Étude et modélisation mécanique de la cristallisation induite par la déformation des polymères : caoutchouc naturel réticulé et PET

Grégoire Quandalle

▶ **To cite this version:**

Grégoire Quandalle. Étude et modélisation mécanique de la cristallisation induite par la déformation des polymères : caoutchouc naturel réticulé et PET. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEM033 . tel-01774634

HAL Id: tel-01774634
https://pastel.hal.science/tel-01774634

Submitted on 23 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Etude et modélisation mécanique de la cristallisation induite par la déformation des polymères : caoutchouc naturel réticulé et PET

Ecole doctorale n°364

Sciences Fondamentales et Appliquées

Spécialité Mécanique Numérique et Matériaux

COMPOSITION DU JURY :

Mme. GAUCHER Valérie
Université Lille 1, Rapporteure

M. VERRON Erwan
EC Nantes, Rapporteur

M. LEQUEUX François
ESPCI, Président du jury

M. PONCOT Marc
Institut Jean Lamour, Examinateur

Mme. CANTOURNET Sabine
MINES Paristech, Examinatrice

Mme BILLON Noêlle
MINES Paristech, Examinatrice

Soutenue par Grégoire **QUANDALLE**
le 28 03 2017

Dirigée par **Nöelle BILLON**
et **Sabine CANTOURNET**

Sommaire

Introduction **4**

1 Étude bibliographique **9**

1.1 Les matériaux : le caoutchouc naturel et le PET 10

1.1.1 Le caoutchouc naturel 10

1.1.2 Le PET 11

1.2 De la déformation à la formation d'une phase cristalline 12

1.3 Cristallisation induite par la déformation des caoutchoucs naturels réticulés 14

1.3.1 Maille cristalline 14

1.3.2 Cristallisation thermique du caoutchouc naturel 15

1.3.3 Orientation des molécules au cours de la déformation 17

1.3.4 Cristallisation induite par la déformation 19

1.3.5 De l'importance de la cristallisation induite par la déformation sur le comportement mécanique du matériau 22

1.4 Cristallisation induite par la déformation du PET 24

1.4.1 Maille cristalline 24

1.4.2 Cristallisation thermique du PET 25

1.4.3 De l'orientation des chaînes à la formation d'une phase cristalline . 25

1.4.4 Nature de la phase cristalline qui se développe au cours de la déformation 30

2 Matériaux, description des essais et méthodes d'analyse des données WAXS **36**

2.1 Matériaux étudiés 38

2.1.1 Caractérisation du caoutchouc naturel 39

2.1.2 Les PET 40

2.2 Essais *in situ* : mise en place et analyse des données 46

2.2.1 Présentation de la machine d'essai TRACY 46

2.2.2 Acquisition et traitement des données 49

2.3 Analyse des clichés WAXS 51

2.3.1 Analyse des clichés relatifs aux essais *in situ* sur le caoutchouc naturel réticulé . . . 52
2.3.2 Analyse des clichés relatifs aux essais *in situ* sur le PET . . . 58

3 Cristallisation induite par la déformation du caoutchouc naturel réticulé sous traction et cisaillement combinés 62
3.1 Méthode expérimentale . . . 64
3.2 Rotation de la phase cristalline et étude des déformations propres . . . 66
3.2.1 Calcul de la base des déformations principales . . . 69
3.2.2 Calcul de la rotation de la phase cristalline . . . 71
3.2.3 Comparaison de la rotation des directions des déformations principales et de la phase cristalline . . . 73
3.3 Évolution de la phase cristalline en traction et cisaillement . . . 78
3.3.1 Évolution de la cristallinité . . . 79
3.3.2 Évolution des tailles de cristallites . . . 81

4 Étude et caractérisation de la cristallisation induite par la déformation du PET 89
4.1 Développement d'une phase organisée en traction uniaxiale . . . 91
4.1.1 Courbes mécaniques . . . 94
4.1.2 Étude de la microstructure induite . . . 95
4.1.3 De l'importance d'une étape de relaxation pour la formation d'une phase cristalline . . . 105
4.1.4 Synthèse . . . 112
4.2 Développement d'une phase organisée en traction biaxiale . . . 114
4.2.1 Protocole expérimental . . . 114
4.2.2 Courbes mécaniques . . . 116
4.2.3 Étude de la microstructure induite . . . 117
4.2.4 Synthèse . . . 120

5 Modélisation du comportement mécanique du PET et du caoutchouc naturel réticulé avec prise en compte de la cristallisation induite par la déformation 122
5.1 État de l'art concernant la modélisation du comportement mécanique avec prise en compte de la cristallisation induite par la déformation . . . 124
5.1.1 Modèles phénoménologiques . . . 124
5.1.2 Modèles analogiques . . . 124
5.1.3 Modèles thermodynamiques . . . 128
5.1.4 Modèles micro-mécaniques . . . 129
5.1.5 Conclusion . . . 130

5.2 Modélisation visco-hyperélastique 130
5.2.1 Définition du modèle 130
5.2.2 Cinétiques d'évolution de la microstructure 135
5.2.3 Stratégie d'identification 137
5.3 Résultats de l'identification 141
5.3.1 Résultats sur les caoutchoucs naturels réticulés 141
5.3.2 Résultats sur le PET 155
5.3.3 Comparaison et influence des paramètres 164

Conclusion générale **168**

Annexes **173**

A Potentiel d'Edwards-Vilgis en fonction des extensions principales **174**

B Écriture 3D du modèle **175**
B.1 Cinématique 175
B.2 Thermodynamique 176

C Écriture des dérivées partielles **181**

D Paramètres issus de l'identification pour les cas 1 à 4 et pour une vitesse d'étirage de 0,05 s^{-1} sur le caoutchouc naturel **183**

E Paramètres issus de l'identification pour les essais sur le PET à 90 °C **184**

Introduction

La cristallisation induite par la déformation des polymères ou SIC (pour strain-induced-crystallization en anglais) est le fait qu'une sollicitation mécanique peut accélérer la cristallisation d'un polymère amorphe. La formation de la phase cristalline résulte de la coopérativité des liaisons entre les chaînes rendue possible par la déformation qui permet de stabiliser les conformations propres à la phase cristalline sur une grande distance au détriment de l'amorphe. Après la déformation, la phase cristalline peut, selon le polymère, disparaître progressivement lorsque le matériau est ramené à déformation nulle ou être irréversible, ce qui peut s'expliquer par des différences d'énergies de liaisons inter-chaînes. Ainsi le caoutchouc est le siège d'une cristallisation réversible lors de la décharge tandis que le PET conserve une microstructure organisée à l'issue d'un cycle charge-décharge. Dans tous les cas, le phénomène est bénéfique. On sait que la SIC apporte au caoutchouc une excellente durée de vie sous sollicitation cyclique et c'est une des raisons pour laquelle on l'utilise pour la fabrication de pneumatiques. La phase cristalline qui se forme renforce le matériau notamment en entravant la propagation des fissures. Quant au PET, la SIC est le seul moyen de générer la microstructure optimale pour fabriquer des parois minces résistantes et optimiser la perméabilité aux gaz. C'est ce qui fait du PET un excellent matériau dans les domaines des fibres textiles, des emballages et des films techniques.

Quel que soit le polymère, la déformation doit amener un nombre suffisant de segments adjacents dans une conformation propice au développement d'un cristal. C'est à dire que localement, il faut donner la possibilité aux segments de chaînes de s'arranger de manière coopérative afin de former une structure cristalline. Un niveau de déformation minimal pour qu'une phase cristalline se développe est donc généralement observé. Il faut aussi que l'énergie mécanique soit utilisée à déformer les chaînes et non à provoquer un écoulement visqueux sous lequel les chaînes polymères n'interagissent que très faiblement. C'est à dire que la SIC est maximale lorsque le matériau présente un comportement caoutchoutique de type hyperélastique. La littérature est riche de données sur les caractéristiques de la SIC pour les deux matériaux. Les effets des conditions de déformation ont été analysés, pas toujours dans des conditions très bien contrôlées du point de vue du mécanicien. Toutefois l'influence de la densité de réticulation ou de l'ajout de charges sur le développement de la phase cristalline semble aussi assez bien documentée en ce qui concerne le caoutchouc

naturel. L'effet de l'architecture de chaînes des PET reste moins clair [1].

Pour ces deux matériaux, les auteurs s'accordent à dire que la cristallisation s'accompagne d'un durcissement mécanique. Certains auteurs ont tenté de relier les performances mécaniques à un taux de cristallinité, souvent mesuré *post mortem* après décharge avec un succès mitigé. De fait, le lien direct entre le comportement mécanique et la cristallisation reste à définir si on veut reproduire un modèle de comportement physique admissible.
Ainsi, la nature réversible de la SIC pour le caoutchouc a incité les auteurs dans ce domaine à développer des observations *in situ* en faisant appel à la technologie synchrotron. Les études ont été, de manière quasi exclusive, réalisées sur des éprouvettes déformées en traction uniaxiale. Dans le cas du caoutchouc naturel réticulé, matériau qui permet d'obtenir un état plus cristallin que les caoutchoucs synthétiques, sollicité en traction uniaxiale, à température ambiante et à des vitesses de déformation pas trop élevées (inférieures à 1 s^{-1}), on retient deux valeurs importantes du taux d'étirage :

- à partir d'un taux d'étirage de 4, la phase cristalline apparaît. Si on continue de déformer au-delà de cette valeur, la phase cristalline se développe en occupant un volume de plus en plus grand.
- en dessous d'un taux d'étirage de 3, en décharge, la phase cristalline formée au cours de la charge a complètement fondu

Ces deux valeurs critiques d'étirage (4 pour le début de la cristallisation et 3 pour la fusion complète) sont celles observées en traction uniaxiale pour les conditions de déformation évoquées. Pour autant, dans ces mêmes conditions, un consensus ne se dégage pas clairement quant à l'évolution des tailles de cristallites. La SIC pour d'autres sollicitations telles que la traction biaxiale ou le cisaillement n'a pas fait l'objet d'études approfondies et on ne sait pas si ces valeurs critiques restent valables dans ces cas. En parallèle, le durcissement structural ne semble pas tout entier dû à un effet de mélange d'une phase rigide (le cristal) et d'une phase plus molle (l'amorphe). En effet, des effets entropiques, i.e l'élongation des chaînes du réseau, semblent impliqués dans le durcissement.
En ce que qui concerne le PET, les déformations sont imposées au-dessus de l'ambiante (typiquement de 80 à 100 °C) dès lors les analyses post-étirage sont souvent précédées d'un refroidissement et d'une décharge. Les études réalisées au synchrotron restent rares. En conséquence la nature exacte de la phase qui se développe au cours de la déformation, et donc responsable du durcissement, ne fait pas l'objet d'un consensus. Certains auteurs définissent une mésophase intermédiaire et d'autres constatent que la nature de cette phase dépend des conditions de refroidissement post-étirage. Il est ainsi observé que la phase cristalline ne se développerait pas complètement au cours de la déformation et qu'une étape de relaxation des contraintes serait nécessaire pour atteindre la formation d'un cristal complet. Ainsi à une déformation donnée pourrait correspondre une microstructure amorphe ou une microstructure proche d'une semi-cristalline si on laisse aux

chaînes étirées la possibilité de relaxer après déformation. En conséquence, calculer un taux de cristallinité (par calorimétrie ou densimétrie) pour une déformation donnée n'aurait de sens que si on connaît précisément l'histoire mécanique et thermique du matériau étiré.
Les deux matériaux ont donc la capacité de faire évoluer leur microstructure sous déformation. Afin de parvenir au développement d'une phase cristalline, localement les chaînes doivent être étendues et orientées. Pour le PET, ces processus peuvent être progressifs et suffisamment lents pour être observables après trempe. A l'inverse, ce processus est très rapide pour le caoutchouc naturel réticulé (de l'ordre de 100 ms) et n'est pas observable avec les moyens actuels. En cela et bien que les deux matériaux soient différents, ils doivent nous informer à divers niveaux sur le même processus de réarrangement moléculaire pour parvenir à stabiliser les interactions entre les chaînes et ainsi former une phase cristalline. Étudier le processus pour le PET est un moyen de comprendre ce qui se passe au cours de l'instant précédant l'apparition de la phase cristalline. Le caoutchouc nous permettra de visualiser comment le cristal déjà formé accommode une sollicitation.
Nos travaux visent à apporter des réponses à ces différentes problématiques et à proposer un modèle de comportement. La littérature à ce sujet propose des modèles capables de reproduire les comportements mécaniques observés mais très souvent la reproduction des décharges est absente. Enfin certains modèles décomposent le comportement du matériau en deux contributions, l'une amorphe et l'autre cristalline. Pour cette dernière, un paramétrage avec un taux de cristallinité est souvent employé. Cette approche n'est pas celle qui nous semble la plus appropriée dans le cas du PET notamment puisque cela semble contraire aux observations expérimentales.

Objectifs

Les travaux de thèse s'inscrivent dans la volonté d'apporter notre contribution et notre vision du phénomène de cristallisation induite par la déformation. En parallèle, nous avons aussi la volonté de développer notre modèle mécanique en prenant en compte la cristallisation induite par la déformation avec notre approche. Nous définissons dès lors les objectifs de la thèse qui sont :

- étudier la cristallisation induite par la déformation d'un caoutchouc naturel réticulé déformé en traction uniaxiale seule et en cisaillement précédé d'un pré-étirage uniaxial. Cette étude devra permettre de caractériser la cristallisation induite par la combinaison de différentes déformations et d'évaluer, si elles existent, les similitudes et les différences concernant l'évolution de la phase cristalline sous ces différents chargements.
- caractériser la nature de la phase qui se développe lorsqu'on déforme le PET et évaluer les apports d'une étape post-étirage de relaxation des contraintes. Les ré-

sultats obtenus devront permettre de dire si la simple déformation du PET, dans les conditions favorables, suffit ou non à former un cristal PET complet, c'est à dire avec l'ensemble des périodicités propres au cristal PET.
– alimenter un modèle de comportement en y insérant la cristallisation induite par la déformation avec une approche qui sera justifiée par les résultats expérimentaux. Le modèle devra être capable de reproduire le comportement mécanique des deux matériaux en charge et en décharge pour différentes conditions de déformation.

Démarche

La démarche qui est suivie consiste dans un premier temps à étudier la phase cristalline qui se développe lorsqu'on déforme les deux matériaux dans les conditions favorables. La seconde partie du travail consiste à modéliser le comportement mécanique des deux matériaux.

Le chapitre 1 a pour premier objectif de présenter les caractéristiques des deux matériaux étudiés et ce qu'apporte la cristallisation induite à leur comportement mécanique. Les éléments influençant le phénomène pour les deux matériaux sont détaillés. En parallèle, les caractéristiques de la cristallisation statique sont présentées. Partant de ce qui est connu dans la littérature, les attentes des études expérimentales sont présentées.

Le chapitre 2 est consacré aux caractérisations mécanique et microstructurale des deux matériaux utilisés. Ces études sont menées afin de définir les conditions de déformation qui permettent d'observer la cristallisation induite par la déformation. Une seconde partie détaille plus spécifiquement les méthodes d'analyse des données obtenues par diffraction des rayons X. Une discussion sur les méthodes de désommation utilisées est proposée.

Le chapitre 3 traite des caractéristiques du phénomène pour des échantillons de caoutchouc naturel réticulé qui sont sollicités en traction et en cisaillement. Ces essais sont réalisés *in situ* avec un montage expérimental spécifique. La combinaison d'un étirage uniaxial et d'un cisaillement induit le développement d'une phase cristalline qui tourne au cours de ce second mode de déformation. Cette rotation est comparée à l'orientation des directions des déformations principales. Enfin, à travers le calcul des tailles de cristallite et d'un indice de cristallinité, le déroulement de la cristallisation induite par la déformation est comparé pour ces différentes sollicitations.

Le chapitre 4 traite des caractéristiques de la cristallisation induite pour le PET. Pour ce dernier, des essais de traction uni- et biaxiale sont mis en place et utilisés pour caractériser la nature de la phase qui se développe au cours de la déformation. Un point

notamment développé dans ce chapitre concerne l'importance d'une étape de relaxation post-étirage dans le perfectionnement de la phase cristalline. En complément, des essais *in situ* sont réalisés afin de mieux évaluer ce qui peut se passer au cours de cette étape post-étirage.

Les chapitres 3 et 4 amènent à différentes observations et justifient notamment que la phase cristalline ne peut se décrire à partir d'un unique descripteur physique. Ce constat est repris dans le chapitre 5 qui traite de la modélisation du comportement mécanique des deux matériaux. Un modèle de comportement mécanique existant est repris et la cristallisation induite par la déformation y est intégrée. Notre approche est validée pour les deux matériaux et pour différentes conditions de déformation.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Ce chapitre propose d'abord les principales caractéristiques des deux matériaux. Ensuite, un rappel des mécanismes mis en jeu dans la formation d'un cristal de polymère est donné. Enfin et pour les deux matériaux les mécanismes induisant la formation de la phase cristalline sont présentés ainsi que les caractéristiques de cette phase. L'objectif étant d'introduire les enjeux de la thèse.

1.1 Les matériaux : le caoutchouc naturel et le PET

L'étude proposée se fait sur deux matériaux : le caoutchouc naturel et le PET. Ces deux matériaux très différents dans leur formulation chimique et dans leur application présentent néanmoins la capacité de cristalliser sous déformation. Dans notre développement, nous introduirons brièvement le déroulement de la cristallisation statique de chacun afin de définir les différences avec la cristallisation induite qui est celle qui nous intéressera.

1.1.1 Le caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel provient du latex qui est récolté sur des arbres comme l'hévéa. La première étude sur le matériau a été réalisée au $XVIII^{ème}$ siècle en Équateur et en Guyane. Le terme caoutchouc provient de l'expression indienne : bois ("cao") qui pleure ("tchu"). La vulcanisation du caoutchouc a été inventée par Charles Goodyear en 1839. Celle-ci consiste à créer des ponts atomiques entre les chaînes macromoléculaires. Ces ponts sont constitués d'atomes de soufre ou de carbone. Les ponts de soufre ne contiennent pas tous le même nombre d'atomes, on parle de ponts polysulfure. Les nœuds ainsi obtenus sont appelés nœuds de réticulation. Le premier caoutchouc synthétique a été produit par Fritz Hoffman en 1909. Aujourd'hui le caoutchouc est utilisé dans la fabrication de nombreux produits et principalement dans celle des pneumatiques. Le caoutchouc naturel est principalement constitué de chaînes de polyisoprène cis 1,4 (94 % en masse, figure 1.1 (a)) et le reste est un ensemble de composants (6 % en masse). Ces derniers comprennent des agrégats de protéines (avec des tailles atteignant jusqu'à 50 μm), des cristaux de quebrachitol (hydrates de carbone dont la taille peut atteindre 20 μm) et un ensemble d'acides gras et de phospholipides sous la forme de micelles (d'une dizaine de micromètres). Le caoutchouc synthétique est, quant à lui, constitué de chaînes de polyisoprène cis 1,4 et trans 1,4 mais ne contient pas de résidus végétaux. Les deux matériaux sont susceptibles de cristalliser sous déformation mais dans des proportions différentes (le polyisoprène synthétique cristallise moins que le naturel). Cette différence de comportement est en partie due à la différence de proportion d'isomères cis 1,4 qui constituent la totalité des chaînes polymères naturelles mais seullement 98,5 % des chaînes synthétiques, les chaînes restantes étant constituées d'isomères trans 1,4 (figure 1.1 (b)).

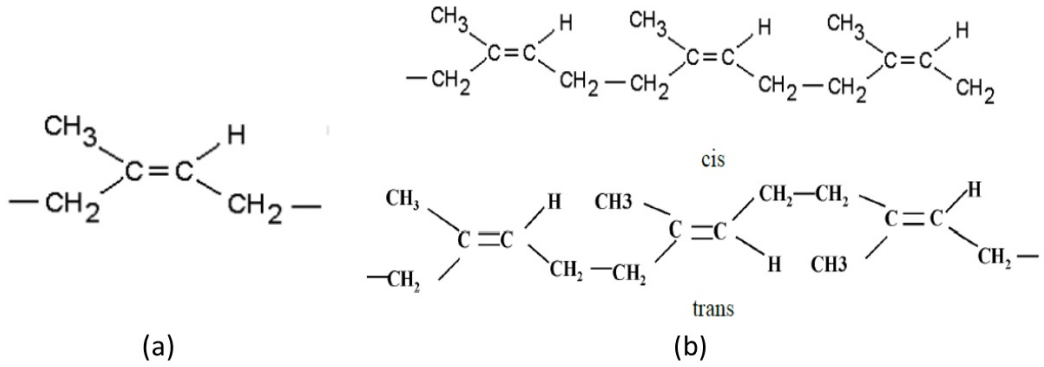


FIGURE 1.1 – Unité d'isoprène (a). Illustration des isomères cis et trans (b).

1.1.2 Le PET

Le polyéthylène-téréphtalate ou PET (figure 1.2) est un thermoplastique semi-cristallin appartenant à la famille des polyesters. Il est généralement obtenu par estérification directe et est issu de la réaction de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol avec l'élimination d'eau (figure 1.3) jusqu'à obtention d'un degré de polymérisation moyen $D\bar{P}n$ compris entre 5 et 10 monomères par branche. Cette réaction d'estérification se déroule dans une enceinte pressurisée (de 2 à 6 bars) et chauffée (entre 260 et 280 °C). La polycondensation se poursuit ensuite sous vide avec l'utilisation d'un catalyseur comme l'antimoine. La longueur moyenne des chaînes atteinte à l'issue de cette étape est d'environ 100 monomères. Afin d'atteindre des degrés de polymérisation compris entre 240 et 300, une étape de polycondensation en phase solide est mise en œuvre à l'issue de la polycondensation. Suite à cette dernière étape, des granulés de PET sont récupérés en sortie du réacteur. L'augmentation du degré de polymérisation se fait progressivement par paliers de température.

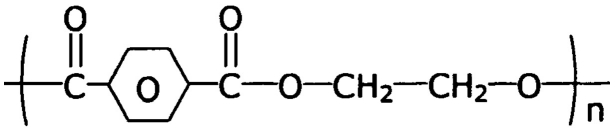


FIGURE 1.2 – Motif de répétition de PET.

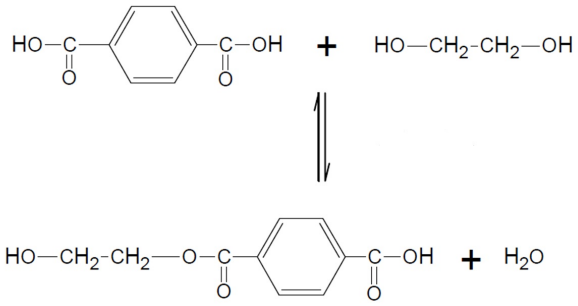


FIGURE 1.3 – Réaction d'estérification de l'acide téréphtalique et de l'éthylène-glycol.

Le matériau est notamment utilisé pour la mise en forme de bouteilles. Cette application industrielle nécessite la production de préformes injectées pour lesquelles l'on évite la cristallisation au cours de leur mise en forme. Pour cela, le PET utilisé est en fait un copolyester statistique obtenu en présence d'acide isophatique (AIP) et de diéthylène-glycol (DEG). Ces éléments rompent la régularité des chaînes et cela entraîne un ralentissement des cinétiques de cristallisation.

1.2 De la déformation à la formation d'une phase cristalline

Imposer une grande déformation à un polymère nécessite que celui-ci fasse évoluer l'organisation du réseau de chaînes enchevêtrées ainsi que la conformation globale des chaînes polymères. Ce changement global se fera par l'accumulation de changements locaux des conformations le long du squelette. Ainsi, si nous considérons une chaîne de PET de manière simplifiée comme une succession de conformations trans et gauche autour du groupement ester, la déformation s'accompagne d'une augmentation du nombre de conformations trans (figure 1.4). Cette dernière permet d'aboutir à la conformation globale la plus étendue.

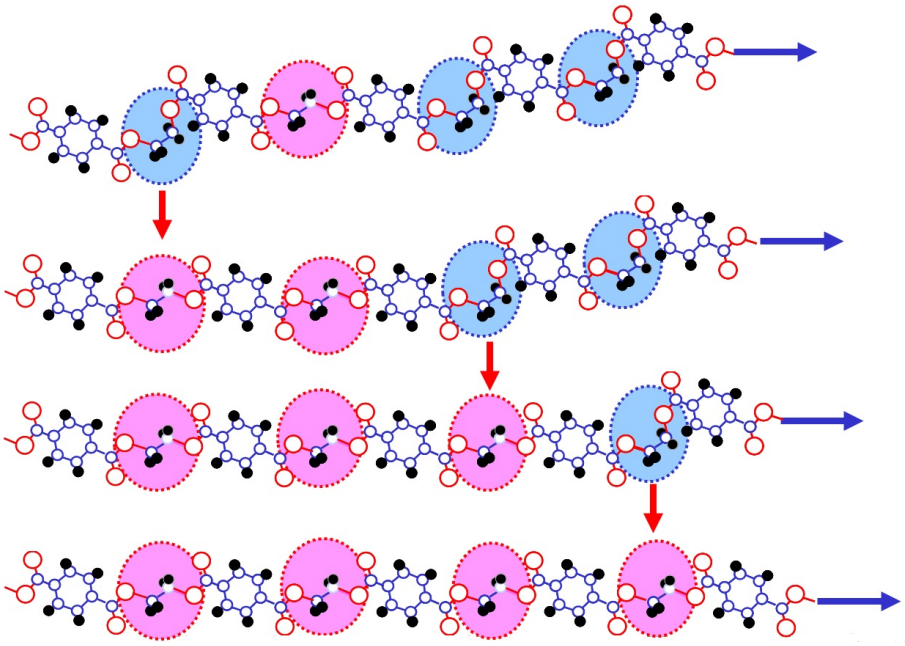


FIGURE 1.4 – Illustration de l'évolution progressive des conformations gauche en trans au cours de la déformation. Illustration avec une chaîne de PET composée de plusieurs unités de répétitions.

Deux chaînes étendues et parallèles vont développer des interactions coopératives. Les portions de chaînes s'organisent entre elles périodiquement dans les trois directions de l'espace en stabilisant les conformations par les interactions intermoléculaires. Elles forment des ensembles cristallins dont on définira le système de manière classique par la symétrie des empilements. Ainsi le PET construira un système triclinique alors que le caoutchouc construira un système proche de l'orthorhombique. La littérature propose ainsi des mailles cristallines qui mettent en évidence les symétries du système. Pour les deux matériaux de l'étude, la littérature s'accorde sur la figure 1.5.

L'une des différences entre ces deux matériaux est que les interactions intermoléculaires qui sont nécessaires à la cohésion du cristal ont des niveaux d'énergie très différents. Pour le PET, les interactions les plus fortes sont celles entre les noyaux benzéniques qui sont des liaisons π dont le niveau d'énergie moyen est de 250 $kJ.mol^{-1}$. Dans les cas du caoutchouc naturel, seules des interactions de type Van der Waals interviennent dont le niveau d'énergie maximal est de 30 $kJ.mol^{-1}$. On voit donc que les liaisons à créer pour obtenir une phase cristalline dans un caoutchouc naturel demandent moins d'énergie mais qu'elles sont par conséquent moins coûteuses en énergie être rompues.

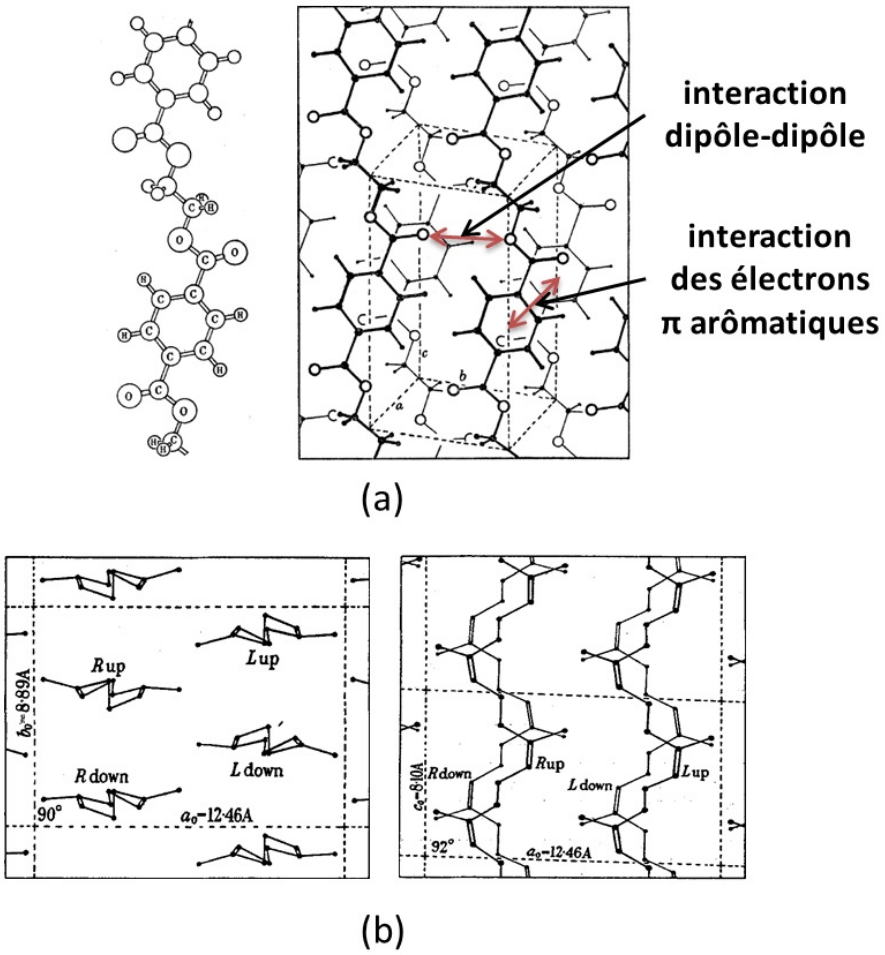


FIGURE 1.5 – (a) Configuration de la molécule de PET (à gauche) et vue en perspective de la maille élémentaire du PET (à droite) [2]. (b) Vue selon l'axe c (à gauche) et selon l'axe b de la maille du caoutchouc naturel [3].

La suite détaille ce qu'on sait de chacun des ces polymères.

1.3 Cristallisation induite par la déformation des caoutchoucs naturels réticulés

1.3.1 Maille cristalline

Le système cristallin du caoutchouc naturel a fait l'objet de nombreuses études. Des équipes ont notamment proposé soit un système monoclinique [3–5] soit un système orthorhombique [6–8] . La différence entre ces systèmes se fait notamment à partir du choix du groupe d'espace et de l'interprétation des réflexions de basse intensité. D'un point de vue géométrique la différence entre les deux mailles associées est faible et consiste en une différence de valeur de l'angle β (92° pour Bunn [3] et 90° pour le système orthorhombique). Pour le système orthorhombique les paramètres de maille sont présentés sur le

tableau 1.1 ;

a	b	c	α	β	γ
12,58 Å	8,98 Å	8,20 Å	90°	90°	90°

Tableau 1.1 – Paramètres de maille du caoutchouc naturel [8].

Quels que soient les systèmes cristallins adoptés, le motif est constitué de quatre segments de chaînes, chacune étant composée de deux unités d'isoprène. Parmi ces quatre segments, deux ont leur groupement méthyle ($-CH_3$) dirigés vers le bas et les deux autres sont dirigés vers le haut (figure 1.6).

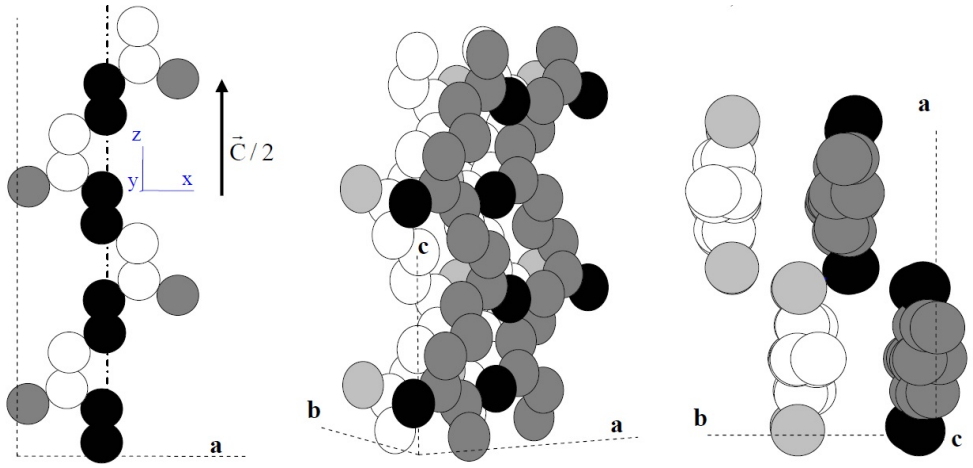


FIGURE 1.6 – Chaîne selon l'axe c (à gauche) (les liaisons simples sont en noir, les liaisons double en blanc et le groupement méthyle en gris . Vue en perspective de la maille cristalline (au milieu). Vue de la maille cristalline selon l'axe c (à droite) [9].

1.3.2 Cristallisation thermique du caoutchouc naturel

En parallèle de la cristallisation induite par la déformation, il est important de connaître la cristallisation thermique du caoutchouc naturel qui existe. En effet, on doit se placer dans des conditions expérimentales de sorte que ce phénomène n'intervienne pas au cours de la déformation afin d'éviter la compétition entre les deux types de cristallisation.
La cristallisation thermique nécessite que le matériau soit à une température supérieure à celle de transition vitreuse afin que les chaînes aient suffisamment de mobilité pour s'organiser partiellement en une phase cristalline et à une température inférieure à celle de fusion au-delà de laquelle le matériau reste amorphe. Pour un caoutchouc non réticulé, le pic de cristallisation se situe à -25 °C [10]. Pour ce type de caoutchouc, la cristallisation thermique ne se déroule plus au-delà de quelques degrés Celsius. Cela reste vrai pour les systèmes réticulés et non chargés [11]. Pour ces caoutchoucs, la phase cristalline a complètement fondu au-delà de 5 °C (figure 1.7).

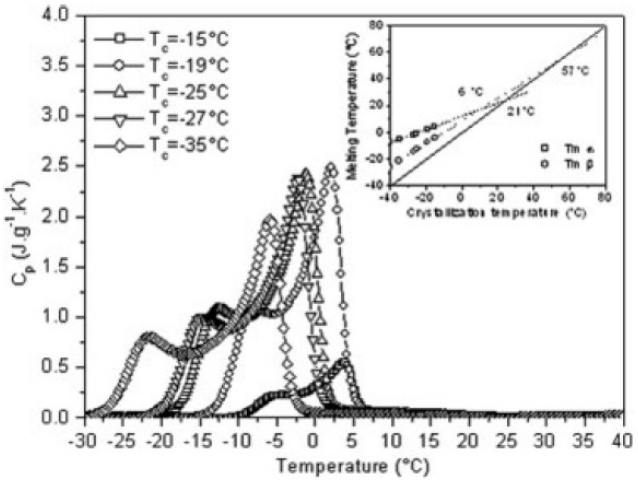


FIGURE 1.7 – Thermogrammes obtenus par DSC sur un caoutchouc naturel réticulé maintenu à différents températures pendant 16 h [11].

Lorsque le matériau cristallise statiquement, les cristaux de caoutchouc s'organisent dans des sphérolites imparfaits [12–14]. Deux phases coexistent et donnent lieu à deux types de sphérolites discernables par microscopie électronique en transmission. La présence de ces deux phases α et β est confirmée par la présence de deux pics endothermiques sur les thermogrammes (figure 1.8). Les lamelles de la phase β croissent plus lentement que celles de la phase alpha. La phase α est celle qui fond en premier au cours d'une montée en température.

Le caoutchouc naturel est aussi sensible aux phénomènes de cristallisation sous écoulement. Cela a été mis en évidence par des essais de pré-étirage (aux alentours de 25 °C) suivie d'une cristallisation thermique. La cristallisation est alors accélérée [15–17]. La morphologie obtenue est de type shish-kebab qui est celle observée pour des polyéthylènes cristallisant sous écoulement (figures 1.8 et 1.9) [18, 19]. La partie shish correspondant aux cristaux qui se développent le long de l'axe d'étirage, cette morphologie s'apparente à des fibrilles mais n'a jamais été observée concrètement. La partie kebab correspond à des ensemble de cristallites qui croissent par épitaxie selon les directions perpendiculaires à celle de traction. Pour cette morphologie, on retrouve la présence des deux phases α et β [14, 20].

