $Ns^* = NskT$

Comme au paragraphe précédent, nous sommes ici dans le cas d'une sollicitation uni-axiale :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \underline{\underline{F}} = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \end{bmatrix}$$

et  $\sigma = \Sigma_{11} - p \underline{\underline{1}} = \Sigma_{11} - \Sigma_{22}$

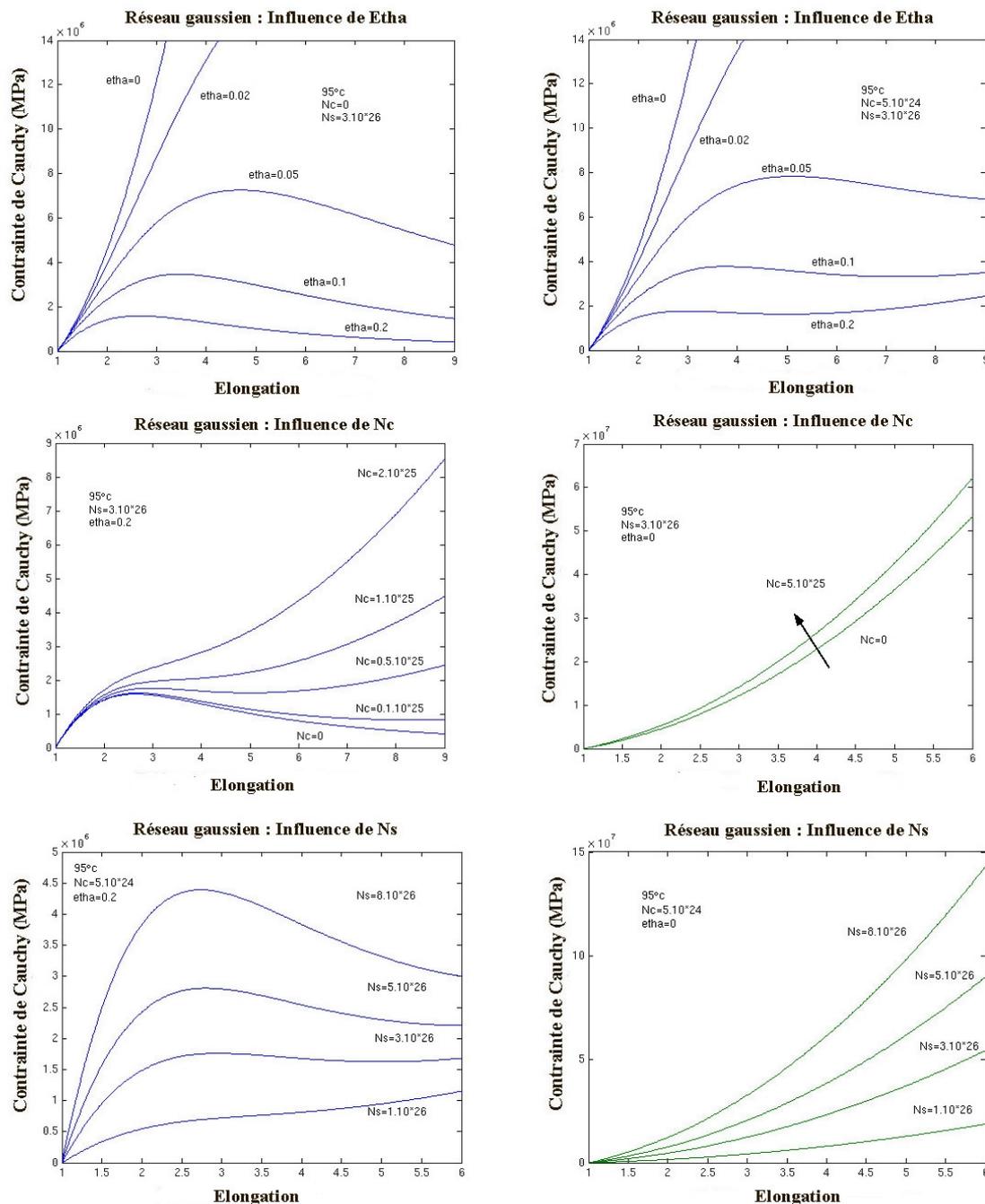
Les figures 81a à 81f illustrent l'influence des paramètres du modèle dans le cas d'un réseau Gaussien (non prise en compte de l'inextensibilité des chaînes, soit  $\alpha = 0$ ). Le modèle d'Edwards-Vilgis se limite donc ici au modèle de Ball *et al.* [BAL 1981]. Les valeurs choisies et leur plages de variation correspondent à celles de la littérature et à l'identification issue de nos essais.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les nœuds du réseau peuvent être soit bloqués (nœuds de réticulation  $Nc$ ), soit glissants (nœuds d'enchevêtrements  $Ns$ ), le glissement à ces derniers étant quantifié par  $\eta$ . On peut donc distinguer des réseaux purement réticulés ( $\eta=0$  ou  $Ns=0$ ), purement enchevêtrés ( $Nc=0$  et  $\eta \neq 0$ ) ou partiellement réticulés ( $\eta \neq 0$  et  $Nc \neq 0$  et  $Ns \neq 0$ ).

Dans le cas d'un réseau purement réticulé, illustré sur les figures 81d-f et 81a-b (pour les courbes où  $\eta=0$ ), le comportement est le plus durcissant et essentiellement sensible à la variation de  $Ns$ , qui joue dans ce cas un rôle équivalent à  $Nc$ . L'influence de  $Nc$  est de ce fait limitée. Dans le cas d'un réseau purement enchevêtré, visible sur la figure 81a, on constate que  $\eta$  a une influence importante sur le comportement et qu'en l'absence de nœuds réticulés ( $\eta \neq 0$ ), l'augmentation de  $\eta$  conduit presque immédiatement à un comportement non

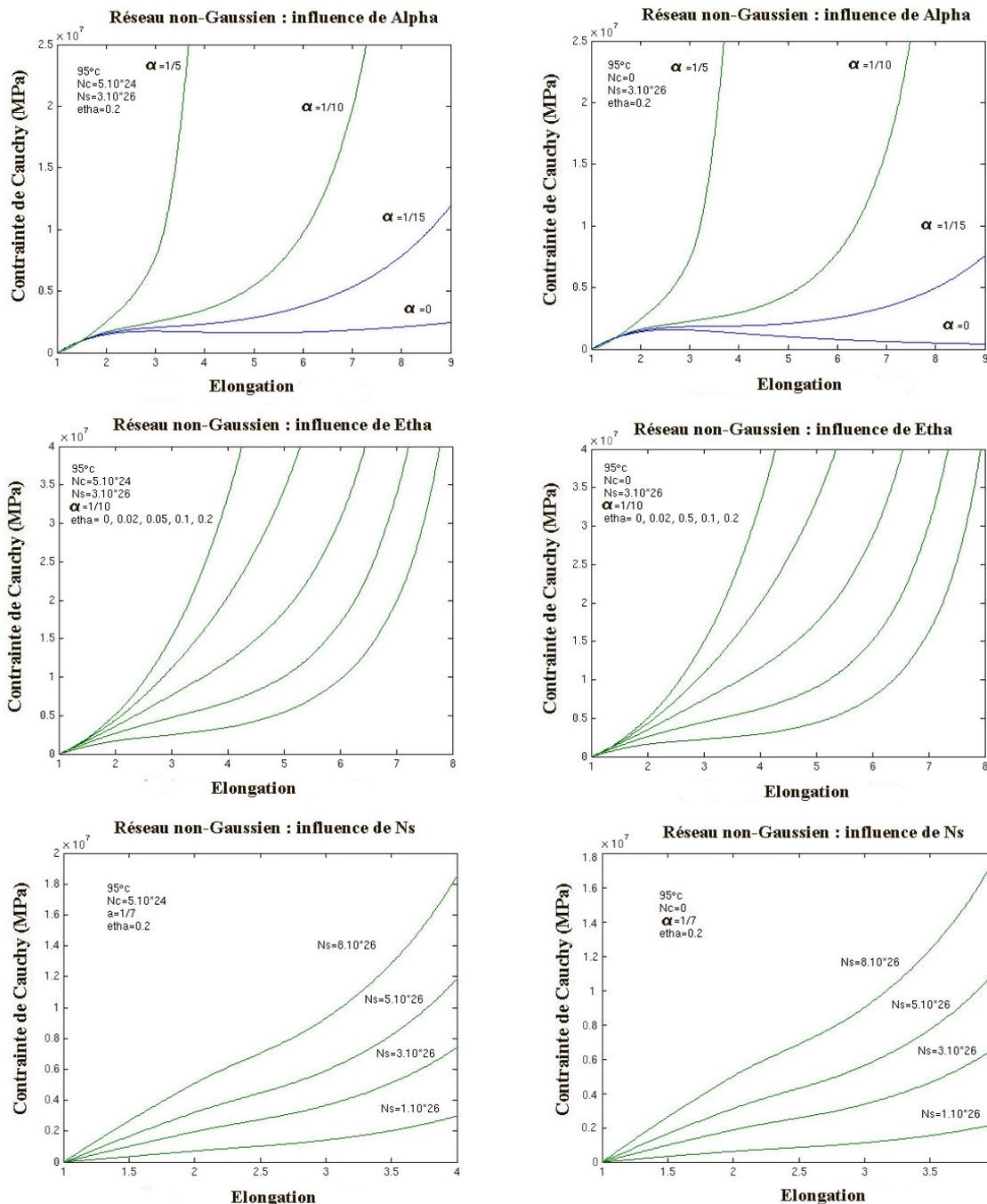
durcissant. Enfin, dans le cas des réseaux partiellement réticulés (figures 81b-c-e), on constate qu'une augmentation de  $N_s$  correspond à une diminution de  $\eta$  et inversement. La variation de  $N_s$  joue principalement sur le niveau des contraintes, en particulier pour les élongations faibles. L'apparition et l'importance du durcissement sont visiblement générés par la présence, même en proportion faible vis à vis des nœuds enchevêtrés, des nœuds réticulés et la variation du comportement avec  $N_c$  est sensible.

On voit donc que le modèle de Ball permet déjà de représenter une large gamme de comportements et peut être adapté à de nombreux matériaux suivant les réseaux associés à la microstructure. Dans le cas du PET, cependant, le durcissement généré par le seul paramètre  $N_c$  est insuffisant et nécessite la prise en compte de l'inextensibilité des chaînes.



Figures 81a,b,c,d,e,f : Influences des différents paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas Gaussien ( $\alpha = 0$ )

Les figures 82a à 82f présentent ces mêmes influences pour un réseau non-gaussien (prise en compte de l'inextensibilité des chaînes,  $\alpha \neq 0$ ). La comparaison des courbes deux à deux pour l'influence de chacun des paramètres conduit à la conclusion que le nombre de nœuds de réticulation  $Nc$  n'a qu'une influence minimale et que la description du modèle peut être limitée aux cas des réseaux purement enchevêtrés. Le durcissement induit dans ce modèle est donc clairement imputable au seul paramètre d'inextensibilité des chaînes  $\alpha$ . Son influence sur l'allure des courbes est d'ailleurs très importante, ce que confirmera plus tard la sensibilité de l'identification aux paramètres. La variation de  $\eta$  permet de modifier le moment du durcissement et de modéliser la phase de plateau. La variation de  $Ns$  influe également sur le moment du durcissement et sur les niveaux de contrainte aux faibles elongations.



Figures 82a,b,c,d,e,f : Influences des différents paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas du modèle complet ( $\alpha \neq 0$ )

#### 4.1.2.2 Identification du modèle d'Edwards-Vilgis

Nous cherchons maintenant à identifier les paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas uni-axial à l'aide des courbes expérimentales représentant l'évolution de la contrainte  $\sigma$  en fonction de l'élongation principale  $\lambda$ .

En nous basant sur l'étude préalable des paramètres et en considérant la nature initialement amorphe du PET avant sollicitation, nous utilisons en première approximation le modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas d'un réseau purement enchevêtré ( $Nc = 0$  et  $\eta \neq 0$ ). Le recalage est effectué par une procédure simple de minimisation des écarts quadratiques entre les valeurs expérimentales et simulées. La difficulté de ce recalage consiste à rendre compte aussi bien de la première partie des courbes et du plateau de contrainte, puis de la partie correspondant au durcissement. En effet, si l'identification de  $\alpha$  se fait assez naturellement sur le durcissement des courbes de traction, le recalage des paramètres  $\eta$  et  $Ns$  est plus délicat. De manière à conserver une cohérence d'identification, nous prenons pour valeur initiale de  $\eta$  la valeur topologique théorique de 0.2343, obtenue en minimisant l'énergie libre du système [BAL 1981]. Le gain sur l'erreur de recalage ne justifie d'ailleurs pas un écart important à cette valeur théorique. Les valeurs de  $Ns$  obtenues par recalage sont alors tout à fait cohérentes avec celles constatées dans la littérature.

La figure 83 présente un exemple de la sensibilité de l'erreur d'identification aux paramètres du modèle, en fonction de l'écart relatif de chaque paramètre à la valeur optimale identifiée (soit  $\frac{\Delta Ns}{Ns}$ ,  $\frac{\Delta \alpha}{\alpha}$ ,  $\frac{\Delta \eta}{\eta}$ ). On constate ainsi que l'identification fine de  $\alpha$  est cruciale en terme d'erreur, et ce d'autant plus que la température est faible et donc le durcissement important.

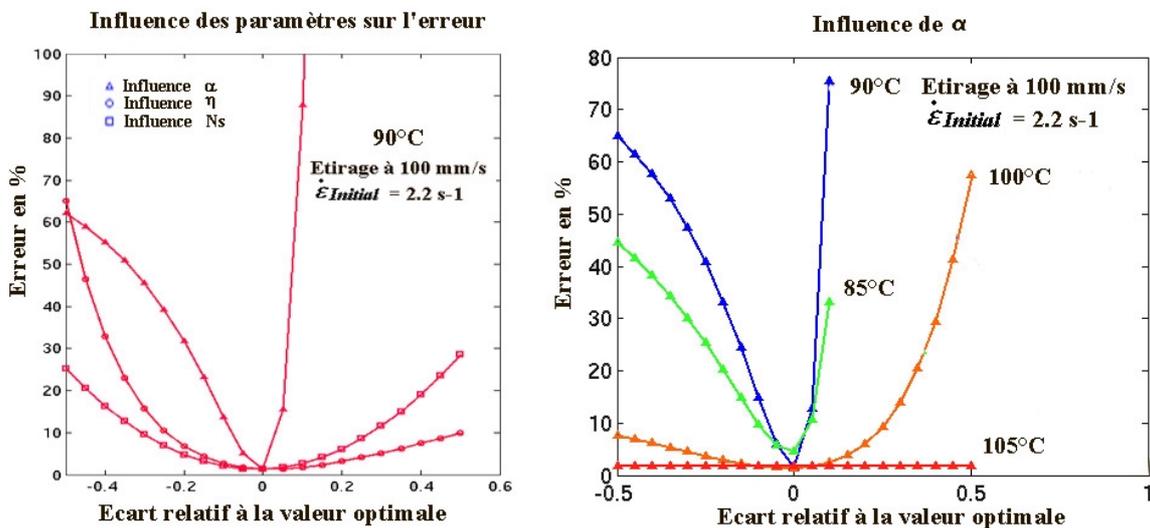
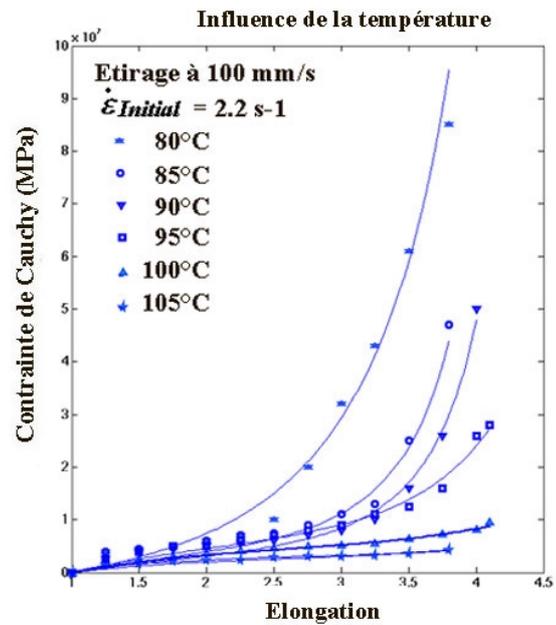
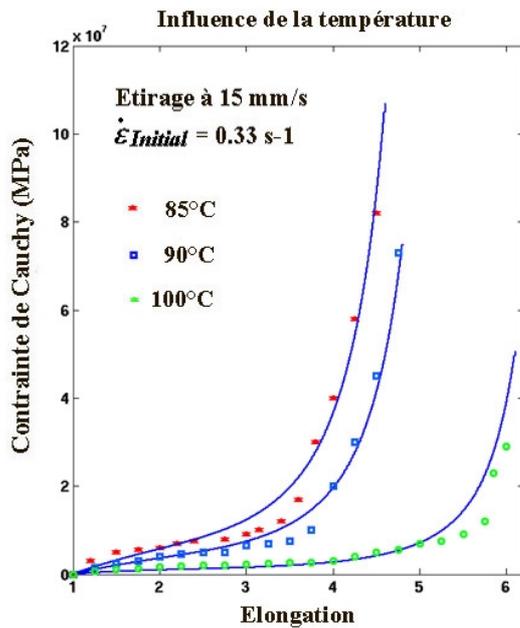


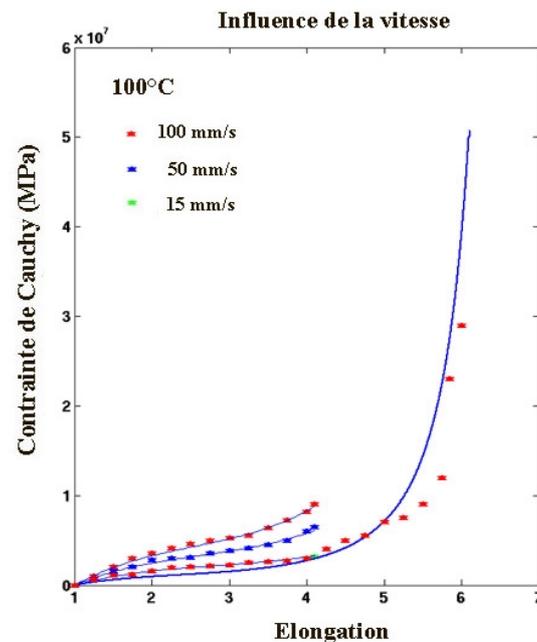
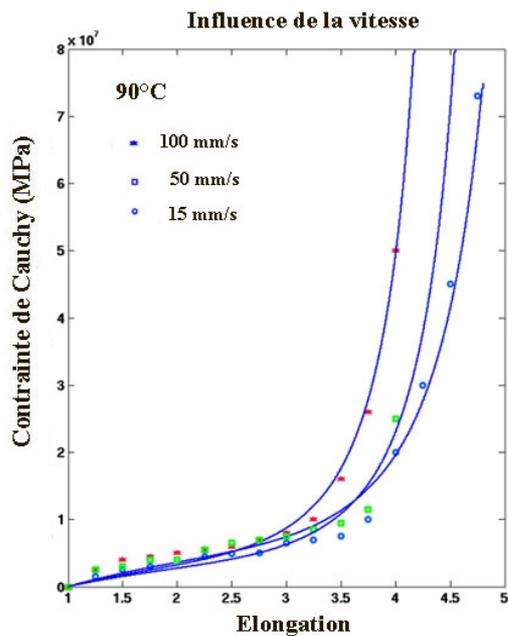
Figure 83 : Exemples de l'influence des paramètres du modèle sur l'erreur d'identification et de leur évolution en fonction de la température d'étirage

Les figures 84a à 84d illustrent la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes simulées pour différentes conditions de température et de vitesse d'étirage. On constate que le modèle permet de simuler les allures des courbes de manière globalement satisfaisante pour les gammes de conditions d'étirage testées.