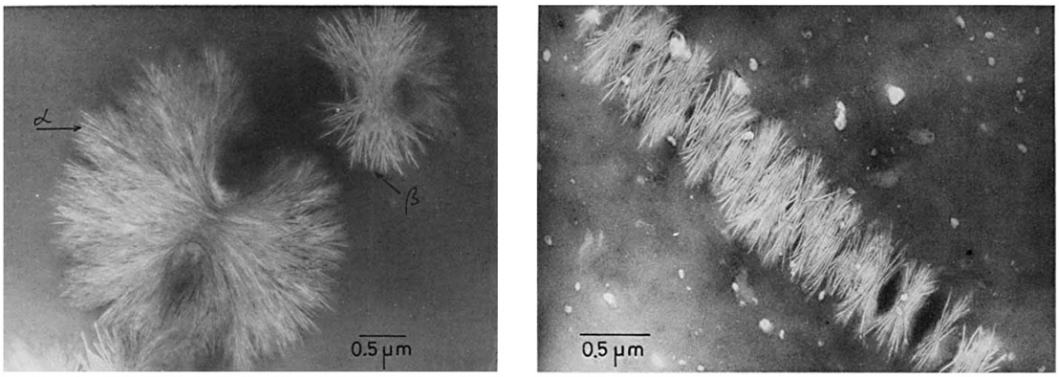


FIGURE 1.8 – Sphérolites des phases β et γ d'un échantillon cristallisé 17 h à $-26\ °C$ (a). Image d'une structure dite shish-kebab d'un échantillon pré-étiré à 100% et cristallisé 2 h à $-26\ °C$ [14].

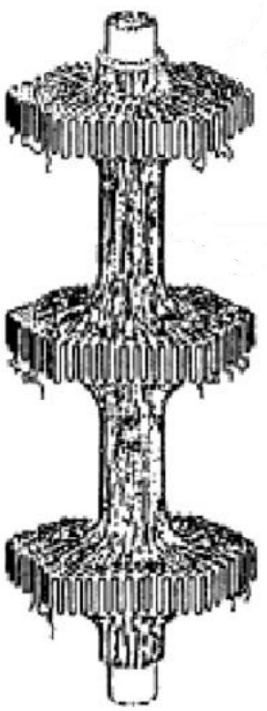


FIGURE 1.9 – Illustration de la structure dite shish-kebab.

1.3.3 Orientation des molécules au cours de la déformation

La cristallisation induite par la déformation se manifeste lorsque la déformation macroscopique atteint une valeur limite et dans des conditions thermiques telles que la cristallisation statique ne prenne pas place. On pourrait supposer que les chaînes sont suffisamment orientées par l'étirage. Pour autant les chaînes ne restent pas également orientées dans les phases amorphe et cristalline. Ainsi, l'orientation des chaînes a été étudiée par Mitchell à

différentes températures [21]. Il a notamment observé que la fonction d'orientation (déterminée à partir des données de diffraction aux grands angles ex-situ) de la partie amorphe restait faible au cours de tout l'étirage et bien que la cristallisation se produisait à partir d'un seuil de déformation (figure 1.10).

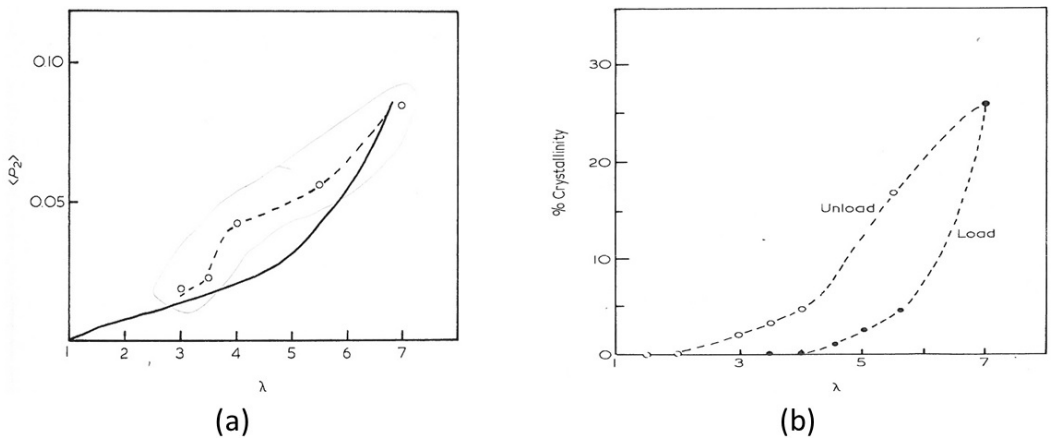


FIGURE 1.10 – Évolution de la fonction d'orientation de la phase non cristalline en fonction du taux d'étirage à 21 °C au cours d'une charge-décharge en traction. Les données pour la charge sont tracées en trait plein et celles pour la décharge en traits pointillés (a). Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux d'étirage (b) [21].

L'étude de l'orientation des chaînes a aussi été réalisée par dichroïsme infrarouge [22]. La fonction d'orientation de la phase cristalline, initialement nulle, augmente très rapidement à partir d'un taux d'étirage de 4 (taux critique relevé ci-dessus). La phase amorphe, quant à elle, reste peu orientée au cours de la déformation. Cette observation a été confirmée par diffraction des rayons X au cours d'essais *in situ* (figure 1.11) [23–26]. Ce qui signifie que la majorité des segments de chaînes qui ne sont pas impliqués dans une cristallite reste peu orientée par rapport à la direction de sollicitation. A ce propos, Tosaka et al. font l'hypothèse que le réseau de chaînes présente des hétérogénéités de nombre de motifs de répétition entre nœuds de réticulation. Par conséquent, ce sont les segments de chaînes les plus courts qui sont susceptibles d'être impliqués dans la germination ou la croissance d'une cristallite tandis que les plus longs n'ont pas atteint leur élongation critique [27].

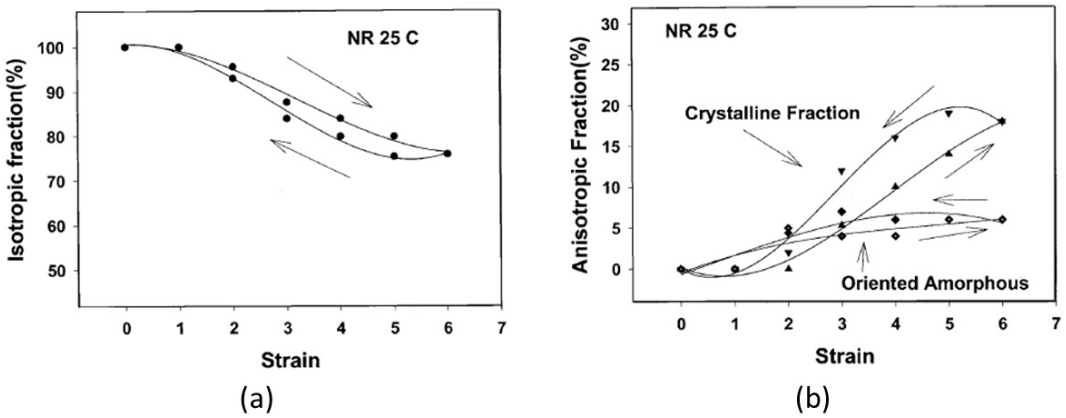


FIGURE 1.11 – Évolution de la fraction isotrope (amorphe) en fonction de la déformation (a) et évolution de la fraction anisotrope (phase cristalline et phase amorphe orientée) en fonction de la déformation (b) pour un caoutchouc naturel réticulé au soufre étiré à 25 °C [26].

1.3.4 Cristallisation induite par la déformation

La cristallisation induite par la déformation a été observée pour la première fois par Katz en 1925 par diffraction des rayons X sur un échantillon étiré en traction uniaxiale [28]. De nombreux paramètres influencent la formation d'une phase cristalline au cours de la déformation tels la densité de réticulation, la vitesse de déformation.... Tous les paramètres ne sont pas détaillés dans cette partie mais à ce sujet, le lecteur est invité à se référer à différentes études [29], [30].

1.3.4.1 Effet de la densité de réticulation

Les nœuds de réticulation sont des lieux où la formation de cristallites semble impossible. En conséquence, on peut supposer que ceux-ci ne sont pas directement favorables à la cristallisation. Toutefois ce sont bien les nœuds de réticulation qui autorisent l'orientation des chaîne qui elle est favorable à la cristallisation. Cependant, un premier résultat intéressant à ce sujet est que quelle que soit la densité de réticulation la cristallisation induite débute toujours à un taux d'étirage égal à 4 (figure 1.12, pour un échantillon déformé à température ambiante et à une faible vitesse de déformation) [27, 31–35]. Ce résultat est en contradiction avec la théorie de Flory [36] selon laquelle la cristallisation induite est favorisée par l'extension des chaînes mais compatible avec l'idée d'un réseau hétérogène. Dès lors la cristallisation se produirait surtout là où les segments de chaînes sont les plus courts [27].

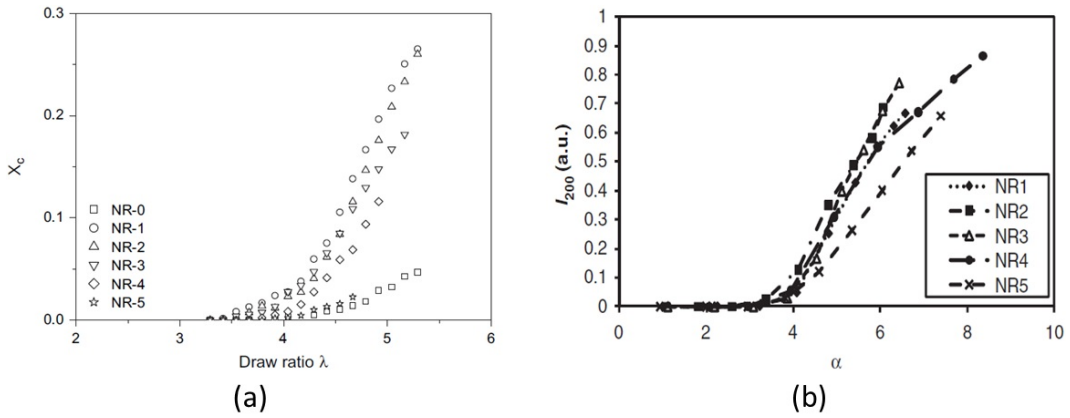


FIGURE 1.12 – Évolution de l'indice de cristallinité en fonction de la déformation pour des élastomères à base caoutchouc naturel à différentes densités de réticulation (a) [34]. Évolution de l'intensité I_{200} en fonction de la déformation pour des élastomères à base caoutchoucs naturels à différentes densités de réticulation (b) [37].

La densité de réticulation a aussi un effet sur la taille des cristallites. Une densité faible conduit à des cristallites de plus grandes tailles comme si elles occupaient un volume plus grand entre les points de réticulation. C'est ce qui est observé dans différentes études [31, 32, 34]. Cependant les évolutions des tailles de cristallites dans les directions normales à celles de traction sont soit observées décroissantes en fonction de la déformation [31], [32] soit croissantes [34] au cours de la déformation (figure 1.13). Les différences d'évolution des tailles de cristallites peuvent principalement s'expliquer par les méthodes d'analyse et de désommation utilisées par les auteurs. Ce point sera explicité dans le chapitre 2. Finalement, les études les plus récentes démontrent qu'une densité de réticulation intermédiaire (environ $1,2.10^{-4}$ $mol.cm^{-3}$) amène à la plus grande vitesse de cristallisation [34].

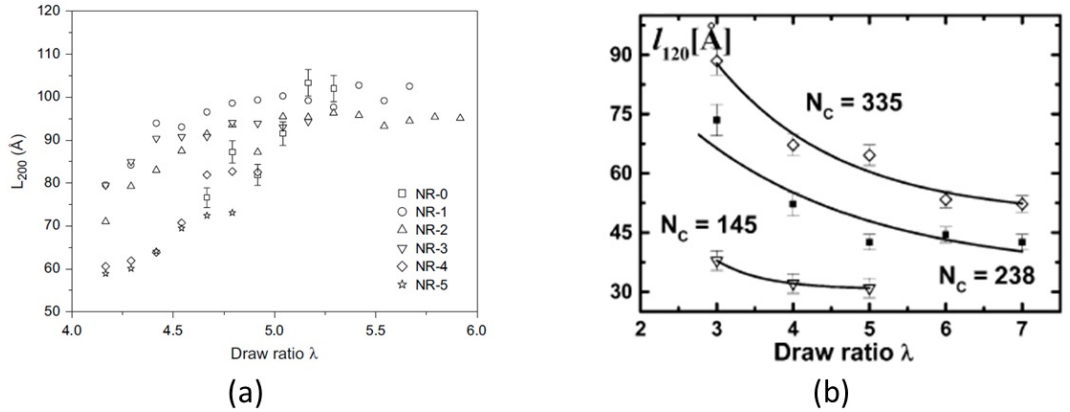


FIGURE 1.13 – Évolution de la taille de cristallite L_{120} selon la déformation imposée pour un caoutchouc naturel réticulé à différentes densités de réticulation d'après Chenal et al. (a) [34] et d'après Trabelsi et al. (b) [31].

1.3.4.2 Effet de la température de déformation

La température a pour principal effet de retarder le début de la cristallisation lorsqu'elle augmente depuis la température ambiante. Une augmentation de température décale le début de cristallisation à des taux d'étirage plus grands et cela a pour effet de diminuer l'hystérèse mécanique associée [38–42] (figure 1.14). Malgré les travaux présents dans la littérature, l'évolution de la phase cristalline en termes de tailles de cristallites et de volume cristallin ne semble pas encore étudiée pour ces conditions de déformation.

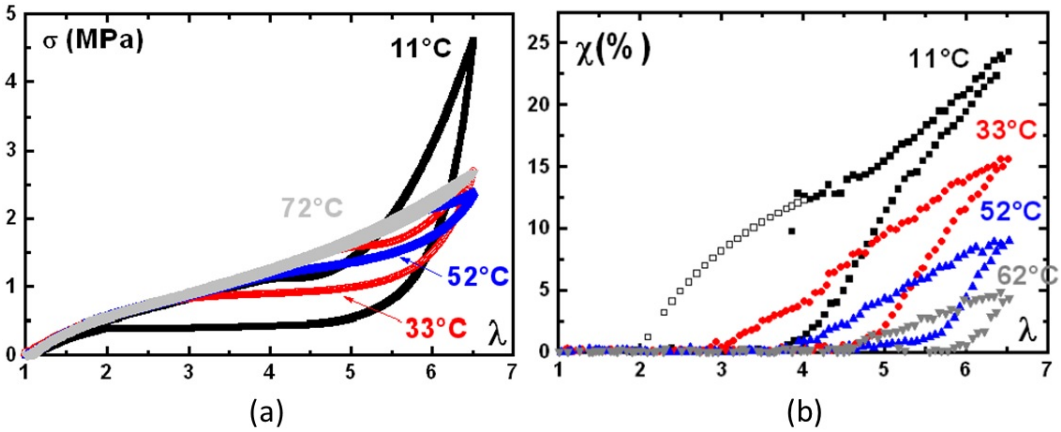


FIGURE 1.14 – Évolution de la réponse mécanique (a) et du taux de cristallinité (b) du caoutchouc naturel réticulé étiré à différents températures [38].

1.3.4.3 Effet de la vitesse de déformation

La vitesse de déformation a plusieurs effets sur la phase cristalline qui se développe au cours de la déformation. Tout d'abord, à des grandes vitesses de déformation (supérieures à 1 s^{-1}), le début de la cristallisation est décalé vers des taux d'étirage plus grands [9, 38, 43] (supérieurs à 4). Cependant pour des matériaux peu réticulés, il a été observé que la cristallisation était avancée lorsque la vitesse de sollicitation augmentait [44]. Cet effet contraire au précédent a été attribué au fait que les enchevêtrements sur les chaînes libres étaient bloqués à des grandes vitesses de déformation et que par conséquent ils agissaient comme des nœuds de réticulation.
Pour de grandes vitesses de déformation, il devient difficile d'acquérir des données avec un temps d'exposition suffisant. Pour pallier à ce problème, plusieurs études ont été menées avec un système stroboscopique [45], [46] au cours de déformations cycliques (figure 1.15).

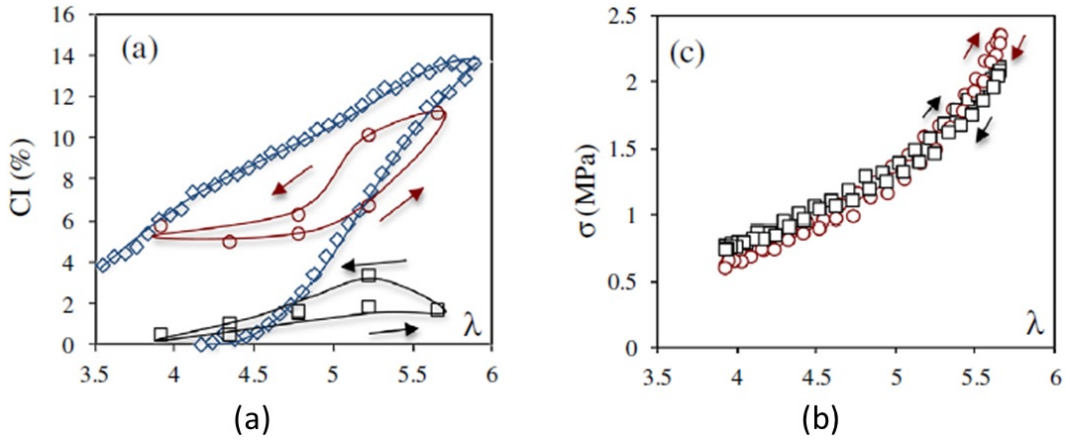


FIGURE 1.15 – Évolution de l'indice de cristallinité (a) et de la contrainte (b) en fonction de la déformation à différentes fréquences : 2 Hz (en rouge), 10 Hz (en noir). La courbe bleue est obtenue pour un essai à faible vitesse de déformation [42].

1.3.5 De l'importance de la cristallisation induite par la déformation sur le comportement mécanique du matériau

La cristallisation induite par la déformation améliore les propriétés mécaniques du matériau. Lorsque celui-ci est déformé au cours d'une charge-décharge (en traction uniaxiale), la courbe contrainte-déformation présente une hystérèse. Ce comportement est relié à la phase cristalline qui se développe et fond au cours du cycle [23, 24, 26, 31, 47].

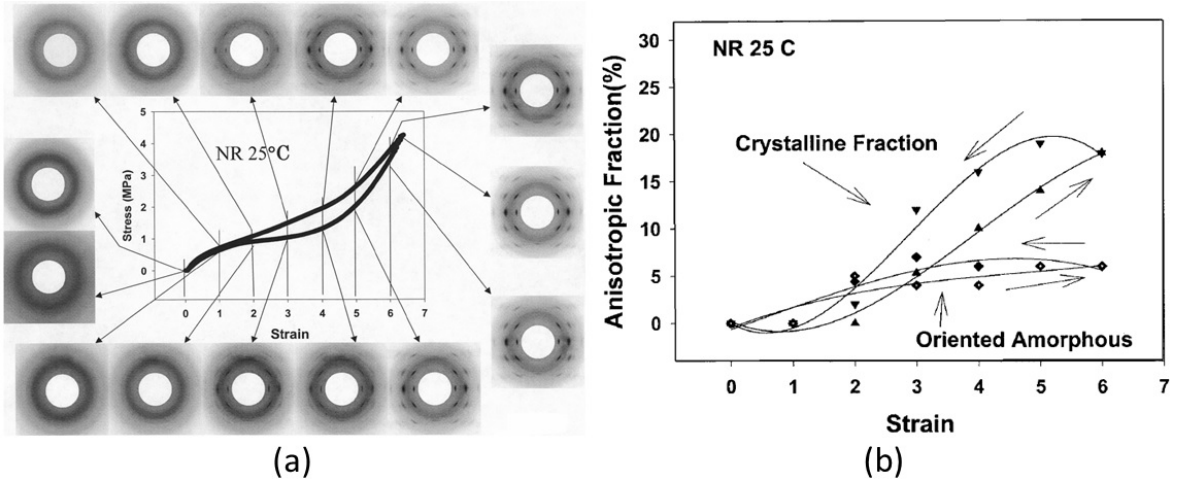


FIGURE 1.16 – Courbe contrainte-déformation et clichés de diffractions WAXS associés pour un caoutchouc naturel réticulé au soufre (a). Évolution des fractions cristalline et amorphe orientée en fonction de la déformation (b) [26].

Les cristallites qui se développent agissent comme des nœuds de réticulation ce qui renforce le réseau de chaînes et génère le durcissement mécanique [41]. Le fait que la

cristallisation induite renforce le matériau explique son excellente durée de vie pour des sollicitations cycliques. L'influence de la cristallisation induite sur la durée de vie du caoutchouc en fatigue a fait l'objet de nombreuses études [48–55]. Les cristallites qui se développent au cours de la déformation agissent comme des nœuds de réticulation mais jouent aussi le rôle d'obstacles à la propagation de l'endommagement dans le matériau [52, 56–58]. A ce sujet des études ont été menées afin d'évaluer l'évolution de la cristallinité en pointe de fissure, à cet endroit la déformation locale est suffisamment grande pour induire une phase cristalline, une cartographie de la cristallinité en pointe de fissure est présentée sur la figure 1.17. Cette dernière démontre que la cristallinité est la plus forte dans le prolongement de la fissure et c'est ce qui ralentit sa propagation.

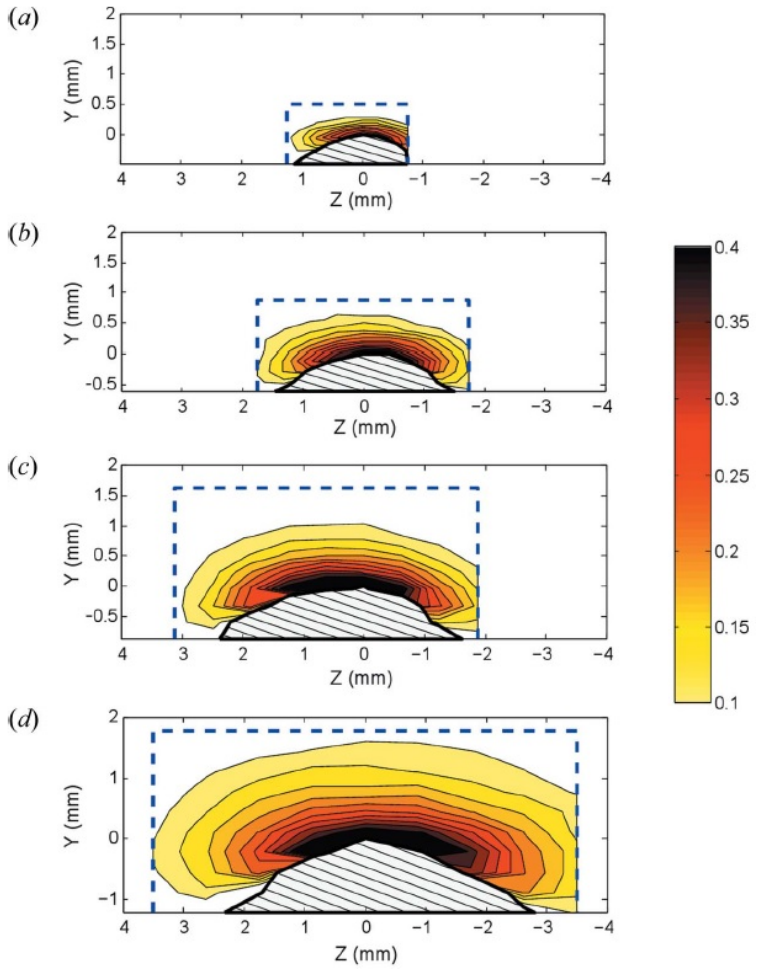


FIGURE 1.17 – Indice de cristallinité autour d'une entaille à différents taux d'étirage : 1.46 (a), 1.61 (b), 1.77 (c) et 1.92 (d) [59].

Comme en traction, la cristallisation induite explique en partie la bonne tenue en fatigue des éprouvettes sollicitées en torsion de manière cyclique. Pour ce type de test, des éprouvettes diabolos (figure 1.18 (a)) sont utilisées et montées sur un banc expérimental qui permet d'appliquer des cycles de torsion. Si on se place dans un plan en coupe de

l'échantillon, les déformations imposées à l'éprouvette correspondent à du cisaillement (figure 1.18 (b)). Ces déformations sont maximales à la périphérie de l'échantillon et nulles selon l'axe de torsion. Il est observé que les éprouvettes rompent au centre de l'échantillon (figure 1.18 (a)) là ou le cisaillement est nul. La propagation de l'endommagement depuis le centre de l'éprouvette est entravée et freinée par la formation de cristallites.

FIGURE 1.18 – Vue d'une éprouvette diabolo sollicitée en torsion (à gauche), cavité observée à l'intérieur de l'éprouvette préalablement sollicitée après découpe longitudinale (au milieu) et faciès de rupture d'une éprouvette (à droite) (a) [60]. Répartition des déformations de cisaillement dans une vue en coupe (b).

1.4 Cristallisation induite par la déformation du PET

1.4.1 Maille cristalline

Les conformations principales qui nous intéressent dans le PET sont soit gauche soit trans. Les deux coexistent dans la phase amorphe mais seule les conformations trans sont impliquées dans la phase cristalline du PET [61], [62]. Un seul système triclinique est rapporté. Les paramètres les plus communément utilisés sont présentés dans le tableau 1.2. Le motif associé à cette maille comprend quatre segments de chaînes de PET avec un seul motif de répétition.

a	b	c	α	β	γ
4,56 Å	5,94 Å	10,75 Å	98,5°	118°	112°

Tableau 1.2 – Paramètres de maille du PET [2].

La chaîne polymère n'est pas parallèle à l'un des axes de la maille et est légèrement "tiltée". Néanmoins la famille de plans $(\bar{1}05)$ est perpendiculaire à l'axe de la chaîne. C'est pourquoi cette famille de plans est souvent utilisée pour caractériser l'orientation de la structure cristalline qui se développe à travers le calcul d'une fonction d'orientation [63]. La diffraction associée n'est pas toujours évidente à voir et les diffractions des familles de plans (100) et (010) sont parfois utilisées pour étudier l'orientation de la phase cristalline.

1.4.2 Cristallisation thermique du PET

Le PET a la capacité de cristalliser thermiquement soit à partir de l'état fondu soit à partir de l'état amorphe trempé (cristallisation froide) une fois qu'il est chauffé à des températures supérieures à la température de transition vitreuse (aux alentours de 80 °C). Dans les deux cas, la cristallisation se déroule selon les deux mécanismes que sont la germination et la croissance et amène la formation de sphérolites (figure 1.19 (a)). Deux processus successifs sont quelques fois rapportés correspondant à de la cristallisation primaire et à de la cristallisation secondaire [64] (figure 1.19 (b)). La première est attribuée à la formation de sphérolites et la seconde à la formation de fibrilles entre les lamelles des sphérolites issus de la cristallisation primaire. La cristallisation thermique doit être évitée dans notre cas pour se concentrer sur la cristallisation induite par la déformation.

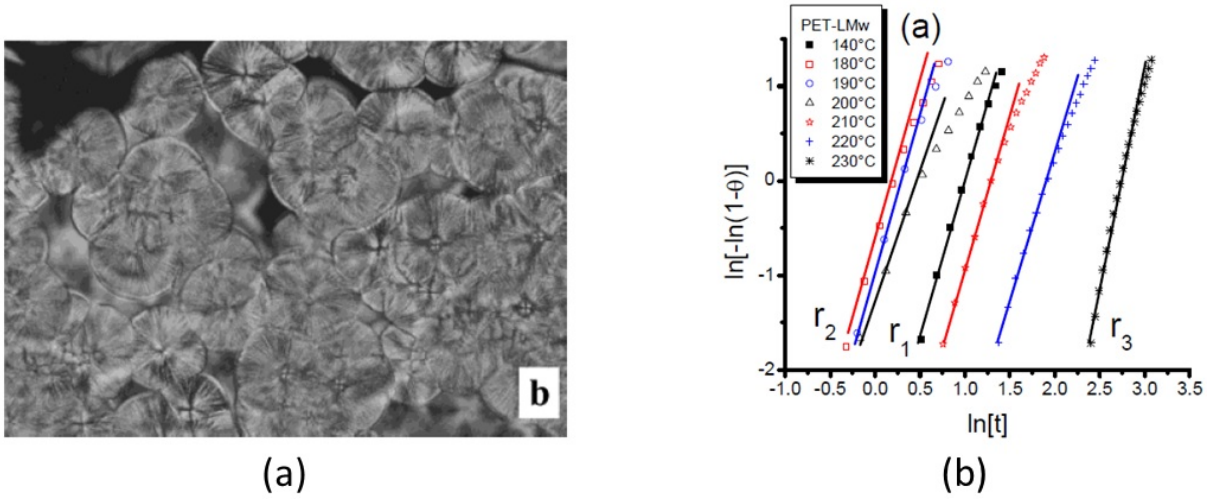


FIGURE 1.19 – Vue en microscopie otique polarisée de sphérolites de PET dans le cas d'une cristallisation isotherme depuis l'état fondu (280 °C, 3 min) à 200 °C (a) [65]. Identification des paramètres de la loi d'Avrami pour des cristallisations isothermes à différentes températures (b) [66].

1.4.3 De l'orientation des chaînes à la formation d'une phase cristalline

Le schéma d'évolution microstructurale du PET a été largement étudié. Nous en rappelons ici les grandes lignes. Afin d'accommoder la déformation qui lui est imposée (dans des conditions de vitesse et de température amenant à la cristallisation induite), le PET (initialement amorphe) fait évoluer sa microstructure en orientant les chaînes macromoléculaires progressivement. Cette progressivité s'illustre par le fait que les conformères qui sont majoritairement gauche à l'état non déformé basculent en conformères trans au fur et à mesure de la déformation. C'est le groupement glycol de la chaîne qui fait évoluer sa conformation locale (figure 1.20).

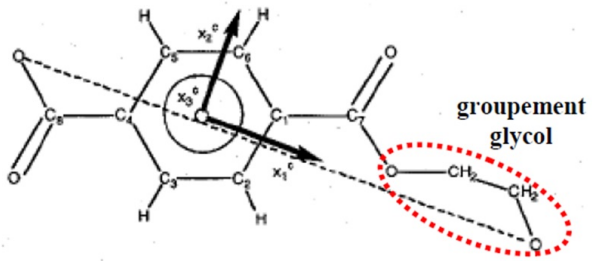


FIGURE 1.20 – Groupement glycol sur le monomère de PET [67].

Les conformères trans dont la proportion augmente au fur et à mesure de la déformation s'orientent progressivement dans la direction d'étirage (figure 1.21). Il est aussi démontré que les conformères gauche qui subsistent restent globalement inorientés (figure 1.21 (b)). Ce processus d'orientation progressif des chaînes a été étudié par de nombreuses méthodes :

- spectroscopie (infrarouge, Raman, réfléchissante...) [68–75]
- biréfringence [76–81]
- par diffraction des rayons X aux petits et grands angles [69, 73, 74, 77, 78, 82–90]
- dichroïsme infrarouge [69, 91, 92]
- polarisation de fluorescence : [72, 93–97]

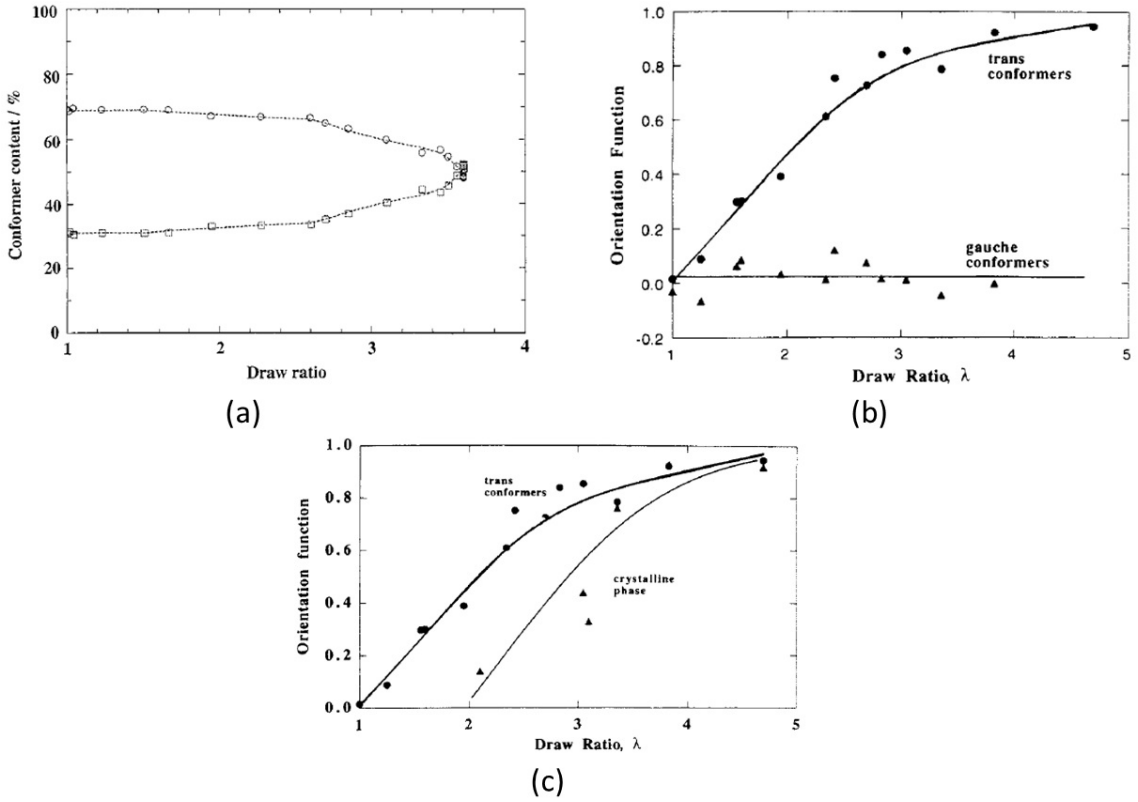


FIGURE 1.21 – Évolution des pourcentages de conformères trans et gauche au cours d'un étirage à 80 °C et à 5 mm.min^{-1} (a) [73]. Fonctions d'orientation des conformères gauche, trans et de la phase cristalline au cours d'un étirage à 80 °C et à 2 cm.min^{-1} (b) et (c) [76].

Dans le cadre d'un étirage uniaxial, il est observé que les noyaux benzéniques basculent dans un premier temps dans la plan d'étirage, c'est-à-dire que la normale à ces plans s'oriente perpendiculairement à la direction de traction [70, 73, 88, 89]. Enfin, lorsque localement les conformères trans sont suffisamment orientés et que les interactions $\phi - \phi$ et hydrogène peuvent prendre place, une phase cristalline commence à se développer. Cette phase croît en conservant l'orientation conférée par l'étirage (figure 1.21 (c)). Le taux de cristallinité χ (ou fraction volumique cristalline) est estimé par densimétrie à partir de la relation suivante :

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \tag{1.1}$$

avec ρ, ρ_a et ρ_c les masses volumiques respectives de l'échantillon déformé, de la phase amorphe (environ 1337 $kg.m^{-3}$) et de la phase cristalline (1455 $kg.m^{-3}$). La déformation à laquelle la cristallisation commence dépend des conditions de vitesse et de température de déformation. En même temps que la cristallisation semble débuter, le matériau durcit. Ce qui se manifeste par une forte augmentation de la contrainte (figure 1.22). Le niveau d'étirage à partir duquel on observe l'augmentation du module apparent est désigné taux naturel d'étirage ou TNE. Une augmentation de la température ou une diminution de

la vitesse de déformation retarde l'atteinte du TNE. Les effets de ces deux paramètres sont illustrés sur la figure 1.23. La forte augmentation de la contrainte est attribuée à la formation de la phase cristalline qui va lier les chaînes entre elles et va ensuite jouer le rôle de nœuds de réticulation [83].

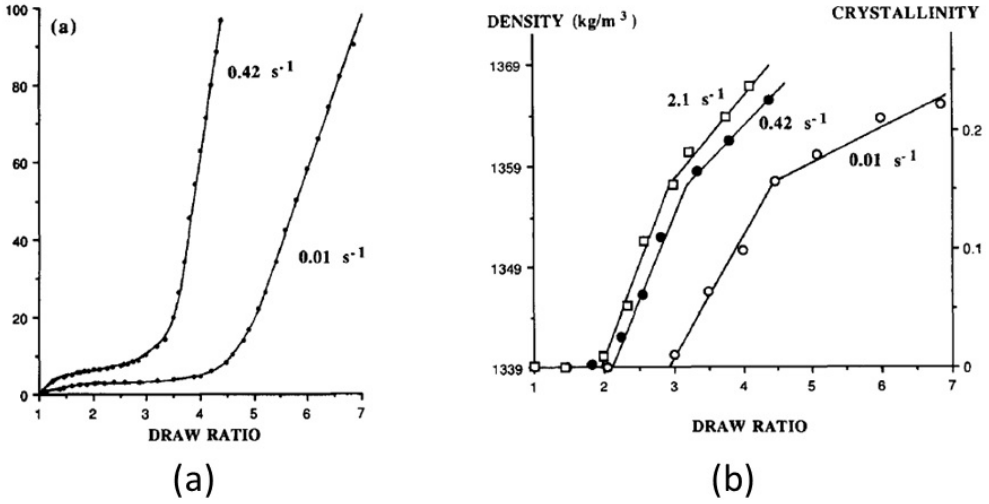


FIGURE 1.22 – Courbes contrainte-déformation pour des films étirés à 90 °C et à différentes vitesses de déformation (a). Évolution de la densité et du taux de cristallinité en fonction du taux d'étirage à 90 °C et à différentes vitesses de déformation (b) [83].

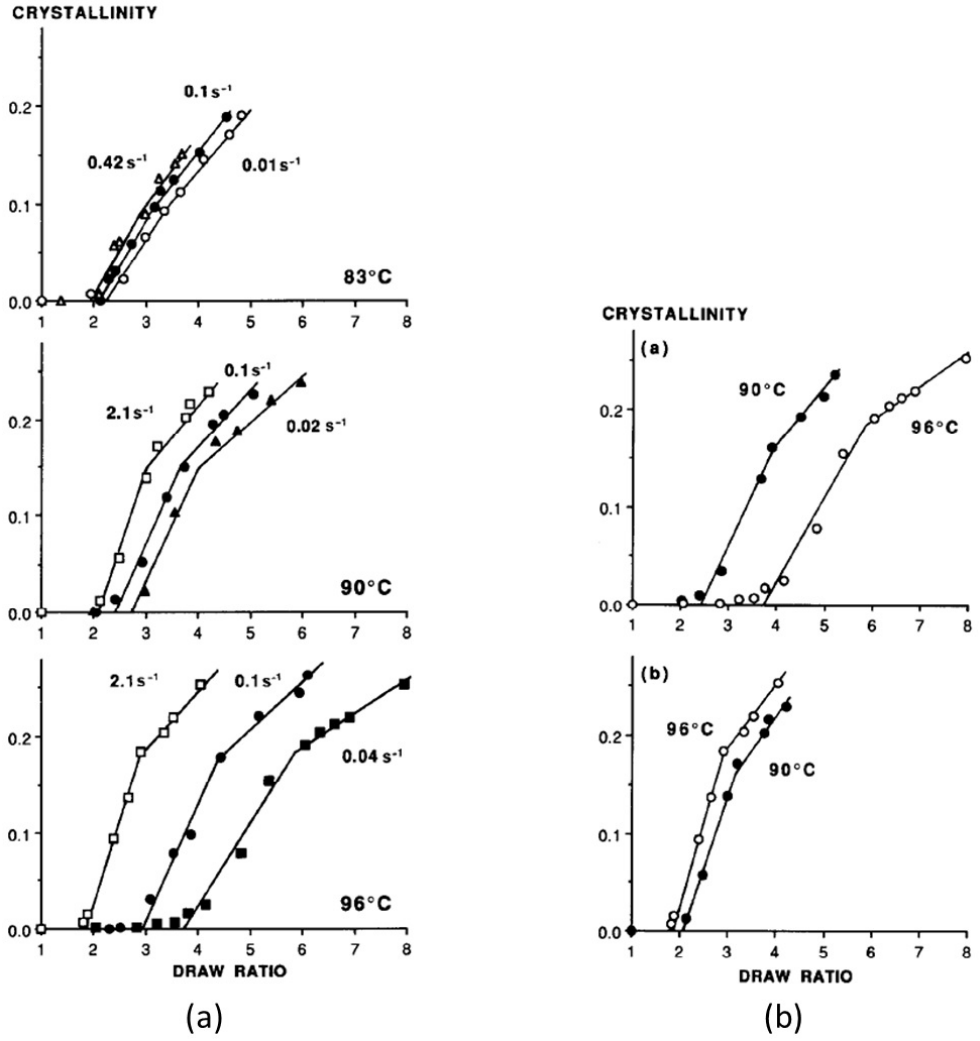


FIGURE 1.23 – Évolution de la fraction volumique cristalline en fonction de la vitesse de déformation (a) et en fonction de la température (à 0,042 ss^{-1} en haut et à 2,08 s^{-1} en bas) (b) [98].

En traction biaxiale (on se limite au cas d'un étirage simultané), les mécanismes de déformation amenant au développement d'une phase cristalline sont similaires à ceux observés en traction uniaxiale. Les conformères, majoritairement gauche à l'état non déformé, basculent progressivement de gauche à trans (figure 1.24) [75]. Ces derniers s'orientent selon les directions d'étirage. Les conformères gauche ne s'orientent pas dans une direction préférentielle [99]. Lorsqu'un niveau de déformation suffisant est atteint (correspondant à une orientation suffisante des conformères trans) une phase cristalline commence à se développer [100]. Les noyaux benzéniques se sont alignés parallèlement au plan d'étirage (100) dès le début de la déformation [101].

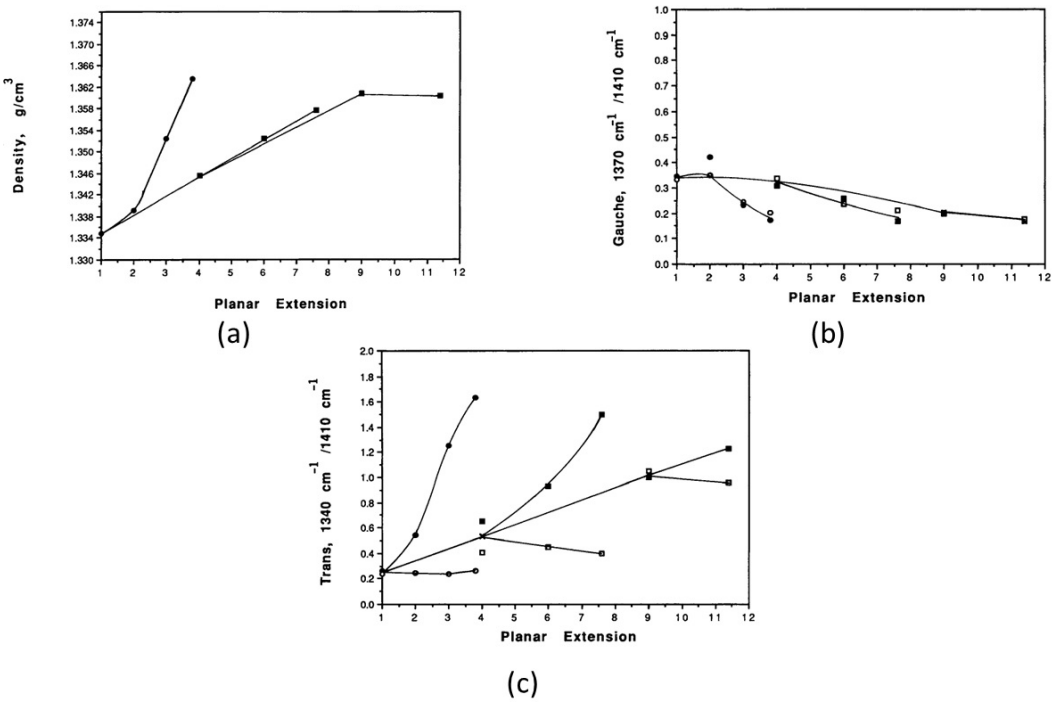


FIGURE 1.24 – Évolution de la densité en fonction de la déformation, la traction uniaxiale est symbolisée par les ronds noirs et la traction biaxiale par les carrés noirs (a). Conformation gauche (absorption normalisée à 1370 cm^{-1}) en fonction de la déformation (b). Conformation trans (absorption normalisée à 1340 cm^{-1}) en fonction de la déformation (c). En traction uniaxiale, la direction d'étirage est représentée par les cercles blancs et la direction transversale par les ronds noirs. En traction biaxiale, les deux directions sont représentées par les carrés blancs et noirs. Les essais sont réalisés à 90 °C [75].

1.4.4 Nature de la phase cristalline qui se développe au cours de la déformation

Les mécanismes amenant au développement d'une phase cristalline étant présentés, il est nécessaire de connaître la nature exacte de cette phase. En effet, celle-ci n'est pas clairement identifiée et reste sujette à la discussion [102]. Tout d'abord, le PET sous étirage est quelquefois présenté comme un matériau triphasé :

- une phase amorphe constituée de conformères gauche et ne présentant pas d'orientation préférentielle
- une phase intermédiaire qui est constitué de conformères trans qui sont orientés dans la ou les directions d'étirage. Cette phase est souvent nommée mésophase [89, 103–107] et est une phase supposée être un précurseur de la phase cristalline [108–110]. C'est à l'intérieur de celle-ci, qui n'a pas toute la symétrie du cristal, et lorsque localement les conformères trans sont suffisamment orientés que se développerait la phase cristalline
- une phase cristalline constituée exclusivement de conformères trans et possédant

toutes les périodicités du cristal.

Les évolutions de microstructure s'accompagnent d'une densification du matériau (figure 1.22 (b)). De même, les montées en température effectuées avec une DSC sur des échantillons initialement amorphes étirés démontrent que le pic de cristallisation froide disparaît au fur et à mesure que la déformation augmente après s'être notablement décalé vers les basses températures (figure 1.25).

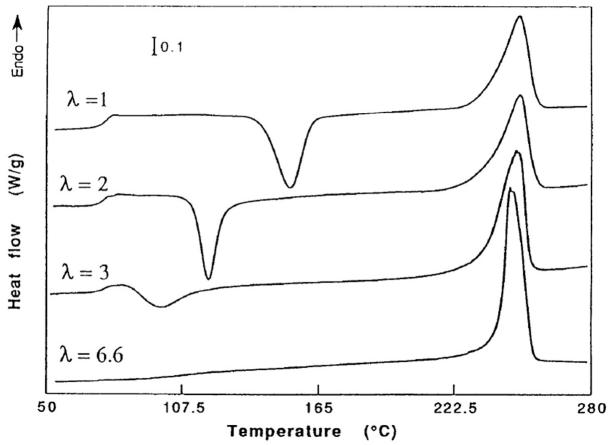


FIGURE 1.25 – Courbes DSC (la vitesse de chauffage est de 10 $°C.min^{-1}$) pour des échantillons de PET étirés à différentes déformations [103].

On observe donc que la déformation favorise la cristallisation froide du matériau. Pourtant les études par diffraction des rayons X qu'on peut réaliser au cours de la déformation (figures 1.26 et 1.28) ne présentent pas la signature complète d'une phase cristalline à proprement parler. Par exemple, les clichés WAXS au cours de la déformation que ce soit en étirage uni- ou biaxiale ne révèlent pas la présence de l'ensemble des périodicités (ou familles de plans) de la maille cristalline du PET. En traction uniaxiale, des taches de diffraction qui apparaissent au cours de la déformation (figure 1.26) sont très étalées de part et d'autre de la direction transversale à celle de traction et ne sont pas toujours directement attribuables à une famille de plans. Ces clichés démontrent que si une périodicité commence à apparaître elle ne résulte peut-être pas de la germination d'un cristal à proprement parler.

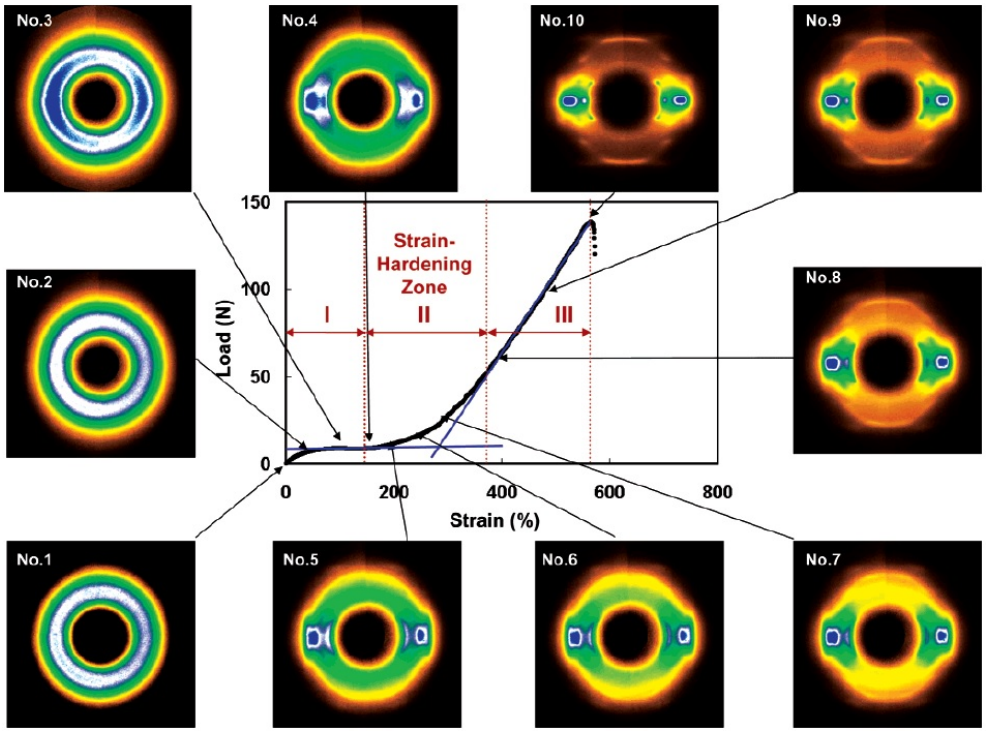


FIGURE 1.26 – Clichés de diffraction aux grands angles obtenus au cours d'un essai de traction à 90 °C et à une vitesse de déformation de 20 %.min^{-1} [111].

Une seconde observation est que la cristallisation continue ou commence après la phase d'étirage. Pour des échantillons étirés à des grandes vitesses de déformation (supérieures à 1 s^{-1}), il est observé que la cristallisation se déroule principalement dans la phase post-étirage [104]. De la même manière, si un échantillon est lentement étiré (aux alentours de 10^{-2} s^{-1}) et qu'une relaxation lui est permise après la déformation alors la phase cristalline qui s'établit au cours de l'étirage se perfectionne durant la relaxation [107]. Cela est illustré (figure 1.27) par les calculs d'un taux de cristallinité (par densimétrie) pour des échantillons étirés à différentes déformations et ayant subi soit une trempe dite efficace soit une trempe dite lente (pour laquelle l'échantillon a le temps de relaxer à chaud une trentaine de secondes).

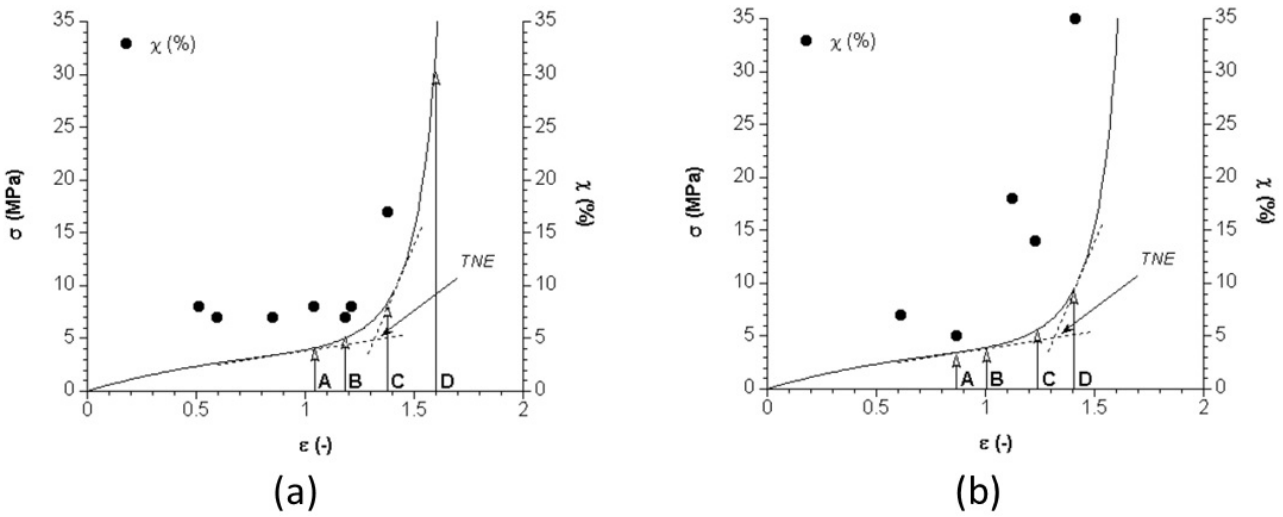


FIGURE 1.27 – Évolution du taux de cristallinité des échantillons étirés et ayant subi soit une trempe efficace (a) soit une trempe partielle (b) [112].

Aux petits angles, il est observé qu'une phase orientée se développe sous étirage (figure 1.28). Il est généralement admis que les cristallites formées s'organisent sous la forme de microfibrilles inclinées par rapport à la direction de traction [113]. Les clichés présentent "4 branches" orientées depuis le centre du cliché. Chaque branche correspond à un empilement de cristallites ayant une orientation particulière comme représenté sur la figure 1.29.

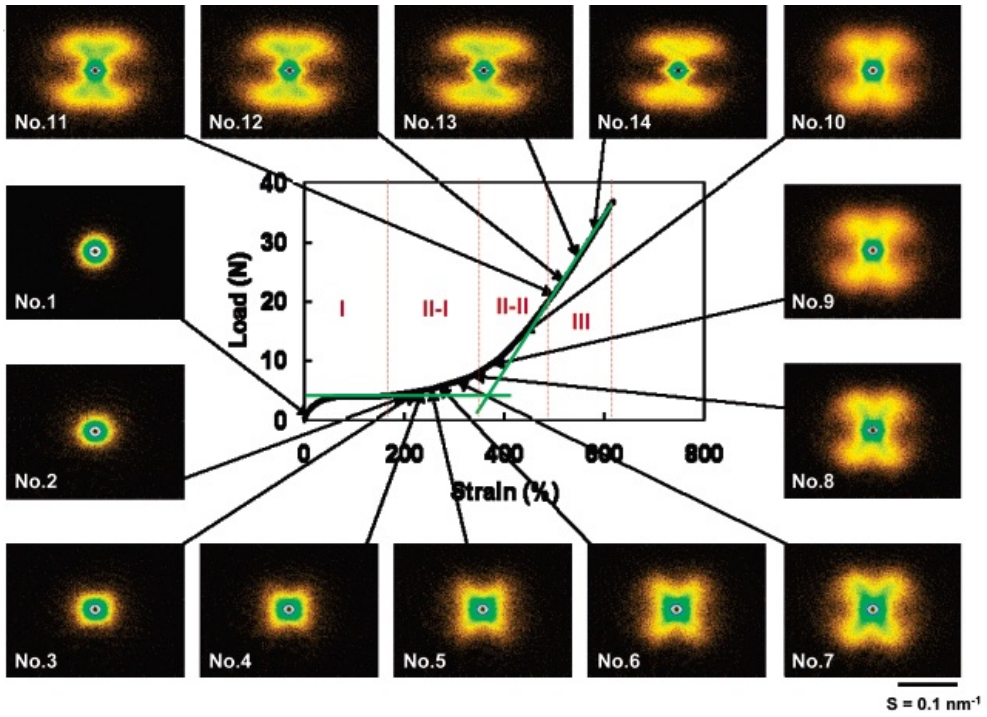


FIGURE 1.28 – Clichés de diffraction aux petits angles obtenus au cours d'un essai de traction à 100 °C et à une vitesse de déformation de 20 %.min^{-1} [114].

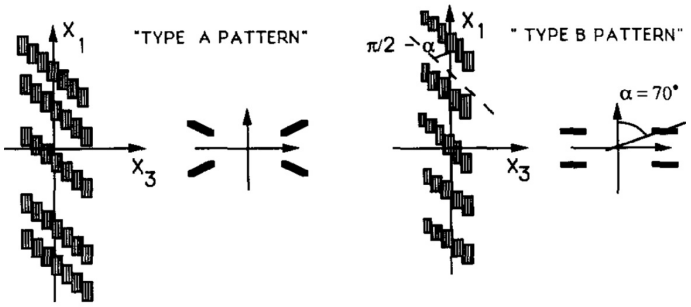


FIGURE 1.29 – Schémas des clichés SAXS associés aux différentes structures cristallines [115].

Le présent travail à ce sujet doit donc amener à prolonger la discussion à propos de la nature exacte de la phase qui se développe au cours de la déformation.

Synthèse

Déformer un caoutchouc naturel réticulé amène ce dernier à faire évoluer sa microstructure. Celle-ci devient semi-cristalline sous déformation. L'orientation des chaînes se fait très localement et la transition entre l'état amorphe et l'état semi-cristallin est très rapide. La littérature est riche d'études portant sur l'influence des paramètres du matériau ainsi que sur les conditions de déformation. Cependant, la quasi-intégralité de ces études est réalisée en traction uniaxiale. Ainsi le déroulement du phénomène de cristallisation induite par la déformation sous des chargements complexes reste assez méconnu. Il apparaît donc intéressant d'observer le développement de la phase cristalline dans ces cas. Notamment, il est nécessaire d'observer si elle évolue de manière similaire à celle de la traction uniaxiale et si la déformation à atteindre pour induire le développement d'une phase cristalline est équivalente.

Déformé, le PET voit aussi sa microstructure initialement amorphe, évoluer vers une microstructure semi-cristalline. Cette évolution est possible car les chaînes s'orientent et s'organisent plus progressivement que pour le cas du caoutchouc. Lorsqu'elles sont suffisamment orientées et étirées, une phase cristalline commence à se développer. Ceci se manifeste par une densification du matériau, ce qui signifie qu'en plusieurs endroits, les chaînes s'arrangent entre elles. Cependant si on s'intéresse à cette organisation notamment par diffraction des rayons X, on n'observe pas la signature d'une phase cristalline à proprement parler. De plus, une étape de relaxation post-déformation permet à la phase organisée de se perfectionner. Sur ce sujet, le travail de thèse vise à remettre en cause l'utilisation des termes "phase cristalline" qui sont choisis pour discuter de la phase se développant sous étirage

Chapitre 2

Matériaux, description des essais et méthodes d'analyse des données WAXS

Introduction

L'étude de la cristallisation induite par la déformation nécessite la connaissance du comportement mécanique des matériaux et la mise en place de méthodes d'analyse des données expérimentales.

Le comportement des matériaux est à étudier afin de déterminer les conditions de déformation (température et vitesse de déformation) qui permettent d'induire le phénomène dans des conditions réalisables, c'est à dire pour des vitesses pas trop importantes mais suffisantes. De plus les conditions doivent être telles que la cristallisation thermique ne soit pas activée ou, à tout au moins soit négligeable au cours de l'essai. Ceci impose des températures peu élevées et des temps d'essai courts ou des vitesses pas trop lentes. Les conditions d'étirage sont obtenues par l'analyse conjointe des résultats obtenus par DMA et DSC. Une fois connue une condition d'essai (en termes de température et de vitesse de déformation) qui conduit au comportement ciblé, les données obtenues de la DMA permettent d'identifier les couples vitesse/température équivalents accessibles à nos moyens d'essais. Ici nous nous appuyons sur le principe d'équivalence temps-température dont la pertinence a été démontrée sur le PET dans des études précédentes [112], [116]. Les études menées sur DSC sur la base des températures identifiées ci-dessus et des durées d'essais résultants des vitesses permet de discriminer celles qui n'autorisent pas la cristallisation thermique.

Dans un premier temps des essais de traction interrompue suivis de trempes donnent

une indication des cinétiques de transition de phase sous étirage par diffraction des rayons X ex-situ. Dans un second temps, des essais *in situ* réalisés au synchrotron sont mis au point. Ceux-ci permettent d'étudier directement le phénomène au cours de la déformation grâce à l'acquisition de données de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Dans les deux cas, le traitement de ces données requiert d'utiliser une méthode de désommation bien définie. Nous présenterons ici les éléments communs aux deux séries d'essais : les matériaux et méthodes d'analyses. Nous reviendrons sur les détails spécifiques à chacun des essais plus loin dans ce chapitre.

2.1 Matériaux étudiés

Deux matériaux sont utilisés pour ces travaux : du caoutchouc naturel réticulé et du PET initialement amorphe. Pour des raisons de géométrie et d'approvisionnement nous avons utilisé différents PET. Ces derniers sont présentés dans cette première partie.

2.1.1 Caractérisation du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel utilisé est fourni par la société Hutchinson. Il s'agit d'une base de caoutchouc naturel 5 CV, 1,2 pce de soufre, 1,2 pce d'un accélérateur CBS pur avec un anti-oxydant (TMQ) et un anti-ozonant (IPPD). Le matériau est fourni sous la forme de plaques calandrées de 6 mm (pour les essais mécaniques) et de 2 mm d'épaisseur (pour les essais *in situ*).

2.1.1.1 Densité de réticulation du matériau

Le matériau fourni subit une étude de gonflement au cyclohexane à température ambiante afin de vérifier le taux de réticulation. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque le gonflement est stabilisé (au bout de quelque heures). L'énergie libre du mélange polymère/solvant est nulle à l'équilibre et cela amène à l'équation de Flory-Rehner [117] :

$$-\left[ln(1-\nu_2)+\nu_2+\chi\nu_2^2\right]=\nu RTV_1(\nu_2^{1/3}-\frac{\nu_2}{2}) \tag{2.1}$$

avec ν la densité de chaînes élastiquement actives (en $mol.cm^{-3}$), ν_2 est la fraction volumique de caoutchouc dans le mélange, χ le paramètre d'interaction polymère/solvant (0,353), R la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température du mélange (296 K), V_1 le volume molaire du cyclohexane ($107,96\ cm^3.mol^{-1}$). Le taux de gonflement Q ($\frac{1}{\nu_2}$) caractérise la capacité du matériau à gonfler lorsqu'il est immergé :

$$Q_v=\frac{1}{\nu_2}=\frac{V_{p,g}}{V_{p,s}}=\frac{\frac{m_p}{\rho_p}+\frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{m_p}{\rho_p}} \tag{2.2}$$

avec $V_{p,s}$, $V_{p,g}$ les volumes de polymère sec et à l'équilibre (atteint par gonflement), m_p et m_s les masses de polymère et de solvant, ρ_p et ρ_s les densités du matériau (0,955 $g.cm^{-3}$) et du solvant (0,779 $g.cm^{-3}$).
L'étude du gonflement du caoutchouc se fait statistiquement et aboutit à une densité moyenne de chaînes actives égale à $1,12.10^{-4}\ mol.cm^{-3}$. Cette valeur de densité est proche de celle dite optimale ($1,2.10^{-4}\ mol.cm^{-3}$), permettant une cristallisation rapide.

2.1.1.2 Caractérisation par spectroscopie mécanique

Le caoutchouc naturel réticulé est étudié par spectroscopie mécanique afin de déterminer la gamme de vitesse de déformation et de température amenant à un comportement élastomère. Le niveau de déformation maximale est de l'ordre de 10^{-3} et la force minimale sera de $0,5$ N. Le niveau de déformation maximal est systématiquement défini avant les

essais par des balayages en déformation pour assurer que le comportement reste linéaire. Les échantillons sont des parallélépipèdes de section 4 par 6 mm. La zone utile a une longueur de 5 mm. Les différents paramètres E', E" et $tan(\delta)$ sont présentés sur la figure 2.1. La température de transition α définie comme précédemment est égale à -51 °C. Pour cette analyse, le matériau n'a pas le temps de cristalliser thermiquement (aux alentours de -25 °C [118]). A température ambiante (23 °C) et pour des basses vitesses de déformation, le matériau aura donc un comportement caoutchoutique de type hyperélastique et pourra donc se voir imposer des grandes déformations afin d'induire de la cristallisation.

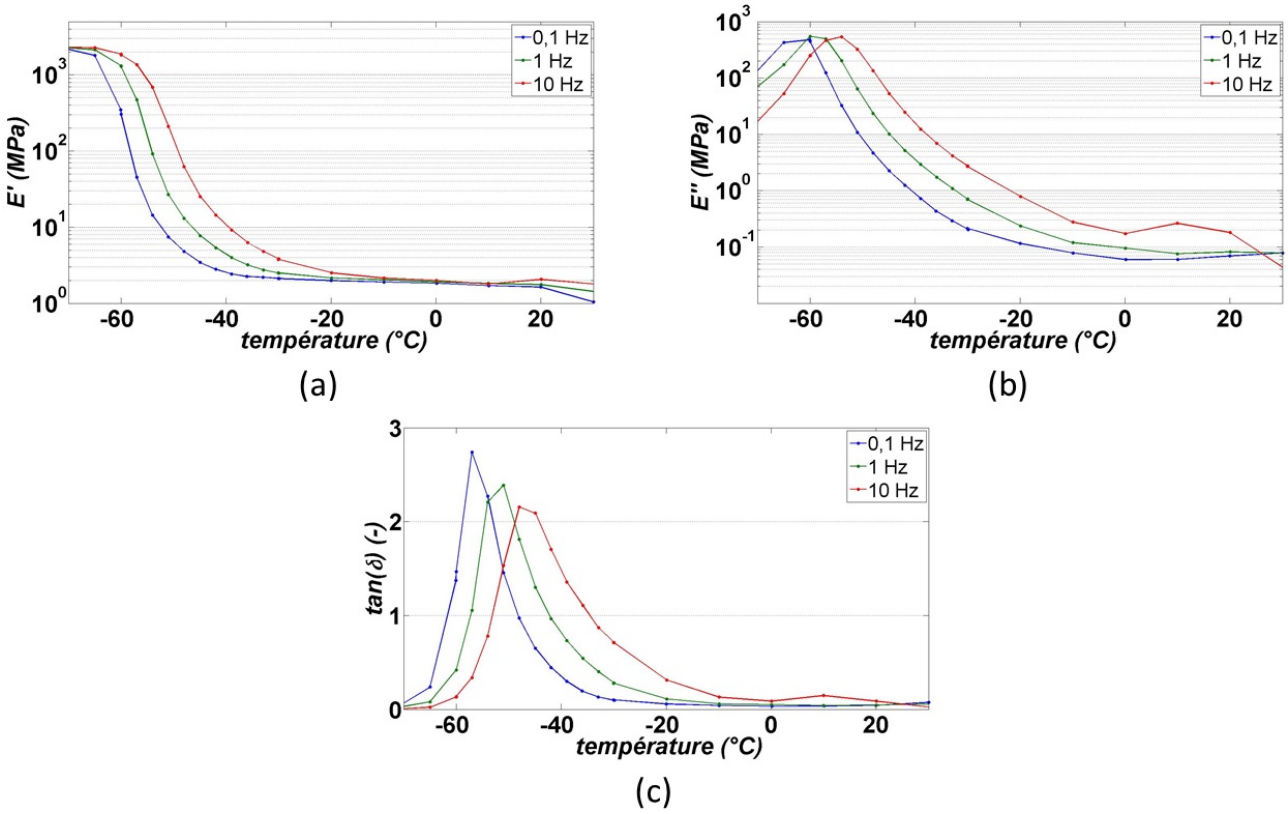


FIGURE 2.1 – Évolution des paramètres E' (a), E" (b) et $tan(\delta)$ (c) en fonction de la température 2 °C.min^{-1} et pour trois fréquences différentes pour le caoutchouc utilisé. Les valeurs de E' et E" sont tracées avec une échelle logarithmique.

2.1.2 Les PET

Trois PET sont utilisés au cours de cette étude et tous ont la capacité de cristalliser dans des applications de type étirage :

- **PET F9**

  Ce PET anciennement commercialisé par TERGAL Industry est le plus connu de nos matériaux. C'est un PET qui a une indice de viscosité bas et qui est destiné au biétirage-soufflage de bouteilles d'eau plate. Les caractéristiques chimiques de ce PET sont données dans le tableau ci-dessous

Référence	DEG (% mol)	AIP (% mol)	IV (dl/g)	Sb (ppm)	AA (ppm)	GTA (eq. H^+/tonne)
F9	2,0	2,1	0,7	281	25	40

Tableau 2.1 – Analyse chimique du PET F9. DEG : di-éthylène glycol, AIP : acide isophtalique, IV : indice de viscosité, Sb : antimoine, AA : acétaldéhyde, GTA : groupements terminaux acides.

Nous l'utilisons pour les essais de traction uniaxiale. Il est injecté sous la forme d'éprouvettes sablier. Notons qu'il est ancien, donc vieilli et que nous devrons le rajeunir.

– **films de PET (Goodfellow)**
Ce PET a pour référence ES301445 chez le fabricant Goodfellow. Il se présente sous la forme de films amorphes d'épaisseur 0,25 mm. Il est utilisé pour les essais *in situ* menés au synchrotron.

– **PET INVISTA 1101**
Ce PET se présente sous la forme de plaques rectangulaires injectées de 2 mm d'épaisseur. C'est aussi un PET destiné à l'injection soufflage. Les caractéristiques chimiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Référence	DEG (% mol)	IV (dl/g)	AA (ppm)	GTA (eq. H^+/tonne)
INVISTA 1101	1,8	0,83	2	45

Tableau 2.2 – Analyse chimique du PET INVISTA 1101. DEG : di-éthylène glycol, IV : indice de viscosité, AA : acétaldéhyde, GTA : groupements terminaux acides.

C'est aussi un PET destiné à la mise en forme de bouteilles pour des boissons carbonées. Son indice de viscosité est plus haut que le PET F9. Les plaques sont amorphes et les éprouvettes y sont découpées pour les essais de traction biaxiale.

Ces différences entre les matériaux limitera un peu la portée des comparaisons que nous ferons. Il ressort d'études précédentes qu'elles peuvent engendrer des comportements un peu différents mais du même type [1].

2.1.2.1 État initial des PET et rajeunissement

Les mesures par DSC (Differential Scanning Calorimetry) permettent de vérifier que le matériau est bien initialement amorphe et de s'assurer que la cristallisation thermique ne va pas être activée au cours de l'essai (en intégrant le temps de chauffage). Pour les trois PET, des échantillons sont découpés sous la forme de disques (pour une masse de l'ordre de 5 mg), ce qui assure un bon contact thermique dans la capsule DSC. Ces échantillons sont ensuite analysés avec une DSC Perkin Elmer 8500. Un premier balayage est effectué à 10 °C.min^{-1} de 20 °C à 290 °C. Pour les 3 PET, ce balayage permet

de définir une température de transition vitreuse et de calculer un taux de cristallinité initial en comparant les aires des pics de cristallisation froide et de fusion (tableau 2.3). L'enthalpie de référence est prise égale à 120 J/g [119].

	T_g (°C)	X_c (%)
PET F9	77	3
films PET Goodfellow	76	2,5
PET INVISTA 1101	73	2,8

Tableau 2.3 – Valeurs des températures de transition vitreuse et taux de cristallinité initial obtenues par DSC.