On remarque sur ces courbes que la montée en contrainte aux élongations faibles dépend de la température et de la vitesse d'étirage. Ce comportement est l'indice de la composante visqueuse du comportement du PET. On peut constater la déficience systématique du modèle, quel que soit le jeu des paramètres testés, à simuler ce comportement initial.



Figures 84a et 84b : Identification des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas uni-axial ; Influence de la température pour une vitesse de 15 ou 100 mm/s

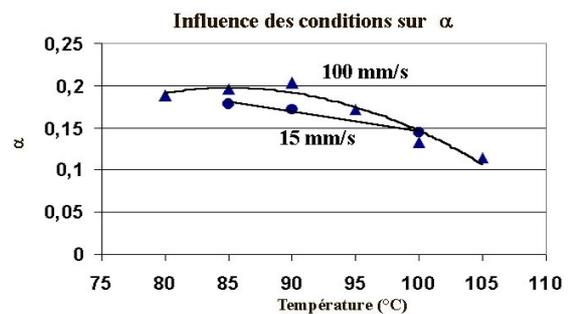
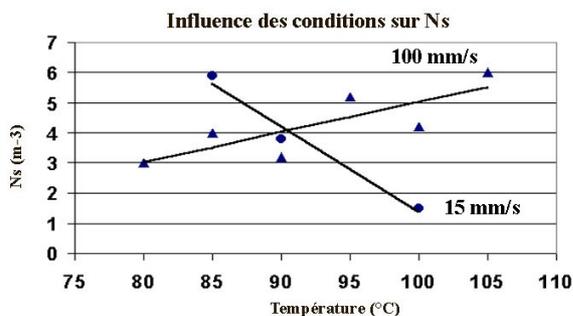


Figures 84c et 84d : Identification des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis dans le cas uni-axial ; Influence de la vitesse pour une température de 90 ou 100 °C

Température (°C)	Vitesse (mm/s)	$\eta$ (-)	$N_s$ (m <sup>-3</sup> )	$\lambda_{Limite}$ (-)	$\alpha$ (-)	Erreur (%)
80	15	0	$1.5 \cdot 10^{26}$	5.3	0.188	1.2
	100	0	$3 \cdot 10^{26}$	5.3	0.188	0.8
85	15	0.18	$5.9 \cdot 10^{26}$	5.6	0.178	0.8
	100	0.19	$4 \cdot 10^{26}$	5.1	0.196	1.6
90	15	0.19	$3.8 \cdot 10^{26}$	5.8	0.172	2.6
	50	0.21	$4.3 \cdot 10^{26}$	5.8	0.172	1.9
	100	0.21	$3.2 \cdot 10^{26}$	4.9	0.204	1.4
95	100	0.21	$5.2 \cdot 10^{26}$	5.8	0.172	0.5
100	15	0.27	$1.5 \cdot 10^{26}$	6.9	0.144	5
	50	0.21	$3.2 \cdot 10^{26}$	7.8	0.128	0.1
	100	0.21	$4.2 \cdot 10^{26}$	7.5	0.133	0.14
105	100	0.28	$6 \cdot 10^{26}$	8.7	0.115	0.9

Tableau 3 : Résumé des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis identifiés dans le cas de la traction uni-axiale

Le tableau 3 récapitule les valeurs des paramètres recalés et les figures 85a et 85b présentent leur évolution en fonction des conditions d'étirage. Sur la figure 85a sont présentées deux identifications possibles pour la traction à 100°C et 15 mm/s. Ce point illustre l'importance de la gamme d'élongation utilisée pour l'identification : il est nécessaire en particulier de se placer dans une plage où le durcissement est représentatif car le recalage de  $\alpha$  est déterminant pour l'identification des autres paramètres. Il est donc nécessaire de rester prudent en comparant les paramètres pour les différentes conditions de vitesses et de température en étant conscient que le durcissement est plus ou moins visible suivant les élongations atteintes.



Figures 85a et 85b : Influence des conditions d'étirage sur les paramètres  $N_s$  et  $\alpha$

Cette identification terminée, nous pouvons maintenant analyser les valeurs des paramètres obtenus :

- Les valeurs de  $\eta$  restent dans une plage de variation acceptable autour de la valeur théorique de 0,2343 évoquée plus haut et son évolution croissante avec la température semble cohérente avec le sens physique de glissement aux nœuds qui lui est associé (rappelons que  $\eta = 0$  correspond à un nœud totalement bloqué).
- Les évolutions de  $N_s$  avec la température et la vitesse sont plus délicates à interpréter même si les sens de variation constatés peuvent être rapprochés de ceux du taux de cristallinité (voir chapitre 2). Ces valeurs sont par ailleurs tout à fait cohérentes avec

celles de la littérature :  $1.8 \cdot 10^{26}$  [PIN 1966], 2.4 à  $9 \cdot 10^{26}$  [RIE 1979],  $2.63 \cdot 10^{26}$  [LON 1991], 1.5 à  $2.32 \cdot 10^{26}$  [GOR 1994], et 5.56 à  $6.72 \cdot 10^{26}$  [WU 1989] et Le Bourvellec, cité dans [LOR 1994] ou plus récemment 1.24 à  $9.80 \cdot 10^{26}$  [GOR 2001a].

Nous avons utilisé ici un réseau de type purement enchevêtré et donc sans nœuds de réticulation, qui sont les nœuds généralement associés au nombre de cristaux. Si nous introduisons dans le modèle une valeur de  $N_c$  comparable aux nombres de cristaux évalués dans le chapitre 2 (entre 3 et  $8 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ), la modification des courbes obtenues est négligeable : il est donc difficile de relier directement ce paramètre à la micro-structure. Le rapport  $N_s/N_c$  obtenu reste cependant de l'ordre de grandeur des identifications de la littérature soit entre 10 et 60 [GOR 2001a, MEI 2002, LON 1991].

- Le paramètre  $\alpha$  permet de bien rendre compte de l'évolution du durcissement en fonction des conditions d'étirage. Les valeurs obtenues pour les différentes conditions de température et de vitesse sont proches de celles d'Adams *et al.* [ADA 2000] et de celles de Gorlier [GOR 2001a]. Si les valeurs obtenues restent comparables pour  $T \leq 90^\circ\text{C}$ , elle chutent et dépendent fortement de la vitesse d'étirage aux températures plus élevées. On relie généralement ce paramètre au nombre de motifs de monomère entre deux points de jonction. Une évaluation de ce nombre de motifs est possible en utilisant en première approximation l'expression obtenue par Lorentz et Tassin [LOR 1994] dans le cas d'un réseau de chaînes gaussiennes avec des points de jonction représentant des enchevêtrements bloqués ou des cristallites :

$$\frac{1}{\alpha} \approx \lambda_{\text{maximal}} = \frac{l_p}{l} \sqrt{\frac{3n\delta}{C_\infty}}$$

avec :

$l_p = 1.79 \text{ \AA}$ ; la longueur projetée suivant l'axe c de la maille du PET

$l = 2.68 \text{ \AA}$ ; la longueur d'un segment de chaîne élémentaire

$n$  le nombre de motifs monomères entre points de jonction du réseau

$\delta = 6$ ; le nombre de segments élémentaires par motif monomère [AJJ 1996]

$C_\infty = 4.2$ ; le rapport caractéristique de la chaîne de PET [WU 1989]

Les valeurs théoriques de  $n$  calculées à partir des  $\lambda_{\text{Limite}}$  évalués sont comprises entre 12 et 15 motifs pour  $T \leq 90^\circ\text{C}$  et sont supérieures à 17 motifs pour  $T \geq 95^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont supérieures à celle évaluée par Wu [WU 1989], pour un PET vitreux où  $n \cdot \delta \approx 3 \cdot C_\infty^2$ , soit  $n \approx 8$ . Cette surévaluation est confirmée par une étude récente confrontant cette démarche avec les valeurs de  $n$  évaluées par DMTA [GOR 2001a], et peut être expliquée [LOR 1994] par la rétraction des chaînes et la contribution du glissement aux enchevêtrements. Les valeurs obtenues sont cependant proches de celles déterminées par Buckley [BUC 1996] (17 motifs) ou Long et Ward [LON 1991] (entre 10 et 15).

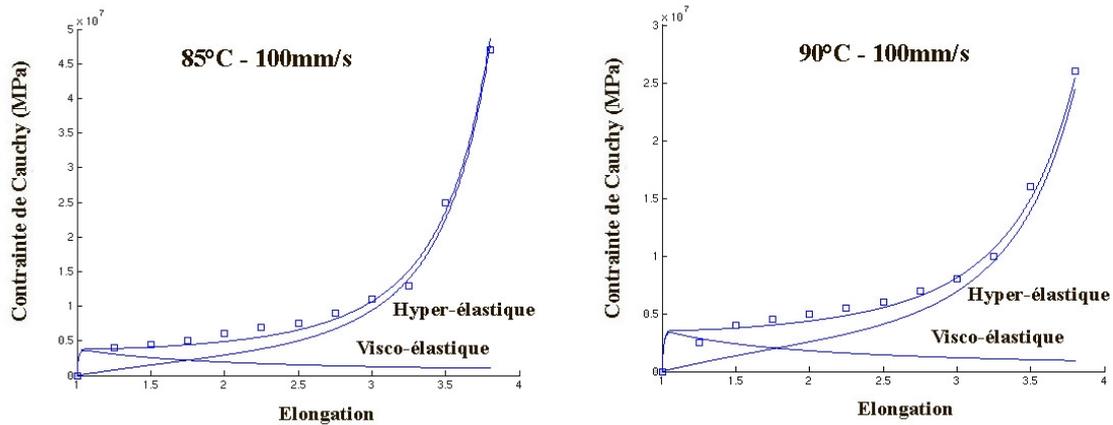
En conclusion de cette première tentative d'identification par une approche hyper-élastique, il apparaît que le modèle d'Edwards-Vilgis nous permet de bien représenter le durcissement constaté lors de l'étirage du PET. Cependant, plusieurs points montrent bien qu'une approche uniquement hyper-élastique n'est pas suffisante : la variation des paramètres avec les conditions de l'étirage et en particulier avec la vitesse de sollicitation ; la déficience du modèle à représenter le comportement typiquement visqueux aux faibles élongations ; la prédiction d'un maintien à contrainte constante en fin de sollicitation et non une relaxation des contraintes.

#### 4.1.2.3 Prise en compte de la visco-élasticité

Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, une solution consiste à introduire une contribution dissipative sous la forme d'un comportement visqueux en série au modèle d'Edwards-Vilgis. On retrouve alors une modélisation du type "Zéner". Cette contribution visqueuse peut être plus ou moins élaborée [HAW 1968, BUC 1995] et est associée au caractère vitreux du PET, l'élasticité pure représentant les liaisons inter- et intra-moléculaires et la partie visqueuse, souvent décrite par une loi de type Eyring [HAL 1945], représentant des mouvements de dissipation à l'échelle des segments de chaînes. La contribution hyper-élastique (ici du type Edwards-Vilgis) correspond aux changements de conformation du réseau, souvent modélisé comme purement enchevêtré ( $Nc = 0$ ). On peut éventuellement lui associer soit un amortisseur visqueux [ADA 2000] représentant le glissement entre enchevêtrements, soit un élément seuil [GOR 2001], déclenchant l'activation du réseau. L'ajout des paramètres visco-élastiques permet évidemment une plus grande souplesse d'identification et conduit à de bons résultats, comme cela a été illustré récemment [GOR 2001a]. Il est néanmoins intéressant pour la pertinence physique et l'efficacité du modèle de chercher à limiter le nombre de ces paramètres.

Dans ce paragraphe, nous considérons une modélisation associant le modèle d'Edwards-Vilgis dans la même configuration que précédemment ( $Nc$  nul et  $\alpha$  non nul) à une contribution visco-élastique de type Maxwell, linéaire ou non. A l'image de Buckley *et al.* [BUC 1995] nous fixons une raideur vitreuse élastique  $K$  et recalons le modèle sur l'ensemble des autres paramètres, en particulier la viscosité  $\mu_0$ . La valeur de cette constante vitreuse élastique  $K$  est évaluée par Buckley *et al.* [BUC 1996] à 1800 Mpa, à partir de la valeur du module de cisaillement  $G = 600$  Mpa pour  $T \approx T_g$  [ILL 1963] et d'une valeur typique du coefficient de Poisson pour les polymères amorphes (soit  $\nu = 0.35$ ). Pour ce même modèle de Buckley, la viscosité de la partie vitreuse suit une loi d'Eyring permettant de calculer son évolution en fonction de la contrainte et de la température. Son identification basée sur des considérations physiques exige une longue démarche de séparation des contributions visqueuse et hyper-élastique. Nous nous restreindrons ici à une identification directe qui limite certes le sens physique de la viscosité évaluée mais permet cependant une bonne approche pour ce type de modèle. Les figures 86a et 86b illustrent un exemple de l'identification des courbes expérimentales et le tableau 4 présente les paramètres identifiés. On constate que la contribution visqueuse permet de mieux représenter le plateau de contrainte, mais uniquement pour une température inférieure à 95°C (pour 105°C, nous avons d'ailleurs gardé une identification purement hyper-élastique). En effet, les valeurs de viscosité et leur évolution avec la température sont tout à fait cohérentes, mais la valeur de  $K$  élevée conduit à une augmentation très brutale de la contrainte qui nuit à l'identification de la première partie de la courbe dès que l'on s'éloigne de  $T_g$  (ou plutôt de la température de transition gel  $T_\alpha$  [GOR 2001]).

Nous chercherons dans la suite à identifier une configuration "minimale" permettant de rendre compte du comportement du PET en particulier pour des vitesses de sollicitation différentes. Buckley *et al.* [BUC 1996] essaie de limiter ces variations à une écriture non linéaire de la viscosité vitreuse  $\mu_0$ .



Figures 86a et 86b : Exemple d'identification des paramètres pour une première version modifiée du modèle d'Edwards-Vilgis

Température (°C)	Vitesse (mm/s)	$\eta$ (-)	$N_s$ (m <sup>-3</sup> )	K (MPa)	$\lambda_{Limite}$ (-)	$\alpha$ (-)	$\mu_0$ (MPas)	Erreur (%)
80	100	0	$3 \cdot 10^{26}$	1800	5.3	0.188	10	0.95
85	100	0.21	$2.7 \cdot 10^{26}$	1800	5.6	0.178	13	0.65
90	100	0.21	$2.5 \cdot 10^{26}$	1800	5.9	0.169	12	0.9
95	100	0.21	$4.5 \cdot 10^{26}$	1800	5.8	0.172	5	0.35
100	100	0.21	$4.2 \cdot 10^{26}$	1800	8.7	0.115	1	0.15
105	100	0.28	$6 \cdot 10^{26}$	-	8.7	0.115	-	0.9

Tableau 4 : Résumé des paramètres identifiés pour une première version modifiée du modèle d'Edwards-Vilgis

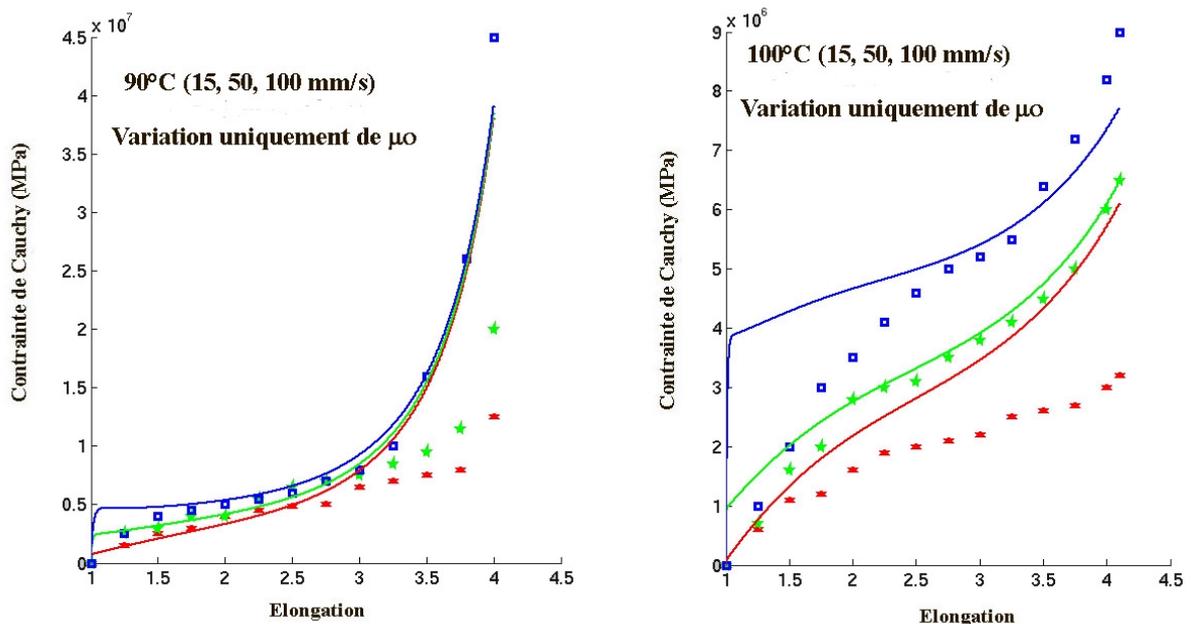
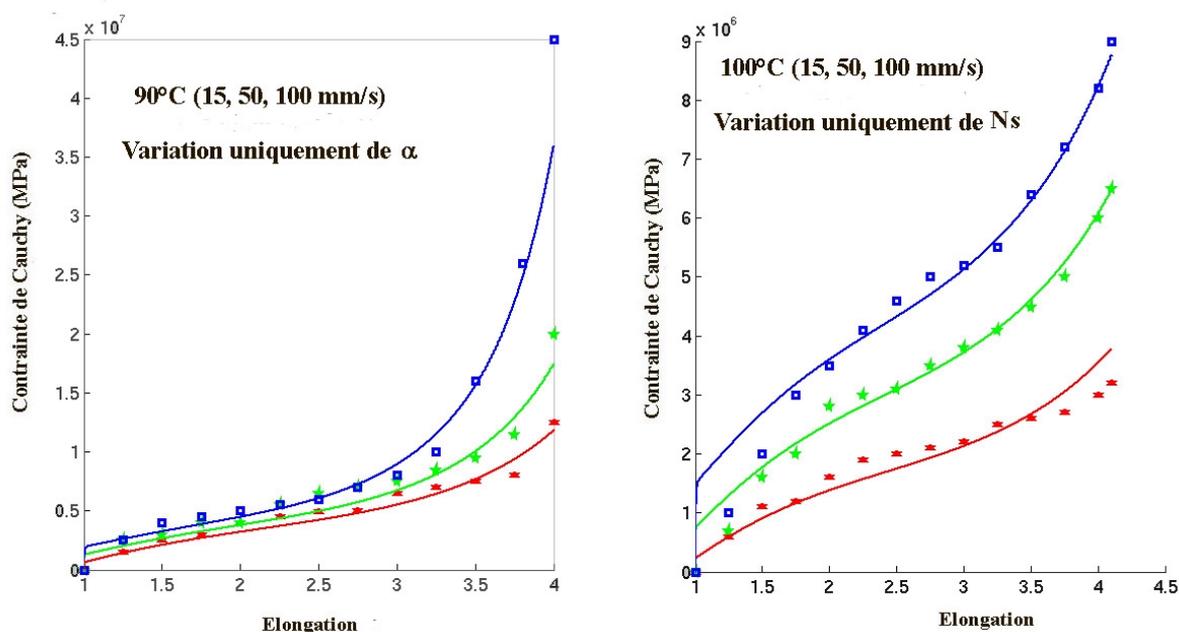


Figure 87a et 87b : Identification hyper-élastique modifiée pour une variation limitée à  $\mu_0$  pour une température ou une vitesse d'étirage constante

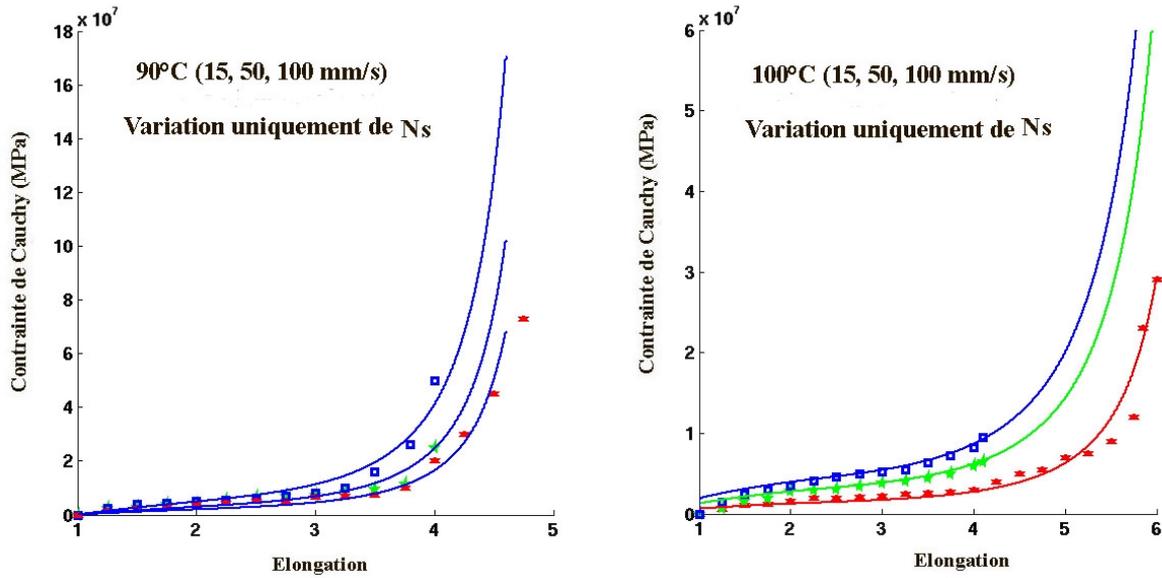
Les figures 87a et 87b illustrent la difficulté de limiter l'identification à une variation, même non linéaire, de la viscosité vitreuse. Cette difficulté est ici augmentée par la décroissance de la vitesse de déformation au cours de l'essai, la contribution visqueuse n'étant sensible que pour les faibles élongations.