Les analyses DSC semblent indiquer que les matériaux sont initialement légèrement cristallins. Il convient, cependant de pondérer cette conclusion car aucune phase cristalline n'apparaît par diffraction des rayons X. Il est possible que la mise en œuvre initiale ait provoqué une légère cristallisation. Il est aussi possible que l'analyse DSC manque de précision voire que le cycle thermique imposé au cours de la mesure provoque lui-même la cristallisation au cours du chauffage. Les différences de température de transition vitreuse pourraient être liées à des petites différences d'architecture moléculaire (copolymérisation par exemple) tout aussi bien qu'à des différences de transformation. Ces différence de T_g ainsi que les taux de cristallinité mesurés restant très faibles, on peut admettre que nos matériaux sont assez similaires et amorphes. Les balayages réalisés sur le PET F9 (figure 2.2) ont, toutefois, révélé que le matériau avait vieilli, cela se caractérise par la présence d'un pic de relaxation d'enthalpie aux alentours de la transition vitreuse (figure 2.2 (a)) [120], [121].

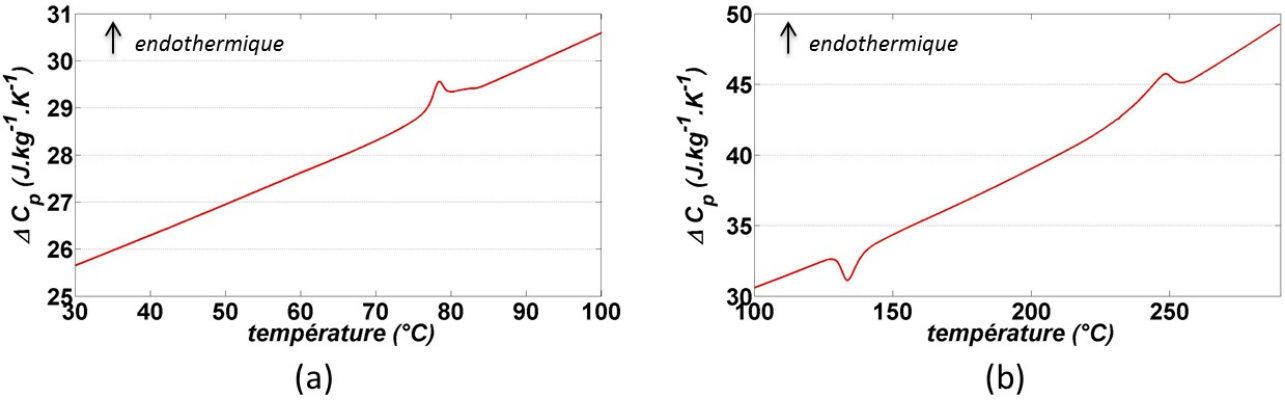


FIGURE 2.2 – Thermogramme obtenu pour le PET F9 pour un premier chauffage à 10°C.min^{-1}. La courbe est découpée sur deux plages de températures ; de 30 °C à 100 °C (a) et de 100 à 290 °C (b).

Nous avons pris le parti de rajeunir le PET F9 avant les essais par sécurité pour que les résultats restent comparables aux travaux précédents et réduire les artefacts de mesure.

Comme tous nos essais sont réalisés à des températures qui sont toutes supérieures à T_g d'au moins 8 °C ils comportement intrinsèquement une phase de rajeunissement. Nous nous contenterons donc d'allonger l'étape de rajeunissement au chauffage de l'éprouvette avant l'étirage à 30 min pour atteindre un niveau d'équilibre avant l'étirage. A la fin du recuit et donc avant l'étirage, le PET F9 ne montre plus d'évident vieillissement (figure 2.3).

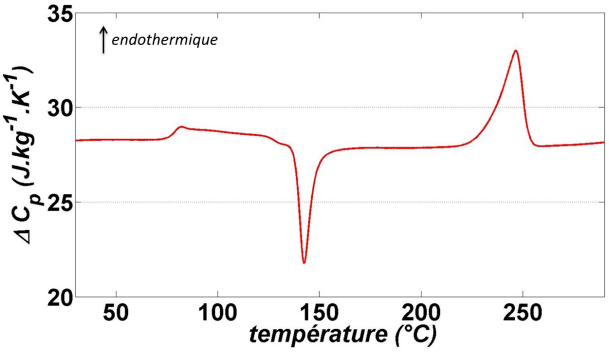


FIGURE 2.3 – Thermogramme obtenu pour le PET F9 à 10 °C.min^{-1} après un maintien isotherme de 30 min.

En effet, le pic de relaxation disparait en grande partie. Pour le reste, les pics de cristallisation froide (la cristallisation thermique commence à 125 °C et le pic se situe aux alentours de 145 °C) et de fusion (le pic se situe à 245 °C) démontrent que le matériau n'a pas cristallisé au cours de maintien isotherme aux plus basses températures, c'est à dire 85 °C et 90 °C. A 95 °C et au-delà, le PET F9 cristalliserait au cours de l'étape de chauffage (d'une durée de 30 min). Par conséquent et par précaution seuls des essais à 85 °C et 90 °C seront utilisés dans cette étapes sur le PET F9.
En ce qui concerne les deux autres PET, ces derniers ont été injectés bien plus récemment que le PET F9 et les balayages en température n'ont pas révélé l'existence d'un vieillissement au sens où aucun pic de relaxation d'enthalpie n'est observé. Par conséquent, les films PET de Goodfellow et les échantillons issus des plaques du PET INVISTA 1101 ne nécessitent pas d'être recuits avant déformation. Pour les essais les concernant, ils sont directement chauffés à le température d'essai. Les phases de chauffage pour ces deux PET ne permettent pas à la cristallisation thermique de se dérouler.

2.1.2.2 Gamme d'étirage : caractérisation par spectroscopie mécanique

Les études par spectroscopie mécanique permettent de déterminer les gammes d'étirage en termes de vitesse et de température. Nous utilisons pour cela un appareil DMA Bohlin Tritec 2000 et une configuration en traction alternée. Le niveau de déformation maximal est de l'ordre de 10^{-3} et la force minimale est de $0,5$ N. Le niveau de déformation maximal est systématiquement défini avant les essais par des balayages en déformation

pour assurer que le comportement reste linéaire. Les échantillons sont des parallélépipèdes de section 1 par 4 mm. La zone utile a une longueur de 5 mm. Ces échantillons sont extraits par usinage dans les semi-produits. Concernant le PET F9, les résultats présentés dans cette partie sont ceux pour le matériau recuit dans les mêmes conditions que celles définies dans la partie précédente pour les essais mécaniques. Pour les deux autres PET, les résultats présentés sont ceux obtenus pour des échantillons n'ayant subi aucun traitement avant l'étude. Des balayages en fréquence et en température permettent, quant à eux de déterminer les modules de conservation (E'), de perte (E"), le facteur de dissipation ($tan(\delta)$), la gamme d'étirage et les courbes maîtresses. Une température de transition vitreuse T_α est définie comme étant la température pour laquelle le facteur de dissipation est maximal pour la fréquence de sollicitation de 1 Hz. Pour le PET F9, l'évolution type des trois paramètres est présentée sur la figure 2.4 pour un chauffage de 2 °C.min^{-1}. Les valeurs de température de transition vitreuse sont données dans le tableau 2.4.

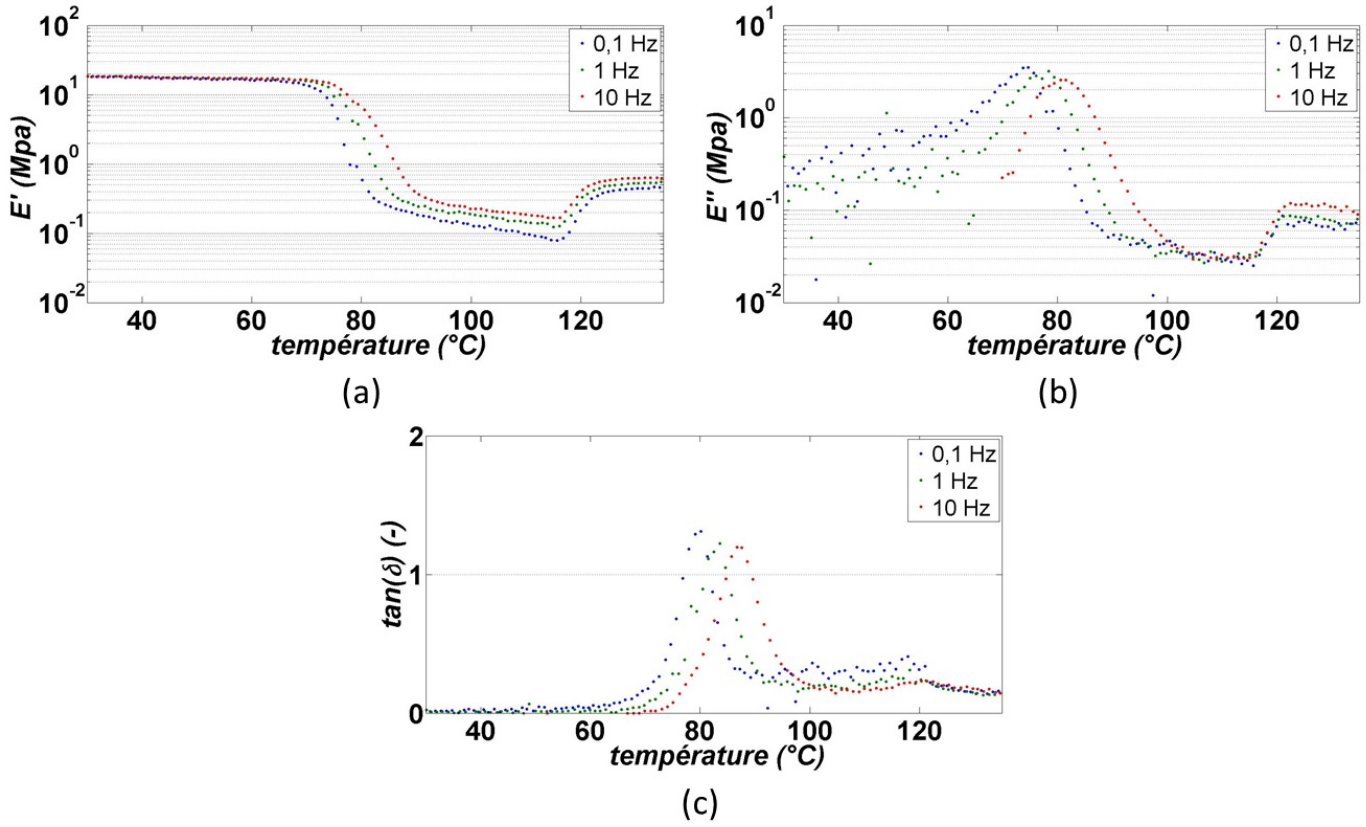


FIGURE 2.4 – Évolution des paramètres E' (a), E" (b) et $tan(\delta)$ (c) en fonction de la température et pour trois fréquences différentes pour le PET F9 et un chauffage de 2 °C/min. Les valeurs de E' et E" sont tracées avec une échelle logarithmique.

Les évolutions observées sont classiques. Une transition α, qui dépend de la fréquence, est observée entre 75 °C et 85 °C. Le début du plateau caoutchoutique se situe à des températures comprises entre 75 °C et 85 °C en fonction de la fréquence. Ce plateau est

observé jusqu'à approximativement 115 °C, température à laquelle le polymère cristallise pour cette vitesse de chauffage. A 125 °C, la cristallisation semble complète et le module élastique cesse d'augmenter. La gamme d'étirage est l'intervalle entre la fin de la zone de transition α (dépendant de la vitesse de sollicitation) et le début de la cristallisation statique (dépendant des conditions thermiques). Dans cette gamme le polymère présente un comportement visco-hyperélastique à la fois propice aux grandes déformations et à la seule cristallisation induite comme largement documenté dans la littérature.

	PET F9	PET Goodfellow	PET INVISTA 1101
$T_\alpha(°C)$	82	83	82

Tableau 2.4 – Températures de transition vitreuse obtenues pour les trois PET.

Pour les trois PET, les coefficients de la loi WLF ont été calculés à des températures de référence choisies arbitrairement. L'ensemble de ces valeurs est présenté dans le tableau 2.5 :

	PET F9	PET Goodfellow	PET INVISTA 1101
T_{ref} $(°C)$	82	81	82
C_1	3,47	8,45	5,47
C_2 $(°C)$	14,08	33,56	20,76

Tableau 2.5 – Valeurs des coefficients C_1, C_2 et de la température de référence T_{ref} de la loi WLF pour les trois PET.

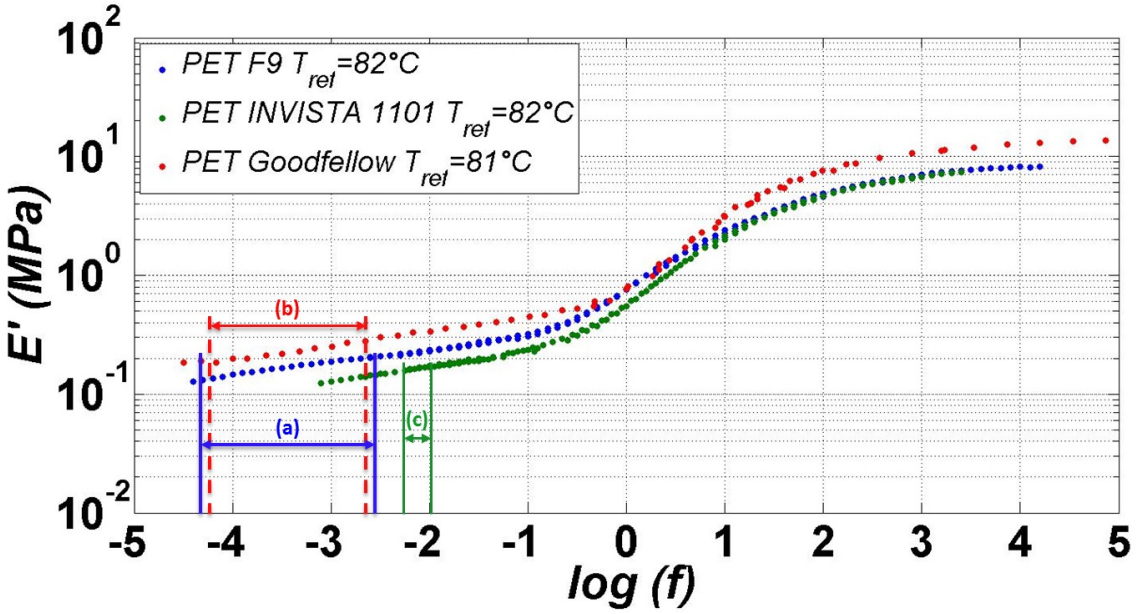


FIGURE 2.5 – Courbes maîtresses du module de conservation en fonction du logarithme de la fréquence de sollicitation aux températures de référence pour les trois PET. Les données en ordonnées sont tracées avec une échelle logarithmique.

Chacun des PET est déformé à des vitesses et à des températures particulières. Celles-ci sont présentées dans le chapitre 3. A partir de l'équivalence temps-température et de la loi WLF, les vitesses de déformation équivalente aux températures de références pour les trois PET et leurs conditions de déformation sont calculées. Ces plages de vitesses équivalentes sont reportées sur les courbes maîtresses pour chaque PET (figure 2.5, les plages sont tracées pour les PET F9 (a), Goodfellow (b) et INVISTA 1101 (c)). Par ce tracé, on vérifie que les PET seront bien déformés dans leur zone de comportement visco-hyperélastique.

2.2 Essais *in situ* : mise en place et analyse des données

2.2.1 Présentation de la machine d'essai TRACY

Les essais *in situ* sont menés sur deux lignes du synchrotron SOLEIL à Saclay. Deux études différentes y sont réalisées. Pour le caoutchouc naturel, les études visent à évaluer la cristallisation induite par des déformations combinées de traction et de cisaillement (à température ambiante). Ces essais ont été réalisés avant le début de la thèse mais leur analyse a été réalisée au cours de la thèse. En ce qui concerne le PET, des essais de traction uniaxiale suivis de relaxations des contraintes sont réalisés au-dessus de 80°C. Pour les deux matériaux, la même machine est utilisée. Il s'agit de TRACY développée et conçue au Centre des Matériaux de l'école des Mines de Paris [122] (figure 2.6). Elle permet de déformer des bandes minces de matériau. Le passage du faisceau se fait au centre de l'échantillon. Celui-ci est bloqué à ses extrémités dans deux rouleaux qui tournent en opposition ce qui permet d'obtenir un étirage symétrique (figure 2.7 (a) et (b)). Un montage permet de superposer un cisaillement sur les échantillons de caoutchouc d'abord pré-étirés. Deux mors sont montés de part et d'autre de la zone centrale de l'échantillon (figure 2.7 (c)). Les deux mors se déplacent ensuite horizontalement dans des directions opposées à la même vitesse (figure 2.7 (d)). Les deux montages sont entraînés depuis un moteur fixé sur la partie supérieure de TRACY par une courroie et par un jeu d'engrenages (figure 2.6). Si le montage en cisaillement n'est pas monté, un four muni d'un chauffage par contact peut être mis en place à cet endroit. Les extrémités du matériau restent bloquées dans les rouleaux et le chauffage se fait localement (au centre, ce qui correspond à l'endroit où passe le faisceau X). L'élément chauffant est une pièce en laiton usinée afin de permettre la mise en place de résistances et de thermocouples qui assurent la régulation en température. Le centre du four est percé afin de laisser passer le faisceau. L'échantillon vient au contact de la pièce en laiton ce qui permet un chauffage par conduction et donc rapide pour les échantillons de PET étant donné qu'on travaille avec des films minces.

Une photo du montage avec le four est présentée (figure 2.8). Cette photo est celle d'un montage pour un polymère épais non-étiré.

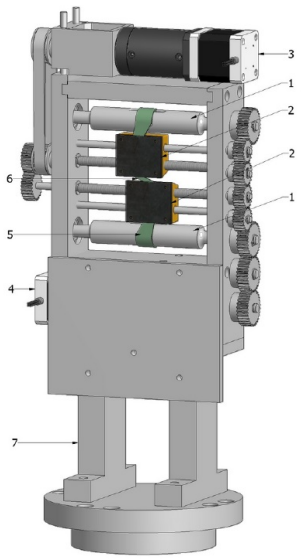


FIGURE 2.6 – Vue 3D de la machine TRACY avec le montage de traction-cisaillement.

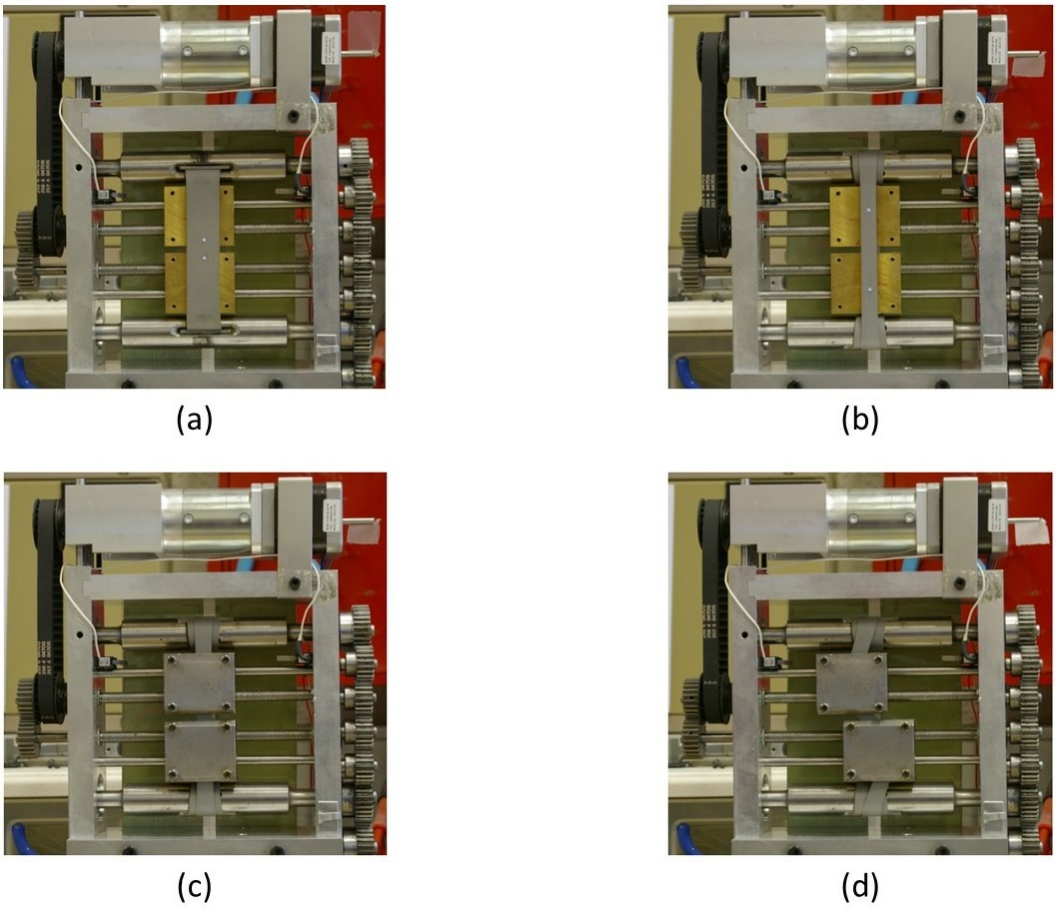


FIGURE 2.7 – TRACY : montage en traction (a) et (b), montage en cisaillement (c) et (d).

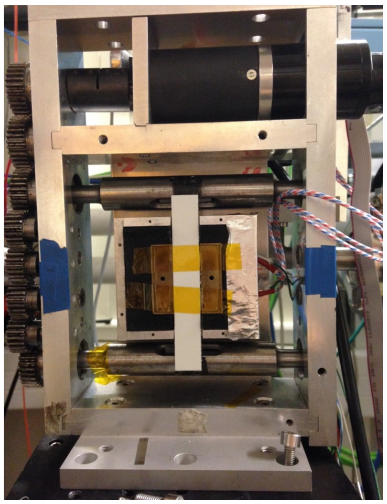


FIGURE 2.8 – TRACY : montage avec le four.

Au cours des essais, les déformations sont mesurées par différentes méthodes :

– en traction ; en utilisant un extensomètre laser sur les échantillons de caoutchouc

ou par étude du champ de déplacements pour les essais en température sur le PET. Les champs de déplacement sont étudiés par corrélation d'images avec le suivi d'un mouchetis réalisé sur l'échantillon. Pour le PET, les champs de déplacements ne sont pas mesurés au cours des essais *in situ*. Les mesures sont réalisées au cours d'une étude préliminaire aux mêmes températures que celles des essais menés *in situ*. Ces études permettent de déterminer la vitesse de déformation obtenue ($\dot{\epsilon}$) en fonction de la vitesse de rotation des rouleaux (en $°.s^{-1}$). Pour les essais en température, l'étude des champs de déplacements démontrent qu'à une vitesse de rotation du moteur donnée, la relation entre la déformation vraie mesurée et l'angle de rotation à chaque instant peut être considérée linéaire.

– en cisaillement ; les déformations sont calculées soit à partir du champ de déplacements pendant l'étude préliminaire soit par analyse d'images en relevant l'angle d'inclinaison de l'éprouvette au cours des essais (figure 2.9).

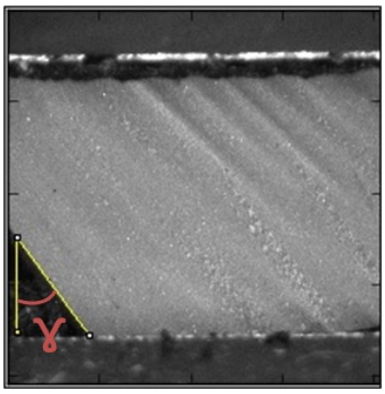


FIGURE 2.9 – Mesure locale de l'angle de cisaillement γ.

Pour l'ensemble des essais, le pilotage de la déformation se fait soit en imposant une consigne de vitesse de rotation du moteur soit en imposant une consigne de déplacement des mors pour le montage de cisaillement. Les essais sont réalisés sur deux lignes de diffraction des rayons X :

– Diffabs, pour les essais de traction-cisaillement sur le caoutchouc naturel réticulé.
– SWING, pour les essais de traction uniaxiale en température sur le PET.

2.2.2 Acquisition et traitement des données

2.2.2.1 Dispositif expérimental

L'acquisition des données WAXS (diffraction des rayons X aux grands angles) se fait grâce à un détecteur XPAD (détecteur de pixels avec une taille de pixel de $130 \times 130\ \mu m^2$. La disposition du détecteur et de TRACY est illustrée ci-dessous :

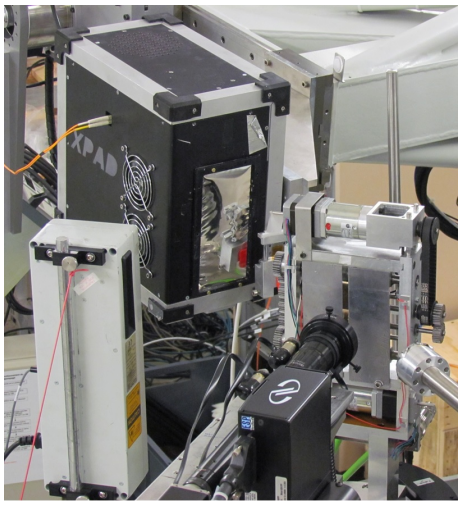


FIGURE 2.10 – Disposition de la machine TRACY et du détecteur XPAD dans la chambre expérimentale de la ligne Diffabs.

Les temps de pose et d'acquisition ne sont pas les mêmes pour les différents essais et sont précisés spécifiquement dans les chapitres 3 et 4. La longueur d'onde du faisceau est fonction de son niveau d'énergie et est déduite de l'expression suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{2.3}$$

avec E l'énergie (exprimée en keV pour ces expériences ($1\ keV = 1,6.10^{-16}\ J$), ν la fréquence des photons, c la célérité (vitesse de la lumière dans le vide ; $2,99.10^{8}\ m.s^{-1}$) et λ la longueur d'onde du faisceau (exprimée en angstroms (Å) pour ces expériences).

2.2.2.2 Correction des clichés acquis

Les données brutes acquises par le détecteur XPAD nécessitent des corrections afin de prendre en compte différents phénomènes. Tout d'abord, il faut définir précisément la distance entre l'échantillon et le détecteur afin de connaître la plage angulaire (θ l'angle de diffraction) sur laquelle on observe la diffraction. Cela s'accomplit en utilisant un matériau étalon pour lequel on connaît précisément les valeurs de θ associées à des pics de diffraction. Dans notre cas, un échantillon de polyoxyméthylène (POM) est utilisé. Son pic de diffraction apparaît pour $2\theta = 22,16°$.

Une fois la plage angulaire définie, il faut corriger les différents artefacts :

- le bruit électronique ou bruit blanc qui correspond au signal mesuré par le détecteur (indépendamment du temps de pose) sans faisceau. L'intensité associée est notée I_e et est mesurée pour un temps de pose noté Δt
- la diffusion de l'air qui correspond au signal mesuré par le détecteur mesuré sans échantillon mais avec passage du faisceau. Il représente l'intensité des photons dif-

fusés par l'air ambiant lorsque le faisceau passe à travers le dispositif (figure 2.11). Ce signal est mesuré avec celui issu de la diffraction du signal par le kapton utilisé pour les essais en température et qui permet de maintenir l'éprouvette. L'intensité totale est notée I_d mesurée pour un temps de pose noté Δt_d

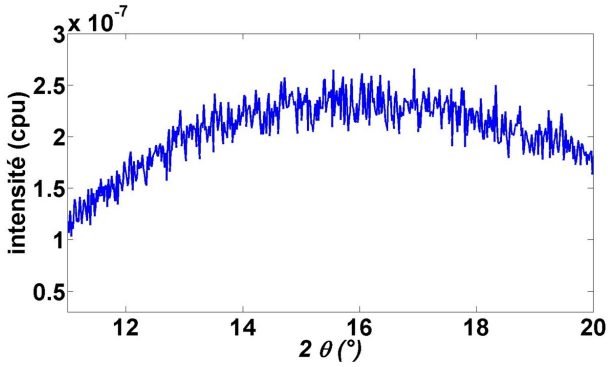


FIGURE 2.11 – Profil d'intensité lié au diffus de l'air avec présence du kapton. Exemple dans le cas des essais menés sur la ligne SWING.

La dernière correction concerne l'intensité du signal. En effet, l'intensité incidente du faisceau qui vient au contact de l'échantillon évolue avec le temps. Des paquets de photons sont régulièrement injectés dans l'anneau du synchrotron et cela permet d'augmenter l'intensité du faisceau. Cette dernière diminue progressivement jusqu'à ce qu'une nouvelle injection ait lieu. De plus, il faut prendre en compte le fait que l'échantillon diffracte une partie du faisceau et qu'une autre partie est transmise (ou non diffractée). Ce dernier signal est mesuré par le beamstop situé derrière le montage expérimental. L'échantillon possède une capacité de transmission notée T qui est le rapport entre l'intensité incidente I_0 et l'intensité transmise I. La transmission dépend du coefficient de transmission du matériau μ et cela s'exprime à travers la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\mu e} \text{ avec } e \text{ l'épaisseur de l'échantillon} \tag{2.4}$$

Finalement, l'intensité corrigée est fonction des éléments présentés ci-dessus et s'exprime selon la formule suivante :

$$I_{corr} = \frac{1}{eT}\left(\frac{I - I_e}{I_0 \Delta t} - \frac{T(I_d - I_e)}{I_{0d}\Delta t_d}\right) \tag{2.5}$$

avec I_{0d} l'intensité incidente pour un cliché sans échantillon.

2.3 Analyse des clichés WAXS

Une fois que les clichés acquis sont corrigés, il reste à définir des méthodes d'analyse afin d'obtenir les données voulues. Ces méthodes diffèrent pour les deux matériaux car

les difficultés ne sont pas les mêmes. En conséquent, les analyses des clichés obtenus pour les deux matériaux sont présentées individuellement.

2.3.1 Analyse des clichés relatifs aux essais *in situ* sur le caoutchouc naturel réticulé

2.3.1.1 Étude de la rotation de la phase cristalline

Les clichés WAXS obtenus pour les essais *in situ* sur le caoutchouc naturel réticulé sont des clichés partiels. Pourtant on y distingue correctement les taches associées aux trois familles de plans (200), (120) et (201) ainsi que l'anneau correspondant à une diffraction associée à l'acide stéarique (figure 2.12).

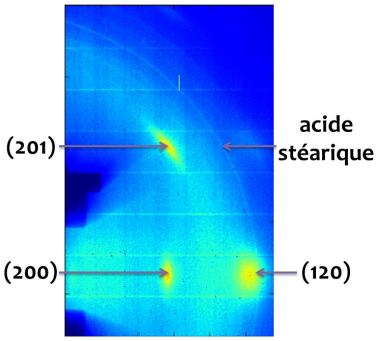


FIGURE 2.12 – Cliché de diffraction obtenu au cours d'un essai de traction.

Pour les essais comprenant des étapes de cisaillement, il apparaît que les taches tournent au cours de la déformation. La première étape d'analyse consiste à suivre la rotation des taches de diffraction. Il se trouve que le centre du cliché complet (hypothétique) est situé en dehors de la zone d'acquisition. Un repère est défini avec ce centre dont les coordonnées sont obtenues à partir de l'arc de cercle de l'acide stéarique. Une fois le centre défini, l'étude des clichés est réalisée en utilisant les cordonnées polaires. Ainsi pour chaque pixel, on associe une valeur d'angle azimuthal φ et un rayon 2θ (figure 2.13).

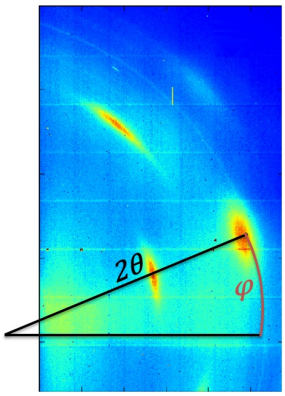


FIGURE 2.13 – Définition de la base en coordonnées polaires.

Deux possibilités se présentent quant au calcul de l'angle de rotation des taches :

– par analyse d'images ; les taches de diffraction représentent les pixels les plus intenses et un seuillage (si un pixel a son intensité inférieure à l'intensité maximale relevée et corrigée par un coefficient multiplicatif alors l'intensité de ce pixel devient nulle) permet d'isoler les taches de diffraction. Une fois les taches isolées du reste du cliché, les coordonnées du barycentre de chacune sont calculées et cela permet de définir la position de chaque tache. Pour chaque cliché, les positions des taches sont calculées et permettent de calculer l'angle de rotation depuis la position initiale (figure 2.14).

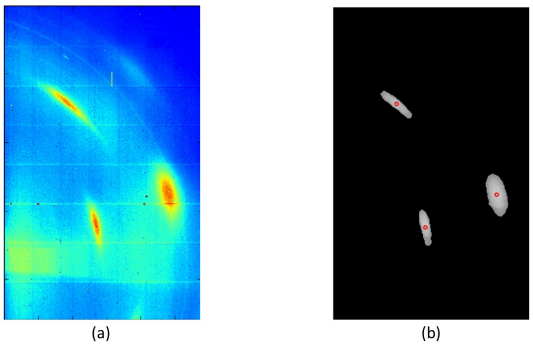


FIGURE 2.14 – Cliché de diffraction (a). Taches de diffraction isolées à partir d'un critère de seuillage, les barycentres sont symbolisés par des cercles rouges (b).

– par balayages azimuthaux ; ceux-ci pour chacune des diffractions (donc à une valeur de 2θ fixée) permettent de déterminer les coordonnées des pics de diffractions associés à chaque tache. Les balayages ne sont pas effectués sur un arc de cercle d'un rayon 2θ fixé. Afin d'intercepter suffisamment de pixels, les balayages se font entre deux arcs de cercle de rayons $2\theta + d\theta$ et $2\theta - d\theta$ avec $d\theta$ de l'ordre de 0,5°. Chaque balayage permet de déterminer la position angulaire φ de chaque pic. Cette méthode est plus longue que la précédente.

Les deux méthodes amènent à des résultats très proches (figure 2.15, l'écart maximal mesuré de 0,3°).

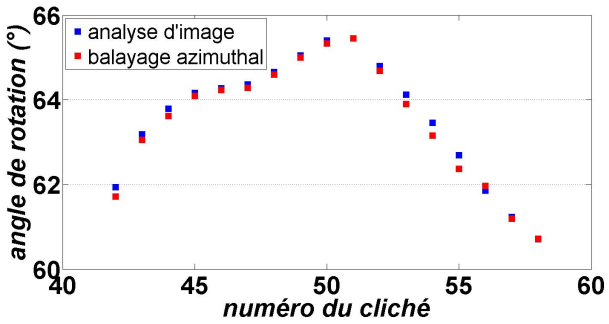


FIGURE 2.15 – Comparaison de l'angle de rotation calculé avec les deux méthodes pour un cliché. La comparaison se fait sur la diffraction (120).

La première méthode est celle retenue et utilisée pour l'ensemble des essais présentés dans le chapitre 4.

2.3.1.2 Étude de la phase cristalline

Dans la littérature, deux systèmes sont associés à la maille cristalline du caoutchouc. L'un est monoclinique [3], [5] et l'autre est orthorhombique [8], [123]. Nous faisons le choix de ce dernier qui est désormais celui qu'on retrouve dans les études relatives à la cristallisation induite par la déformation du caoutchouc. A partir des paramètres de maille, l'angle de Bragg θ associé à chaque diffraction est calculé en déterminant la distance interréticulaire d_{hkl} de chaque famille de plans :

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \tag{2.6}$$

A partir de la désommation des différents profils radiaux, les tailles de cristallites l_{hkl} sont calculées en utilisant la formule de Scherrer [124] :

$$l_{hkl} = \frac{k\lambda}{cos(\theta)\beta_{1/2}} \tag{2.7}$$

avec λ la longueur d'onde, k un coefficient qui dépend de la fonction mathématique utilisée (0,78 dans notre cas [31]) pour la désommation, θ l'angle de diffraction et $\beta_{1/2}$ la demi-largeur à mi-hauteur du pic cristallin. L'orientation moyenne n'est pas calculée car les profils azimuthaux sont, dans la plupart des cas, obtenus sur une plage angulaire trop faible pour réaliser une désommation correcte. Enfin, les trois diffractions observées ne permettent pas de définir un volume moyen de cristallites.

Un indice de cristallinité est défini et calculé. Celui-ci est différent d'un taux de cristallinité qui nécessiterait de connaître la contribution complète des phases amorphe et

cristalline (c'est à dire en étant capable de discerner toutes les périodicités de la phase cristalline). Sur les clichés, les taches de diffraction des familles de plans (200) et (120) sont toujours observables. En désommant le profil radial passant par ces deux taches de diffraction (donc à φ fixé), l'indice de cristallinité est défini comme suit :

$$Ic = \frac{I_{120} + I_{200}}{I_{120} + I_{200} + I_{amorphe}} \tag{2.8}$$

avec I_{120}, I_{200} les aires des pics cristallins respectivement des familles (120) et (200) et $I_{amorphe}$ l'aire des pics amorphes.
La définition et le calcul de cet indice sont les mêmes pour l'ensemble des essais. Même si celui-ci ne représente pas complètement la phase cristalline, on admettra qu'il est suffisamment significatif pour comparer l'évolution de la phase cristalline pour les différentes conditions de déformation.

La désommation des différents profils nécessite d'établir une méthode claire. Tout d'abord, nous ne faisons pas de distinction entre l'amorphe orienté et l'amorphe dit isotrope. Plusieurs travaux montrent que la phase amorphe reste globalement inorientée au cours de la déformation [23], [24]. La désommation se fait donc avec un pic cristallin associé à chaque diffraction et le reste du profil est décomposé en un ou deux pics amorphes. En parallèle, l'acide stéarique qui est observable sur nos clichés présente une faible intensité en comparaison des taches de diffraction. Par conséquent, il n'est pas pris en compte pour la désommation et donc aucun pic de diffraction ne lui est associé. Un dernier point concerne la ligne de base qui est soustraite du profil. Celle-ci correspond à une fonction constante par rapport à l'angle 2θ et qui permet surtout d'avoir les extrémités du profil d'intensité nulle. Dans notre cas, les profils ne commencent pas à des valeurs de 2θ nulle. En effet la gamme de l'angle 2θ observable varie d'un cliché à l'autre puisque les taches de diffraction tournent. Une comparaison visuelle entre cliché issu d'un essai de traction et un cliché obtenu avec du cisaillement montre que les gammes de l'angle 2θ du profil passant par les taches de diffraction (200) et (120) sont bien différentes (figure 2.16).

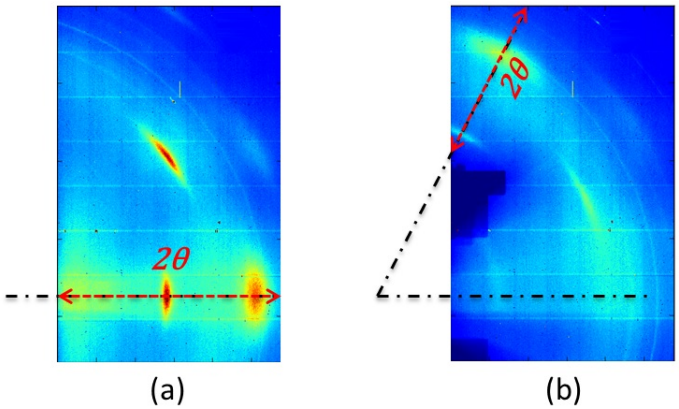


FIGURE 2.16 – Comparaison des gammes 2θ accessibles (en rouge) en traction (a) et en cisaillement (b).

La même difficulté se présente évidemment pour le profil radial (201). En conséquence, la gamme de l'angle 2θ est réduite pour chaque profil radial afin qu'il soit le même pour l'ensemble des clichés obtenus au cours des différents essais :

- pour le profil comprenant les diffractions (200) et (120), la désommation est réalisée pour des valeurs de 2θ variant de 12,2 à 20°.
- pour le profil comprenant la diffraction (201), la désommation est réalisée pour des valeurs de 2θ variant de 12 à 18°.

La gamme de 2θ étant limitée, la désommation se fait sans l'utilisation de ligne de base qui de fait serait difficile à définir pour chaque cliché. Les choix concernant l'utilisation d'une ligne de base ou encore la prise en compte de la diffraction de l'acide stéarique amènent à des résultats différents. Une illustration de l'incidence des choix sur les résultats obtenus est proposée dans la thèse de Beurrot [54]. L'auteure observe notamment que l'indice maximal de cristallinité (défini de manière similaire à la nôtre) peut doubler en fonction des choix faits pour la désommation.

La désommation est réalisée avec des fonctions de Pearson VII qui sont définies ainsi :

$$f(\theta) = \frac{I_{max}}{\left(1 + \left(\frac{(\theta - \theta_p) * 2^{2/m}}{\theta_l}\right)^2\right)^m} \tag{2.9}$$

avec I_{max} la valeur maximale de la fonction (ce paramètre vaut 1 dans l'expression de base de la fonction), θ_p qui est l'angle de diffraction du maximum de la fonction, θ_l est la demi-largeur de la fonction et m un paramètre de forme qui est pris égal à 2 afin de faciliter la désommation.

Ainsi, chaque pic est modélisé par une fonction qui est définie par trois paramètres représentant la position centrale du pic, sa valeur maximale et sa largeur. Pour chaque profil radial, un ensemble initial (figure 2.17 (a)) de fonctions est optimisé (figure 2.17 (b)) afin

de correspondre au mieux au profil. L'identification des paramètres se fait avec la fonction *fminsearch* de la bibliothèque MATLAB. Les paramètres initiaux utilisés pour optimiser la désommation des profils radiaux issus des clichés de diffraction ont une grande importance. En effet, si l'optimisation est faite indépendamment d'un cliché à un autre, alors les résultats obtenus (en termes de tailles de cristallites par exemple) ne présenteront pas de tendance d'évolution particulière (figure 2.18, courbe bleue). Afin d'obtenir des résultats cohérents pour un essai, il faut d'abord analyser les profils issus du cliché représentant l'état le plus 'cristallin' qui correspond souvent au cliché obtenu pour la plus grande déformation. Le jeu de paramètres obtenus sert ensuite de jeu initial pour les profils associés à des déformations plus petites. On parle de méthode 'descendante' car on part de l'état le plus cristallin, c'est à dire qu'on réalise la première désommation sur les profils issus du cliché de diffraction associé, pour ensuite remonter progressivement au début de la cristallisation et pour descendre jusqu'à la fusion de la phase cristalline (figure 2.18, courbe verte).

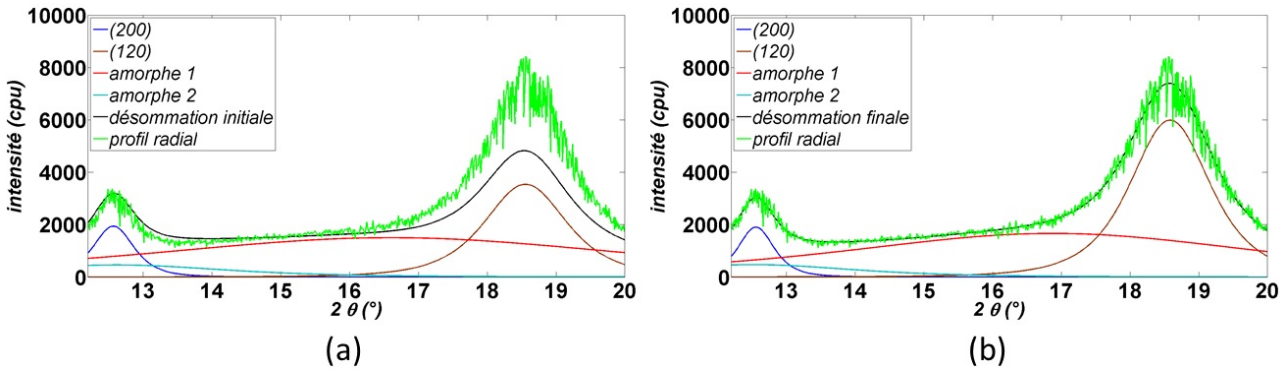


FIGURE 2.17 – Désommation d'un profil radial, avant optimisation (a) et après identification des nouveaux paramètres (b). Comparaison pour le profil radial contenant les diffractions (200) et (120).

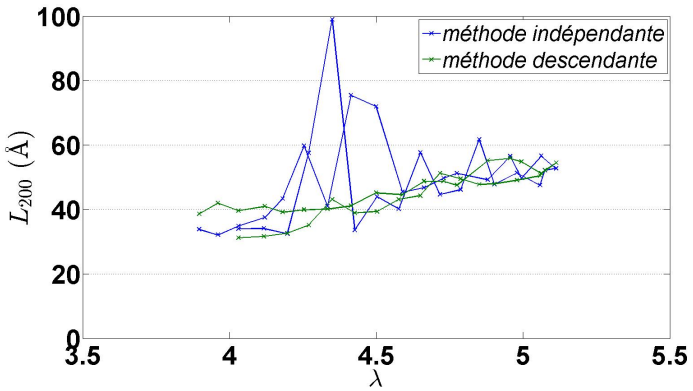


FIGURE 2.18 – Taille de cristallite L_{200} obtenue pour un essai en fonction de la déformation avec deux méthodes différentes.

2.3.1.3 Estimation des incertitudes des mesures

La méthode de désommation présentée ci-dessus permet donc de calculer les tailles de cristallite et un indice de cristallinité. Il est intéressant de déterminer les incertitudes de mesure. En effet, pour un profil radial donné on peut faire varier le nombre d'itérations pour l'identification ou encore le pas angulaire. Une étude de sensibilité est donc à mener afin d'estimer les incertitudes relatives aux résultats présentés dans le chapitre 4. Pour cela, on part d'un profil radial pour lequel les paramètres des fonctions sont optimisés, ensuite on fait varier indépendamment le nombre d'itérations et le pas angulaire (en °), et on compare les résultats obtenus par rapport à ceux issues de l'optimisation initiale. L'incertitude évolue peu en fonction du nombre d'itérations, par contre le pas angulaire a une forte influence sur le résultat final (tableau 2.6). L'incertitude devient importante (supérieure à 10 % de la valeur mesurée) pour un pas angulaire supérieur à 0,05°.

	taille de cristallite	indice de cristallinité
nombre d'itérations	2,48	4,96
pas angulaire (°)	11,91	14,26

Tableau 2.6 – Incertitude relative maximale exprimée en % (en valeur absolue) en fonction des paramètres d'analyse.

Nous faisons donc le choix d'un pas angulaire petit qui sera égal à 0,01° dans notre cas.

2.3.2 Analyse des clichés relatifs aux essais *in situ* sur le PET

2.3.2.1 Étude la phase cristalline

La disposition du détecteur XPAD pour les essais *in situ* sur le PET est telle qu'on intercepte une seule partie du cliché. La zone qui est observée est détaillée sur la figure 2.19.

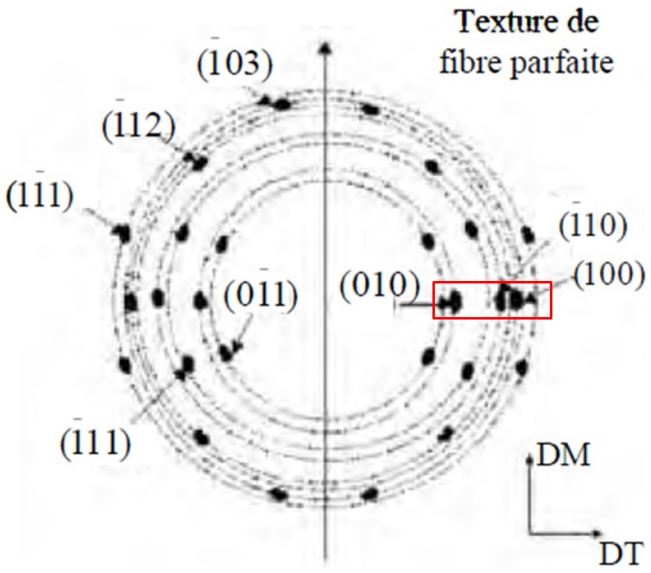


FIGURE 2.19 – Cliché WAXS avec texture de fibre du PET. La zone détaillée est délimitée en rouge.

On se restreint à cette zone car on sait que seules les diffractions $(hk0)$ sont potentiellement observées au cours de la déformation. De plus, on sait que ces taches apparaissent progressivement au cours de la déformation. Un indice de cristallinité est aussi défini pour ces expériences :

$$Ic = \frac{I_{010} + I_{\bar{1}10} + I_{100}}{I_{010} + I_{\bar{1}10} + I_{100} + I_{amorphe}} \tag{2.10}$$

avec I_{010}, $I_{\bar{1}10}$, I_{100} les aires des pics cristallins respectivement des familles (010), ($\bar{1}$10), (100) et $I_{amorphe}$ l'aire des pics amorphes.
La méthode de désommation utilisée est la même que celle utilisée pour le caoutchouc naturel réticulé. Un exemple de désommation est présenté sur la figure 2.20.

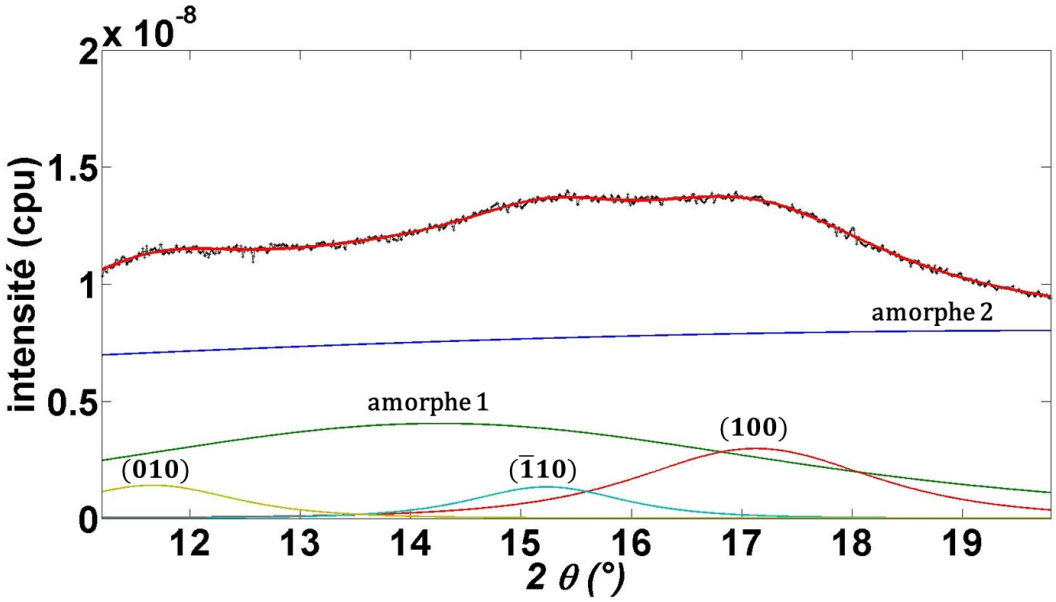


FIGURE 2.20 – Désommation d'un profil radial. Le profil expérimental est tracé en noir et la courbe de désommation est tracée en rouge.

2.3.2.2 Estimation des incertitudes de mesure

Les incertitudes de mesure sont importantes pour une partie des essais. En effet, le développement de la phase cristalline étant progressif, les pics cristallins sont souvent peu distincts du reste du profil radial. En conséquent, il est difficile d'isoler clairement ces pics et d'aboutir à une optimisation satisfaisante. Certains pics étant faiblement intenses, l'étape d'optimisation a tendance à les inclure dans des pics liés à la phase amorphe. Les valeurs des tailles de cristallites calculées présentent une volatilité importante pour certains essais. La volatilité est faible en ce qui concerne le calcul de l'indice de cristallinité. Les deux paramètres qui amènent de la volatilité sont la position centrale du pic et la largeur du pic. Pour illustrer la volatilité des valeurs mesurées, on prend les paramètres d'un pic cristallin après optimisation. Ensuite, on fait varier les deux paramètres indépendamment. Évidemment les variations conduisent à des identifications du profil tout aussi correctes. Une variation relative de 10 % de la largeur du pic correspond à une variation de 0,45°. Une variation relative de 1 % de la position centrale du pic correspond à 0,1°. La variation de la taille de cristallite qui en découle est présentée sur la figure 2.21.

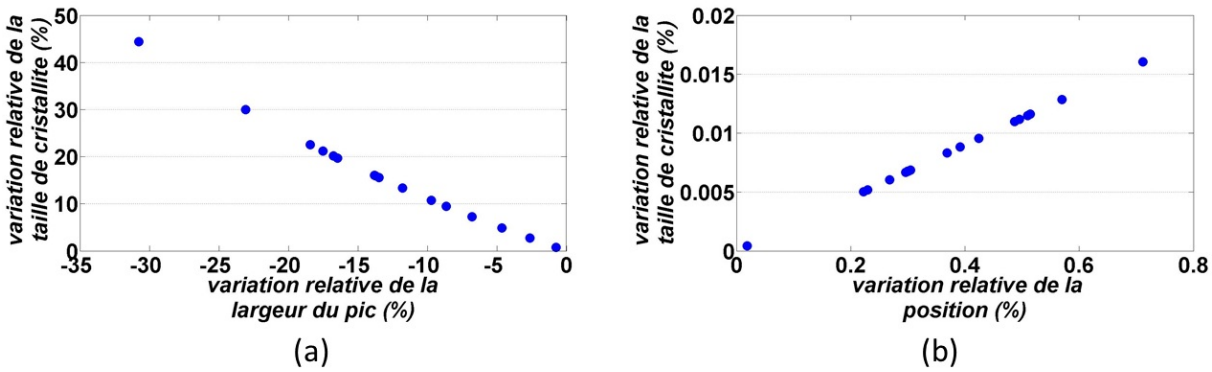


FIGURE 2.21 – Variation de la taille de cristallite en fonction de la variation de la largeur du pic (a) et de la position centrale du pic (b).

La position du pic est un paramètre qui évolue peu au cours de l'optimisation et une légère variation de sa valeur amène à une faible variation de la taille de cristallite calculée. Une variation de la largeur du pic a par contre une réelle incidence sur la taille de cristallite mesurée. Ce paramètre amenant de la volatilité il sera potentiellement fixé pour certaines optimisations.

Chapitre 3

Cristallisation induite par la déformation du caoutchouc naturel réticulé sous traction et cisaillement combinés

Introduction

Les caractéristiques de la cristallisation induite par la déformation des caoutchoucs naturels réticulés et non chargés sont bien documentées pour un grand nombre de conditions. Ces conditions peuvent être soit des caractéristiques intrinsèques du matériau employé (nature de la réticulation, densité de réticulation....) soit des conditions d'essais (essais quasi-statiques ou dynamiques, essais à différentes températures...). Cependant la majorité des études se fait pour des sollicitations de traction uniaxiale. Cette limitation est principalement due à la complexité de l'étude de la cristallisation induite du matériau qui requiert dans la plupart des cas un accès à une ligne synchrotron afin de réaliser des essais *in situ*.

Pour l'ensemble de ces études, le critère communément utilisé pour décrire la phase cristalline qui se développe au cours de la déformation est le taux d'étirage appliqué. Deux valeurs limites de ce descripteur sont nécessaires : le taux d'étirage à partir duquel la phase cristalline apparaît (ou du moins est observée par diffraction des rayons X) et celui en dessous duquel la phase cristalline disparaît complètement (ou du moins n'est plus observée par diffraction des rayons X). Il est donc intéressant d'étudier si un tel critère est toujours valable pour d'autres modes de sollicitation.

Dans notre cas, les chargements appliqués combinent de la traction uniaxiale et du

cisaillement. A partir de l'observation et de l'analyse de l'orientation de la phase cristalline, une base des déformations est définie. De cette base, la déformation représentant la plus grande extension est utilisée comme descripteur. Ce dernier permet de comparer la cristallisation induite par la déformation du caoutchouc pour les différentes sollicitations appliquées.

3.1 Méthode expérimentale

Des essais expérimentaux sont réalisés *in situ* sur la ligne Diffabs du synchrotron SOLEIL. La machine TRACY est utilisée comme décrit dans le chapitre 2. La longueur d'onde est égale à 1,35 Å. Différents essais combinant un pré-étirage (en traction uniaxiale) et un ou plusieurs cycles de cisaillement sont réalisés. L'ensemble des éprouvettes cisaillées subit un pré-étirage afin d'éviter la formation d'instabilités de surface qui apparaissent pour des caoutchoucs sollicités en grandes déformations de cisaillement. Pour les essais 2 à 5, les éprouvettes sont pré-étirées puis tout en maintenant la déformation le montage de cisaillement est mis en place. De ce fait, les éprouvettes sont toujours en tension même lorsque le cisaillement est nul. Un essai en traction uniaxiale est réalisé afin de comparer la cristallisation induite pour ces différentes déformations. Les différents essais sont présentés ci-dessous :

– essai 1, l'échantillon est étiré en traction uniaxiale (charge-décharge) à un taux d'étirage maximal de 5,1, la vitesse de déformation est de 1,2 %.s^{-1}, le temps d'exposition est de 1 s et le temps d'acquisition entre chaque cliché est de 2 s (figure 3.1).

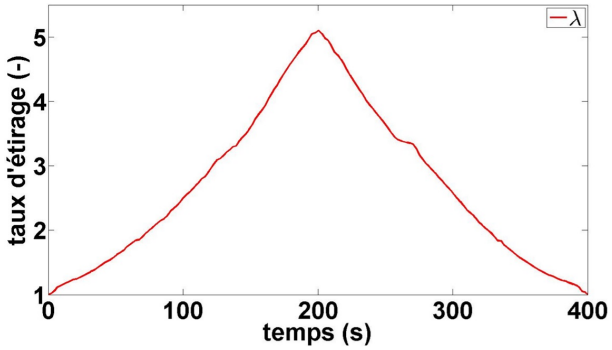


FIGURE 3.1 – Évolution de la déformation de l'essai 1.

– essai 2, l'échantillon est pré-étiré (λ=3, la vitesse de déformation est de 1,2 %.s^{-1}) et est cisaillé (1 cycle à une vitesse de déformation de 0,1 %.s^{-1}), le temps d'exposition est de 1 s et le temps d'acquisition entre chaque cliché est de 20 s (figure 3.2).

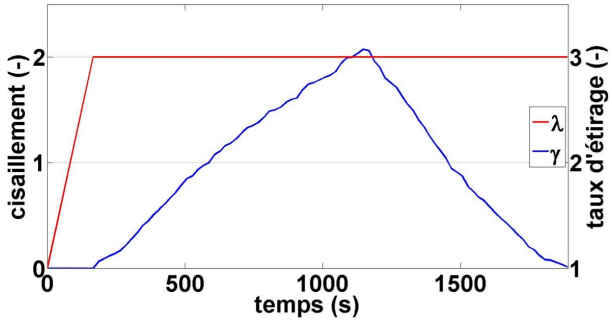


FIGURE 3.2 – Évolution de la déformation de l'essai 2.

– essai 3, l'échantillon est pré-étiré (λ=2,85, la vitesse de déformation est de 1,2 %.s^{-1}) et est cisaillé (1 cycle à une vitesse de déformation de 0,1 %.s^{-1}), le temps d'exposition est de 1 s et le temps d'acquisition entre chaque cliché est de 20 s (figure 3.3).

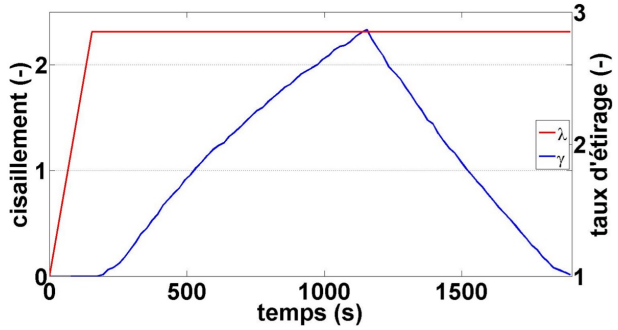


FIGURE 3.3 – Évolution de la déformation de l'essai 3.

– essai 4, l'échantillon est pré-étiré (λ=5, la vitesse de déformation est de 1,2 %.s^{-1}) et est cisaillé pendant 4 cycles de même amplitude (notés de (a) à (d) et à une vitesse de déformation de 0,1 %.s^{-1}). Des étapes de cisaillement négatif sont introduites (l'échantillon est cisaillé dans l'autre sens). Le temps d'exposition est de 1 s et le temps d'acquisition entre chaque cliché est de 20 s (figure 3.4).

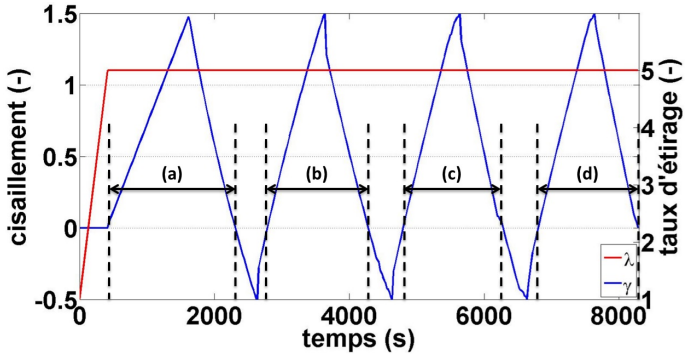


FIGURE 3.4 – Évolution de la déformation de l'essai 4.

– essai 5, l'échantillon est pré-étiré (λ=4,5, la vitesse de déformation est de 1,2 %.s^{-1}) et est cisaillé pendant 8 cycles d'amplitude croissante (notés de (a) à (h) et à une vitesse de déformation de 0,1 %.s^{-1}). Des étapes de cisaillement négatif sont introduites (l'échantillon est cisaillé dans l'autre sens). Le temps d'exposition est de 1 s et le temps d'acquisition entre chaque cliché est de 20 s (figure 3.5).

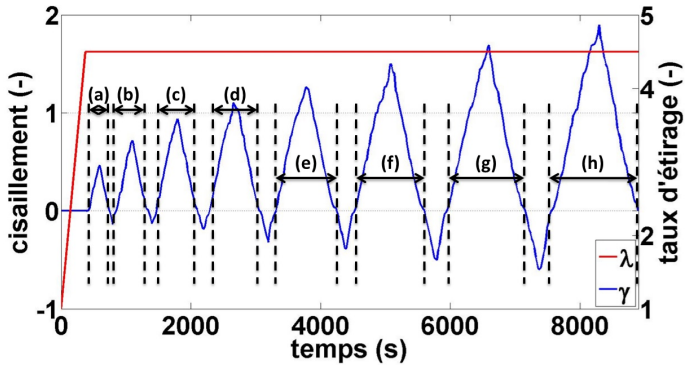


FIGURE 3.5 – Évolution de la déformation de l'essai 5.

3.2 Rotation de la phase cristalline et étude des déformations propres

Sur les clichés de diffraction, il est observé que la phase cristalline qu'elle soit présente ou non après le pré-étirage tourne au cours des cycles de cisaillement. Cette rotation est illustrée pour les essais 3 (figure 3.6) et 5 (figure 3.7). A partir de cette première observation, une première question est " quel est le paramètre mécanique qui pilote la rotation de la phase cristalline". Pour cela, la rotation de la phase cristalline observée est comparée à la rotation des directions des déformations principales.

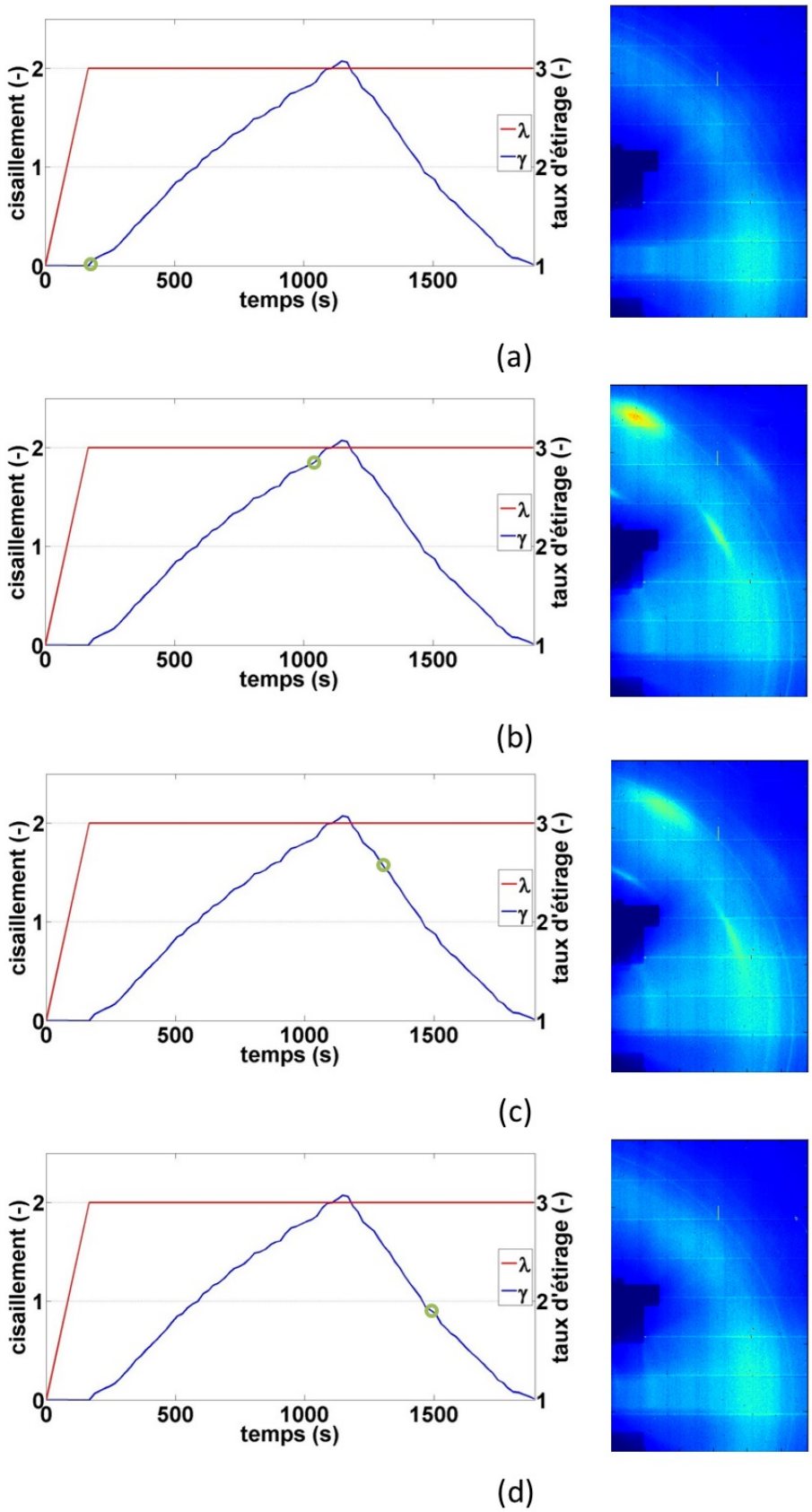


FIGURE 3.6 – Clichés de diffraction à différentes déformations au cours de l'essai 3. Le cercle vert représente le niveau de déformation correspondant au cliché.

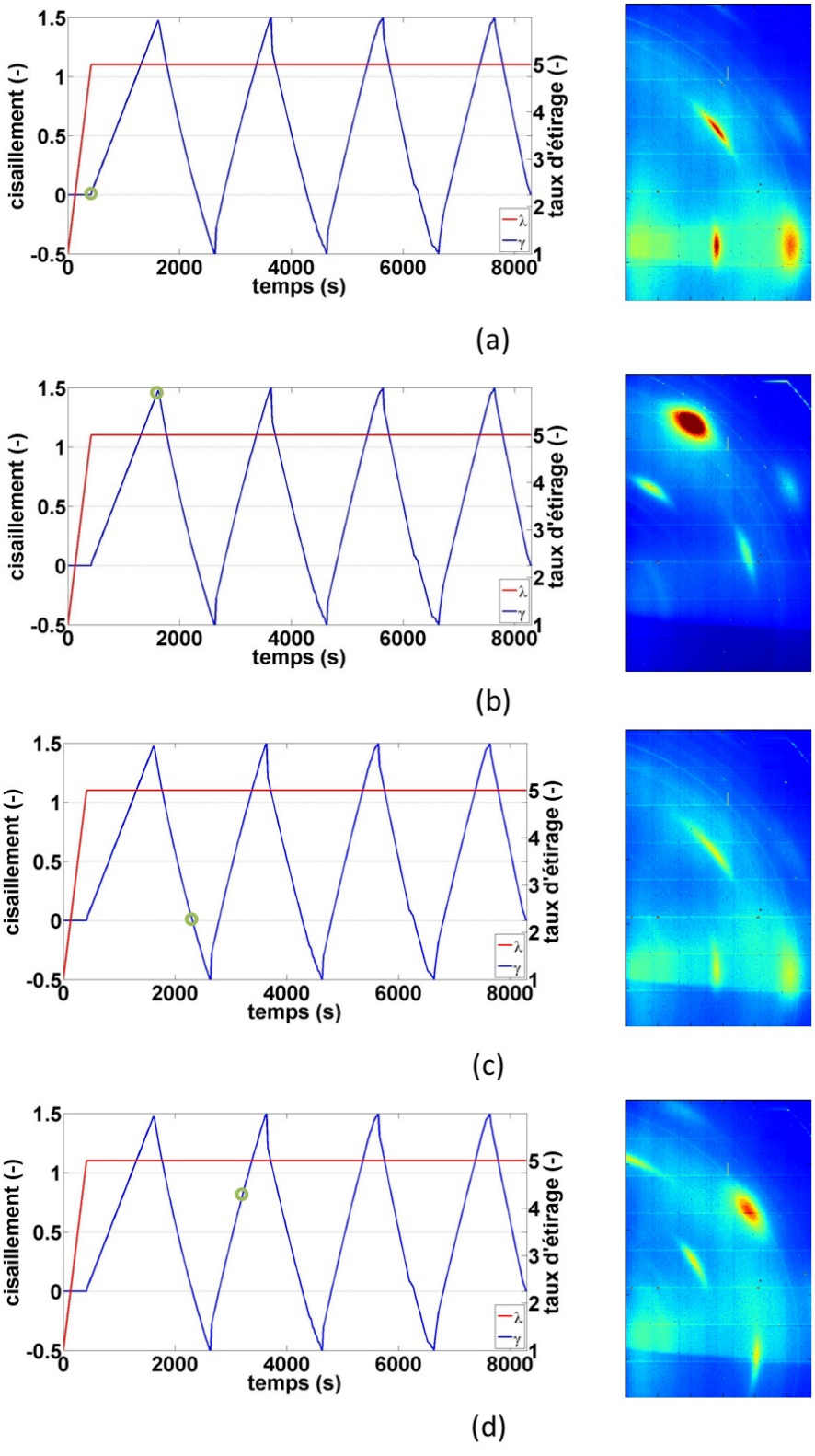


FIGURE 3.7 – Clichés de diffraction à différentes déformations au cours de l'essai 4. Le cercle vert représente le niveau de déformation correspondant au cliché.

3.2.1 Calcul de la base des déformations principales

Les directions des déformations principales dépendent du mode de sollicitation appliqué. En traction uniaxiale, les directions des déformations principales sont invariantes. Les déformations principales sont notées λ_1, λ_2 et λ_3. Une des directions principales est la direction selon laquelle le matériau est étiré d'un taux d'étirage λ, cette direction est la direction 1 dans notre cas (figure 3.8 (a)). Sous hypothèse d'une déformation isochore, les déformations principales selon les directions 2 et 3 correspondent à des contractions en condition uniaxiale ($1>\lambda_2>0$ et $1>\lambda_3>0$). En cisaillement, on peut aussi définir une base avec trois directions 1, 2 et 3 (avant déformation, figure 3.8 (b)). Lorsque l'échantillon subit un cisaillement plan (dans le plan contenant les directions 1 et 2), les directions initiales 1 et 2 tournent autour de l'axe 3 d'un angle ω et les déformations principales sont alors portées par les directions 1*, 2* et 3. Selon la direction 1*, la déformation principale correspond à une extension ($\lambda_1>1$) et selon la direction 2*, la déformation principale correspond à une contraction ($1>\lambda_2>0$). Sous hypothèse d'une déformation isochore, la déformation principale selon la direction 3 est invariante.