Pour faciliter cette identification, Buckley *et al.* [BUC 1996] associent un amortisseur visqueux en série avec le comportement hyper-élastique, permettant de gouverner le moment du durcissement et pouvant modéliser un glissement des enchevêtrements à grande échelle. Cet élément est particulièrement intéressant car, nous l'avons vu, l'instant du durcissement est difficile à faire varier avec les seuls paramètres hyper-élastiques. Or il constitue un élément essentiel du comportement du PET. Sa justification physique reste délicate [ADA 2000] et une étude récente utilisant un élément comparable [GOR 2001] a montré que l'évolution de ce nouveau paramètre avec les conditions d'étirage ne dégage aucune tendance nette. Comme nous souhaitons de plus limiter le nombre des paramètres, nous avons choisi ici de ne pas ajouter cet élément.

Pour des élongations modérées, les figures 88a et 88b montrent qu'une variation soit de  $\alpha$ , soit de  $N_s$  (paramètres dont nous avons vu les influences couplées dans l'étude préalable), pour une température fixée, permet de représenter de manière satisfaisante le comportement du PET. Au vu de l'identification sur le modèle d'Edwards-Vilgis seul, nous choisissons ici de faire porter la variation du comportement plutôt sur la densité de nœuds glissants  $N_s$  et de garder une valeur de  $\alpha$  constante. En effet, si pour des élongations modérées, les variations de  $\alpha$  sont encore importantes, pour des élongations plus élevées, le choix de garder  $N_s$  constant est beaucoup moins justifié. Les figures 89a et 89b illustrent les identifications obtenues et le tableau 5 reprend les différents paramètres identifiés. Notons que dans le cas d'une traction à 100°C, des identifications indépendantes pour des élongations modérées ou élevées conduisent à des valeurs de paramètres proches, ce qui conforte notre choix de conserver le paramètre  $\alpha$  constant.



Figures 88a et 88b : Identification hyper-élastique modifiée pour une variation limitée soit à  $\alpha$  soit à  $N_s$ , pour une température fixée et des vitesses différentes



Figures 89a et 89b : Identification hyper-élastique modifiée pour une variation limitée à  $N_s$ , pour une température ou une vitesse d'étirage constante

Température (°C)	Vitesse (mm/s)	K (MPa)	$\mu_0$ (MPas)	$\eta$ (-)	$N_s$ ( $m^{-3}$ )	$\lambda_{Limite}$ (-)	$\alpha$ (-)	Erreur (%)
<b>90</b> Variation de $\alpha$	15	1800	8	0.21	$3.3 \cdot 10^{26}$	6.2	0.161	0.91
	50	1800	8	0.21	$3.3 \cdot 10^{26}$	5.7	0.175	1.4
	100	1800	8	0.21	$3.3 \cdot 10^{26}$	5.1	0.196	2.3
<b>90</b> Variation de $N_s$	15	1800	15	0.2	$2 \cdot 10^{26}$	5.3	0.188	5.1
	50	1800	15	0.2	$3 \cdot 10^{26}$	5.3	0.188	1.4
	100	1800	15	0.2	$5 \cdot 10^{26}$	5.3	0.188	2.5
<b>100</b> Variation de $N_s$	15	1800	5	0.21	$1.6 \cdot 10^{26}$	7.2	0.138	1.22
	50	1800	5	0.21	$2.7 \cdot 10^{26}$	7.2	0.138	0.46
	100	1800	5	0.21	$3.6 \cdot 10^{26}$	7.2	0.138	0.9
$\lambda$ modérées								
<b>100</b> Variation de $N_s$	15	1800	8	0.2	$1.5 \cdot 10^{26}$	7	0.142	0.9
	50	1800	8	0.2	$2.3 \cdot 10^{26}$	7	0.142	0.46
	100	1800	8	0.2	$3.2 \cdot 10^{26}$	7	0.142	3.9
$\lambda$ élevées								

Tableau 5 : Résumé des paramètres identifiés pour une version modifiée du modèle d'Edwards-Vilgis (variation uniquement de  $\alpha$  ou de  $N_s$ )

Les variations de  $N_s$  avec la température et la vitesse de déformation ont également été observées par Sweney et Ward [SWE 1995] dans le cas du PVC et par Matthews *et al.* [MAT 1997] dans le cas du PET. Ces deux publications proposent dans le cas d'un réseau purement enchevêtré comme celui que nous avons utilisé, une dépendance de la forme :

$$NskT = A + B \ln \left( \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_0} \right)$$

où  $\dot{\gamma}$  est une vitesse de déformation équivalente et  $\gamma_0$  une vitesse de cisaillement de référence.

La figure 90 illustre que l'évolution du paramètre  $N_s$  avec la vitesse et la température suit une loi du même type. Dans une étude récente très complète, Gorlier [GOR 2001a] observe le même type d'évolution pour des gammes de vitesses plus étendues et propose de la relier plutôt à l'écart  $(T-T_\alpha)$ ,  $T_\alpha$  étant la température de la transition gel, recalée pour chaque vitesse de sollicitation (pour une sollicitation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ ,  $T_\alpha = T_g + 5^\circ\text{C} \sim 82^\circ\text{C}$ ).

Dans cette même étude, l'évolution limitée du paramètre d'inextensibilité  $\alpha$  avec la vitesse de sollicitation nous permet de valider en première approximation le choix d'une valeur constante, à température fixée.

Notons que la proposition de variation du paramètre  $N_s$  avec la vitesse de déformation est également pertinente dans le cas d'une modélisation purement hyper-élastique.

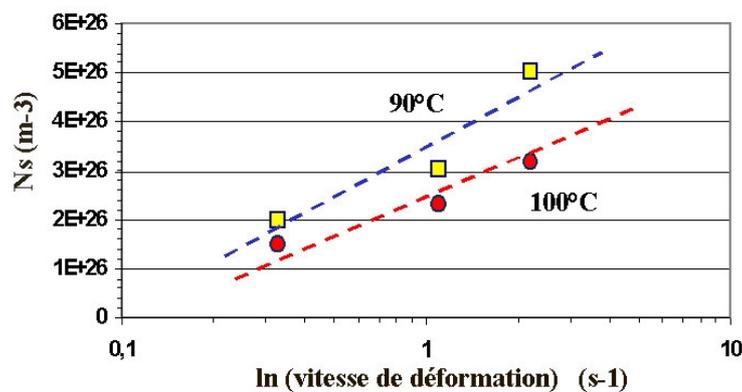
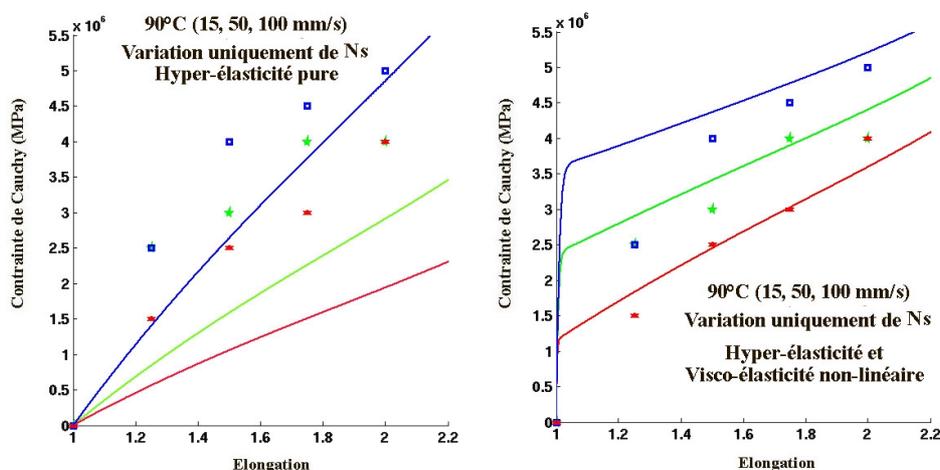


Figure 90 : Variation des valeurs du paramètre  $N_s$  identifiées avec la vitesse de déformation et la température

Comme l'illustrent les figures 91a et 91b, la contribution visco-élastique non-linéaire permet de mieux rendre compte de l'allure des courbes au début de la sollicitation. Cette influence est là encore limitée à la première partie de la courbe. Cependant, la représentation fine du comportement pour les faibles déformations nécessite de faire évoluer la raideur vitreuse avec la température.



Figures 91a et 91b : Apport de la non-linéarité de la contribution visco-élastique

#### 4.1.2.4 Conclusion sur l'approche hyper-élastique

Cette démarche d'identification hyper-élastique illustre que le modèle d'Edwards-Vilgis permet de bien représenter le comportement du PET en élongation uni-axiale, et en particulier le durcissement. Le caractère visco-élastique du matériau peut être pris en compte, en associant un élément de type Maxwell, linéaire ou non. Si l'apport de cet élément est limité ici aux élongations faibles, il permet par ailleurs de modéliser une diminution des contraintes lors de la relaxation et non pas un maintien à contrainte constante comme le ferait une modélisation purement hyper-élastique. On note également que l'évolution de l'apparition du durcissement est finalement le phénomène le plus sensible à la variation de température ou de vitesse. Comme nous l'avons montré ici, il est possible de le modéliser, au moins pour les gammes d'élongation et de vitesse considérées, en modifiant la valeur des densités d'enchevêtrements  $Ns.k.T$  en fonction de la vitesse, et l'inextensibilité  $\alpha$  en fonction de la température. Ce choix a été guidé par la volonté de limiter la variation des paramètres et nous avons considéré en particulier que le paramètre de glissement aux nœuds enchevêtrés  $\eta$  devait peu évoluer, à l'image d'autres auteurs [SWE 1995, BUC 1995, MAT 1997]. Une alternative plus complète consiste à faire dépendre ce paramètre  $\eta$  de la vitesse de sollicitation [GOR 2001a], ou d'ajouter un élément visqueux modélisant un glissement à grande échelle du réseau enchevêtré [BUC 1996, ADA 2000].

Cependant, si le comportement mécanique peut ainsi être globalement bien représenté, cette approche de type hyper-élastique donne peu d'informations en terme de micro-structure. En effet, nous avons vu dans les chapitres 2 et 3 que la micro-structure du PET évoluait au cours de l'étirage, alors que les paramètres introduits dans ces modélisations sont fixés, à conditions d'étirage données. De plus, l'orientation des chaînes, qui joue un rôle crucial dans l'évolution de cette microstructure et donc du comportement, ne peut être ici déterminée qu'à posteriori en se basant sur une relation entre le tenseur des contraintes et celui de conformation des chaînes. Enfin, les indices d'évolution de la microstructure restent délicats à identifier. En effet, l'identification du durcissement peut donner une information microscopique intéressante au travers d'une évaluation du nombre de motifs entre deux nœuds d'enchevêtrement, mais nous avons vu que cette identification restait difficile du fait de la relaxation locale des chaînes. En outre, le paramètre  $Nc$ , dont la comparaison avec la population volumique cristalline était prometteuse, ne possède qu'une faible influence sur la modélisation et ne permet qu'une confrontation des ordres de grandeur.

Une possibilité de mieux modéliser les influences réciproques du comportement et de la micro-structure peut être de faire dépendre du taux de cristallinité, soit directement le paramètre de glissement  $\eta$ , soit un paramètre de glissement à plus grande échelle des enchevêtrements.

Nous testerons dans le paragraphe suivant la possibilité de coupler viscosité et cristallinité dans un cadre thermodynamique.

#### 4.1.3 Approche thermodynamique couplée

Nous avons vu dans cette étude que les couplages complexes entre mécanique, thermique et évolution de la micro-structure restaient difficiles à modéliser et que la comparaison des micro-structures prédites et générées était délicate, en particulier en terme de cristallinité.

Dans notre présentation des approches visco-élastiques possibles, nous avons noté l'intérêt d'un modèle dont les paramètres évoluent au cours de la déformation, en déplorant le manque de sens physique des lois utilisées. Nous souhaitons dans ce paragraphe utiliser un modèle couplant la cinétique de cristallisation au comportement mécanique. Parmi les différents modèles existants [VER 1997a, JAN 1990, ZUI 2000, DOU 1999] nous avons choisi de tester

une démarche développée au laboratoire par Amine Ammar et Arnaud Poitou dans le cadre des matériaux standards généralisés. En effet, ce modèle permet de prendre en compte naturellement la dissipation visqueuse, le couplage avec la température ainsi que l'influence du tenseur de conformation des chaînes et est à ce titre applicable à d'autres modèles visco-élastiques et en particulier moléculaires (Doi-Edwards ou Pom-Pom, voir chapitre 1). C'est d'ailleurs dans ses versions moléculaires que nous l'utiliserons au paragraphe 4.2 pour donner accès à différentes informations sur la microstructure finale et illustrer les possibilités de tels modèles. De manière à en simplifier l'exposé, nous nous placerons ici à nouveau dans le cadre du modèle de Maxwell pour reprendre les principales étapes de cette démarche, largement décrite par ailleurs [AMA 2001, POI 2001, AMA 2002].

#### 4.1.3.1 Expression du modèle de Maxwell dans un cadre thermodynamique

Nous avons vu au point 4.1.1.3 que le modèle de Maxwell en grandes déformations s'écrit :

$$\theta \frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} + \underline{\underline{\Sigma}} = 2\eta_0 \underline{\underline{D}}$$

où la dérivation par rapport au temps est la dérivée "surconvectée" ou d'Oldroyd :

$$\frac{\delta \underline{\underline{\Sigma}}}{\delta t} = \frac{d \underline{\underline{\Sigma}}}{dt} - \underline{\underline{\text{grad}}} \underline{\underline{u}} \cdot \underline{\underline{\Sigma}} - \underline{\underline{\Sigma}} \cdot \underline{\underline{\text{grad}}} \underline{\underline{u}}^T$$

Pour introduire le tenseur de conformation  $\underline{\underline{c}}$  des chaînes, défini par  $\underline{\underline{c}} = \langle \underline{\underline{R}} \underline{\underline{R}}^T \rangle$  avec  $\underline{\underline{R}}$  le vecteur bout à bout d'une chaîne, on utilise le modèle des haltères élastiques [CHE 1993]. On peut alors exprimer  $\underline{\underline{\Sigma}}$  :

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \nu K \underline{\underline{c}} - G \underline{\underline{1}}$$

où  $\nu$  est le nombre de chaînes par unité de volume,  $K$  la raideur élastique de l'haltère et  $G$  le module de cisaillement.

L'évolution de  $\underline{\underline{c}}$  est alors donnée par :

$$\frac{\delta \underline{\underline{c}}}{\delta t} = -\frac{1}{\theta} \underline{\underline{c}} + \frac{G}{\theta \nu K} \underline{\underline{1}}$$

Pour pouvoir décrire ce comportement dans le cadre des matériaux standards généralisés [LEM 1988], il faut tout d'abord choisir les variables à même de permettre au système de stocker de l'énergie. Les auteurs du modèle ont choisi comme variable le tenseur  $\underline{\underline{c}}$ .

On définit alors sa variable associée  $\underline{\underline{z}}$  au travers de l'énergie libre  $\Psi$  :

$$\underline{\underline{z}} = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{c}}}$$

Rappelons qu'on a également :

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}$$

Pour obtenir l'expression de  $\underline{\underline{z}}$ , on utilise l'expression de la dissipation intrinsèque  $\Phi_I$  :

$$\Phi_I = \underline{\underline{\Sigma}} : \underline{\underline{D}} - \underline{\underline{z}} : \dot{\underline{\underline{c}}}$$

Dans le cas d'une dissipation nulle ( $\Phi_I = 0$ ), c'est-à-dire d'une transformation élastique, il faut vérifier que la dérivée choisie est bien convective et qu'en particulier  $\frac{\delta \underline{c}}{\delta t} = \mathbf{0}$ .

Avec ce choix de dérivée,  $\Phi_I$  peut s'écrire :

$$\phi_1 = Tr(\underline{\Sigma} \underline{D}) - Tr\left(\underline{z} \cdot \left(\frac{\delta \underline{c}}{\delta t} + \underline{\text{grad}} u \cdot \underline{c} + \underline{c} \cdot \underline{\text{grad}} u^T\right)\right) = Tr(\underline{\Sigma} - 2\underline{z}\underline{c}) \cdot \underline{D} - Tr\left(\underline{z} \frac{\delta \underline{c}}{\delta t}\right)$$

On trouve ainsi la relation entre  $\underline{\Sigma}$  et  $\underline{z}$  :  $\underline{\Sigma} = 2\underline{z}\underline{c}$

Pour pouvoir remonter à l'expression de l'énergie libre, nous utilisons l'expression de  $\underline{\Sigma}$  donnée plus haut. On obtient :

$$\underline{z} = \frac{1}{2} \nu K \underline{1} - \frac{1}{2} G \underline{c}^{-1}$$

On peut alors exprimer l'énergie libre  $\Psi$ :

$$\rho \psi = \frac{1}{2} \nu K Tr(\underline{c}) - \frac{1}{2} G \ln(\det(\underline{c}))$$

la dernière étape consiste à exprimer le potentiel de pseudo-dissipation  $\phi^*$  permettant d'exprimer la loi d'évolution de la variable thermodynamique  $\underline{c}$  :

$$\frac{\delta \underline{c}}{\delta t} = - \frac{\partial \phi^*}{\partial \underline{z}} = -\frac{1}{\theta} \underline{c} + \frac{G}{\theta \nu K} \underline{1}$$

soit, après calculs :

$$\phi^*(\underline{z}) = -\frac{G}{2\theta} \ln\left[\det\left(\underline{1} - \frac{2}{\nu K} \underline{z}\right)\right] - \frac{G}{\theta \nu K} Tr \underline{z}$$

Ce pseudo-potentiel est défini convexe et tel que  $\phi^*(\underline{z}=0) = 0$

#### 4.1.3.2 Cristallisation induite et modèle couplé

Nous rappelons ici le modèle de cinétique cristalline écrit dans un cadre thermodynamique et détaillé par ailleurs [POI 2001].