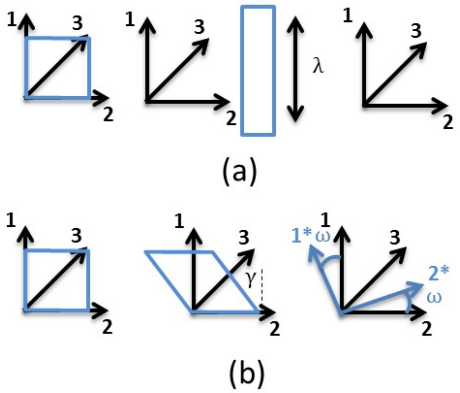


FIGURE 3.8 – Définition des bases des déformations principales en traction (a) et en cisaillement (b).

Dans le cadre des nos essais, les échantillons sont d'abord pré-étirés avant d'être cisaillés. La base des déformations principales est définie pour cette déformation combinée sur la figure 3.9. Les directions 1, 2 et 3 définissent la base à l'état initial et dans l'état pré-étiré (figure 3.9 (a)) avec la direction 1 qui correspond à la direction d'étirage (le pré-étirage est noté λ). Les directions 1*, 2* et 3 (la direction 3 est perpendiculaire au plan de cisaillement) définissent les directions des déformations principales dans l'état cisaillé (le cisaillement appliqué est noté γ) et l'angle de rotation par rapport à la base initiale est noté ω (figure 3.9 (b)). La valeur de l'angle de rotation ω est obtenu analytiquement à partir de la théorie de la mécanique des milieux continus [125]. L'angle ω tel qu'il est défini (figure 3.5 (b)) est négatif puisque la rotation autour de la direction 3 se fait dans

le sens indirect, une base équivalente étant définie pour la rotation de la phase cristalline, nous prendrons les valeurs absolues pour une meilleure compréhension.

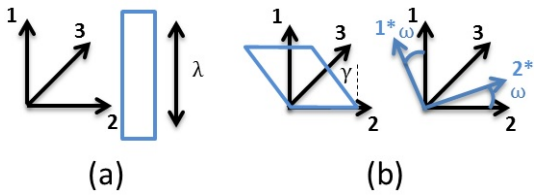


FIGURE 3.9 – Bases des déformations principales dans les états initial et pré-étiré (a) et dans l'état cisaillé (b).

Pour chacune des sollicitations (on fait l'hypothèse que chaque transformation est isochore), les gradients de déformation sont exprimés dans les bases définies respectivement pour le pré-étirage (le gradient de déformation est noté F_1) et pour le cisaillement (le gradient de déformation est noté F_2) :

$$F_1 = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \end{pmatrix}, \; F_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -\gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

Le gradient de déformation des transformations composées s'écrit alors :

$$F = F_2 F_1 = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ -\gamma\lambda & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \end{pmatrix} \tag{3.2}$$

L'orientation des directions des déformations principales est obtenue en calculant le tenseur de Cauchy-Green gauche B avec la relation B=V^2 et V qui est le tenseur gauche des déformations propres :

$$V^2 = FF^\top = \begin{pmatrix} \lambda^2 & -\gamma\lambda^2 & 0 \\ -\gamma\lambda^2 & \frac{1}{\lambda} + \gamma^2\lambda^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

Dans la base des déformations principales, le tenseur V^2 est symétrique et s'écrit sous la forme :

$$V^2 = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^2 \end{pmatrix} \tag{3.4}$$

avec λ_1, λ_2 et λ_3 qui sont les déformations principales associées aux directions principales

de V^2. Les relations entre les déformations principales et les invariants du tenseur des déformations V^2 amènent au système suivant :

$$\left\{\begin{array}{rcll} \lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2 & = & \dfrac{2}{\lambda}+\lambda^2+\gamma^2\lambda^2 & \\ \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2 & = & 1 & (système\ 1) \\ \lambda_3^2 & = & \dfrac{1}{\lambda} & \end{array}\right.$$

La décomposition polaire est finalement utilisée pour calculer la valeur analytique de l'angle ω :

$$\begin{pmatrix} \lambda^2 & -\gamma\lambda^2 & 0 \\ -\gamma\lambda^2 & \dfrac{1}{\lambda}+\gamma^2\lambda^2 & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{1}{\lambda} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} cos(\omega) & sin(\omega) & 0 \\ -sin(\omega) & cos(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} cos(\omega) & -sin(\omega) & 0 \\ sin(\omega) & cos(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.5}$$

ce qui amène à :

$$\left\{\begin{array}{rcll} \lambda_1^2cos^2(\omega)+\lambda_2^2sin^2(\omega) & = & \dfrac{1}{\lambda}+\lambda^2+\gamma^2\lambda^2 & \\ \lambda_1^2sin^2(\omega)+\lambda_2^2cos^2(\omega) & = & \lambda^2 & (système\ 2) \\ sin(\omega)cos(\omega)(\lambda_1^2-\lambda_2^2) & = & \gamma\lambda^2 & \end{array}\right.$$

et donc à :

$$tan(2\omega) = \frac{-2\gamma\lambda^3}{1-\lambda^3+\gamma^2\lambda^3} \tag{3.6}$$

A partir du système 1, il n'y a pas de solution analytique pour les valeurs de λ_1 et λ_2, celles-ci sont calculées numériquement avec l'aide de Matlab. Les calculs précédents sont aussi valables pour l'essai de traction uniaxiale, c'est à dire pour γ égal à 0 :

$$\left\{\begin{array}{rcll} \lambda_1 & = & \lambda & \\ \lambda_2 & = & \dfrac{1}{\sqrt{\lambda}} & (système\ 3) \\ \lambda_3 & = & \dfrac{1}{\sqrt{\lambda}} & \end{array}\right.$$

3.2.2 Calcul de la rotation de la phase cristalline

Comme pour les déformations principales, une base est définie pour la phase cristalline. L'angle de rotation est obtenu par suivi des taches de diffraction. Sur les clichés, trois taches de diffraction sont précisément identifiées, elles correspondent aux familles de plans (200), (120) et (201). Par analyse d'images, les taches de diffraction sont isolées et les coordonnées de leurs barycentres sont déterminées. La base associée à la phase cristalline est présentée sur la figure 3.10. La direction 1 correspond à la direction de traction, la

direction 3 est la direction du faisceau et la direction 2 est telle que la base définie par les trois directions soit directe. ρ est l'angle de rotation des taches de diffraction. Les directions 1, 2, 3 définissent la base liée à la phase cristalline à l'état initial (c'est à dire après le pré-étirage). Les directions 1', 2', 3 définissent la base liée à la phase cristalline au cours du cisaillement.

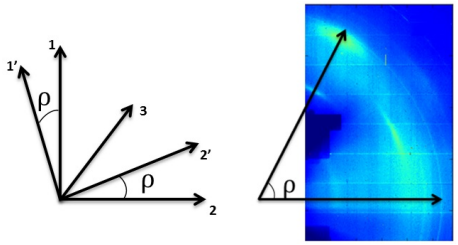


FIGURE 3.10 – Base liée à la rotation de la phase cristalline (à gauche) et illustration de l'angle ρ pour un cliché acquis en cisaillement.

Il est vérifié que toutes les taches de diffraction tournent avec le même angle, ainsi il est confirmé que c'est bien la phase cristalline qui tourne. La vérification est faite pour l'ensemble des essais et est illustrée pour l'essai 4 (figure 3.11).

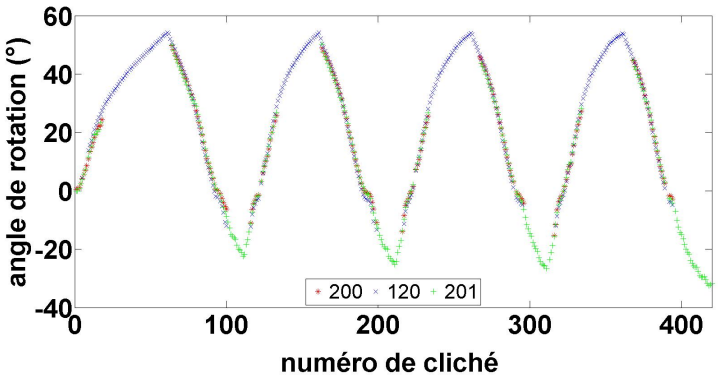


FIGURE 3.11 – Angle de rotation des familles de plans en fonction du numéro de cliché pour l'essai 4.

Pour les essais 4 à 5, les étapes de cisaillement négatif ne sont pas analysées. Le dispositif expérimental ne permet pas d'observer la phase cristalline sur toute l'étape de cisaillement négatif. Les taches de diffraction sortent du cadre d'observation. Cependant, des observations sont possibles au début de ces étapes.

3.2.3 Comparaison de la rotation des directions des déformations principales et de la phase cristalline

Les valeurs des angles ω (orientation des déformations principales) et ρ (orientation de la phase cristalline) en fonction du cisaillement γ appliqué sont présentées sur les figures 3.12 à 3.15. Pour une meilleure lisibilité, l'ensemble des résultats des essais 4 et 5 n'est pas tracé, seuls les résultats pour certains cycles sont présentés.

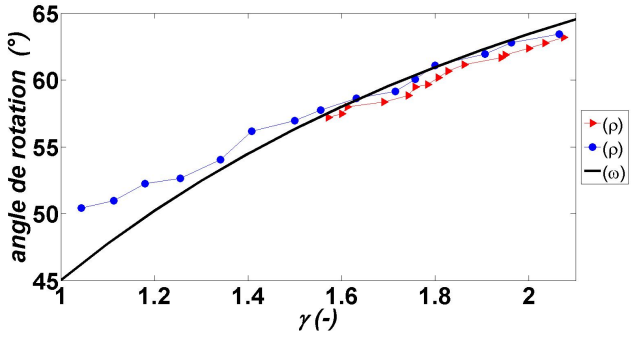


FIGURE 3.12 – Évolution des angles de rotation de la base des déformations principales ω (trait plein noir) et de la phase cristalline ρ durant la charge (en rouge) et la décharge (en bleu) en fonction du cisaillement au cours de l'essai 2.

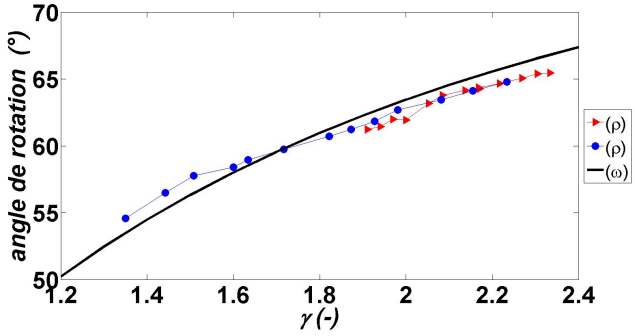


FIGURE 3.13 – Évolution des angles de rotation de la base des déformations principales ω (trait plein noir) et de la phase cristalline ρ durant la charge (en rouge) et la décharge (en bleu) en fonction du cisaillement au cours de l'essai 3.

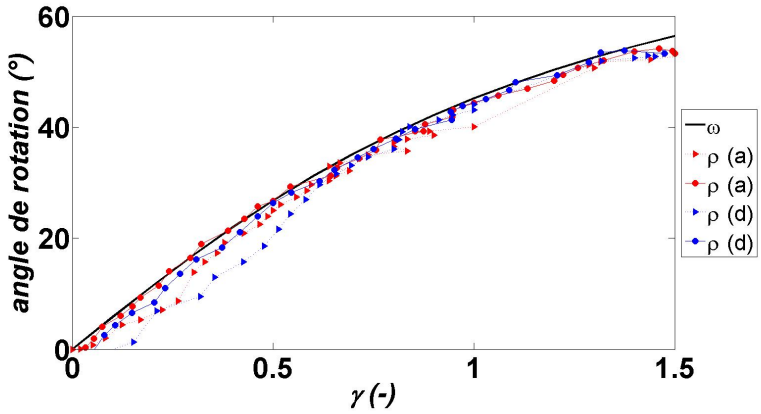


FIGURE 3.14 – Évolution des angles de rotation de la base des déformations principales ω (trait plein noir) et de la phase cristalline ρ durant la charge (symboles triangulaires et trait en pointillé) et la décharge (symboles circulaires et trait plein) en fonction du cisaillement au cours de l'essai 4 (pour les cycles (a) et (d)).

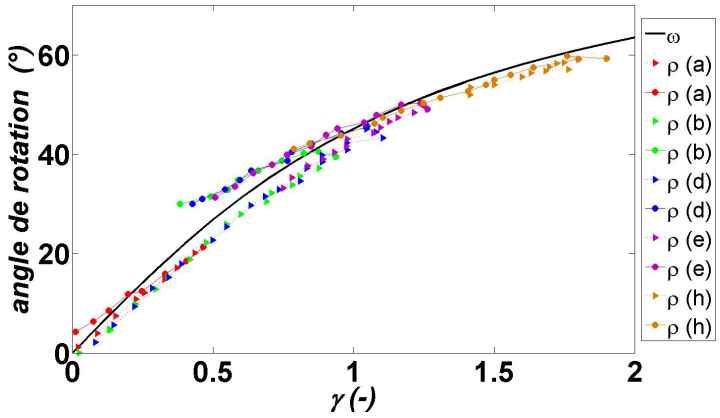


FIGURE 3.15 – Évolution des angles de rotation de la base des déformations principales ω (trait plein) et de la phase cristalline ρ durant la charge (symboles triangulaires et trait en pointillé) et la décharge (symboles circulaires et trait plein) en fonction du cisaillement au cours de l'essai 5 (pour les cycles (a), (b), (d), (e) et (h)).

Les étapes de charge et décharge sont analysées séparément. De plus on distingue les essais 2 et 3, pour lesquels la phase cristalline n'est pas induite par le pré-étirage des essais 4 et 5 pour lesquels la phase cristalline est induite par le pré-étirage.

Au cours des essais 2 et 3, la phase cristalline se développe au cours du cisaillement. Lorsque la phase cristalline apparaît, celle-ci est orientée différemment qu'en traction et tourne au cours du cisaillement jusqu'à sa fusion au cours de la décharge. La première observation est que la phase cristalline tend à s'orienter comme les directions des déformations principales. Cependant, que ce soit en charge ou en décharge, la phase cristalline

présente un retard angulaire par rapport aux directions des déformations principales. Pour l'essai 5, la phase cristalline est présente au début des cycles de cisaillement (a), (b), (c) et (d). Au cours des cycles postérieurs, la phase cristalline fond au cours de la décharge ou à la fin des étapes de cisaillement négatif. Sur l'ensemble des cycles, la phase cristalline tend aussi à s'orienter comme les directions des déformations principales à la fois au cours de la charge et de la décharge. La phase cristalline est toujours présente au cours de l'essai 4. Comme pour les autres essais, celle-ci s'oriente comme les directions des déformations principales mais avec un certain retard angulaire.

Le retard angulaire qui est observé pour les essais 2 à 5 est fonction de la phase cristalline qui est présente ou pas avant chaque cycle de cisaillement. Pour les essais 2, 3 et 5, l'étape de pré-étirage n'a pas ou peu induit de phase cristalline. Les observations expérimentales pour ces trois essais sont similaires. Le retard angulaire (différence entre l'angle ω associé aux directions des déformations principales et l'angle ρ associé à l'orientation de la phase cristalline) est tracé sur les figures 3.16 à 3.18.

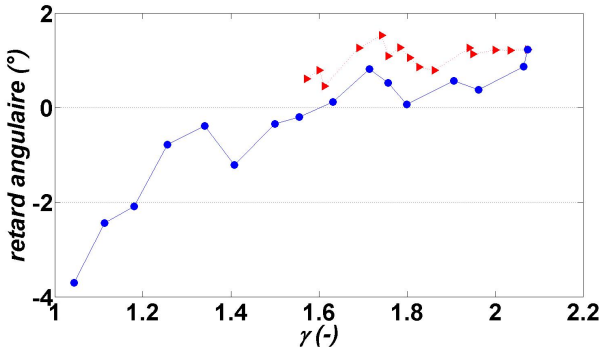


FIGURE 3.16 – Évolution du retard angulaire en fonction du cisaillement durant la charge (en rouge) et la décharge (en bleu) pour l'essai 2.

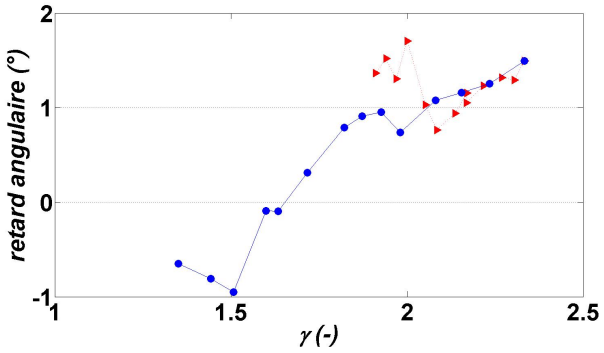


FIGURE 3.17 – Évolution du retard angulaire en fonction du cisaillement durant la charge (en rouge) et la décharge (en bleu) pour l'essai 3.

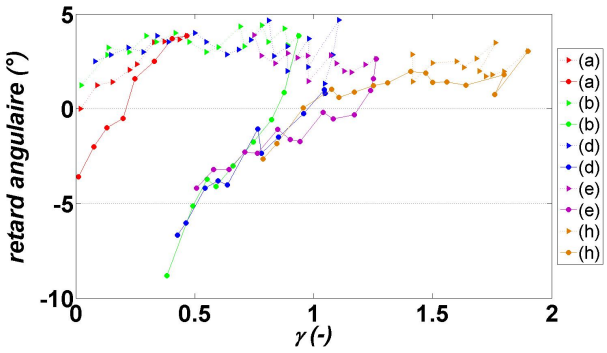


FIGURE 3.18 – Évolution du retard angulaire en fonction du cisaillement durant les cycles (a), (b), (d), (e) et (h) pour l'essai 5. Les charges sont symbolisées par des triangles avec des tirets et les décharges sont symbolisées par des cercles avec un trait plein.

Au cours du cisaillement, la phase cristalline qui est soit induite au cours du pré-étirage soit apparue au cours du cisaillement, tourne et tend à s'orienter comme les directions des déformations principales mais avec un retard angulaire aussi longtemps qu'elle est présente. Ce retard existe tout au long de la charge et diminue au cours de la décharge jusqu'à être proche de zéro. Le fait que le retard angulaire devienne nul à un instant au cours de la décharge signifie qu'à cet instant les directions des déformations principales et la phase cristalline sont orientées dans la même direction. Ensuite, le retard angulaire augmente jusqu'à ce que la phase cristalline fonde complètement. La phase cristalline apparaît tourner moins vite que les directions des déformations principales, ce qui tend à montrer que ces deux 'objets' possèdent des cinétiques différentes. L'orientation de ces deux objets est décomposée en plusieurs étapes et détaillée sur la figure 3.19. A l'issu du pré-étirage et avant l'étape de cisaillement, la base des directions des déformations principales et celle liée à l'orientation de la phase cristalline sont confondues. Dès le début du cisaillement, les directions des déformations principales s'orientent et tournent d'un angle ω (b). Si la phase cristalline a été induite par le pré-étirage (essai 5) alors celle-ci s'oriente aussi dès le début de l'étape de cisaillement d'un angle ρ qui est inférieur à l'angle ω (c). Si la phase cristalline apparaît au cours du cisaillement, celle-ci est orientée d'un angle ρ (c) par rapport à la base initiale et en retard par rapport à la base des directions des déformations principales. Au cisaillement maximal, la phase cristalline est toujours en retard par rapport aux directions des déformations principales (d). Par conséquent, au début de la décharge, la valeur de l'angle ω est supérieure à la valeur de l'angle ρ (d). Etant donné que les deux éléments ont des cinétiques de rotation différentes, à un moment au cours de la décharge, les directions des déformations principales et la phase cristalline ont la même orientation et à ce moment le retard angulaire est nul (e). Enfin, la différence de cinétique fait que la phase cristalline sera en retard par rapport aux directions des déformations principales jusqu'à la fusion complète de la phase cristalline (f). Un prolongement de cette étude serait de réaliser des essais équivalents en y introduisant des

étapes de relaxation des contraintes. Si le retard de rotation de la phase cristalline est uniquement dû à une cinétique de rotation plus lente alors au cours d'étapes avec maintien de la déformation, la phase cristalline doit finir par s'orienter comme les directions des déformations principales.

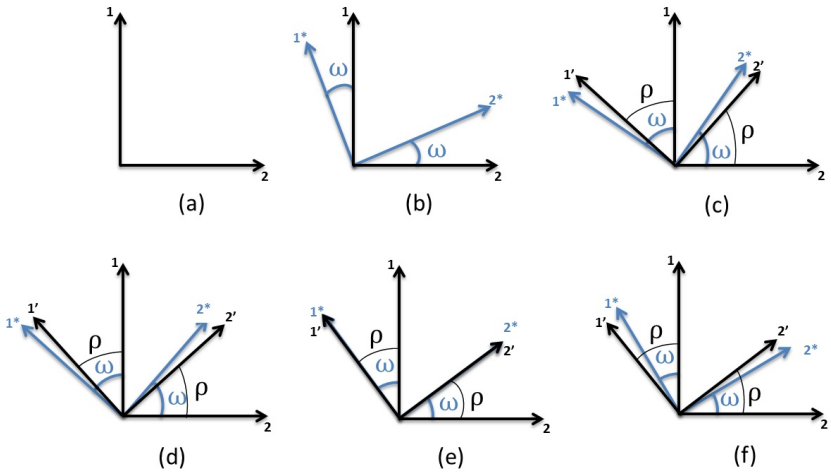


FIGURE 3.19 – Représentation de l'orientation des directions des déformations principales et de la phase cristalline au cours d'un cycle charge-décharge pour les essais 2, 3 et 5.

Pour l'essai 4, une importante cristallinité est induite par le pré-étirage. L'orientation de la phase cristalline est différente de celle observée pour les autres cas (cristallinité faible ou nulle induite par le pré-étirage). La rotation de la phase cristalline ne se fait pas à la même vitesse au cours de la charge et de la décharge. Cela est confirmé par le fait que le retard angulaire n'est jamais nul. Le retard angulaire est présenté pour les cycles (a) et (d) sur la figure 3.20.

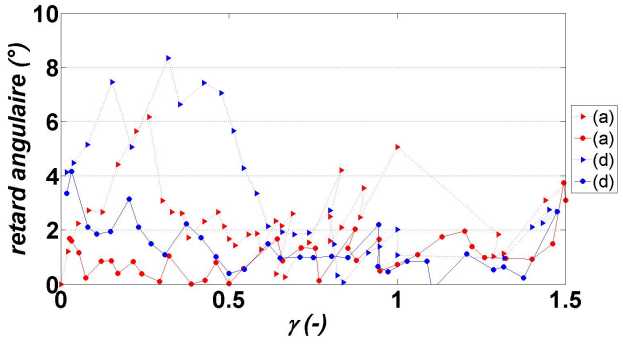


FIGURE 3.20 – Évolution du retard angulaire en fonction du cisaillement durant les cycles (a) et (d) pour l'essai 4. Les charges sont symbolisées par des triangles avec des tirets et les décharges sont symbolisées par des cercles avec un trait plein.

En conséquence, une seconde évolution de l'orientation de la phase cristalline est proposée sur la figure 3.21. Le premier schéma (a) représente la base initiale qui est la même

pour la phase cristalline qui est induite au cours du pré-étirage et pour les directions des déformations principales. Les directions des déformations principales restent inchangées au cours du pré-étirage (traction uniaxiale). Dès le début de l'étape de cisaillement, les directions des déformations principales tournent d'un angle ω et la phase cristalline tourne d'un angle ρ. L'angle ρ étant inférieur à l'angle ω, un retard angulaire est observé dès le début du cisaillement (b). Au cisaillement maximal, un retard angulaire est toujours présent (b) . La valeur de l'angle ω est donc supérieure à la valeur de l'angle ρ au début de la décharge (c). Au cours de cette dernière, les deux objets continuent de tourner mais ne présentent jamais la même orientation (d). Il est observé que la phase cristalline a une mobilité différente au cours de la décharge et que celle-ci se trouve être en avance cette fois ci part rapport à l'orientation des directions des déformations principales.

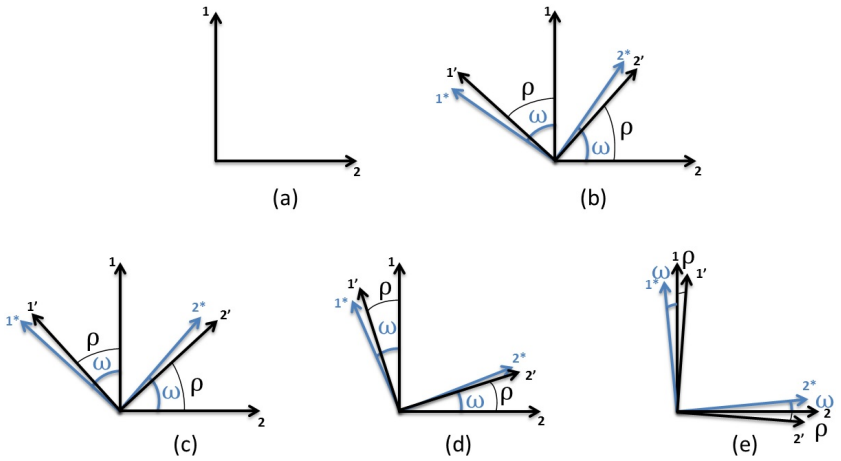


FIGURE 3.21 – Représentation de l'orientation des directions des déformations principales et de la phase cristalline au cours d'un cycle charge-décharge pour l'essai 4.

3.3 Évolution de la phase cristalline en traction et cisaillement

La partie précédente met en lumière le fait que la phase cristalline tend à s'orienter comme les directions des déformations principales sous une déformation de cisaillement. Par conséquent, il est justifié d'utiliser les déformations principales pour comparer la cristallisation induite par la déformation pour les différentes sollicitations. Afin de comparer la cristallisation en traction et en cisaillement, la première valeur propre λ_1 est utilisée. Dans les bases définies (figures 3.8 et 3.9), λ_1 (systèmes 1 et 3) est la plus grande valeur propre et correspond à l'extension principale. En d'autres termes, elle représente l'allongement macroscopique imposé aux chaînes polymères.

3.3.1 Évolution de la cristallinité

L'évolution de l'indice de cristallinité en fonction de l'extension principale pour les essais 1 à 3 est tracée sur la figure 3.22. A propos de l'essai de traction, des valeurs habituelles sont obtenues pour l'apparition (λ_1=4) et la fusion complète (λ_1=3) de la phase cristalline [9, 17, 21, 24, 32, 34, 40, 42, 126–129]. Lorsque le matériau est sollicité en cisaillement, la phase cristalline apparaît plus tôt lorsque le pré-étirage est plus important. De plus, la phase cristalline fond pour des extensions plus petites lorsque le pré-étirage est plus important. Pour les trois essais, la valeur maximale d'indice de cristallinité est similaire (aux alentours de 0,25). Pour ces essais, la phase cristalline est plus stable au cours de la décharge qu'au cours de la charge. En effet, à une extension principale donnée, l'indice de cristallinité est toujours plus grand au cours de la décharge. Les valeurs des extensions critiques d'apparition et de fusion de la phase cristalline pour les trois essais sont présentées sur le tableau 1.

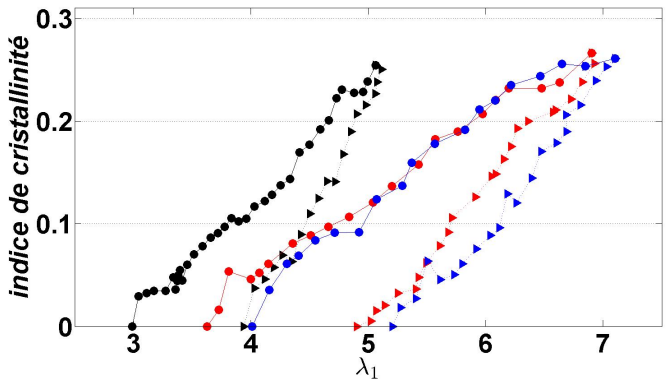


FIGURE 3.22 – Évolution de l'indice de cristallinité pour les essais 1 (en noir), 2 (en bleu) et 3 (en rouge). Les charges sont symbolisées par des symboles triangulaires avec des tirets et les décharges sont symbolisées par des cercles avec trait plein.

	Apparition	**Fusion**
essai 1	4	3
essai 2	5,02	3,72
essai 3	5,27	4,15

Tableau 3.1 – Valeurs critiques d'extension principale de l'apparition et de fusion de la phase cristalline pour les essais 1 à 3.

Un résultat important concernant ces trois essais est que l'extension à laquelle la phase cristalline apparaît n'est pas la même dans le cas d'une traction uniaxiale que dans le cas d'un essai combinant de la traction et du cisaillement (tableau 3.1). Il apparaît alors que le critère généralement admis pour la cristallisation induite en traction uniaxiale (la phase

cristalline apparaît à un extension de 4 et fond complètement à une extension de 3 n'est plus suffisant lorsque le mode de sollicitation change. Cette observation est confirmée par l'évolution de l'indice de cristallinité de l'essai 5 (figure 3.23). En effet, il est observé que pour les cycles pour lesquels la phase cristalline est absente au début du cycle ((f), (g) et (h)), son apparition est retardée et commence à se développer pour des extensions de plus en plus grandes (cycles (f) et (h) sur la figure 3.23). Pour ces cycles les phases intermédiaires avec du cisaillement négatif sont de plus en plus grandes.

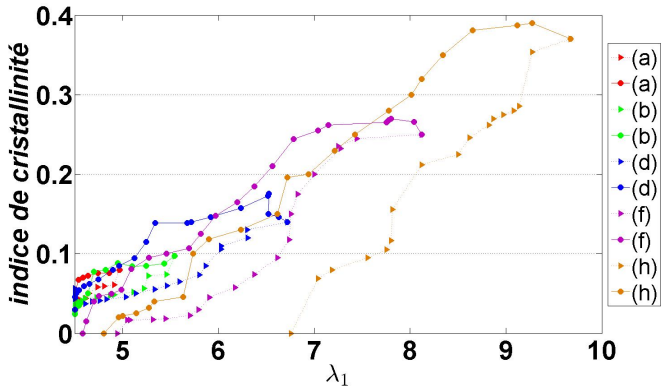


FIGURE 3.23 – Évolution de l'indice de cristallinité pour les cycles (a), (b), (d), (f) et (h) pour l'essai 5. Les charges sont symbolisées par des symboles triangulaires avec des tirets et les décharges sont symbolisées par des cercles avec trait plein.

Pour l'essai 4, la phase cristalline est toujours présente au début des quatre cycles (a), (b), (c) et (d). L'évolution de l'indice de cristallinité pour l'essai 4 est présentée sur la figure 3.24. L'indice de cristallinité maximal diminue au fur et à mesure des cycles. Le premier cycle (a) présente un phénomène inhabituel puisque l'indice de cristallinité est plus faible au cours de la décharge qu'au cours de la charge. Cette observation sera reliée à l'évolution des tailles de cristallites présentée dans la partie suivante.

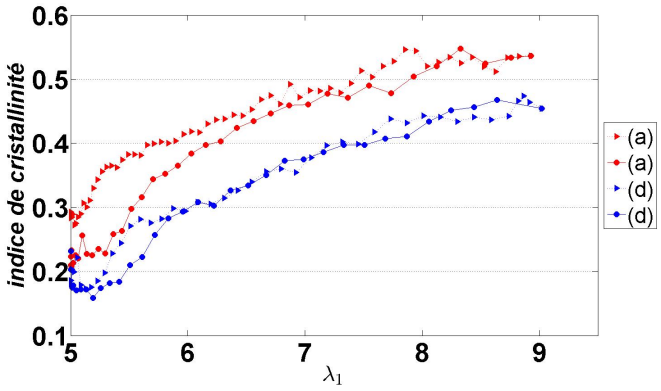


FIGURE 3.24 – Évolution de l'indice de cristallinité pour les cycles (a) et (d) pour l'essai 4. Les charges sont symbolisées par des symboles triangulaires avec des tirets et les décharges sont symbolisées par des cercles avec trait plein.

3.3.2 Évolution des tailles de cristallites

Les tailles de cristallites pour les essais 1 à 3 sont présentées sur la figure 3.25. Pour les deux modes de sollicitation les tailles de cristallites augmentent au cours de l'extension. Les tailles augmentent depuis leur valeur initiale qui sont celles en début de cristallisation puis au fur et à mesure que l'extension augmente, elles tendent vers une valeur limite. En début de décharge, les tailles de cristallites sont constantes puis diminuent progressivement jusqu'à la fusion complète de la phase cristalline. Enfin, la combinaison d'une traction et d'un cisaillement induit la formation des cristallites plus grandes que dans le cas d'une traction uniaxiale seule. L'évolution des tailles de cristallites est en accord avec celle trouvée dans la littérature [34], [128] mais est différente d'autres travaux pour lesquels les auteurs n'observent pas d'évolution des tailles de cristallites [9, 17, 38, 130, 131] ou une évolution inverse (certaines tailles diminuent au cours de la charge et sont quasi constantes au cours de la décharge) [54]. Comme présenté dans le chapitre 2, les méthodes de désommation peuvent expliquer en partie les différences observées dans ces travaux.

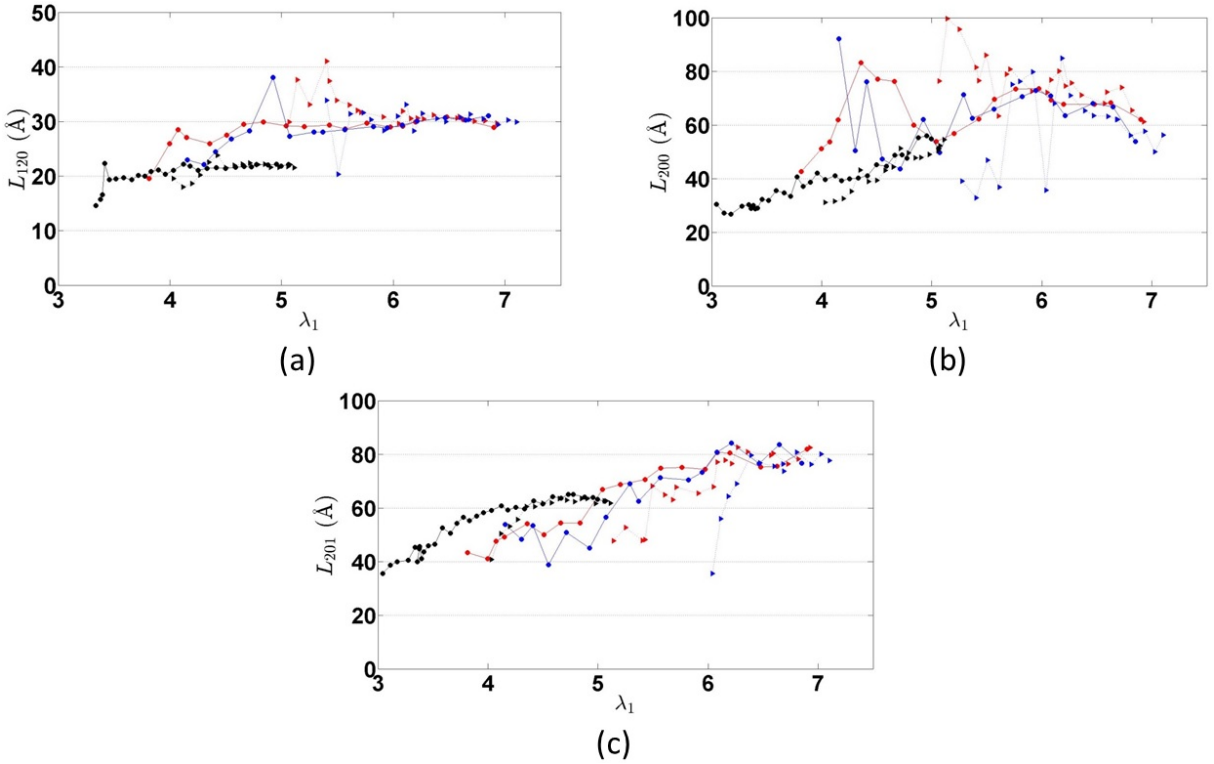


FIGURE 3.25 – Évolution des tailles de cristallites L_{120} (a), L_{200} (b) et L_{201} (c) en fonction de l'extension principale pour les essais 1 (en noir), 2 (en bleu) et 3 (en rouge). Les charges sont symbolisées par des symboles triangulaires avec des tirets et les décharges sont symbolisées par des cercles avec trait plein.