On utilise la même démarche que précédemment en se basant cette fois sur la forme différentielle de cinétique de cristallisation proposée par Hieber [HIE 1995] à partir du modèle de Nakamura [NAK 1973], déjà évoquée au chapitre 2 :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-f(t))$$

avec :

$$\frac{df}{dt} = \frac{n}{\chi(T)} f^{1-\frac{1}{n}}$$

Pour un mélange biphasé semi-cristallin, on peut écrire l'énergie libre :

$$\psi(T, \alpha) = \alpha X_\infty \psi_c(T) + (1 - \alpha X_\infty) \psi_a(T)$$

avec  $\psi_c$  et  $\psi_a$  les énergies libres des phases cristalline et amorphe.

En fonction de la fraction cristalline  $f$ , l'énergie libre s'exprime :

$$\psi(T, f) = (1 - \exp(-f))X_\infty \psi_c(T) + (1 - (1 - \exp(-f))X_\infty) \psi_a(T)$$

On peut alors définir la variable duale  $\Lambda$  de  $f$  par :

$$\Lambda = \rho \frac{\partial \psi}{\partial f} = \exp(-f)X_\infty (\psi_a(T) - \psi_c(T)) = \beta(T) \exp(-f)$$

où  $\beta(T) = -T \int_{T_m}^T X_\infty \frac{L(T')}{T'^2} dT'$  avec en première approximation  $\beta(T) = LX_\infty \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)$

et où  $T_m$  est la température de fusion.

La fraction cristalline  $f$  s'exprime alors en fonction de  $\Lambda$  :  $f = \ln\left(\frac{\beta(T)}{\Lambda}\right)$

On en déduit que l'évolution temporelle de  $f$  peut s'écrire :  $\dot{f} = -\frac{\dot{\Lambda}}{\Lambda}$

D'après l'expression d'Hieber, on peut écrire que le pseudo-potential de dissipation  $\phi^*$  vérifie :

$$\frac{\partial \phi^*(\Lambda)}{\partial \Lambda} = -\frac{df}{dt} = -\frac{n}{\chi(T)} f^{1-\frac{1}{n}} = -\frac{n}{\chi(T)} \left(\ln\left(\frac{\beta(T)}{\Lambda}\right)\right)^{1-\frac{1}{n}}$$

On peut maintenant coupler le modèle de Maxwell à ce modèle de cinétique naturelle, dans leur cadre thermodynamique commun.

En décrivant chacune des phases cristalline et amorphe par leur tenseur de conformation et leur énergie libre respectifs (en gardant  $f$  comme variable de la cristallisation), on peut alors exprimer l'énergie libre totale:

$$\begin{aligned} \rho\psi(T, f, \underline{c}_c, \underline{c}_a) = & (1 - \exp(-f))X_\infty \left[ \frac{1}{2}(\nu K)_c \text{Tr}(\underline{c}_c) - \frac{1}{2}G_c \ln(\det(\underline{c}_c)) + \rho\psi_c(T) \right] \\ & + (1 - (1 - \exp(-f))X_\infty) \left[ \frac{1}{2}(\nu K)_a \text{Tr}(\underline{c}_a) - \frac{1}{2}G_a \ln(\det(\underline{c}_a)) + \rho\psi_a(T) \right] \end{aligned}$$

En supposant que l'on peut décrire les deux phases par le même tenseur de conformation  $\underline{c}$  et que la définition des variables duales  $\underline{z}$  et  $\Lambda$  reste inchangée, on obtient une approximation de l'énergie libre sous la forme :

$$\begin{aligned}\rho\psi(T, f, \underline{c}) &= \frac{1}{2} \nu K \text{Tr}(\underline{c}) - \frac{1}{2} G \ln(\det(\underline{c})) \\ &+ (1 - \exp(-f)) X_{\infty} \rho\psi_c(T) \\ &+ (1 - (1 - \exp(-f)) X_{\infty}) \rho\psi_a(T)\end{aligned}$$

De la même manière, on obtient le pseudo-potentiel total par superposition des pseudo-potentiels issus des modèles mécanique et de cinétique naturelle :

$$\begin{aligned}\varphi^*(\underline{z}, \Lambda) &= -\frac{G}{2\theta(\Lambda)} \ln \left[ \det \left( \underline{1} - \frac{2}{\nu K} \underline{z} \right) \right] - \frac{G}{\theta(\Lambda) \nu K} \text{Tr} \underline{z} \\ &+ \int_{\beta}^{\Lambda} \left[ -\frac{n}{\chi(T)} \left( \ln \left( \frac{\beta}{l} \right) \right)^{1-\frac{1}{n}} \right] dl\end{aligned}$$

Nous voyons apparaître dans les deux premiers termes le couplage de la mécanique avec la cristallisation au travers de la dépendance des paramètres matériaux avec le taux de cristallinité. De manière à simplifier les expressions et à permettre une première approche, nous faisons porter cette dépendance sur le temps de relaxation  $\theta$ . Ce couplage est sans doute trop simple car il ne dissocie pas les évolutions du module d'élasticité et de la viscosité. L'écriture du modèle dans ce cadre thermodynamique permet aux auteurs d'évaluer la dépendance réciproque entre la cristallisation et la mécanique, au travers du pseudo-potentiel de dissipation. En effet :

$$\dot{f} = \frac{df}{dt} = - \frac{\partial \varphi^*(\Lambda)}{\partial \Lambda}$$

Cette dernière relation permet d'écrire l'évolution temporelle de  $f$  en fonction de  $\Lambda$  :

$$\begin{aligned}\dot{f} &= \frac{\partial}{\partial \Lambda} \left( \frac{1}{\theta(\Lambda)} \right) \cdot \left( \frac{G}{2} \ln \left[ \det \left( \underline{1} - \frac{2}{\nu K} \underline{z} \right) \right] - \frac{G}{\nu K} \text{Tr} \underline{z} \right) \\ &+ \frac{n}{\chi(T)} \left( \ln \left( \frac{\beta}{\Lambda(t)} \right) \right)^{1-\frac{1}{n}}\end{aligned}$$

soit en fonction du tenseur des extra-contraintes  $\underline{\underline{\Sigma}}$  :

$$\dot{f} = \frac{\partial}{\partial \Lambda} \left( \frac{1}{\theta(\Lambda)} \right) \cdot \left( \frac{G}{2} \ln \left[ \det \left( \frac{\underline{\underline{\Sigma}}}{G} + \underline{\underline{1}} \right) \right] + \frac{G}{2} \text{Tr} \left( \left( \frac{\underline{\underline{\Sigma}}}{G} + \underline{\underline{1}} \right)^{-1} - 3 \right) \right) + \frac{n}{\chi(T)} \left( \ln \left( \frac{\beta}{\Lambda(t)} \right) \right)^{1-\frac{1}{n}}$$

Nous disposons ainsi d'équations de couplages et d'évolution entre les constantes mécaniques et le taux de cristallinité qui ne dépendent pas du mode de sollicitation. Le système issu du modèle de Maxwell surconvecté en étirage uni-axial dans le cas d'une vitesse de traction constante, s'écrit :

$$\begin{cases} \theta(\Lambda) \dot{\Sigma}_{11} + (1 - 2\theta(\Lambda) \dot{\epsilon}) \Sigma_{11} = 2\eta(\Lambda) \dot{\epsilon} \\ \theta(\Lambda) \dot{\Sigma}_{22} + (1 + \theta(\Lambda) \dot{\epsilon}) \Sigma_{22} = -\eta(\Lambda) \dot{\epsilon} \\ \Sigma_{22} = \Sigma_{33} = p \\ \sigma = \Sigma_{11} - p \end{cases}$$

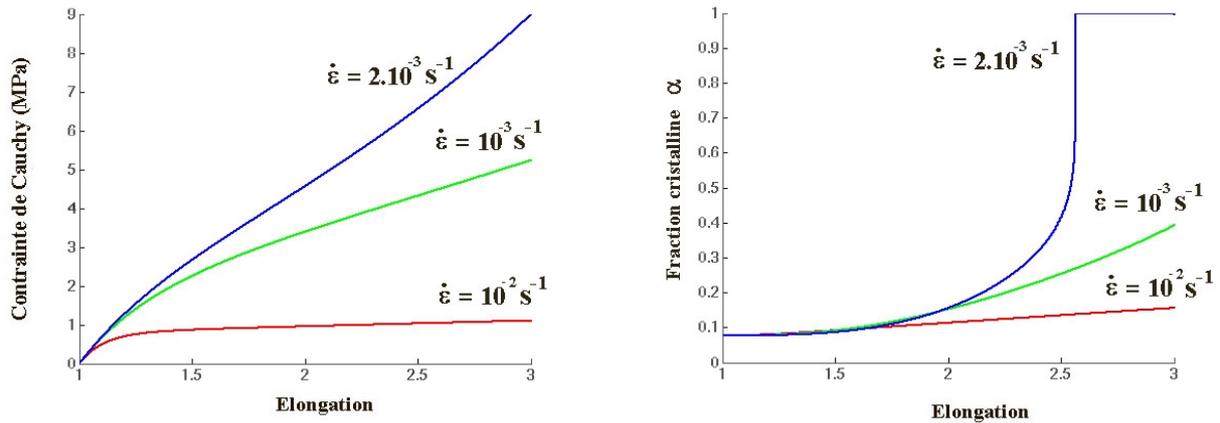
avec :  $\dot{\epsilon} = \frac{V}{L} = \frac{V}{L_0 + V \cdot t} = \frac{\dot{\epsilon}_0}{1 + \dot{\epsilon}_0 \cdot t}$  .

#### 4.1.3.3 Application à notre étude

Ce modèle a été utilisé avec succès [AMA 2001] en particulier dans le cas de la simulation de l'injection. La figure 92a présente les courbes de comportement et d'évolution du taux de cristallinité dans le cas de faibles vitesses de déformation (on considère ici une vitesse de déformation constante) et la figure 92b illustre les évolutions de la fraction cristalline associée. La dépendance du temps de relaxation à la cristallinité est linéaire, de la forme :  $\theta = \theta_0(1 + 7\alpha)$ .

La figure 93 montre que le durcissement peut également être représenté de manière satisfaisante par une dépendance exponentielle du temps de relaxation à la cristallinité, et ce d'autant plus que pour une vitesse de déformation non constante, la réponse prédite est sensiblement plus faible. Cependant, l'identification des paramètres de ce modèle couplé sur les essais uni-axiaux ne sera pas réalisée ici, car l'utilisation du modèle de Maxwell limite les vitesses de déformation envisageables (voir chapitre 1). En effet, ce modèle impose une asymptote de la viscosité pour des vitesses de déformation supérieures à  $\frac{1}{2\theta}$  et les vitesses de

déformations utilisées au cours de nos essais tant uni- que bi-axiaux conduisent alors à des valeurs incompatibles avec les temps de relaxation observés expérimentalement. Si l'on souhaite conserver une approche phénoménologique, une alternative peut être de se baser plutôt sur des modèles de type Giesekus ou Phan Thien Tanner (voir chapitre 1).



Figures 92a et 92b : Evolutions de la contrainte et du taux de cristallinité avec l'élongation dans le cas du modèle de Maxwell couplé à une cinétique de cristallisation (cas des faibles vitesses de déformation)

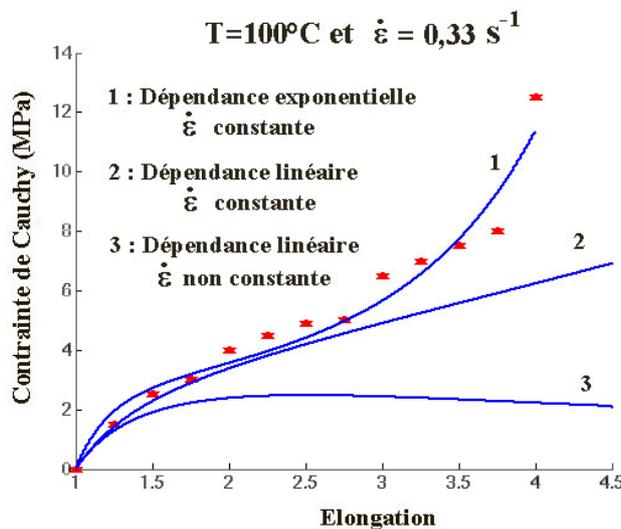


Figure 93 : Comparaison de différentes lois de couplage pour le modèle de Maxwell dans le cas d'une traction à  $100^\circ\text{C}$  et  $0,33 \text{ s}^{-1}$

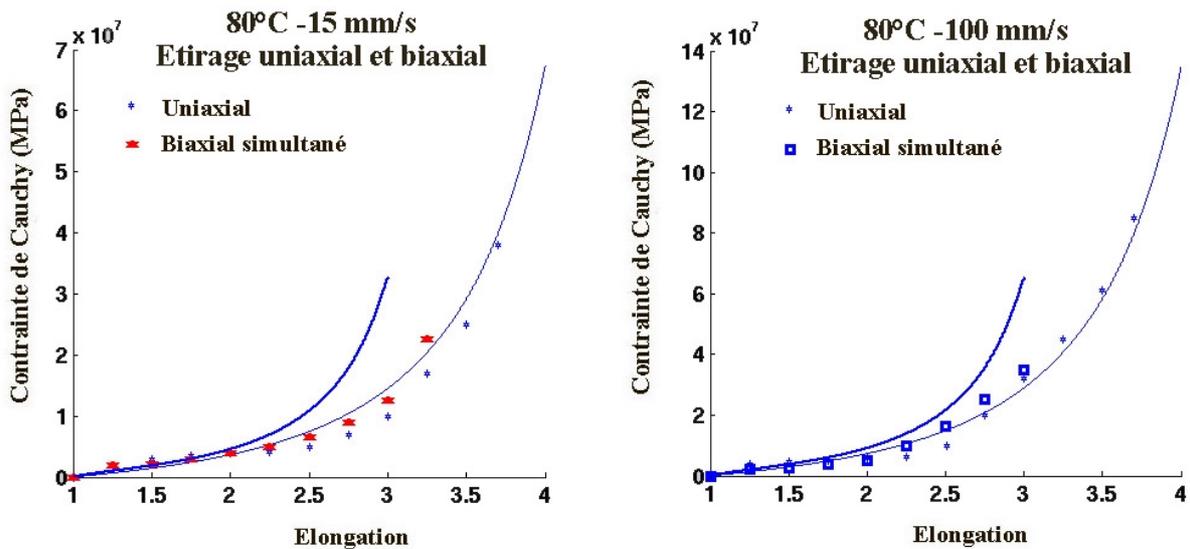
Dans notre étude, nous utiliserons l'application de ce couplage thermodynamique au modèle Pom-Pom, développé dans une étude récente [AMA 2001]. Cette application sera présentée à titre d'illustration à l'issue du paragraphe 4.2 traitant de la validation multi-axiale.

## 4.2 Validation multi-axiale

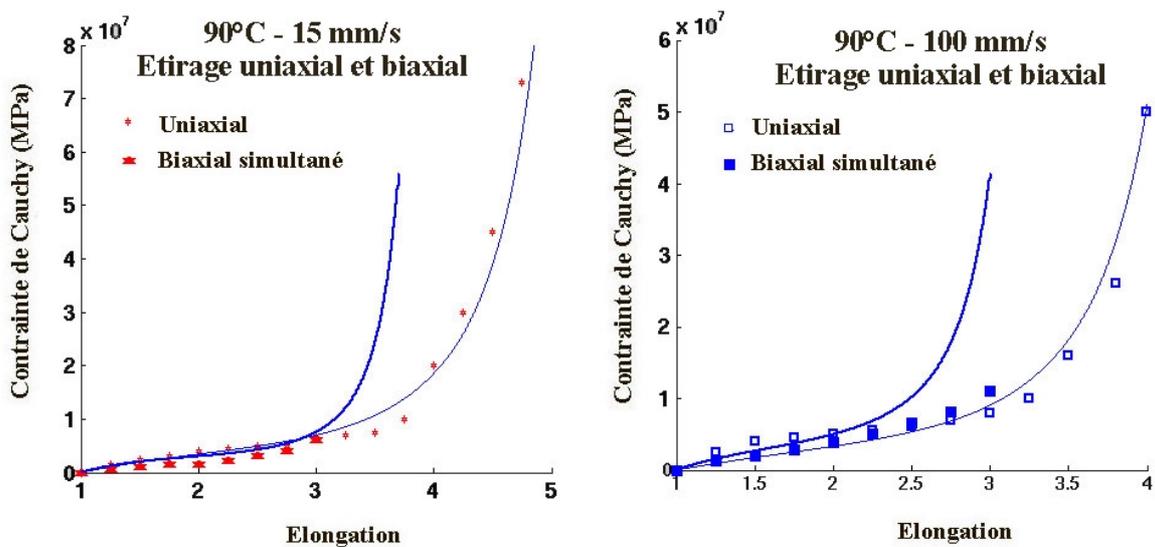
### 4.2.1 Validation analytique

Nous nous basons dans cette partie sur le dépouillement analytique des essais bi-axiaux, dont nous avons présenté la démarche au chapitre 2. Cette première approche doit nous permettre de confronter les réponses prédites par les modèles pour des paramètres identifiés en sollicitation uni-axiale et d'évaluer les modifications nécessaires pour que ces modèles soient représentatifs du comportement bi-axial. Nous nous limitons dans ce paragraphe à l'étude du modèle d'Edwards-Vilgis.

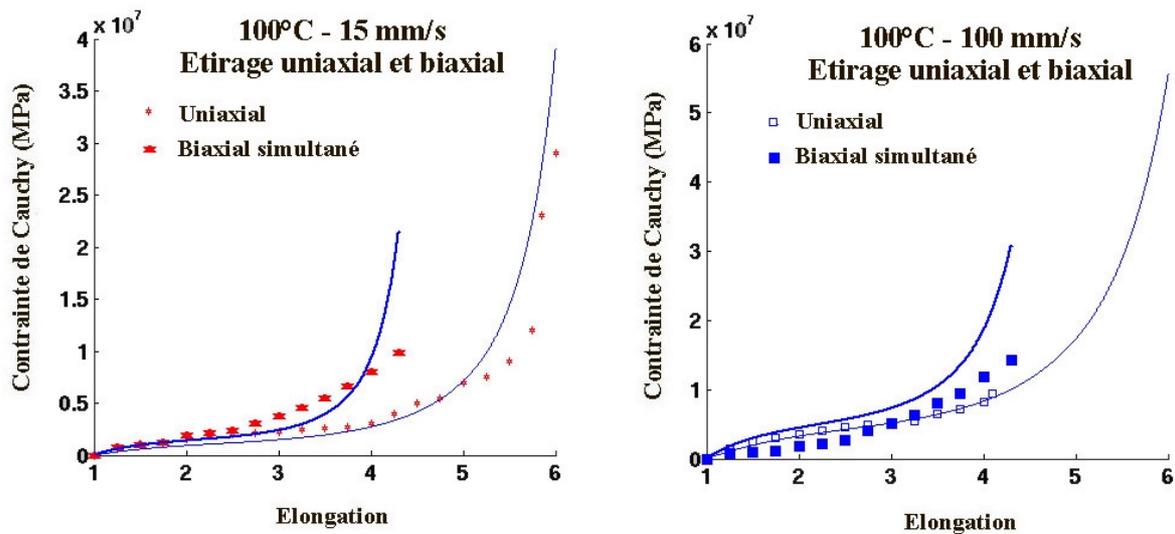
Chacune des figures 94a à 94f présente les courbes expérimentales uni-axiales et bi-axiales, ainsi que la courbe identifiée en traction uni-axiale et la réponse prédite en sollicitation bi-axiale pour les mêmes paramètres. Nous avons choisi de présenter ces résultats en fonction de l'élongation principale. Les vitesses indiquées sont les vitesses relatives des mors et les vitesses de déformation principales correspondantes en uni-axial et en bi-axial sont identiques. La comparaison des courbes expérimentales montre que la sollicitation bi-axiale induit un durcissement plus précoce que les conditions de température et de vitesse. On observe également que la réponse prédite par le modèle d'Edwards-Vilgis est systématiquement trop élevée et confirme la faiblesse d'une identification uniquement uni-axiale des paramètres du modèle.



Figures 94a et 94b : Comparaison des courbes expérimentales pour de la traction uni-axiale et de la traction bi-axiale simultanée, de la courbe identifiée en uni-axial et de la courbe prédite en bi-axial ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $V=15$  ou  $100$  mm/s)



Figures 94c et 94d : Comparaison des courbes expérimentales pour de la traction uni-axiale et de la traction bi-axiale simultanée, de la courbe identifiée en uni-axial et de la courbe prédite en bi-axial ( $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V=15$  ou  $100$  mm/s)



Figures 94e et 94f : Comparaison des courbes expérimentales pour de la traction uni-axiale et de la traction bi-axiale simultanée, de la courbe identifiée en uni-axial et de la courbe prédite en bi-axial ( $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $V=15$  ou  $100$  mm/s)

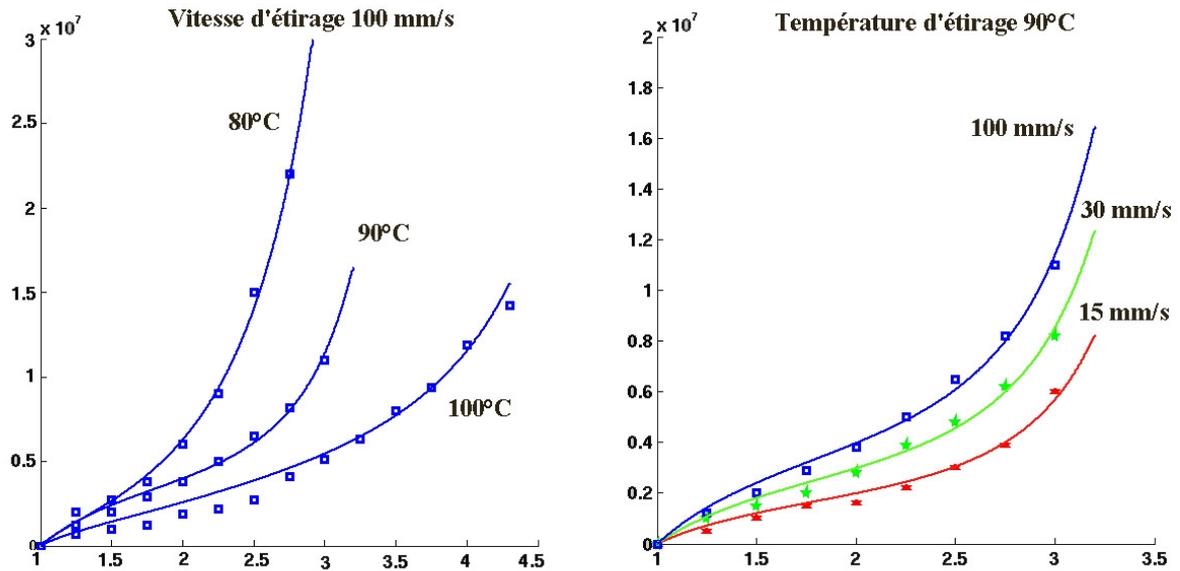
Notons cependant que cette confrontation est partielle car si l'apparition du durcissement est visible, son développement et en particulier la valeur du paramètre  $\alpha$  restent difficiles à évaluer. En effet, les élongations atteintes correspondent à celles du procédé d'injection-soufflage (entre 3 et 4, voir chapitre 1) mais semblent encore trop faibles pour permettre une identification réellement fiable, car nous avons noté au point 4.1.2.2 l'importance de la gamme d'élongation pour l'identification et la sensibilité du paramètre  $\alpha$ . Ceci s'explique par deux difficultés inhérentes aux essais réalisés :

- de part la géométrie de l'éprouvette, la déformation de type uni-axiale aux bords libres (voir chapitre 3) est supérieure d'un facteur  $\delta \approx \sqrt{2}$  à la déformation principale mesurée au centre. On obtient ainsi rapidement des valeurs d'étirage élevées au bord, qui à basse température génèrent de l'endommagement voire conduit à la rupture.
- Nous avons vu également que le comportement bi-axial du PET était plus durcissant que l'uni-axial. Ainsi, à mesure de l'étirage, le matériau a tendance se déformer plus dans les bras de l'éprouvette qu'au centre, ce qui sature les élongations observées dans la zone centrale.

Les figures 95a et 95b illustrent néanmoins les identifications réalisées pour différentes conditions de température et de vitesse d'étirage et le tableau 6 reprend les paramètres identifiés.

Température (°C)	Vitesse (mm/s)	$\eta$ (-)	$N_s$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$\lambda_{\text{Limite}}$ (-)	$\alpha$ (-)	Erreur (%)
80	15	0.25	$3 \cdot 10^{26}$	5.6	0.178	1
	100	0	$2.2 \cdot 10^{26}$	5.6	0.178	0.8
90	15	0.21	$1.6 \cdot 10^{26}$	5.8	0.172	1.2
	30	0.21	$2.4 \cdot 10^{26}$	5.8	0.172	1.6
	100	0.21	$3.2 \cdot 10^{26}$	5.8	0.172	1
100	15	0.05	$1 \cdot 10^{26}$	8.5	0.117	1.2
	100	0.05	$1.5 \cdot 10^{26}$	8.5	0.117	2.7

Tableau 6 : Résumé des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis, identifiés pour des sollicitations bi-axiales simultanées



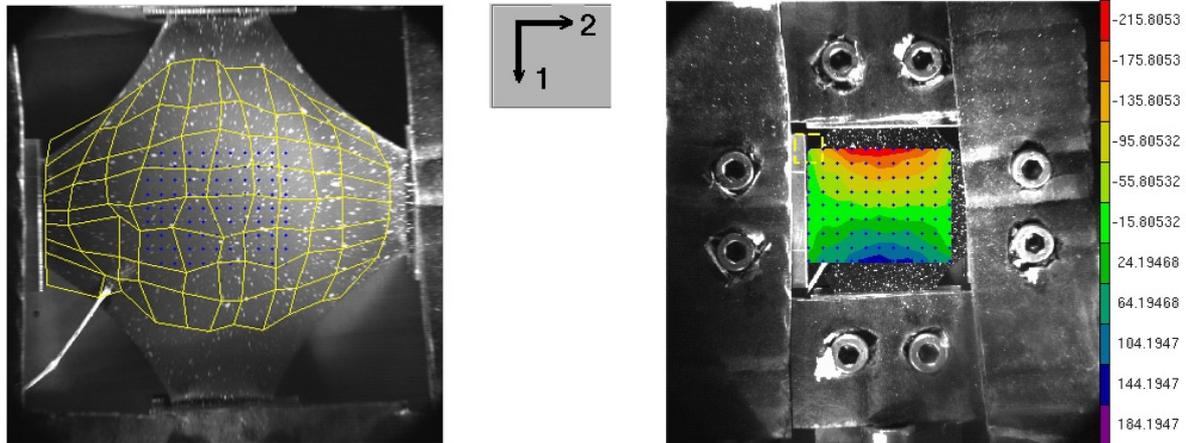
Figures 95a et 95b : *Identification purement hyper-élastique pour des sollicitations bi-axiales simultanées, à vitesse ou à température constante*

#### 4.2.2 Simulations numériques et confrontation à l'expérience

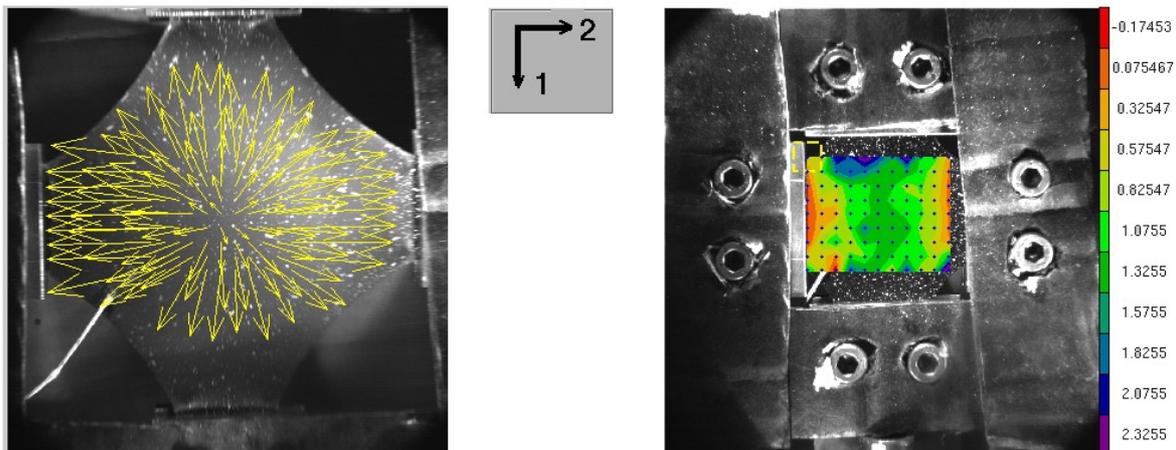
Les figures 96a à 96d présentent des résultats typiques obtenus à l'aide de la technique d'inter-corrélation d'images (cas d'un essai de bi-traction simultanée), qui nous permet en particulier d'avoir accès directement au champ complet de déplacement. L'hétérogénéité du champ de déformation mesuré au cours de ces essais (par exemple la déformation nominale suivant la direction 1, figure 96d), rend impossible une identification directe du comportement sans tenir compte des effets de structure dans l'éprouvette. Considérons une zone de l'éprouvette allant de bord libre à bord libre, comme par exemple la zone définie par le maillage initial sur les figures 96b et 96d. Pour chacun des bords de cette zone, on connaît donc le champ de déplacement en chaque point, mais également la valeur de la résultante des efforts, qui est l'effort mesuré par la cellule de chacun des mors. On a donc accès aux conditions limites en déplacement et en effort. La connaissance de ces conditions limites et surtout du champ complet de déformation sur la zone considérée peut permettre un recalage du modèle de comportement en utilisant par exemple la notion d'"*erreur en relation de comportement*" [LAD 1989, LAD 1994]. Cette association de la mesure de champs et de recalage de loi de comportement a été appliquée récemment au comportement du béton dans le cadre des petites déformations et d'un comportement élastique [CAL 2001]. Dans le cas de modèles de comportement non-linéaires et pour de grandes déformations, ce recalage devient évidemment beaucoup plus délicat ... Nous nous limiterons donc à une optique de validation de modèle et non pas d'identification inverse.

La figure 96a illustre par ailleurs que l'utilisation directe des résultats issus de la mesure de champ ne permet pas des simulations numériques satisfaisantes (éléments du maillage de reconnaissance distordus, discontinuités des champs de déplacement, bruit de mesure ...). C'est pourquoi nous utiliserons une version corrigée (lissage polynomial) des déplacements mesurés aux bords et imposés comme conditions limites des simulations numériques. Pour réduire le temps de calcul, nous faisons l'hypothèse généralement bien vérifiée d'une répartition symétrique des champs de déplacement et des efforts mesurés, vis à vis des deux directions orthogonales de traction.

Nous confronterons principalement dans ce paragraphe les résultats issus de l'approche hyper-élastique. Nous utiliserons ainsi le modèle d'Edwards-Vilgis avec les paramètres identifiés au paragraphe précédent par un dépouillement analytique. Néanmoins, et de manière à proposer une confrontation micro-structurale, nous illustrerons également les possibilités de simulations basées sur une approche visco-élastique couplée, dans le cas d'un modèle moléculaire.



Figures 96a et 96b : *Maillage déformé et champ de déplacements (en pixels, suivant la direction 1, 1mm=5 pixels), mesurés par le logiciel d'inter-corrélation Correli<sup>LMT</sup>©*



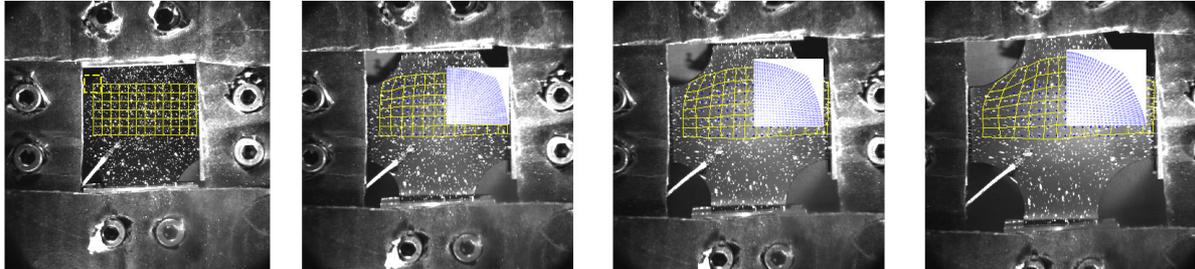
Figures 96c et 96d : *Vecteurs déplacements et champ de déformations (suivant la direction 1) mesurés par le logiciel d'inter-corrélation Correli<sup>LMT</sup>©*

#### 4.2.2.1 Implantation numérique

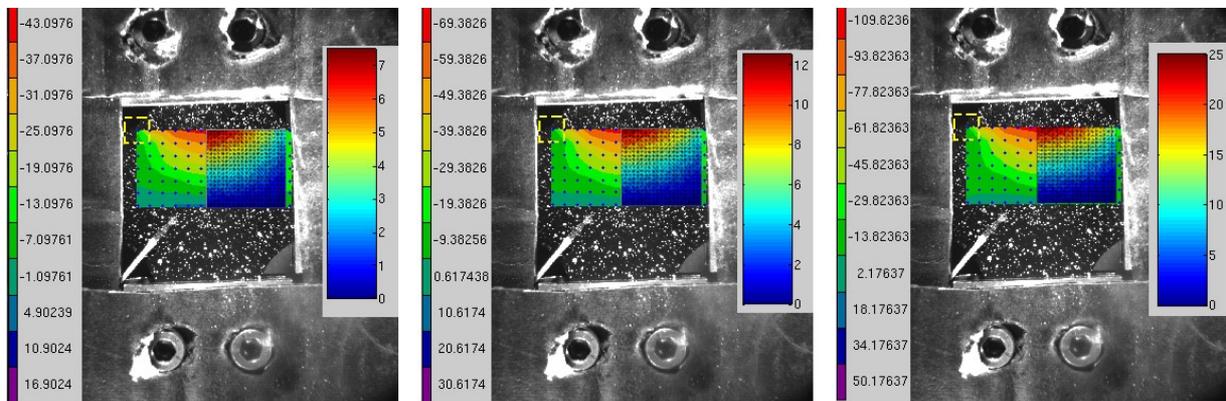
Les simulations numériques présentées dans ce paragraphe utilisent une résolution par éléments finis, dont la programmation est effectuée sous Matlab®. La discrétisation spatiale est réalisée à l'aide d'éléments triangulaires à trois points de gauss. De manière à garder une formulation commune dans le cas des approches hyper-élastique et visco-élastique, les formulations variationnelles utilisées sont basées sur les écritures développées par Amine Ammar [AMA 2001] dans le cadre de l'extrusion, et inspirées de la formulation DEVSS (*Discret Elastic Viscous Split Stress*) proposée par Guenette et Fortin [GUE 1995]. Le schéma d'intégration temporelle est explicite et la résolution des équations se fait de manière découplée : on résout les équations d'équilibre et d'incompressibilité puis, si il y a lieu, les équations d'évolution de l'orientation et de l'étirement. Les conditions limites aux bords sont

imposées en vitesse, mesurées et interpolées pour chaque image enregistrée par la caméra CCD. Notons que dans le cas hyper-élastique, le calcul du potentiel hyper-élastique et donc des contraintes se fait dans la base principale de chaque élément avant d'être transporté dans la base globale. Les simulations sont réalisées sous une hypothèse de transformation adiabatique.

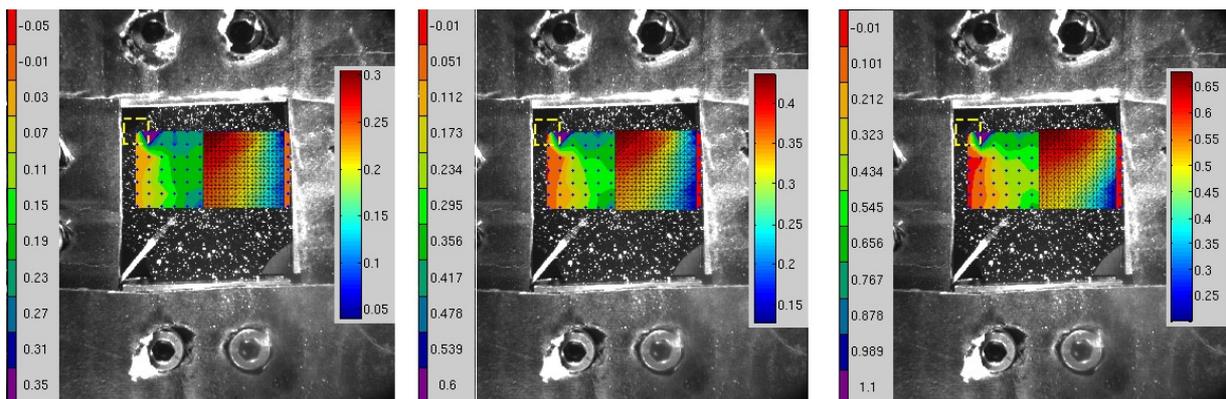
#### 4.2.2.2 Simulations numériques et validations