Les tailles de cristallites évoluent différemment lorsque la phase cristalline est présente avant le début du cisaillement. C'est ce qu'on voit pour l'essai 5 (figure 3.26). Lorsque la phase cristalline est présente au début d'un cycle de cisaillement, deux phénomènes peuvent se produire au cours du cycle : la croissance des cristallites déjà présentes et la germination de nouvelles. Ces deux phénomènes sont potentiellement en concurrence. Pour les cycles (a), (b) et (c), les cristallites présentes au début grossissent, les tailles sont environ deux fois plus grandes à l'extension maximale qu'au début de chaque cycle. Lorsque la phase cristalline est présente au début du cisaillement, la croissance des cristallites semble dominer. Dans les cas où la phase cristalline est absente en début de cisaillement (cycles (f) et (h)), les cristallites doivent d'abord germer avant de croître. Par conséquent, les évolutions des tailles pour ces cycles est similaire à celle observée pour les essais 2 et 3 (figure 3.25). Sur le dernier cycle (h), la taille L_{120} est constante tout au long de la déformation. Pour cet essai, l'effet mémoire n'est pas observé. Celui-ci a été observé dans le cas où le matériau subit plusieurs cycles de déformation avec un taux maximal de déformation qui est à identique pour l'ensemble de cycles [128], [132]. Dans ce cas, il a été observé qu'à une cristallinité donnée (définie aussi par un taux de cristallinité), les tailles de cristallites étaient équivalentes pour les différents cycles (charge et décharge confon-

dues) tant que les chaînes ne sont pas complètement relaxées. Pour l'essai 5, l'évolution des tailles de cristallites en fonction de l'indice de cristallinité est présentée sur la figure 3.27. On observe qu'à une cristallinité donnée, les tailles de cristallites sont différentes pour chacun des cycles qu'une phase cristalline soit présente ou non en début de cycle. Pour les cycles (a), (b) et (c) les tailles sont différentes pour une cristallinité donnée. Cela montre qu'une partie des cristallites rétrécit (fusion partielle) et qu'une autre fond complètement au cours des décharges. Lors du cycle suivant, une cristallinité différente est obtenue et on peut supposer qu'à l'endroit où des cristallites ont fondu complètement, d'autres cristallites ne se reforment pas automatiquement. D'une part, les déformation maximales augmentent d'un cycle à l'autre. D'autre part l'évolution des cristallites est particulière puisqu'au delà d'une extension de 7, elles rétrécissent (cela est développé plus loin dans le chapitre). Pour les autres cycles ((f) et (h)), la phase cristalline obtenue pour un cycle est différente que celle du cycle précédent.

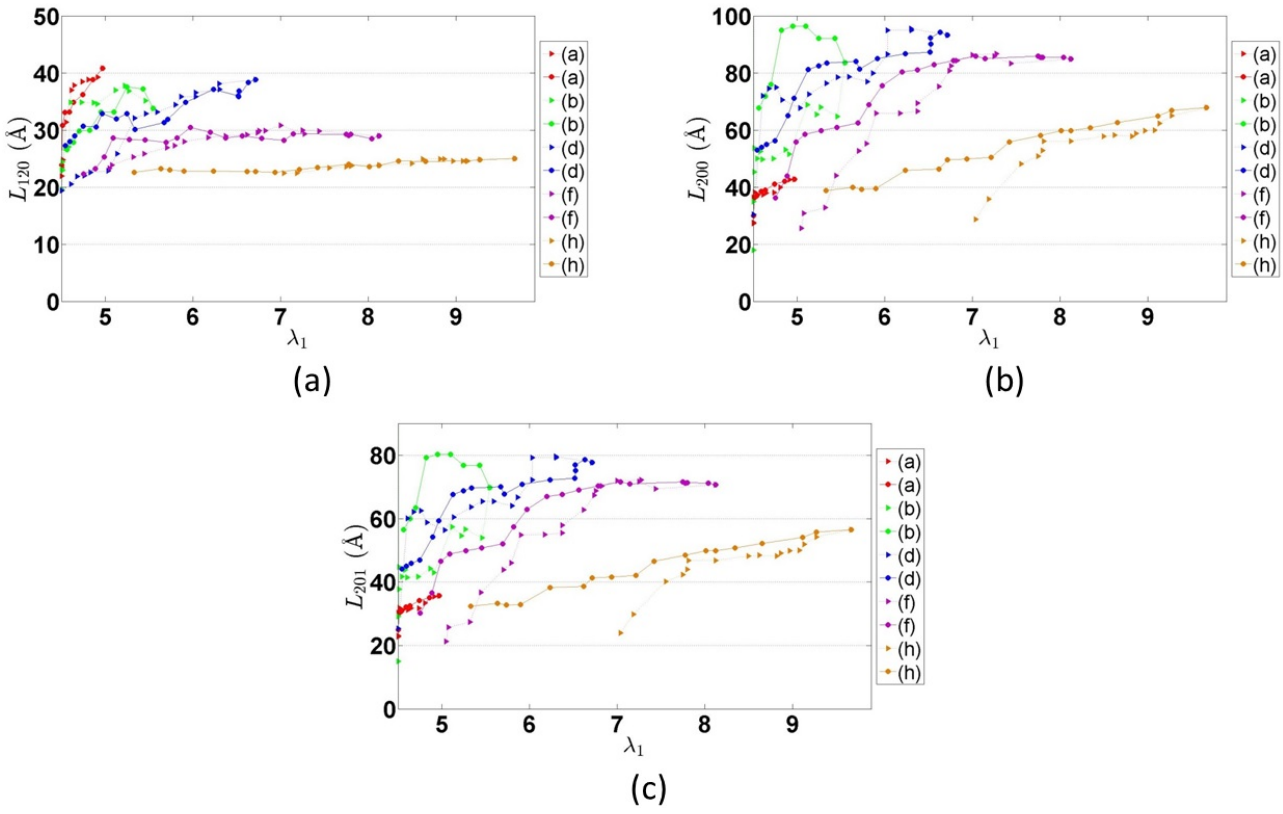


FIGURE 3.26 – Évolution des tailles de cristallites L_{120} (a), L_{200} (b) et L_{201} (c) en fonction de l'extension principale pour les cycles (a), (b), (d), (f) et (h) de l'essai 5. Les charges sont symbolisées par des symboles triangulaires avec des tirets et les décharges sont symbolisées par des cercles avec trait plein.

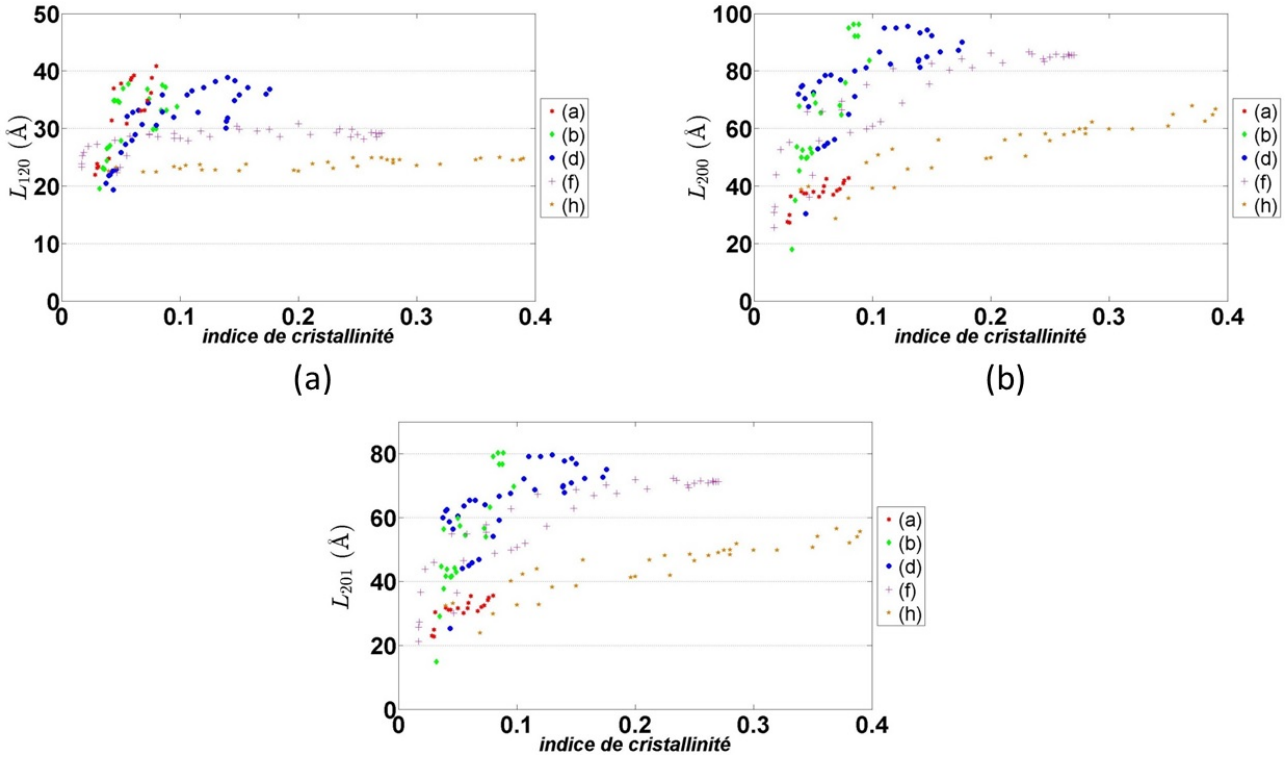


FIGURE 3.27 – Évolution des tailles de cristallites L_{120} (a), L_{200} (b) et L_{201} (c) en fonction de l'indice de cristallinité pour les cycles (a), (b), (d), (f) et (h) de l'essai 5. Les charges et les décharges ne sont pas différenciées.

Si la phase cristalline est bien établie après le pré-étirage (essai 4) alors l'évolution des tailles de cristallites est différente des cas précédents pour lesquels la phase cristalline est faible voire inexistante au début du cycle de cisaillement. L'évolution des tailles de cristallites de l'essai 4 est tracée sur la figure 3.28. Au cours du cycle (a), les tailles de cristallite L_{200} et L_{201} diminuent au début de la déformation et à la fin de la charge celles-ci sont plus petites qu'au début de la déformation (c'est à dire après le pré-étirage). La taille de cristallite L_{120} augmente légèrement au début du cycle (a) et atteint rapidement une valeur limite. L'évolution des tailles de cristallites au cours du cycle (a) est en accord avec les observations visuelles des clichés de diffraction (figure 3.7 (a), (b) et (c)). Sur ces derniers, la tache de diffraction correspondant à la famille de plans (120) devient très intense alors que les deux autres taches de diffraction correspondant aux famille de plans (200) et (201) perdent en intensité au cours de la charge (figure 3.7 (b)). A la fin du cycle (a), les trois taches de diffraction sont moins intenses qu'en début de cycle (figure 3.7 (a) et (b)). Les cristallites rétrécissent au cours de la décharge plus qu'elles n'ont cru au cours de la charge, ce qui explique que l'indice de cristallinité soit plus petit en décharge qu'en charge pour une extension principale donnée pour le cycle (a) (figure 3.28). Concernant l'effet mémoire, celui-ci semble se produire au cours de l'essai (figure 3.29). En effet, pour un indice de cristallinité donné, les tailles calculées pour les cycles (a) et

(d) sont équivalentes. Cela se vérifie bien pour la famille de plans L_{120} et est vrai pour les familles L_{200} et L_{201} même si la dispersion est plus grande.

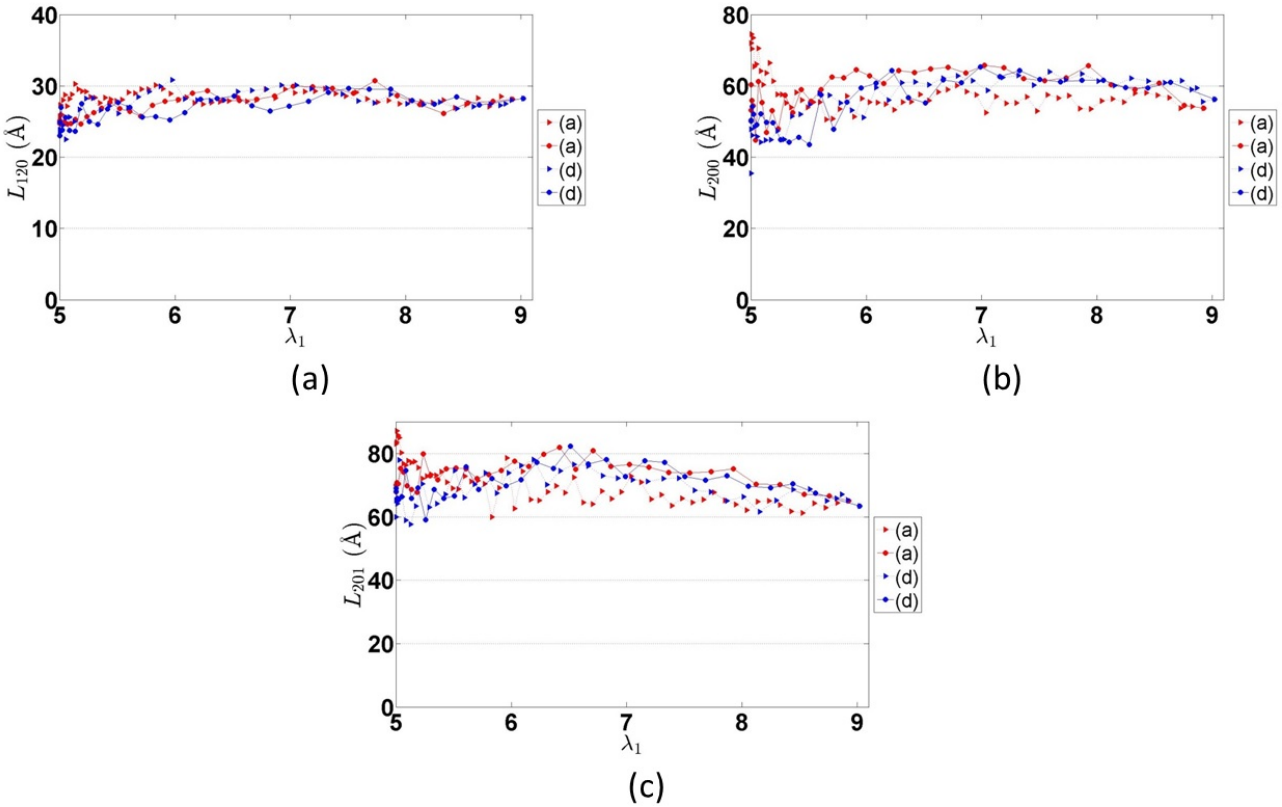


FIGURE 3.28 – Évolution des tailles de cristallites L_{120} (a), L_{200} (b) et L_{201} (c) en fonction de l'extension principale pour les cycles (a) et (d) de l'essai 4. Les charges sont symbolisées par des symboles triangulaires avec des tirets et les décharges sont symbolisées par des cercles avec trait plein.

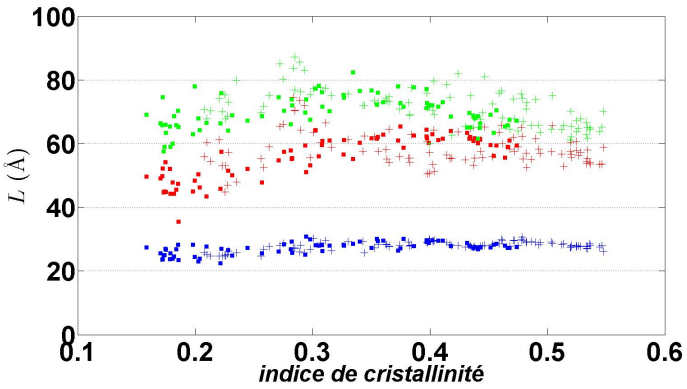


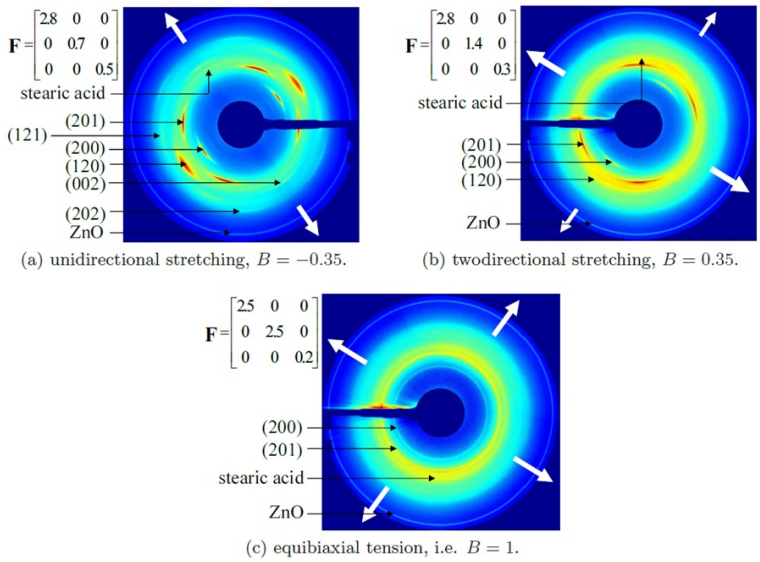
FIGURE 3.29 – Évolution des tailles de cristallites L_{120} (en bleu), L_{200} (en rouge) et L_{201} (en vert) en fonction de l'indice de cristallinité pour les cycles (a) (symboles carrés) (d) (symboles en croix) de l'essai 4. Les charges et les décharges ne sont pas différenciées.

Il est observé qu'au cours des essais 4 et 5, lorsque l'extension principale dépasse une

valeur de 7, les tailles de cristallites tendent à diminuer (figure 3.26, cycles (f) et (h) et figure 3.28) et atteignent des valeurs limites plus faibles que pour des extensions principales inférieures à 7. Si on se place dans le plan de cisaillement (définies par les directions 1 et 2 sur la figure 3.8 (b)), la première direction est une direction correspondant à une extension et la seconde direction est une direction de contraction. Par conséquent, les chaînes macromoléculaires sont à la fois étirées dans la première direction et rapprochées dans la seconde direction. Le rapprochement des chaînes favorise leur capacité à former des cristallites mais simultanément des éléments comme des nœuds de réticulation, qui sont des lieux où la cristallisation ne peut pas se produire et qui entravent la croissance des cristallites [24], se rapprochent aussi localement des chaînes. Pour des déformations élevées, il apparaît que la combinaison d'une extension et d'une contraction restreint donc la possibilité de croissance des cristallites et les oblige à rétrécir. Cependant, la germination est favorisée localement par le rapprochement des chaînes et cela explique que la cristallinité (définie à travers l'indice de cristallinité) continue d'augmenter pour des extensions principales supérieures à 7. On observe donc une réorganisation partielle de la phase cristalline dans le sens où le rétrécissement des cristallites apparaît être compensé par la formation d'autres cristallites.

Synthèse

L'étude présentée ci-dessus présente la cristallisation induite par la déformation pour des sollicitations combinant de la traction et du cisaillement. Après observation et analyse de la rotation de la phase cristalline en cisaillement, il est observé que celle-ci tend à s'orienter comme les directions des déformations principales. Cela permet de définir un descripteur pour l'étude de la cristallisation en traction-cisaillement. Le descripteur utilisé est l'extension principale qui prend en compte le niveau de déformation imposé à la fois en traction et en cisaillement. Ce descripteur n'amène pas aux mêmes valeurs de fusion et de cristallisation en traction et en traction-cisaillement. De plus, il est observé que pour des grandes extensions (supérieures à 7), la phase cristalline se réarrange notamment avec la diminution des tailles de cristallites. Cela est contraire au schéma de cristallisation germination-croissance qui est souvent utilisé. Ces deux résultats sont inattendus et nous montrent que la compréhension des paramètres de la cristallisation induite par la déformation nécessite l'étude de cette dernière pour des modes de sollicitation autres que la traction uniaxiale. Les études *in situ* en traction biaxiale nécessitent certains moyens et on trouve seulement quelques articles traitant de la cristallisation induite par la déformation pour ce mode de sollicitation. A l'instar de ce qui est observé pour le PET, la phase cristalline qui se développe en bi-étirage est différente que celle observée en traction uniaxiale. Pour un bi-étirage simultané la phase cristalline ne présente pas d'orientation préférentielle et seules certaines périodicités ((200) et (201)) sont observées en transmission [133], [134], [53] (figure 3.30 (c)). Dans le cas de bi-étirages séquentiels, la phase cristalline qui apparaît au moment de l'étirage dans la première direction tourne au cours de l'étirage selon la seconde direction. Pour ce chargement, la phase cristalline est orientée (figure 3.30 (b)). Pour ces études, les auteurs ne se sont pas intéressés au seuil de déformation à partir duquel la phase cristalline est observable. Ces données seraient intéressantes afin de comparer la cristallisation avec d'autres mode de sollicitation.



(a) unidirectional stretching, $B = -0.35$.

(b) twodirectional stretching, $B = 0.35$.

(c) equibiaxial tension, i.e. $B = 1$.

FIGURE 3.30 – Exemple de clichés de diffraction aux grands angles obtenus pour des essais de biétirage [53].

Chapitre 4

Étude et caractérisation de la cristallisation induite par la déformation du PET

Introduction

La cristallisation induite par la déformation du PET fait l'objet de nombreuses études. En résumé, ces dernières effectuées en traction uni- ou biaxiale révèlent l'existence d'un seul système cristallin, identique à celui qui apparaît lors de la cristallisation froide ou à partir du fondu, et de mésophases ou de cristallisations imparfaites. Toutefois les chemins de déformation différents conduisent à des organisations et des orientations différentes. Ainsi en traction uniaxiale une phase cristalline texturée apparaît progressivement au fur et à mesure que la déformation augmente. En traction biaxiale, un étirage simultané dans le plan induit une mésophase qui n'a pas d'orientation préférentielle tandis que pour un étirage séquentiel une mésophase se développe aussi mais avec une orientation préférentielle visible. Pour ces différents modes de sollicitation, il est observé qu'une relaxation post-étirage peut modifier la phase cristalline.

Ainsi l'ensemble des observations qu'on retrouve dans la littérature montre que quelle que soit la déformation imposée au PET, celle-ci amène au développement initial d'un cristal imparfait de part l'absence de certaines périodicités qui sont perfectibles par recuit. Les cinétiques d'apparition sont encore délicates à interpréter car les études exhaustives précisant totalement les conditions de refroidissement sont rares. L'objectif de notre étude expérimentale développée dans ce chapitre est de montrer que la phase cristalline parfaite du PET n'est pas formée au moment du durcissement structural mais ultérieurement que ce soit en traction uni- ou biaxiale. De ce fait l'utilisation des termes 'phase cristalline' pour nommer la phase qui se développe lorsque le matériau 'durcit' n'est pas la plus

appropriée. Ce serait une phase organisée bâtie sur les chaînes étirées et qui tendrait à devenir une phase cristalline. Cette phase apparaît orientée progressivement au cours de la déformation. De plus, une phase de relaxation après étirage peut donner localement une certaine mobilité aux chaînes afin qu'elles puissent continuer de s'arranger entre elles comme elles le sont dans la phase cristalline.

La phase organisée est étudiée à l'issue de différents types d'essais. Des essais de traction uni- et biaxiale sont réalisés afin d'observer le développement de la phase organisée au cours de l'étirage et du traitement post-étirage. Les phases générées ex-situ sont observées en contrôlant les cinétiques de trempe du matériau. La phase de relaxation ayant une importance dans le perfectionnement de la phase organisée, des essais *in situ* sont menés au synchrotron SOLEIL afin de l'étudier plus particulièrement.

4.1 Développement d'une phase organisée en traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale ont deux finalités. La première est d'étudier le développement de la phase organisée au cours de la déformation grâce à la réalisation d'essais interrompus à différents niveaux de déformation. Lorsque l'essai est interrompu, deux traitements différents sont réalisés : une trempe efficace ou une trempe différée. A partir des éprouvettes récupérées, la microstructure obtenue par étirage et au cours du traitement post-étirage est analysée par diffraction des rayons X. La seconde finalité est d'établir une base expérimentale de courbes contrainte-déformation qui permettra de poser un modèle de comportement et d'en identifier les paramètres. Le matériau utilisé est le PET F9 présenté dans le chapitre 2. Les essais DSC menés sur le matériau et présentés dans le chapitre 2 ont montré que celui-ci pouvait être rajeuni à l'aide d'un recuit. Cette phase de recuit est intégrée dans la phase de chauffage de l'échantillon pour assurer la continuité des résultats. D'autres essais de type charge-décharge complèteront notre base expérimentale mécanique.

Les conditions d'étirage (vitesse de déformation et température) sont déterminées pour conserver au matériau ses caractères caoutchoutique et amorphe (hors cristallisation induite bien sûr) durant toute la durée de l'essai. On s'appuie pour cela sur un protocole mis au point au CEMEF basé sur des analyses DMA et DSC. L'ensemble des protocoles de régulation de température est validé par l'implantation de thermocouples dans et sur les éprouvettes. Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes sablier axisymétriques injectées (figure 4.1). De part cette géométrie, la déformation est localisée au centre de l'éprouvette. Les rayons de courbure réduisent les effets triaxiaux.

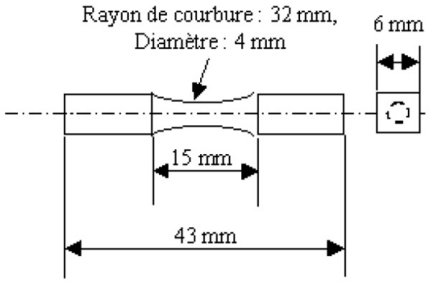


FIGURE 4.1 – Schéma de l'éprouvette sablier utilisée en traction uniaxiale.

Pour les essais, nous utilisons le système vidéotraction ® [135] qui permet d'asservir la vitesse de déplacement de la traverse afin de garder la vitesse de déformation vraie $\dot{\varepsilon}$ constante au centre de l'éprouvette. Pour ces essais, nous faisons l'hypothèse que la matériau est incompressible et isotrope transverse. Cet asservissement est réalisé à partir

du calcul de la déformation de l'éprouvette qui correspond dans notre cas à la diminution du diamètre de la zone centrale. Les gammes de vitesses accessibles avec ce système sont comprises entre 0,0001 s^{-1} et 0,01 s^{-1}. Il serait de toute façon plus dangereux d'utiliser des vitesses plus grandes à cause du couplage thermomécanique qui pourrait résulter en un échauffement notable de l'éprouvette. Les conditions d'étirage sont choisies à partir des travaux d'Eric Gorlier [107], [112] pour conserver au matériau un caractère visco-hyperélastique parce que c'est la gamme où la cristallisation induite est significative. Par conséquent, les échantillons sont étirés à 85 °C et 90 °C, à ces températures nous nous situons au delà de la température de transition α déterminée par l'analyse mécanique (T_α=82 °C), aux vitesses choisies. Travailler à des vitesses et à des températures basses nous assure que la cristallisation statique reste négligeable voire nulle durant tout l'essai. Les essais sont réalisés dans un four avec circulation d'air chaud. L'étirage du PET dans ces gammes expérimentales nécessite un dispositif particulier afin de palier au problème lié au durcissement mécanique. En effet au début de l'étirage, la déformation est localisée au centre de l'échantillon car la section y est la plus faible. Cependant, lorsque le durcissement mécanique (lié à l'apparition de la phase organisée) apparaît le système vidéotraction ® va dans un premier temps ajuster la vitesse de traverse pour conserver une vitesse de déformation non nulle dans cette zone. La force appliquée au matériau doit alors augmenter fortement. Il est alors inévitable que les congés de l'éprouvette se déforment aussi mais moins (puisque plus épais). Le durcissement a lieu essentiellement dans la zone centrale de l'éprouvette. Les têtes restant amorphes, la déformation se propage alors vers celles-ci enserrées dans le système d'encastrement et l'éprouvette finit par sortir des mors. La solution est de 'rigidifier' le matériau au niveau des têtes en le maintenant dans un état vitreux. Refroidir les mors est donc la solution mais en conservant la température de la zone utile constante égale à celle de l'essai.

Un dispositif est mis en place et consiste à venir refroidir les têtes de l'échantillon pour qu'elles soient maintenues à l'état amorphe vitreux et donc plus dures que la zone centrale où la déformation reste donc localisée. Le dispositif est repris des travaux de Gorlier [112] et Picard [116]. La circulation de l'eau est assurée par une électrovanne pilotée par un boîtier Eurotherme. Les mors utilisés sont schématisés ci-dessous. Ils sont usinés spécifiquement afin de permettre une circulation d'eau (figure 4.2).

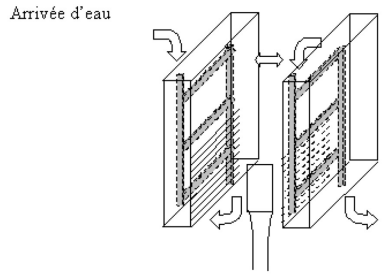


FIGURE 4.2 – Schéma des mors refroidissants.

Afin de ne pas gêner la convection d'air chaud autour de la zone centrale de l'échantillon, le système de refroidissement n'est pas activé au début de l'essai mais au cours de ce dernier lorsque l'écartement entre les mors supérieur et inférieur est suffisamment grand. Dans notre cas, l'écartement minimal est de 22 mm avant la mise en route du dispositif. A cet instant l'éprouvette est aussi assez longue pour que la conduction ne puisse pas contribuer à refroidir la zone utile. Le dernier point concernant les essais de traction est le traitement post-étirage. A l'issue de la charge alors que l'échantillon est maintenu dans les mors à une longueur constante, deux manipulations sont possibles :

- la porte du four est ouverte et l'échantillon est aspergé avec un produit froid (produit utilisé pour déterminer les faux contacts dans les circuits électroniques qui amène à des vitesses de refroidissement de plusieurs centaines de degrés par minute) ce qui refroidit brutalement la zone centrale de l'échantillon. On parlera dans ce cas de trempe efficace qui a pour but de figer la microstructure induite uniquement par la déformation. Le délai entre la fin réelle de l'étirage et la trempe de l'échantillon est de l'ordre de 3 s. Il est considéré que ce temps n'a pas permis à la microstructure d'évoluer significativement.
- une relaxation des contraintes d'une durée de 30 s à la température de l'essai est autorisée avant de refroidir l'échantillon de la même manière que précédemment. Cela permet de figer la microstructure obtenue par combinaison d'un étirage et d'une relaxation. On parlera dans ce cas d'une trempe différée.

Le déroulement de l'essai est récapitulé ci-dessous :

- l'éprouvette est mise en place dans les mors à l'intérieur du four qui est préchauffé. L'éprouvette est chauffée pendant trente minutes, temps nécessaire pour obtenir un chauffage homogène à cœur et à peau. Les mors sont resserrés à mi-temps pendant un instant suffisamment court pour ne pas refroidir l'éprouvette mais suffisamment tard pour que sa dilatation ait pu prendre place. Il a été vérifié avec la DSC que l'étape de chauffage rajeunit le matériau sans induire de cristallisation thermique.
- au bout des trente minutes, l'étirage commence piloté avec le système vidéotraction ®. A ce moment-là, l'ensemble (éprouvette et mors) est à la même température. Lorsque l'écartement entre les mors atteint les 22 mm, le système de circulation d'eau

est enclenché. Les têtes de l'échantillon passent à l'état vitreux et la déformation reste localisée au centre de l'échantillon.

– la déformation voulue est atteinte et l'éprouvette subit soit une trempe efficace soit une trempe différée.

4.1.1 Courbes mécaniques

Les courbes expérimentales présentées ci-dessous sont celles des essais charge-décharge (figures 4.3 et 4.4). Les mêmes courbes sont obtenues pour les essais interrompus.

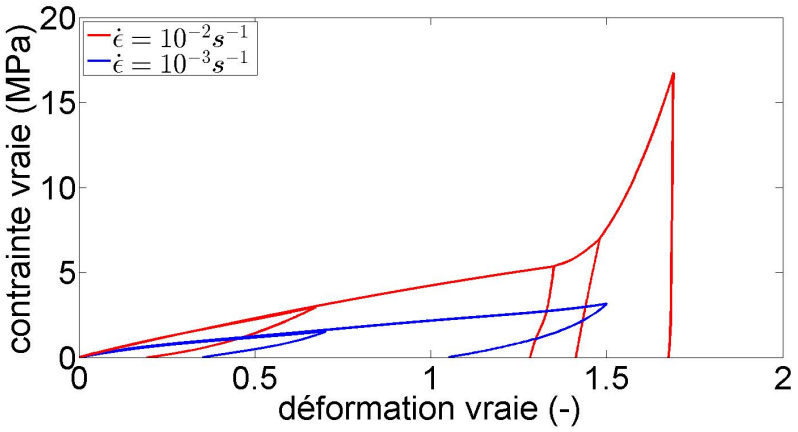


FIGURE 4.3 – Courbes contrainte-déformation à 85 °C.

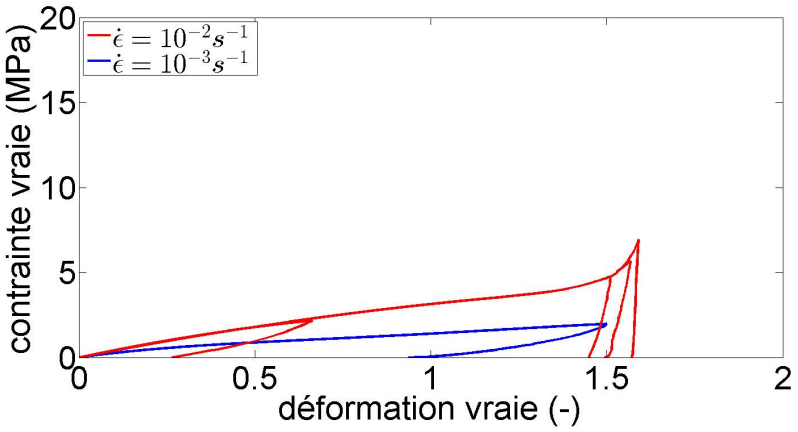


FIGURE 4.4 – Courbes contrainte-déformation à 90 °C.

Les courbes expérimentales illustrent plusieurs comportements du matériau. Pour les basses vitesses de déformation ($\dot{\varepsilon} = 0{,}001$ s^{-1}) et aux deux températures, le matériau a un comportement viscoélastique et ce quelle que soit la déformation maximale. Les déformation maximales atteintes n'ont pas dépassé le TNE. Pour la plus grande vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon} = 0{,}01$ s^{-1}), le matériau a un comportement viscoélastique pour des faibles

déformations. Lorsque la déformation est plus importante, le matériau durcit. Une fois que le matériau a durci, les décharges deviennent très raides et le comportement est apparemment viscoplastique. Comme présenté dans l'étude bibliographique, une augmentation de température retarde le début du durcissement. Nous disposons ainsi d'échantillons étirés et refroidis de manière contrôlée pour lesquels l'étirage sera soit en dessous soit au-dessus du TNE.