Figures 97a à 97d : Evolution comparée des maillages expérimentaux et numériques



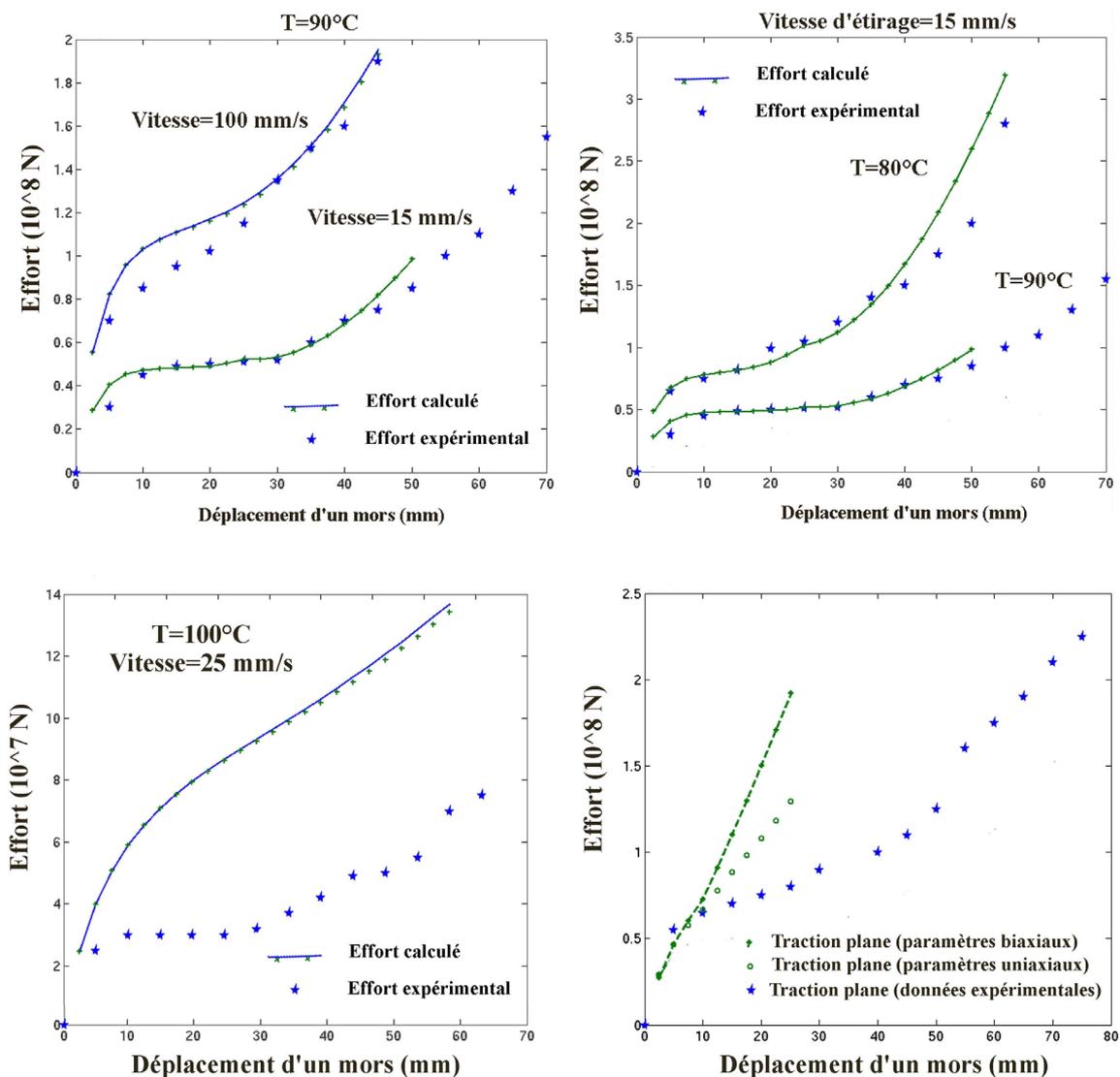
Figures 98a à 98c : Evolution comparée des champs de déplacement expérimentaux et simulés (suivant la direction verticale, 5 pixels=1mm pour la mesure expérimentale)



Figures 99a à 99c : Evolution comparée des champs de déformations expérimentaux et simulés (déformation nominale suivant la direction verticale)

Les figures 97a-d, 98a-c et 99a-c présentent en parallèle les dépouillements d'essais bi-axiaux simultanés et les résultats des simulations numériques dans le cas du modèle d'Edwards-Vilgis et en utilisant les paramètres identifiés par le dépouillement analytique (ici, à titre d'illustration, le cas d'une bi-traction simultanée pour  $T=90^{\circ}\text{C}$  et  $V_{\text{étirage}}=15 \text{ mm/s}$ ). Les figures 97a à 97d comparent les déformations successives des maillages d'inter-corrélation et

de simulation. Les conditions limites imposées aux bords pour la simulation numérique étant issues des mesures optiques leur correspondance est immédiate (rappelons que nous utilisons une version corrigée par lissage polynomial des déplacements mesurés aux bords). Mais cette correspondance se retrouve également pour les champs de déplacement (figures 98a à 98c). Les déplacements indiqués pour l'analyse d'image sont exprimés en pixel et que dans notre cas l'échelle est de 5 pixels pour 1mm. Les champs de déformations nominales (Figures 99a à 99c) sont également tout à fait cohérents. Notons que si nous avons montré par ailleurs les performances du logiciel d'inter-corrélation en grandes déformations [CHE 2002], nous sommes ici limités par l'augmentation de transparence des éprouvettes à mesure de leur amincissement et de l'étirage de la couche de peinture de fond. Pour les plus grandes déformations, les conditions limites imposées dans les simulations et permettant de couvrir toute la gamme des déplacements imposés expérimentalement, sont déterminées à partir de la déformation du quadrillage tracé au préalable sur les éprouvettes. La comparaison des déformations simulées et mesurées permet, là encore, de valider ou non les paramètres testés.



Figures 100a à 100d : Validation des paramètres identifiés analytiquement pour différentes sollicitations et différentes conditions de température et de vitesse d'étirage

La figure 100a illustre que dans le cas présenté (90°C et 15 mm/s), les paramètres identifiés par un dépouillement analytique sont validés et permettent de bien prédire les efforts mesurés. De même, pour les paramètres identifiés à conditions de vitesse (figure 100a) ou de température différentes (figure 100b).

Néanmoins, la figure 100c illustre que cette bonne correspondance n'est pas systématique et que l'identification analytique des paramètres reste délicate. Nous avons vu au point 4.2.1 que les paramètres identifiés pour une sollicitation ne permettaient pas de prédire le comportement pour une sollicitation différente, ce que confirme la figure 100d qui confronte les réponses prédites dans le cas de la traction plane pour une simulation utilisant les paramètres identifiés analytiquement pour une sollicitation uni-axiale (point 4.1.2.3) ou bi-axiale simultanée (point 4.2.1).

Dans l'optique d'une prédiction des propriétés microscopiques, nous souhaitons illustrer les possibilités offertes par une approche visco-élastique couplée. Notre choix s'est porté sur le modèle Pom-Pom couplé, qui, s'il n'est pas parfaitement représentatif de la micro-structure du PET, nous permet d'introduire une évolution de celle-ci avec l'élongation et de prédire des propriétés microscopiques aussi pertinentes que l'orientation des chaînes et le taux de cristallinité. Nous étudions ici le cas de la bi-traction simultanée à 100°C pour lequel l'identification hyper-élastique était peu satisfaisante. Dans un premier temps, nous avons identifié les paramètres du modèle dans le cas de conditions limites corrigées (voir plus haut), pour une vitesse de sollicitation de 15mm/s. La figure 101 montre la réponse identifiée et illustre que ce modèle présente une sensibilité naturelle à la vitesse de sollicitation. En effet, les paramètres identifiés pour une vitesse d'étirage de 15 mm/s permettent de prédire de manière satisfaisante les efforts mesurés pour une vitesse de 100 mm/s.

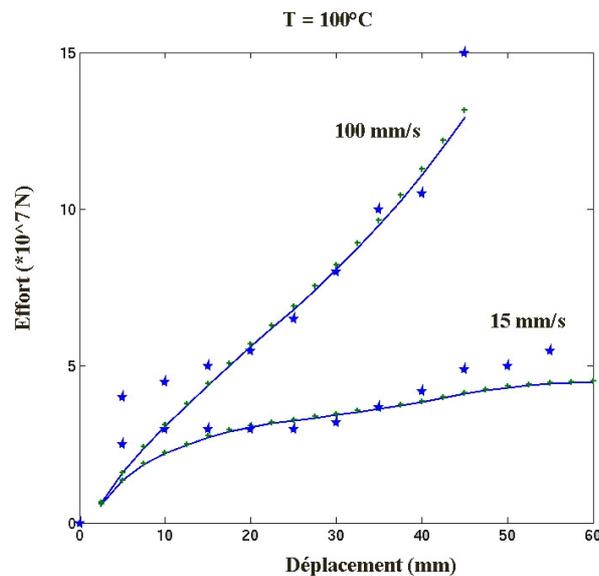


Figure 101 : Identification des paramètres du modèle Pom-Pom et validation pour une vitesse de sollicitation différente (cas de la bi-traction simultanée)

De manière à valider cette identification, mais surtout pour permettre une comparaison des micro-structures, nous simulons dans un second temps un essai complet. Nous générons le même maillage que celui utilisé pour la corrélation d'image et nous imposons directement les conditions limites "brutes" mesurées. Nous avons choisi ici de considérer l'essai évoqué plus haut (bi-traction simultanée, à 100°C et pour une vitesse relative des mors de 100 mm/s) comme essai de validation, puisque nous n'avons pas identifié les paramètres du modèle pour ce cas. Cette simulation nous permettra donc de tester une deuxième validation des paramètres identifiés.

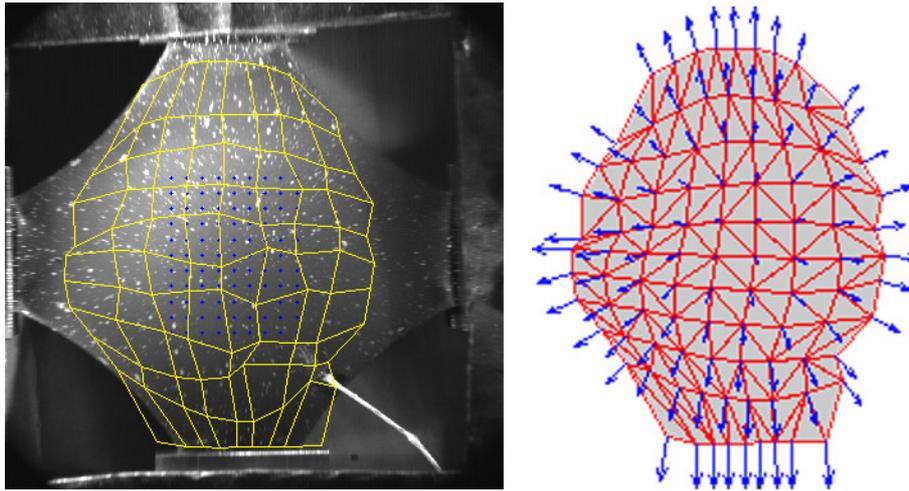
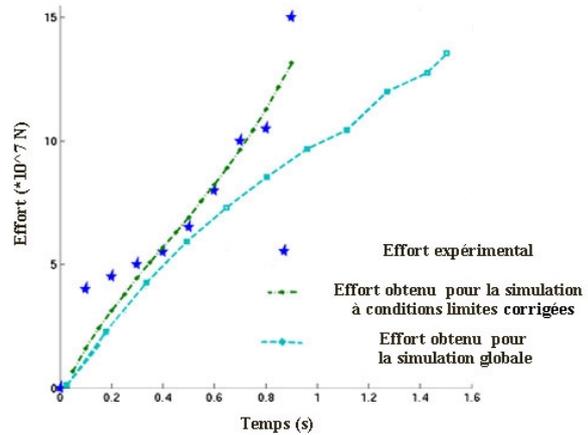
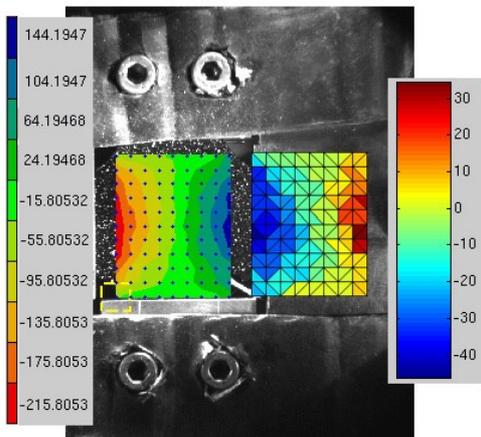
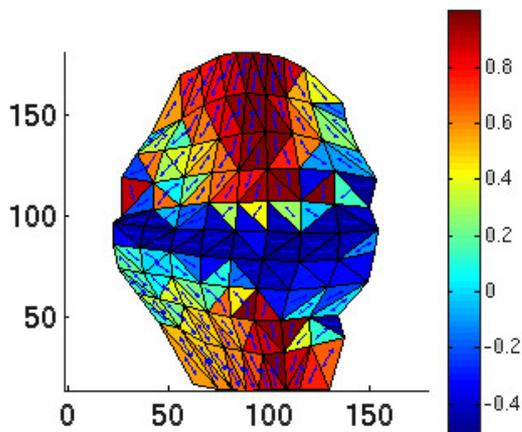


Figure 102 : Comparaison des maillages déformés expérimental et simulé

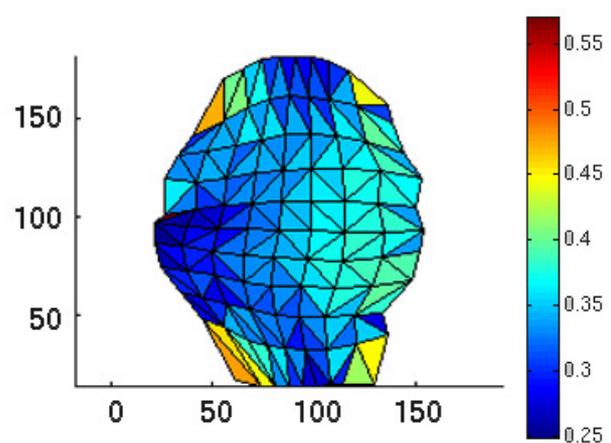


Figures 103a et 103b : Comparaison du champ de déplacement suivant la direction horizontale, mesuré expérimentalement (exprimé en pixels, 5 pixels=1mm) avec le champ de déplacement simulé et comparaison des efforts expérimentaux avec les efforts simulés pour des conditions limites corrigées ou "brutes"

Fonction d'orientation des chaînes moléculaires



Taux de cristallinité



Figures 104a et 104b : Prédiction des champs d'orientation moléculaire et de cristallinité

Les figures 102 et 103a présentent la mise en parallèle, respectivement, des maillages déformés expérimental et simulé, et des champs de déplacements expérimentaux et simulés numériquement. La figure 103b compare les efforts expérimentaux, avec ceux recalés pour une simulation où les conditions limites sont corrigées (voir plus haut), avec les efforts obtenus pour la simulation numérique globale de l'essai.

La comparaison des champs de déplacements et de déformations montre que le modèle identifié est assez satisfaisant, même si les figures 102 et 103b illustrent les limites d'imposer des conditions limites brutes en particulier sur la géométrie des éléments de bords.

Nous présentons sur les figures 104a et 104b les orientations des chaînes et les taux de cristallinité prédits par la simulation pour l'ensemble de la zone de l'éprouvette. Pour l'orientation des chaînes, la direction de référence est la direction verticale sur les figures 104a et 105. La grossièreté du maillage conduit à des variations brusques des valeurs prédites mais l'allure des champs d'orientation prédits correspond bien aux mesures expérimentales, rappelées sur la figure 105. Sur cette même figure, nous avons reporté les valeurs des taux de cristallinité qui sont plus faibles mais du même ordre de grandeur que les valeurs prédites.

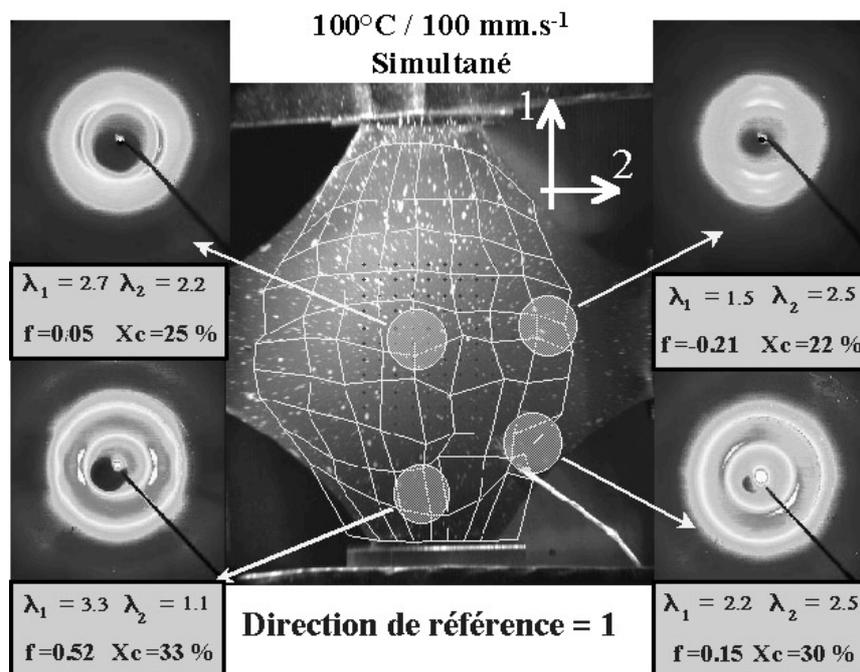


Figure 105 : *Comparaison du champ macroscopique avec les informations microstructurales (Bi-traction simultanée à 100°C et 100 mm/s)*

Cependant, deux points nous conduisent à penser que le couplage introduit peut être amélioré, en effet :

- les taux de cristallinité obtenus par le modèle ne rendent pas compte des différences en fonction du type de sollicitation, constatées au chapitre 3.
- la comparaison des figures 104a et 104b permet de mettre en valeur que le couplage réalisé entre sollicitation mécanique et cristallisation ne prend pas en compte l'orientation des chaînes, or nous avons vu aux chapitres 2 et 3 l'influence déterminante de l'orientation sur la cristallisation induite.

### 4.3 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons cherché à tester les deux approches classiques utilisées pour modéliser le comportement du PET en élongation : l'approche visco-élastique et l'approche hyper-élastique. La première partie concerne la démarche de choix et d'identification de modèle, sur la base des données uni-axiales. Après avoir illustré les possibilités de faire évoluer les modèles visco-élastique pour les rendre représentatifs du comportement du PET, nous nous sommes plus particulièrement intéressé à l'approche hyper-élastique et au modèle d'Edwards-Vilgis. Une démarche d'identification a montré que cette approche permettait de bien représenter le comportement du PET, au besoin en ajoutant une contribution de type Maxwell pour prendre en compte le caractère visco-élastique du matériau. Nous avons vu également que le moment d'apparition de durcissement est le phénomène le plus sensible aux paramètres de l'étirage et qu'une variation limitée des paramètres permet de la modéliser. Cependant, les paramètres restent dépendants des conditions de température et de vitesse et surtout, cette modélisation ne permet qu'une validation limitée vis-à-vis de la microstructure. En effet, les informations micro-structurales accessibles sont difficilement comparables aux observations expérimentales, et la nature même du modèle propose une micro-structure peu évolutive. De manière à introduire un couplage entre les paramètres du modèle et la variation de la micro-structure en fonction de la déformation, nous évoquons alors une possibilité de couplage récemment développée, illustrée sur le modèle de Maxwell [AMA 2001].

Dans la deuxième partie, nous confrontons les réponses prédites pour des paramètres identifiés sur des sollicitations uni-axiales avec les courbes obtenues par dépouillement analytique des essais bi-axiaux. Nous constatons alors qu'une identification uni-axiale du modèle d'Edwards-Vilgis ne permet pas de prédire le comportement bi-axial. Ce défaut est lié à ce qu'aucune déformation équivalente satisfaisante n'a pu être identifiée dans notre étude, dès lors que le durcissement apparaissait. Nous avons alors suivi la démarche classique des études bi-axiales en identifiant les paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis sur les courbes expérimentales obtenues par dépouillement analytique. Il est à nouveau possible d'obtenir une identification satisfaisante du comportement bi-axial du PET, même pour une variation réduite des paramètres. Les informations données par la mesure des champs de déplacement sont alors utilisées pour simuler nos essais bi-axiaux par des calculs de type éléments finis. Nous constatons que l'identification préalable sur les résultats dépouillés analytiquement est globalement satisfaisante mais que cette bonne correspondance n'est pas systématique, en particulier pour les températures les plus élevées. La comparaison aux essais de traction plane confirment par ailleurs que les paramètres identifiés sur un type de sollicitation ne permettent pas de prédire la réponse du matériau pour une sollicitation différente.

Enfin, nous testons l'application du modèle thermodynamique couplé au cas d'un modèle moléculaire. La validation des paramètres identifiés permet de vérifier la bonne sensibilité de ce modèle visco-élastique à la vitesse de sollicitation et nous constatons que les paramètres micro-structuraux prédits par simulation, tels que l'orientation des chaînes et le taux de cristallinité, permettent des comparaisons prometteuses avec les observations expérimentales. Nous avons vu cependant dans les chapitres précédents que la cristallisation peut se décomposer en une germination au cours du durcissement puis une croissance très rapide fortement influencée par l'orientation des chaînes : il est donc plus intéressant pour identifier les couplages et prédire la micro-structure d'utiliser une cinétique de cristallisation se basant sur ces deux étapes.



# Conclusion et perspectives

Les problématiques industrielle et scientifique associées au procédé de soufflage des bouteilles et au PET on été dégagées dans le chapitre 1 :

- comment prévoir les caractéristiques géométriques et mécaniques finales d'une bouteille?
- comment modéliser le comportement du matériau utilisé, le Poly(éthylène terephthalate) pour les conditions de sollicitations complexes du procédé?

Rappelons que nous nous sommes alors fixés deux axes d'étude :

- la meilleure compréhension de l'influence des paramètres macroscopiques de l'étirage sur les caractéristiques microscopiques du matériau
- la réalisation d'essais pertinents vis-à-vis des sollicitations industrielles

Nous avons réalisé dans un premier temps des essais de traction simple en association avec des observations in- et ex-situ de l'évolution de la microstructure. Les mesures in-situ permettent de confirmer que le durcissement est associé à une variation nette de la microstructure, évoluant rapidement vers une phase cristalline dans le cas de faibles vitesses d'étirage. Grâce à la mise en place d'un protocole de refroidissement rapide efficace, Les observations ex-situ montrent cependant que pour des vitesses de sollicitation plus élevées, la majeure partie de la cristallisation se fait après l'étirage. Ces données morphologiques cristallines indiquent que le durcissement constitue essentiellement une phase de germination des cristaux. L'orientation des chaînes atteinte en fin de sollicitation induit alors une croissance cristalline très rapide au cours de la relaxation des contraintes, aboutissant à des cristaux dont le volume et l'anisotropie dépendent des conditions d'étirage. Cette cristallisation rapide explique par ailleurs la faible désorientation des chaînes moléculaires au cours de la relaxation.

L'une des difficultés majeures de notre étude était la réalisation d'essais bi-axiaux satisfaisants au regard du cahier des charge que nous nous sommes imposés dans le chapitre 3. Différents éléments expérimentaux ont été mis en place : éprouvettes et montage de traction, montage de chauffage infra-rouge et de "trempe", mesure des champs de déplacement. Ils nous ont permis de réaliser avec succès des essais originaux donnant accès à de nombreuses données tant mécaniques que micro-structurales. Concernant l'étude de la micro-structure, nous constatons, que comme dans le cas des sollicitations uni-axiales, la majeure partie de la cristallisation se fait durant la phase de relaxation des contraintes. On remarque ainsi en particulier que plus les paramètres ou le type de sollicitation génèrent une orientation forte, plus les volumes cristallins, l'anisotropie des cristaux et les taux de cristallinité sont importants. Il est intéressant de noter que dans le cas d'une orientation forte et donc d'une croissance cristalline rapide suivant l'axe des chaînes, il y a augmentation du volume cristallin à cristallinité constante (et donc une diminution du nombre de cristaux), et ce d'autant plus que les conditions d'étirage (en particulier la vitesse) génèrent une orientation forte. Ce point a priori surprenant peut être expliqué par un rassemblement des cristaux suivant la direction d'orientation, aidés éventuellement par la cristallisation de la phase amorphe à leur voisinage direct. Par ailleurs, la technique de mesures de champs de déplacement nous permet de bien illustrer la correspondance forte entre le tenseur des contraintes et l'orientation des chaînes.

Dans le cas particulier de la traction séquencée, si une rupture partielle des cristaux est visible, on note surtout une réorientation des cristaux au cours du second étirage, au dessus d'une élongation minimale. Cette élongation est en accord avec les taux industriels et la microstructure observée pour une bouteille.

Nous nous sommes focalisés dans cette étude sur la validation et non sur le développement de nouveaux modèles de comportement. Dans cette optique, la démarche d'identification et de validation du chapitre 4 a montré que l'approche hyper-élastique (modèle d'Edwards-Vilgis seul ou avec une contribution visco-élastique) permettait de bien représenter le comportement du PET, en particulier le moment du durcissement structural, et ce même pour un nombre limité de paramètres. Cependant, ces paramètres restent dépendants des conditions de température et de vitesse et surtout, cette modélisation ne permet qu'une validation limitée vis-à-vis de la microstructure. Par ailleurs, nous montrons que l'identification des paramètres pour une sollicitation ne permet pas de prédire le comportement du matériau pour une sollicitation différente. L'utilisation de la technique d'analyse d'images s'avère précieuse pour réaliser des comparaisons riches avec les simulations numériques. Elle nous permet en particulier d'illustrer les possibilités du couplage d'un modèle moléculaire avec une cinétique de cristallisation, en terme de prédiction des propriétés microscopiques.

De nombreuses perspectives sont envisageables pour prolonger notre étude :

A court terme, le dépouillement complet des figures de diffraction des essais uni-axiaux couplé à des mesures in-situ, peut nous permettre de mieux caractériser la mésophase, de déterminer les cinétiques de germination puis de croissance des cristallites, ainsi que la désorientation au cours de la relaxation.

Nous envisageons également d'utiliser des éprouvettes dont la zone utile serait plus petite, pour augmenter les vitesses de déformation atteintes et donc obtenir le durcissement de manière plus précoce. Le pilotage de la vitesse des vérins suivant une loi exponentielle pour maintenir une vitesse de déformation constante est également une perspective intéressante.

Nous réalisons par ailleurs actuellement une étude permettant de prendre en compte l'élévation de température lors de la déformation, qui a été négligée dans cette étude mais qui, pour un matériau aussi sensible à la température, influe forcément sur son comportement en cours d'essai ou pendant la relaxation.

Concernant l'aspect modélisation, il sera extrêmement intéressant de se baser sur un modèle de cinétique de cristallisation utilisant des lois de germination puis de croissance des cristaux. En effet, nous avons vu au cours de notre étude que la cristallisation s'opérait vraisemblablement en deux phases : une germination durant la phase de durcissement, puis une croissance fortement influencée par l'orientation des chaînes (et donc le tenseur des contraintes). Ce développement serait d'autant plus intéressant qu'il nous donnerait accès à la forme des cristaux générés qui est un paramètre important de cette étude.

En effet, la réponse à la problématique industrielle passe effectivement par la modélisation du comportement du PET au cours de l'étirage et par la prédiction de la microstructure induite (question à laquelle nous nous sommes attachés dans notre étude), mais il est ensuite indispensable de pouvoir relier la micro-structure obtenue avec les propriétés mécaniques. La question se pose alors de savoir quelles informations cristallines sont pertinentes à prédire. Or, si nous nous basons sur les modèles d'homogénéisation utilisés pour le calcul des propriétés

des composites à fibres courtes (du type Eshelby ou Mori-Tanaka), nous constatons que pour pouvoir calculer les propriétés mécaniques finales, il faut bien sûr disposer du taux de cristallinité et de l'orientation des cristaux, mais que leur facteur de forme à également une influence.

Ce point constitue d'ailleurs une perspective à court terme : relier les propriétés mécaniques des éprouvettes après étirage (en particulier le module d'Young et la contrainte à rupture) avec leur propriétés microscopiques, et ce, pour les différents type de sollicitations imposés dans notre étude.

A plus long terme, le développement d'essais bi-axiaux avec observation in-situ est envisagé, ainsi que la possibilité actuellement testée au laboratoire de relier des observations de dichroïsme et de biréfringence laser aux contraintes microscopiques. Un montage permettant d'associer la mesure des champs de déplacements à une mesure locale des contraintes, ainsi qu'un suivi de l'évolution de la micro-structure serait alors envisageable et constituerait évidemment un outil très puissant d'identification et de validation de modèles de comportement.



# Bibliographie

---

- [ADA 2000] A.M. Adams, C.P. Buckley, D.P. Jones, *Biaxial hot drawing of poly(ethylene terephthalate): measurements and modelling of strain stiffening*, *Polymer*, **41**, pp.771-786 (2000).
- [ADR 1991] R.J. Adrian, *Particule imaging techniques for experimental fluid mechanics*, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **23**, pp.261-303 (1991).
- [AJJ 1995] A. Ajji, K.C. Cole, M.M. Dumoulin, J. Brisson, *Polymer*, **36**, p. 3385 (1995).
- [AJJ 1996] A. Ajji, J. Guèvremont, K.C. Cole, M.M. Dumoulin, *Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer*, **37** (16), pp. 3707-3714 (1996).
- [ALE 1971] H. Alexander, *The tensile instability of an inflated cylindrical membrane as affected by an axial load*, *Int. J. Mech. Sci.*, **9**, pp. 87-95 (1971).
- [AMA 2001] A. Ammar, *Modélisation numérique de la cristallisation induite par l'écoulement d'un thermoplastique. Application à l'injection*, Thèse de doctorat, ENS-Cachan (2001).
- [AMA 2002] A. Ammar, A. Poitou, *cristallisation induite par l'écoulement d'un polymère. Cas d'un polymère visco-élastique décrit par des variables moléculaires*, *Mec. Indus.*, **3**, pp. 525-534 (2002).
- [ARR 1993] E.M. Arruda, M.C. Boyce, *A three dimensionnal constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials*, *J. Mech. Phys. Solids*, **41** (2), p.389-412 (1993).
- [ASA 1973] T. Asano, T. Seto, *Polym. J.*, **5**(1), p.72 (1973).
- [ASA 1999] T. Asano, F. J. Balta Calleja, A. Flores, M. Tanigaki, M. Forhad Mina, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi, I. Hatta, *Crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness*, *Polymer*, **40**, p.6475-6484 (1999).
- [AVR 1940] M. Avrami, *Kinetics of phase change. Transformation-time relations for random distribution of nuclei*, *J. Chem. Phys.*, **8**, p.212-224 (1940).
- [AXT 1990] F.H. Axtell, B. Haworth, *Elongational rheometry of thermo-plastic PET in the rubbery region*, *Polymer Testing*, **9**, pp. 53–70 (1990).
- [AXT 1994] F.H. Axtell, B. Haworth, *Elongation deformation and stretch blow moulding of polyethylene terephthalate*, *Plastic Rubber and Comp. Proc. and App.*, **22**, pp.127–136 (1994).

- [BAL 1981] R.C. Ball, M. Doi, S.F. Edwards, M. Warner, *Elasticity of entangled networks*, *Polymer*, **22**, p.1010-1018 (1981).
- [BAR 1970] V.G. Branov, A.V. Kenarov, T.I. Volkov, *Morphology and kinetics studies of spherulitizations of poly(ethylene terephthalate)*, *J. Polymer Sci., Part C*, **30**, p.271-282, (1970).
- [BAS 1981] D.C. Bassett, *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, (1981).
- [BEL 1993] A. Bellare, R.E. Cohen, A.S. Argon, *Development of texture in poly(ethylene terephthalate) by plane-strain compression*, *Polymer*, **22**, p.1010-1018 (1981).
- [BEN 1992] A. Benatmane, *Etude du vieillissement physique du poly(ethylene terephthalate) amorphe et semi-cristallin*. Thèse de doctorat, INSA-Lyon, (1992).
- [BEN 1993] A. Benjeddou, E. Jankovich, T. Hadhri, *Determination of the parameters of Ogden's law using biaxial data and Levenberg-Marquardt-Fletcher algorithm*, *J. of elastomers and plastics*, **25**, pp. 224-248 (1993).
- [BER 1996] Y. Berthaud, J. Scholz, J. Thesing, *Méthodes optiques et acoustiques de mesures des caractéristiques mécaniques*, Proc. Colloque National MECAMAT, Cachan, Mécanismes et mécanique des grandes, pp. 77-80 (1996).
- [BIS 1999] G.B. Bishko, O.G. Harlen, T.C.B. MacLeish, T.M. Nicholson, *Numerical simulation of the transient flow of branched polymer melts through a planar contraction using the 'pom\_pom' model*, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **82**, p.255-273 (1999).
- [BLU 1996] D.J. Blundell, D.H. MacKerron, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, R.J. Oldman, R.J. Rule, C. Riekkel, *Characterization of strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates using synchrotron radiation*, *Polymer*, **37**, pp. 3303-311 (1996).
- [BLU 2000] D.J. Blundell, A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.H. MacKerron, J.L. Harvie, R.J. Oldman, C. Riekkel, *Orientation prior to crystallization during drawing of poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer*, **41**, pp. 7793-7802 (2000).
- [BON 1981] C. Bonnebat, G. Rouillet, A.J. DeVries, *Biaxially oriented PET bottles : effects of resin molecular weight on parison stretching behavior*, *Polymer Engrg. Sci.*, **21**(4), pp.189-237 (1981).
- [BOU 1996] K. Boutahar, C. Carrot, J. Guillet, *Polypropylene during crystallization from the melt as a model for the rheology of molten-filled polymers*, *J. App. Polym. Sci.*, **60**, p.103-114 (1996).
- [BOY 2000] M.C. Boyce, S. Socrate, P.G. Llana, *Constitutive model for finite deformation stress-strain behavior of poly(ethylene terephthalate) above the glass transition*, *Polymer*, **41**, p.2183-2201 (2000).

- [BUC 1995] C.P. Buckley, D.C. Jones, *Glass-rubber constitutive model for amorphous polymers near the glass transition*, *Polymer* **36**, p.3301-3312 (1995).
- [BUC 1996] C.P. Buckley, D.C. Jones, D.P. Jones, *Hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) under biaxial stress: application of a three dimensionnal glass-rubber constitutive model*, *Polymer* **37**, pp.2403-2414 (1996).
- [CAK 1985] M. Cakmak, J.L. White, J.E. Spruiell, *An investigation of the kinematics of stretch blow molding of Poly(ethylene terephthalate) bottles*, *J. of App. Polymer Sci.*, **30**, pp.3679-3695 (1985).
- [CAK 1986] M. Cakmak, J.L. White, J.E. Spruiell, *Structural characterization of crystallinity and crystalline orientation in simultaneous biaxially stretched and annealed poly(ethylene terephthalate) films*, *J. of Polymer Engineering*, **37**, pp.291-312 (1986).
- [CAL 2001] S. Calloch, D. Dureisseix, F. Hild, *Identification de modèles de comportement de matériaux solides: utilisation d'essais et de calculs*, *Tech. Form.*, **100**, pp.36-41 (2001).
- [CAS 1977] K. Casey, *Polymer*, **18**, p.1219 (1977).
- [CHA 1993a] P. Chandran, S. Jabarin, *Biaxial Orientation of Poly(ethylene terephthalate). Part III : Comparative Structure and Property Changes Resulting from Simultaneous and Sequential Orientation*, *Advances in Polymer Technology*, **12** (2), pp.153-165 (1993).
- [CHA 1993b] H. Chang, J.M. Schultz, R.M. Gohil, *Morphology of Biaxially Stretched Poly(ethylene terephthalate) films*, *J. Macromol. Sci. –Phys.*, **B32** (1), pp.99-123 (1993).
- [CHE 1993] L. Chevalier, A. Poitou, *Visco-élasticité des polymères fondus*, Rapport interne n° 146, LMT-Cachan (1993).
- [CHE 2001a] L. Chevalier, Y. Marco, G. Régnier, *Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET*, *Mec. Ind.*, **2**, pp.229-248 (2001).
- [CHE 2001b] L. Chevalier, S. Calloch, F. Hild, Y. Marco, *Digital image correlation used to analyse the multiaxial behavior of rubber-like materials*, *Eur. J. Mech. A/solids* 2001 20; 169-187.
- [CHE 2002] L. Chevalier, Y. Marco, *Tools for Multiaxial Validation of Behavior Laws Chosen for Modeling Hyper-elasticity of rubber-like Materials*, *J. Polymer Engineering and Science*, **42** (2), pp.280-298 2002.
- [CHU 1985] T.C. Chu, W.F. Ranson, M.A. Sutton, W.H. Peters, *Applications of digital-image-correlation techniques to experimental mechanics*, *Exp. Mech.*, **3**, pp.232-244 (1985).
- [COL 1994] K.C. Cole, J. Guevremont, A. Ajji, M.M. Dumoulin, *Characterization of surface orientation in poly(ethylene terephthalate) by front-surface reflection infrared spectroscopy*, *Applied Spectroscopy*, **48**, (12), pp. 1513–1521, (1994).
- [DAU 1954] R.deP.Daubeny, C.W. Bunn, *The crystal structure of polyethylene terephthalate*, *Proc.Roy.Soc.*, **A226**, p.531 (1954).

- [DEB 1998] B. Debbaut, T. Marchal, *3D technology in blow moulding : A numerical simulation*, J. Reinforced Plastics Composites, **17**(10), pp.882–892 (1998).
- [DeG 1971] P.G. DeGennes, *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*, J. Chem. Phys., **55**, p.572-579 (1971).
- [DEM 1993] S. Demmerle, J.P. Boehler, *Optimal design of biaxial tensile cruciform specimens*, J. Mech. Phys. Solids, **41** (1), p.143-181 (1993).
- [DOI 1975] M. Doi, S.F. Edwards, J. Chem. Soc. Faraday transaction II, **74**, p.1789-1818, (1975).
- [DOU 1999] A.K. Doufas I. S. Dairanieh A. J. McHugh, *A continuum model for flow-induced crystallisation of polymer melts*, J. Rheol., **43**(1), pp. 85-109 (1999).
- [DUM 1966] J.H. Dumbleton, B.B. Bowles, *X-Ray Determination of Crystallinity and Orientation in Poly(ethylene Terephthalate)*, J. Polymer Sci., **43**, partA-2, pp. 951-958 (1966).
- [EDW 1986] S.F. Edwards, T. Vilgis, *The effects of entanglements in rubber elasticity*, Polymer, **27**, p.483-492 (1986).
- [EVE 2002] N. Everall, D. MacKerron, D. Winter, *Characterisation of biaxial gradients in poly(ethylene terephthalate) films and bottles using polarised attenuated total reflection FTIR spectroscopy*, Polymer, **43**, pp.4217-4223 (2002).
- [FAI 1994] J.-B. Faisant de Champchesnel, *Etude et caractérisation structurale de films biétirés de Polyéthylène Terephthalate : analyse de l'étirage transversal*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, (1994).
- [FAI 1997] J.-B. Faisant de Champchesnel, J. F. Tassin, L. Monnerie, P. Sergot, G. Lorentz, *Amorphous phase orientation in biaxially drawn poly(ethylene terephthalate) films*, Polymer, **38**, n° 16, pp.4165-4173 (1997).
- [FEN 1992] W.W. Feng, *Visco-elastic behavior of elastomeric membranes*, J. App. Mech.-ASME, **59**, pp. S29-S34 (1976).
- [FIS 1976] E.W. Fisher, S. Fakirov, *Structure and Properties of Polyethylene Terephthalate crystallized by annealing in the highly oriented state*, J. Mater. Sci., **11**, p.1041 (1976).
- [FLO 1943] P.J. Flory, J. Rehner Jr., J. Chem. Phys., **11**, p.512 (1943).
- [GOH 1993] R.M. Gohil, D.R. Salem, *Orientation distribution in the non-crystalline region of biaxially drawn Poly(ethylene terephthalate) film : a chain-intrinsic fluorescence study*, J. App. Polym. Sci., **47**, p.1989-1998 (1993).
- [GOR 1994] D.H. Gordon, R.A. Duckett, I.M. Ward, Polymer, **35**, p.2554 (1994).

- [GOR 2001a] E. Gorlier, *Caractérisation rhéologique et structurale d'un PET. Application au procédé de bi-étirage soufflage de bouteilles*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris (2001).
- [GOR 2001b] E. Gorlier, J.M. Haudin, N. Billon, *Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading*, *Polymer*, **42**, p.9541-9549 (2001).
- [GOS 1995] U. Göshel, G. Urban, *Supermolecular structure of oriented and semi-crystalline poly(ethylene terephthalate) as revealed by electron density correlation function from small-angle X-ray scattering studies*, *Polymer*, **36**, n° 19, pp.3633-3639 (1995).
- [GOS 1996] U. Göshel, K. Deutscher, V. Abetz, *Wide-angle scattering studies using an area detector : crystallite orientation in semicrystalline PET structures*, *Polymer*, **37**, n° 1, pp. 1-6 (1996).
- [GSE 1979] C. G'Sell, J. Jonas, *Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate*, *J. Mat. Sci.*, **14**, pp.583-591 (1979).
- [GSE 1992] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, A. Souahi, *Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point*, *J. Mat. Sci.*, **27** (18), pp.5031-5039 (1992).
- [GSE 2002] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, *Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking*, *Int. J. of Solids and Structures*, **39**, pp.3857-3872 (2002).
- [GUE 1995] R. Guenette, M. Fortin, *A new mixed finite element method for computing viscoelastic flows*, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, **60**, pp.27-52 (1995).
- [GUI 1956] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, **Dunod**, (1956)
- [GUP 1983] K.M. Gupte, M. Motz, J.M. Schultz, *Microstructure rearrangement during the heat treatment of melt-drawn poly(ethylene terephthalate) fibers*, *J. Polym. Sci. : Polym. Phi. Ed.*, **21**, pp.1927-1953 (1983).
- [GUP 1995] V.B. Gupta, K. Jain, *Change in crystal width on axial stretching of poly(ethylene terephthalate) yarn*, *Polymer*, **36**(3), pp.657-660 (1995).
- [GUT 1934] E. Guth, H. Mark, *Internal molecular statistics especially in chain molecules*, *Monatsh. Chem.*, **65**, pp.93-121 (1934).
- [HAE 1993] W.P. Haessly, M.E. Ryan, *Experimental study and finite element analysis of the injection blow molding process*, *J. Polymer Engineering and Science*, **33** (19), pp.1279-1287 (1993).
- [HAL 1977] M.M. Hall, V.G. Veeraraghavan, H. Rubin, P.G. Winchell, *J. Appl. Cryst.* **10**, p.66 (1977).
- [HAL 1945] G. Halsey, White H, H. Eyring, *Text. Res. J.*, **15**, p.295 (1945).

- [HAM 1996] A.P. Hammersley, S O Svensson, M Hanfland, A N Fitch, and D Häusermann, ``Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan'', High Pressure Research, **14**, pp. 235-248, (1996)
- [HAM 1997] A.P. Hammersley, ``FIT2D: An Introduction and Overview'', ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, , (1997)
- [HAR 1966] J.L. Hart-Smith, *Elasticity parameters for finite deformations of rubber-like materials*, Int. J. Engng. Sci., **5**, pp.1-24 (1966).
- [HAU 1977] J.M. Haudin, *Caractérisation qualitative des textures cristallines à l'aide de la méthode de Debye-Scherrer en chambre plane*, Cemef-Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris, (1977).
- [HAU 1995] J.M. Haudin, B. Monasse, *Introduction la mécanique des polymères*, p.97-115, INPL- MECAMAT- GFP-APOLLOR-FIRTECH, (1996).
- [HAU 1996] J.M. Haudin, B. Monasse, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, ch. Cristallisation des polymères, **Vol. 10**, p.229-283, GFP, Strasbourg, (1996).
- [HAW 1968] R.N. Haward, G. Thackray, Proc. Roy. Soc. A., **302**, p.453 (1968).
- [HEU 1976] H.M. Heuvel, R. huisman, K.C.J.B. Lind, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn, **14**, p.921, (1976).
- [HIE 1995] C.A. Hieber, *Correlation for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly(ethylene terephthalate)* , Polymer, **36(7)**, p.1455-1467, (1995).
- [HIL 1999] F. Hild, J.N. Périé, M. Coret, *Mesures de champs de déplacements 2D par intercorrélation d'images: CORRELI2D* , Rapport interne 230, LMT-Cachan, (1999).
- [HIL 2002] F. Hild, B. Raka, M. Baudequin, S. Roux, F. Cantelaube, *Multiscale displacement field measurements of compressed mineral-wool samples by digital image correlation*, Applied Optics, **IP 41** (32), pp.6815-6828 (2002).
- [ILL 1963] K.H. Illers, H. Breuer, J. Colloid Sci., **18**, p.1 (1963).
- [JAM 1943] H.M. James, E. Guth, *Theory of the elastic properties of rubber*, The Journal of Chem. Physics, **11** (10), pp.455-481 (1943).
- [JAN 1990] H. Janeschitz-Kriegl, G. Eder, *Basic concepts of structure formation during processing of thermoplastics materials*, J. Macromol. Sci. A, **27** (13-14), pp.1733-1756 (1990).
- [JAS 1979] B. Jasse, J.L. Koenig, *Orientalional measurements in polymers using vibrational spectroscopy*, J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem., **C 17**, (1), pp. 61-135 (1979).

- [KAM 1981] M.R. Kamal, V. Tan, D.M. Kalyon, *Measurement and calculation of paraison dimensions and bottle thickness distribution during blow molding*, Polymer Engng. Sci., **21**, pp.331–338 (1981)
- [KHA 1994] R.E. Khayat, A. Derdouri, *Inflation of hyperelastic cylindrical membranes as applied to blow moulding. Part 1 and 2*, Int. J. Numer. Methods Engng., **37**, pp. 3773–3791, (1994).
- [KOL 1949] H.J.Kolb, E.F. Izard, *Dilatometric studies of high polymers. I. Second order transition temperature*, J. Appl. Phys., **20**, pp. 564–578 (1949).
- [KUH 1942] W. Kuhn, F. Grün, *Kolloid Z.*, **101**, p.248 (1942).
- [LAD 1989] P. Ladevèze, M. Reynier, *A localization method for stiffness errors for the ajustement of F.E. models*, Modeling and Analysis in Vibration Analysis Techniques and Applications, ASME, pp.355-361 (1989).
- [LAD 1994] P. Ladevèze, D. Nedjar, M. Reynier, *Updating of F.E. models using vibration tests*, AIAA, pp.1485-14991 (1994).
- [LAP 1991] P. Lapersonne, J.-F. Tassin, L. Monnerie, J. Beautemps, *Uniaxial planar deformation of poly(ethylene terephthalate) films : 1. Characterization of the crystalline phase*, Polymer, **32**, n°18, pp.3331-3339 (1991).
- [LAP 1992] P. Lapersonne, D.I. Bower, I.M. Ward, *Molecular orientation and conformational changes due to uniaxial-planar deformation of PET*, Polymer, **92**, n°33, pp.1277-1283 (1992).
- [LeB 1986] G. Le Bourvellec, L. Monnerie, J.P. Jarry, *Amorphous orientation in induced crystallization in uniaxially stretched of poly(ethylene terephthalate glycol) ,* Polymer, **27**, pp.856-860 (1986).
- [LeB 1990] G. Le Bourvellec, J. Beautemps, *Stretching of PET films under constant load. II. Structural analysis ,* J. of App. Pol. Sci., **39**, pp.329-339 (1990).
- [LEM 1988] J. Lemaitre, J.L. Chaboche, *Mécanique et thermodynamique des milieux continus ,* Dunod (1988).
- [LOD 1968] A.S. Lodge, *Rheol. Acta.*, **7**, p.379 (1968).
- [LON 1991] S.D. Long, I.M. Ward, *Shrinkage force studies of oriented poly(ethylene terephthalate) ,* J. of App. Pol. Sci., **42**, pp.1921-1929 (1991).
- [LOR 1994] G. Lorentz, J.F. Tassin, *Polymer*, **35**, p.3200 (1994).
- [McE 1998] J.P. McEvoy, C.G. Armstrong, R.J. Crawford, *Simulation of the stretch blow molding process of PET bottles*, Adv. Polymer Technol., **17**(4), pp.339–352 (1998).
- [McL 1998] T.C.B. MacLeish, R.G. Larson, *J. Rheol.*, **42 (1)**, p.81-110 (1998).

- [MAH 1999] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.J. Blundell, R.J. Oldman, J.L. Harvie, D.H. MacKerron, C. Riekkel, P. Engström, *Effect of draw ratio and temperature on the strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates*, *Polymer*, **40**, pp.5553-5565 (1999).
- [MAH 2000a] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.J. Blundell, R.J. Oldman, D.H. MacKerron, J.L. Harvie, C. Riekkel, *Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallization in poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer*, **41**, pp.1217-1221 (2000).
- [MAH 2000b] A. Mahendrasingam, D.J. Blundell, C. Martin, W. Fuller, D. H. MacKerron, J. L. Harvie, R. J. Oldman, R. C. Riekkel, *Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing*, *Polymer*, **41**, pp.7803-7814 (2000).
- [MAR 2002a] Y. Marco , L. Chevalier , G. Régnier, A. Poitou, *Induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during uniaxial and biaxial elongation* , *Macromol. Symp.*, **185**, pp.15-34 (2002).
- [MAR 2002b] Y. Marco , L. Chevalier , M. Chaouche, *WAXD study of induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during biaxial elongation* , *Polymer*, **43**, pp.6569-6574 (2002).
- [MAT 1997] R.G. Mathews, R.A. Duckett, I.M. Ward, *The biaxial drawing behaviour of poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer*, **38**, pp.4795-4802 (1997).
- [MAT 1999] R.G. Mathews, A. Ajji, M.M. Dumoulin, R.E. Prud'homme, *The effect of roll drawing on the structure and properties of oriented poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer Engng. Sci.*, **39**(12), pp.2377–2388 (1999).
- [MAT 2000] R.G. Mathews, A. Ajji, M.M. Dumoulin, R.E. Prud'homme, *The effects of stress relaxation on the structure and orientation of drawn poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer*, **41**, pp.7139-7145 (2000).
- [MEI 1987] J. Meissner, *Polymer melt elongation –Methods, results and recent developments*, *Polymer Engng. Sci.*, **27** (8), pp.537-546 (1987).
- [MEI 2002] B. Meissner, L. Matejka, *Comparison of recent rubber theories with biaxial stress-strain data:the slip-link theory of Edwards and Vilgis*, *Polymer*, **43**, pp.3803-3809 (2002).
- [MIY 1972] A. Miyagi , B. Wunderlich, *Etching of crystalline poly-(ethylene terephthalate) by hydrolysis*, *J. Polym. Sci.*, **10**, pp.2073–2090 (1972).
- [MOO 1940] M. Mooney, *J. App. Phys.*, **11**, p.582 (1940).
- [NAK 1973] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, T. Amano, *J. App. Polym. Sci.*, **17**, p.1031 (1973).
- [OBA 1970] Y. Obata, S. Kawabata, H. Kaiwai, *J. Polym. Sci.*, **8**, p.903 (1970).
- [OGD 1972] R.W. Ogden, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **326**, p.565 (1972).

- [OUL 2001] A.K. Oultache, X. Kong, C. Pellerin, J. Brisson, M. Pérolet, R.E. Prud'homme, *Orientation and relaxation of orientation of amorphous poly(ethylene)*, *Polymer*, **42**, pp. 9051-9058 (2001).
- [PEA 1997] R. Pearce, K.C. Cole, A. Ajji, M.M. Dumoulin, *Studies of post drawing relaxation phenomena in poly(ethylene terephthalate) by infra-red spectroscopy*, *J. Polymer Engineering and Science*, **37** (11), pp.1795-1800 (1997).
- [PIN 1966] P.R. Pinnock, I.M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, p.1308 (1966).
- [POI 2001] A. Poitou, A. Ammar, *Polymer crystallization induced by strain or flow: a thermodynamic approach*, *C. R. Acad. Sci. , Paris*, **329**, p.5-11 (2001).
- [POP 2000] J.A. Pople, G.R. Mitchell, S.J. Sutton, A.S. Vaughan, C.K. Chai, *The development of organized structures in polyethylene crystallized from a sheared melt, analyzed by WAXS and TEM*, *Polymer*, **40**, pp. 2769-2777 (2000).
- [RIE 1979] F. Rietsch, R.A. Duckett, I.M. Ward, *Polymer*, **20**, p.1133 (1979).
- [RIV 1948] R.S. Rivlin, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, **241**, p.479 (1948).
- [ROD 1997] A. Rodriguez-Villa, *Etude théorique et expérimentale de l'extrusion soufflage de corps creux en polymère.*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris (1997).
- [ROS 1989] D.V. Rosato, *Blow Molding Handbook*, **Carl Hauser**, New-York, (1989).
- [SAK 1996] S.L. Sakellarides, *Modifying PET crystallization to improve container processing*, *Plastic Engineering*, pp. 33–35 (December 1996).
- [SAL 1992] D.R. Salem, *Development of crystalline order during hot drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of strain rate*, *Polymer*, **33**, n°15, pp.1382-3188 (1992).
- [SAL 1998] D.R. Salem, *Microstructure development during constant force drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of strain rate*, *Polymer*, **39**, n°26, pp.7067-7077 (1998).
- [SHE 1991] D. Shen, L. Fujin, W. Zaiqing, Q. Renyuan, *Conformational changes of amorphous PET films during uni-axial stretching*, *Makrom. Chem.*, pp.301-307 (1991).
- [SCH 1995] F.M. Schmidt, *Etude expérimentale et modélisation du procédé d'injection/soufflage par bi-orientation en cycle froid de bouteilles en P.E.T.*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris (1995).
- [SCH 1996] F.M. Schmidt, J.F. Agassant, M. Bellet, L. Dessouter, *Viscoelastic simulation of PET stretch/blow molding process*, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **64**, pp.19–42 (1996).

- [SMI 1974] F.S. Smith, R.D. Steward, *The cristallization of oriented poly(ethylene terephthalate)*, Polymer, **15**, p.283-286 (1974).
- [SPI 1992] S. Spiby, M.A. O'Neil, R.A. Duckett, I.M. Ward, *An infra-red study of conformational changes occuring during the drawing of PEMT, PET and PEMT/PET copolymers*, Polymer, **33**, p.4479-4485 (1992).
- [STA 1983] H.W. Jr. Starkweather, P. Zoller, G.A. Jones, *The heat of fusion of poly(ethylene terephthalate)*, J. Polymer Sci., **21**, pp. 285–299 (1983).
- [STO 1993] J. Stockfleth, L. Salamon, G. Hinrichsen, *On the deformation mechanisms of oriented PET and PP films under load*, Colloid and Polymer Science, pp.423-435 (1993).
- [SUN 1988] T. Sun, A. Zhang, F.M. Li, R.S. Porter, *Crystal lattice deformation and the mesophase in poly(ethylene terephthalate) uniaxially drawn by solid-state coextrusion*, Polymer, **29**, pp.2115-2120 (1988).
- [SUT 1983] M.A. Sutton, W.J. Wolters, W.H. Peters, W.F. Ranson, S.R. McNeill, *Determiation of displacements using an improved digital correlation method*, Image Vision Comput., **1**, pp.133-139 (1983).
- [SWE 1995] J. Sweeney, I.M. Ward, *Rate dependant and network phenomena in the multiaxial drawing of poly(vinyl chloride)*, Polymer, **36**, N° 2, pp.299-308 (1995).
- [SWE 1997] J. Sweeney, T.L. Collins, P.D. Coates, I.M. Ward, *Application of an elastic model to the large deformation, high temperature stretching of polypropylene*, Polymer, **38**, N° 24, pp.5991-5999 (1997).
- [SWE 1999] J. Sweeney, *A comparison of three polymer network models in current use*, Comp. Theo. Polym. Sci., **9**, pp.27-33 (1999).
- [TIT 1997] G. Titomanlio, V. Speranza, V. Brucato, *On the simulation of thermoplastic injection moulding process*, Intern. Polym. Processing, **12**, pp.45-53 (1997).
- [THI 1988] T. Thistlewaite, R. Jakeways, I.M. Ward, Polymer, **20**, p.287 (1988).
- [TRE 1944] L.R.G. Treloar, *stress-strain data for vulcanized rubber under various type of deformation*, Trans. Faraday Soc., **40**, pp.59-70 (1944).
- [TRE 1946] L.R.G. Treloar, Trans. Faraday Soc., **42**, p.83 (1946).
- [TRE 1975] L.R.G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*, Oxford University Press, Oxford, (1975).
- [TRE 1976] L.R.G. Treloar, Proc. R. Soc. Lond. A., **351**, p.301 (1976).
- [VAR 1998] P. Varma, E.A. Lofgren, S.A. Jabarin, *Properties and kinetics of thermally crystallized oriented poly(ethylene terephthalate)*, Polymer Engng. Sci., **38**(2), pp.237–253 (1998).

- [VER 1997a] O. Verhoyen, *Crystallization of poly(ethylene terephthalate) in injection moulding: experiments, molding and numerical simulation*, Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (1997).
- [VER 1997b] E. Verron, *Contribution expérimentale et numérique aux procédés de moulage par soufflage et de thermoformage*, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes (1997).
- [VIG 1997] M. Vigny, J.-F. Tassin, A. Gibaud, G. Lorentz, *Study of the molecular structure of PET films obtained by an inverse stretching process. Part 1: constant speed drawing of amorphous films*, *J. Polymer Engineering and Science*, **37**, n° 11, p.1785-1794 (1997).
- [VIG 1999] M. Vigny, J.-F. Tassin, G. Lorentz, *Study of the molecular structure of PET films obtained by an inverse stretching process. Part 2: crystalline reorganization during longitudinal drawing*, *Polymer*, **40**, p.397-406 (1999).
- [WAN 1952] M.C. Wang, E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **20**, p.1144 (1952).
- [WAN 2000a] S.Wang, A. Makinouchi, *Contact search strategies for FEM simulation of the blow moulding process*, *Int. J. Numer.Methods Engng.*, **48**, pp.501–521 (2000).
- [WAN 2000b] Z.G. Wang, B.S. Hsiao, B.X. Liu, F. Yeh, B.B.Sauer, H. Chang, J.M. Schultz *Polymer*, **41**, pp.1791–1797 (2000).
- [WAR 1984] I.M. Ward, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, p.724 (1984).
- [WEL 1998] G.E. Welsh, D.J. Blundell, A.H. Windle, *A transient liquid-crystalline phase as a precursor for crystallization in random co-polyester fibers*, *Macromolecules*, **31**, p.7562-7565 (1998).
- [WIL 1963] Z.W. Wilchinsky, *Recent developments in the measurement of orientation in polymers by x-ray diffraction*, "Advances in X-ray Analysis", **Vol. 6**, pp.231-241, Plenum Press, New-York (1963).
- [WIN 1997] C.D. Wingard, *Use of thermal analysis techniques for examining blow-molded PET bottle specimens*, *J. Thermal Analysis*, **49**, pp.385–391 (1997).
- [WU 1989] S.J. Wu, *Chain structure and entanglement*, *J. Polym. Sci., Part B:Polym. Phys. Edn.*, **27**, p.723 (1989).
- [WU 1993] P.D. Wu, E. van der Giessen, *J. Mech. Phys. Solids*, **41**, p.427 (1993).
- [YOS 1981] N. Yoshihara, A. Fukushima, Y. Watanabe, A. Nakai, S. Nomura, H. Kawai, *J. Soc. Fiber Sci. Tech. -Japan*, **37**, p.387 (1981).
- [ZHA 1985] A.Q. Zhang, *Polym. Commun.*, **3**, p.216 (1985).
- [ZUI 2000] H. Zuidema, *Flow induced on polymers*, PhD, Université technique d'Eindhoven (2000).