4.1.2 Étude de la microstructure induite

Le durcissement le plus important est obtenu pour les éprouvettes étirées à 85 °C et à 0,01 s^{-1}. Ce sont avec ces conditions d'étirage que l'évolution de la microstructure est illustrée ici. L'étude microstructurale est faite par diffraction des rayons X pour cinq déformations afin d'observer l'évolution microstructurale au cours du durcissement ; 1,29, 1,35, 1,4, 1,45 et 1,56 soit depuis les derniers instants avant durcissement jusqu'au durcissement établi. La déformation est ici la déformation vraie de Hencky mesurée localement dans la zone d'analyse. Elle est identifiée sous hypothèse d'isotropie transverse. Chaque éprouvette déformée à ces valeurs a subi un des deux traitements post-étirage présentés ci-dessus. Une fois l'essai terminé, la zone centrale de l'éprouvette est prélevée et polie afin de réduire l'épaisseur à 300 μm. Le polissage est exécuté de telle sorte que la face qui est trempée directement (c'est à dire là où la trempe est la plus directe donc la plus efficace) soit conservée pour l'étude. Les clichés WAXS sont obtenus après un temps de pose de 3 h (40 kV/30 mA avec une distance échantillon-film de 70 mm). L'ensemble des clichés obtenus est similaire à celui présenté ci-dessous pour lequel l'axe vertical correspond à la direction d'étirage (figure 4.5).

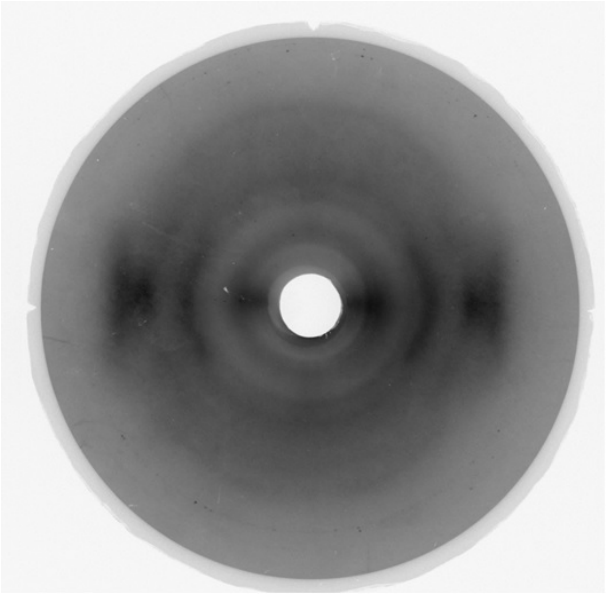


FIGURE 4.5 – Cliché de diffraction obtenu à l'issue d'une traction uniaxiale. L'axe d'étirage est vertical.

Sur ce cliché, trois zones de diffraction plus ou moins étalées apparaissent dans la direction équatoriale qui correspond à la direction transversale à celle d'étirage. Au centre du support, on observe des petites taches de diffraction qui peuvent être associées à de la diffusion secondaire venant du dispositif d'acquisition des clichés. Dans la direction verticale (celle d'étirage), aucune diffraction n'apparaît. Si on compare ce cliché au cliché d'une texture de fibre parfaite [136] (figure 4.6, la direction DM correspond à la direction d'étirage et la direction DT est la direction perpendiculaire à la direction d'étirage), on remarque que la texture obtenue dans nos essais est incomplète.

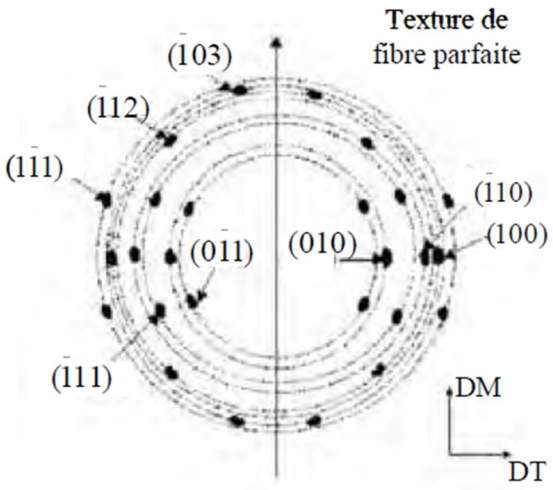


FIGURE 4.6 – Texture de fibre complète du PET. DM : direction d'étirage.

La disposition de certaines familles de plans dans le système triclinique est illustrée

sur la figure 4.7.

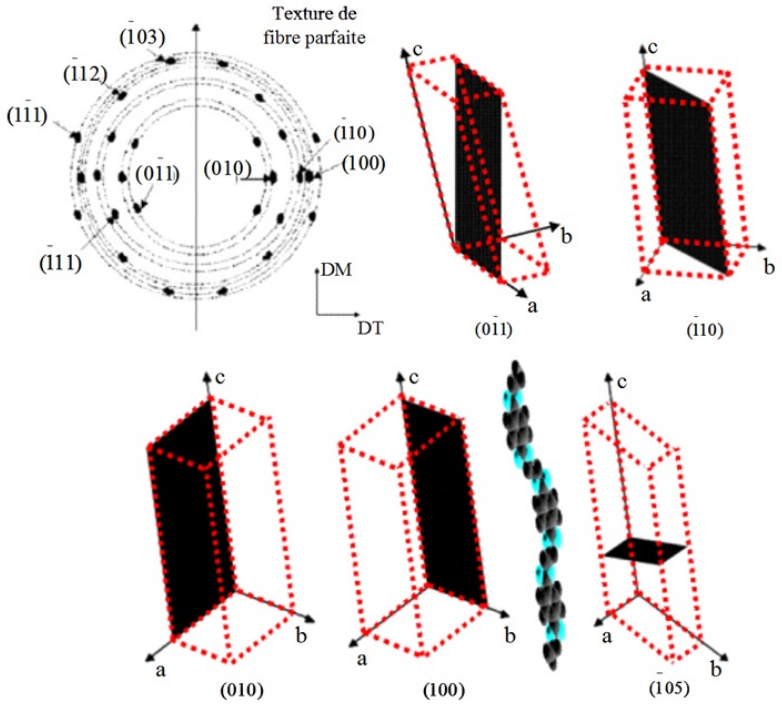


FIGURE 4.7 – Identification cristallographique des plans selon le réseau triclinique proposé par Daubeny et al. [2].

Sur les clichés obtenus, les taches qui apparaissent au niveau de l'équateur restent difficiles à discerner. Par exemple, si on s'intéresse à la tache la plus proche du centre du cliché, celle-ci pourrait être liée à la famille de plans (010) et/ou à la famille de plans $(0\bar{1}1)$. Afin de mieux discerner les familles de plans (ou périodicités) qui sont effectivement apparues au cours de la déformation, trois balayages azimuthaux sont effectués sur l'ensemble des clichés obtenus. Les balayages sont illustrés sur la figure 4.8. Sur chaque balayage, on peut potentiellement discerner les taches de diffraction liées aux familles suivantes :

- (010) et $(0\bar{1}1)$, le balayage correspondant est tracé en bleu (figure 4.8) et est nommé (010) sur les tracés. Les plans (010) sont parallèles à l'axe des chaînes.
- $(\bar{1}10)$ et $(\bar{1}11)$, le balayage correspondant est tracé en rouge (figure 4.8) et est nommé $(\bar{1}10)$ sur les tracés
- (100) et $(1\bar{1}1)$, le balayage correspondant est tracé en vert (figure 4.8) et est nommé (100) sur les tracés. Le plan (100) contient le noyau benzénique.

La valeur $\phi = 0°$ correspond à la direction transversale du cliché. Pour toutes les familles de type $(hk0)$ on observera un pic à 180° et deux parties du même pic à 0° et à 360°. Par contre, si le balayage azimuthal est composé de 4 pics on peut suspecter soit une famille de plans de type (hkl) soit une famille de plans de type $(hk0)$ dont la normale est inclinée

par rapport à la direction équatoriale. Dans ce cas, on parle d'un 'tilt' des familles de plans [108, 109, 111, 114, 137].

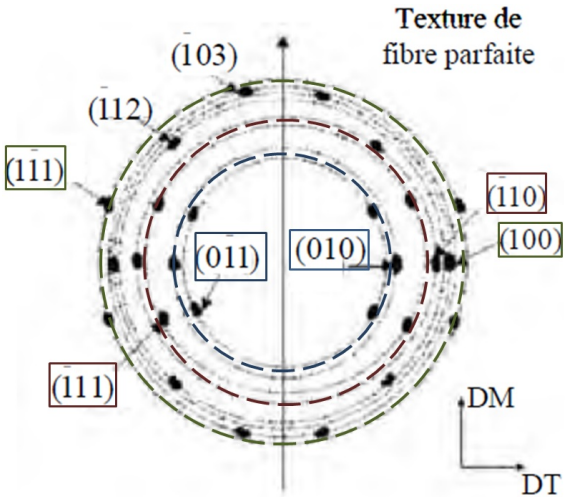


FIGURE 4.8 – Texture de fibre complète du PET.

– pour une déformation de 1,29. La première observation est que la déformation a permis le développement de périodicités correspondant à certaines du cristal dans les deux cas de trempe. Néanmoins, les taches de diffraction apparaissent plus nettement dans le cas d'une trempe différée. Sur le balayage (010) (figure 4.11 (a)), les pics apparaissent pour $\phi = 0°$ et $\phi = 180°$ et correspondraient à la famille (010). Dans le cas d'une trempe différée, le pic est moins large ce qui a permis un perfectionnement de l'orientation (plus le pic est large et plus la désorientation de la famille plans est grande). La même observation est faite sur le balayage $(\bar{1}10)$ (figure 4.11 (b)).La périodicité correspond à celle de la famille de plans $(\bar{1}10)$ et la relaxation a permis d'améliorer l'orientation. Enfin, le balayage (100) (figure 4.11 (c)) révèle que l'étape de relaxation a permis a une famille de plans de se développer ou de devenir perceptible. En effet, le balayage pour un essai avec trempe efficace ne présente qu'un halo. Par contre, si une relaxation est permise après essai 4 pics apparaissent centrés sur 0° et 180°. Ces doubles pics signifient soit la présence de la famille (100) avec une certaine inclinaison de la normale par rapport à la direction transversale soit la présence de la famille $(1\bar{1}1)$. La présence des deux familles de plans est aussi possible. Si elles diffractent à des intensités différentes alors la diffraction la plus intense 'masque' celle qui diffracte avec moins d'intensité. La périodicité des plans (010) met en jeu les liaisons hydrogène interchaîne. Le plan (100) contient le noyau benzénique. On peut imaginer que l'étirage étire et oriente les chaînes. Certaines développent les liaisons hydrogène avec leurs voisines. Dès lors les premières périodicités à apparaître seront les plans (010) et $(\bar{1}10)$. La périodicité (100) demande aux noyaux benzéniques de pivoter et aux chaînes de s'organiser et

apparaît plus tard. La relaxation autorise la propagation des organisations autour des liaisons hydrogène et des noyaux benzéniques.

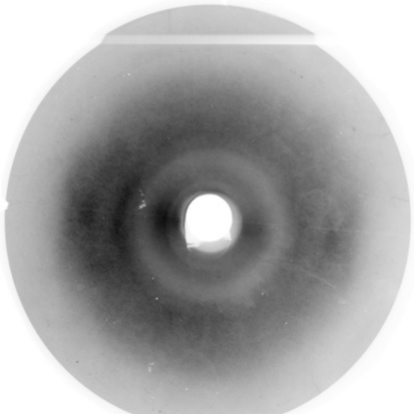


FIGURE 4.9 – Trempe efficace

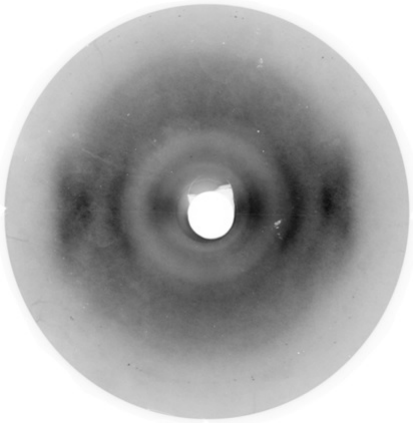


FIGURE 4.10 – Trempe différée

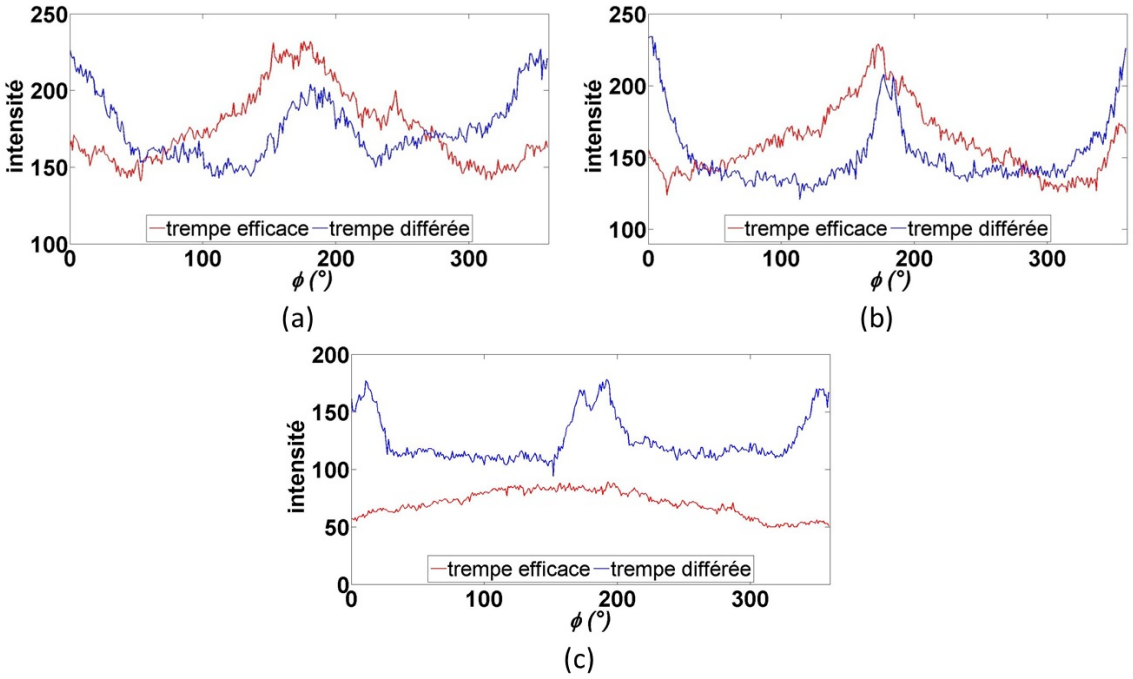


FIGURE 4.11 – Profils azimuthaux (010) (a), ($\bar{1}$10) (b) et (100) (c) pour une déformation de 1,29.

– pour une déformation de 1,35. L'évolution du pic (010) (figure 4.14 (a)) dans le cas d'une trempe différée est faible par rapport à la déformation 1,29. Le profil obtenu dans le cas d'une trempe différée présente le même aspect que précédemment. Le fait d'étirer un peu plus le matériau ne semble pas avoir modifié l'orientation de cette famille de plans par rapport à une déformation inférieure. Le second balayage illustre le fait que la famille de plans ($\bar{1}$10) (figure 4.14 (b)) a continué de s'orienter dans les deux cas. Cependant les pics sont moins larges dans le cas d'une trempe différée

donc la désorientation est plus faible. Sur le balayage (100) (figure 4.14 (c)), les deux profils sont constitués de deux doubles pics. Dans le cas d'une trempe efficace, une nouvelle famille de plans s'est développée par rapport à une déformation inférieure. Les doubles pics peuvent une nouvelle fois être attribués à la famille (100) ou la famille $(1\bar{1}1)$.

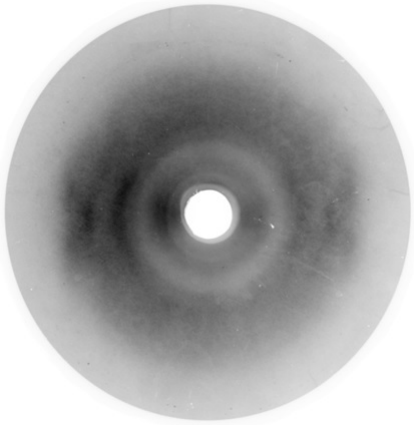


FIGURE 4.12 – Trempe efficace

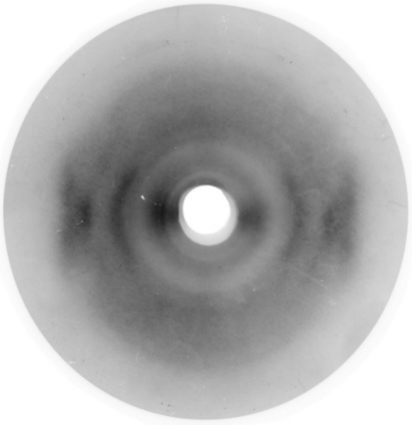


FIGURE 4.13 – Trempe différée

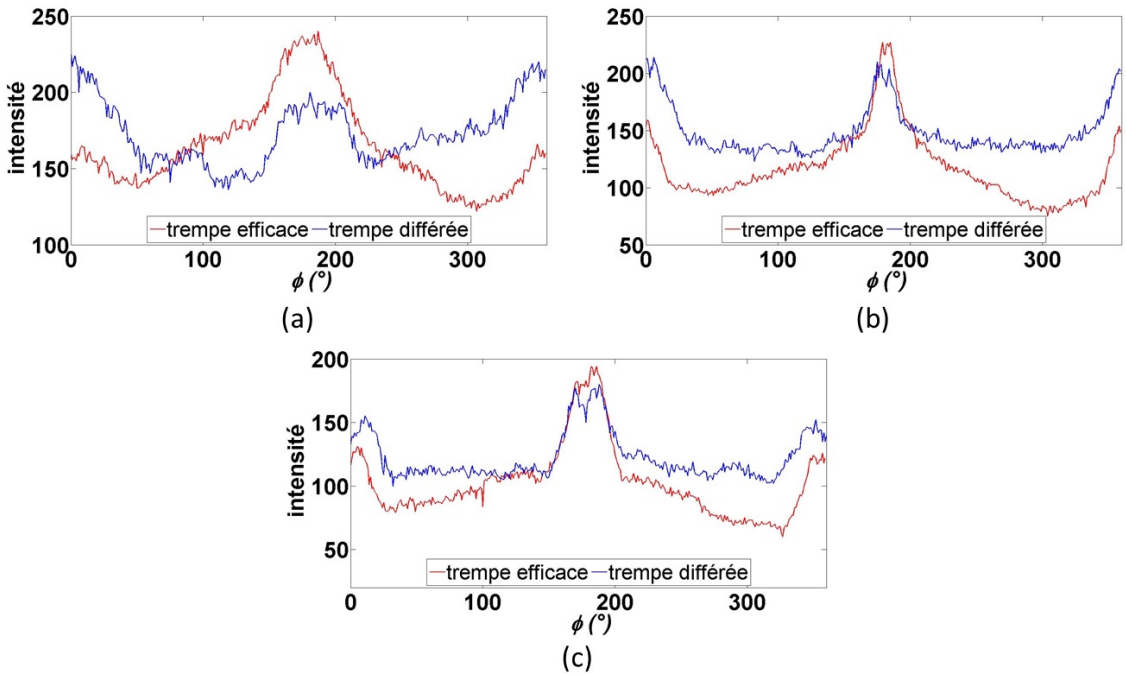


FIGURE 4.14 – Profils azimuthaux (010) (a), $(\bar{1}10)$ (b) et (100) (c) pour une déformation de 1,35.

– pour une déformation de 1,4. La première observation est que les taches sont toujours présentes autour de la direction équatoriale. Les trois profils obtenus pour les deux types de trempe se superposent. A cette déformation, l'étape de relaxation ne semble pas avoir permis de perfectionnement. A cette déformation, on se situe dans le 'coude

du durcissement'. La phase organisée semble avoir entravé la relaxation des chaînes ou la microstructure "accessible" a été formée lors de l'étirage.

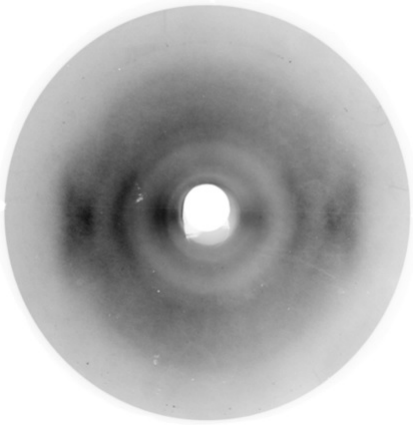


FIGURE 4.15 – Trempe efficace

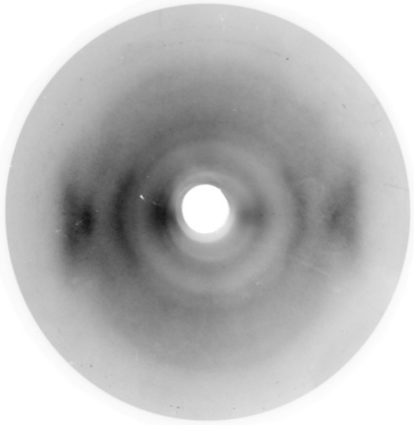


FIGURE 4.16 – Trempe différée

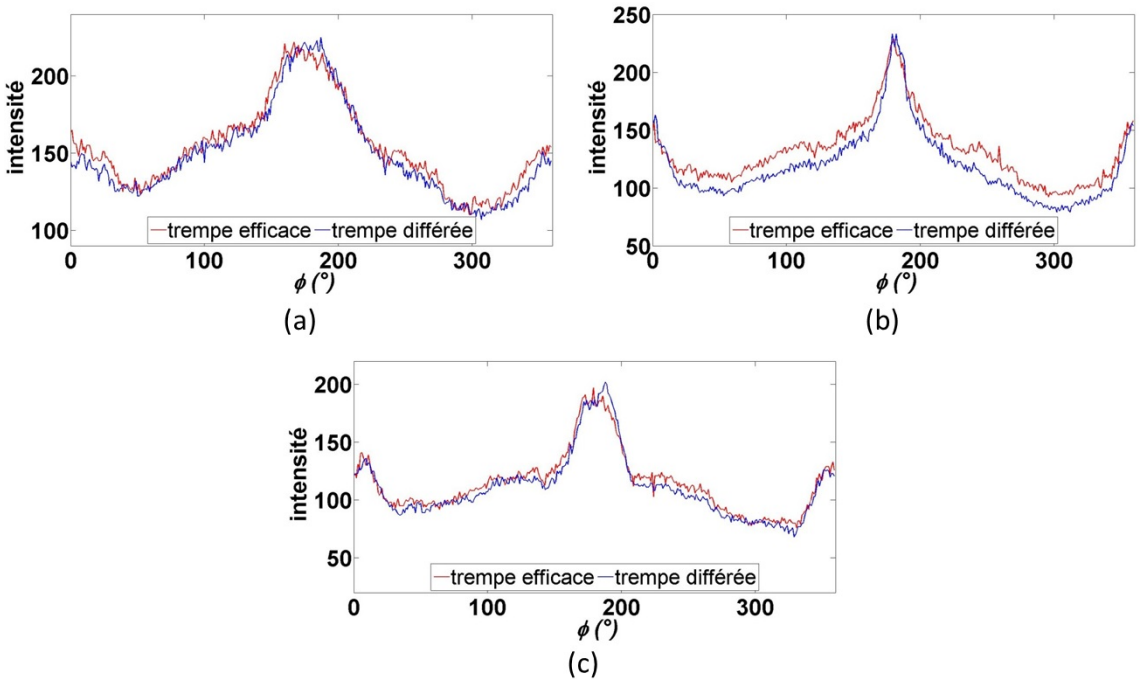


FIGURE 4.17 – Profils azimuthaux (010) (a), ($\bar{1}$10) (b) et (100) (c) pour une déformation de 1,4.

– pour une déformation de 1,45. La phase organisée continue d'évoluer et l'étape de relaxation a notamment permis à la famille (010) de s'orienter. Sur le profil (010) (figure 4.20 (a)), deux double pics apparaissent pour un essai avec trempe efficace. Ces doubles pics sont attribués à la famille (010) car le profil pour une trempe efficace ne présente plus de double pic ce qui signifierait que la famille (010) a continué de s'orienter au cours de l'étape de relaxation. Sur le profil (100) (figure 4.20 (c)), les doubles pics sont moins prononcés que pour les déformations inférieures.

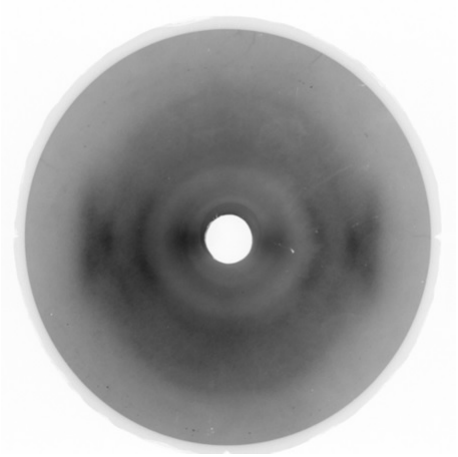


FIGURE 4.18 – Trempe efficace

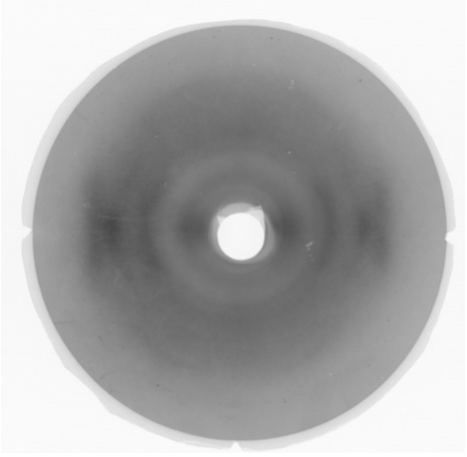


FIGURE 4.19 – Trempe différée

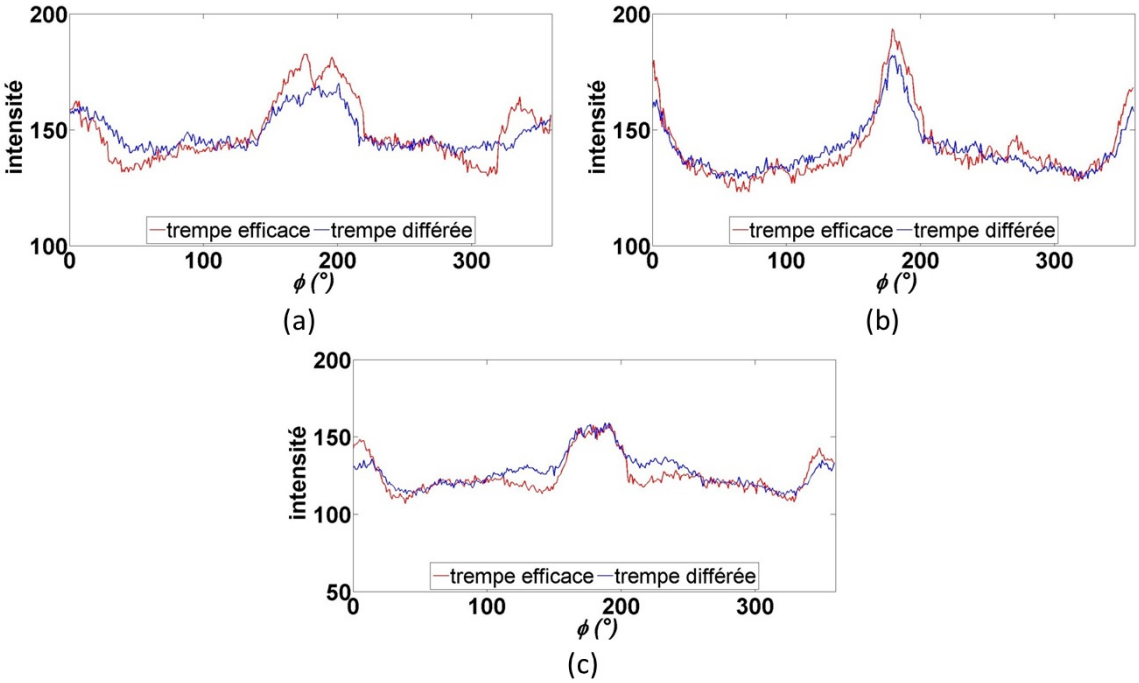


FIGURE 4.20 – Profils azimuthaux (010) (a), ($\bar{1}$10)(b) et (100) (c) pour une déformation de 1,45.

– pour une déformation de 1,56. L'étape de relaxation ne semble pas avoir d'impact sur l'orientation de la phase en formation. Sur le profil (010) (figure 4.23 (a)), on observe plus de double pics ce qui signifie que la famille de plans présente est la famille (010). Le profil ($\bar{1}$10) (figure 4.23 (b)) n'affiche pas de différence pour les deux types de trempe. Le profil (100) (figure 4.23 (c)) est composé de pics plus grossiers qu'à la déformation précédente. Cette dernière déformation ne permet pas de distinguer la famille de plans qui est présente.

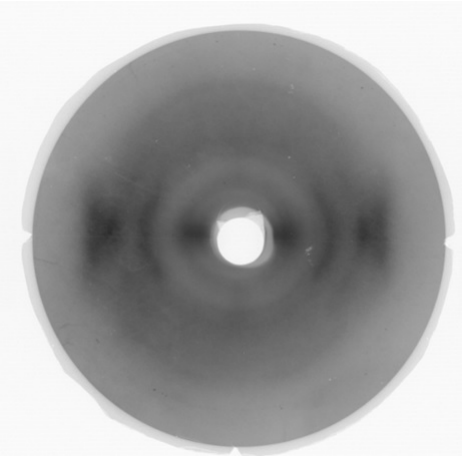


FIGURE 4.21 – Trempe efficace

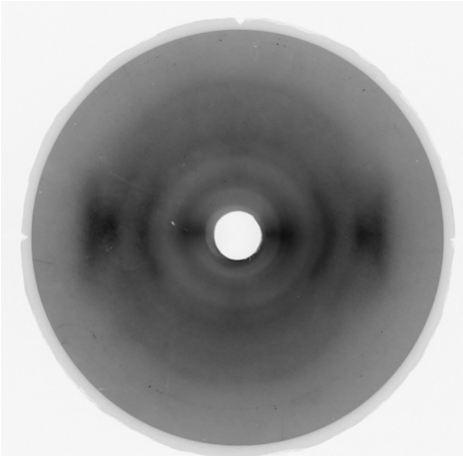


FIGURE 4.22 – Trempe différée

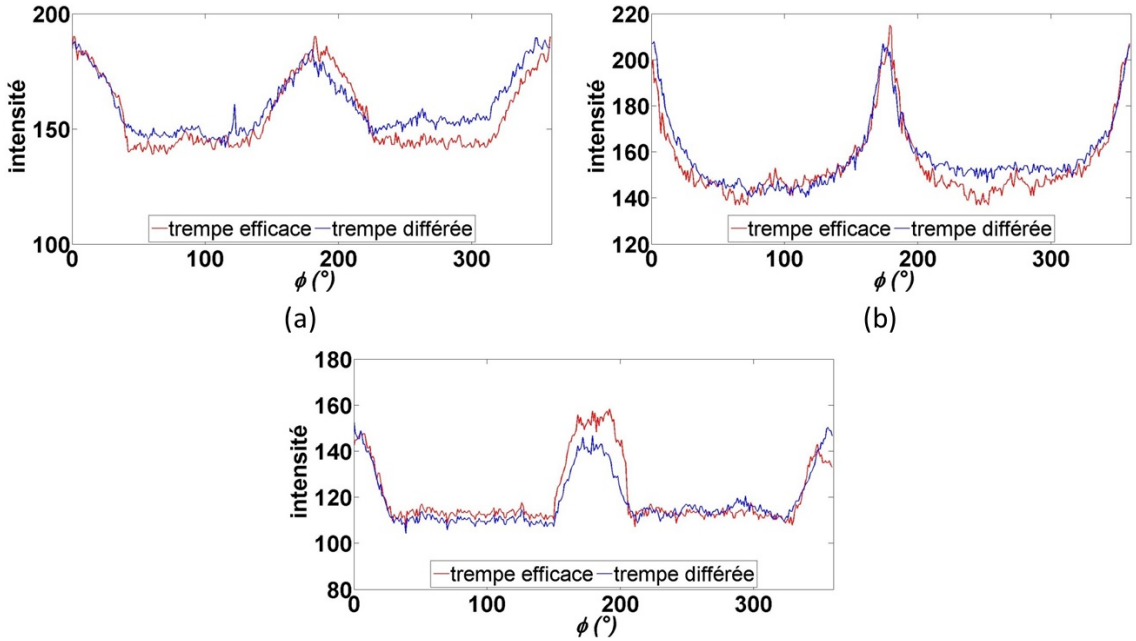


FIGURE 4.23 – Profils azimuthaux (010) (a), ($\bar{1}$10) (b) et (100) (c) pour une déformation de 1,56.

Cette première étude met en évidence que la phase organisée apparaît après orientation et qu'elle construit progressivement ses périodicités perpendiculaires aux chaînes.

Toutefois sur les clichés Debye-Scherrer, la famille de plans ($\bar{1}$05) qui est la trace de la périodicité le long de la chaîne n'apparaît pas, d'une part parce que le dispositif expérimental ne permet pas d'intercepter des diffractions pour des valeurs de 2θ supérieures à 30°, d'autre part parce que cette famille de plans diffracte moins intensément comme on peut le voir sur les diffractogrammes (figures 4.25 et 4.26). Cette diffraction est importante car son existence démontre la périodicité des arrangements inter-chaînes le long du squelette de celles-ci. De plus l'orientation des plans ($\bar{1}$05) permet de caractériser l'orien-

tation des chaînes de la phase organisée. Connaissant la position du pic ($\bar{1}05$) à partir des profils radiaux (figure 4.26), des profils azimuthaux sont réalisés pour chaque échantillon. Les profils obtenus sont présentés sur la figure 4.24. La première déformation est une déformation pour laquelle les clichés Debye-Scherrer ne présentent aucune diffraction particulière.

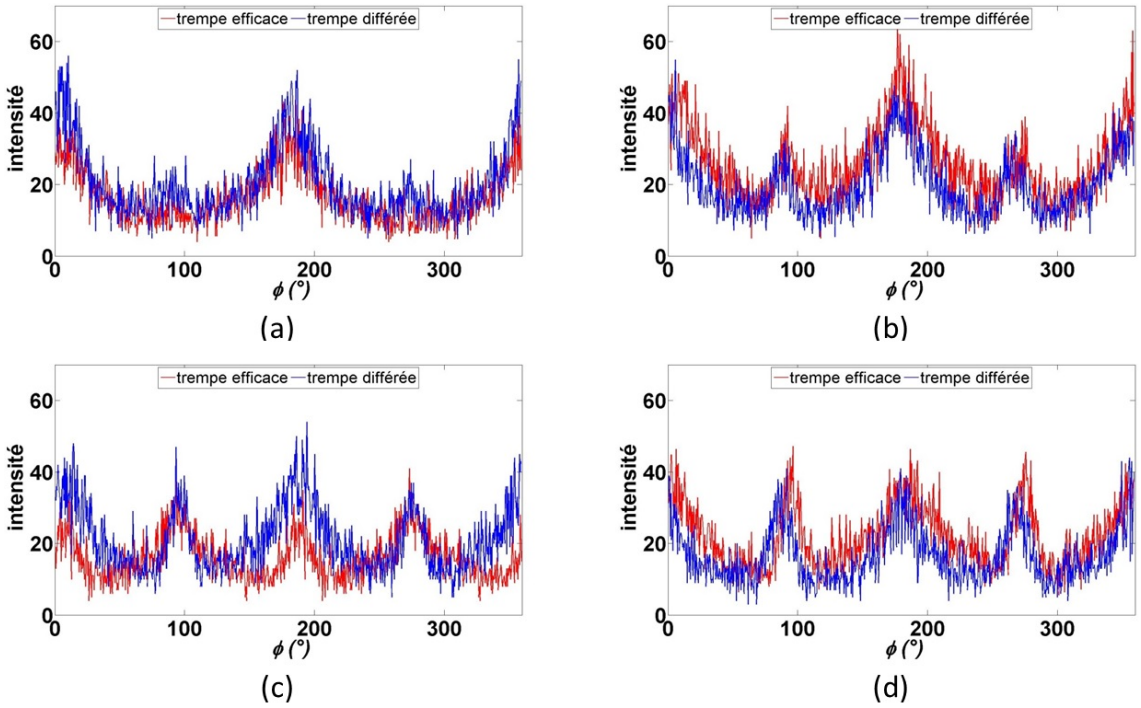


FIGURE 4.24 – Profils azimuthaux ($\bar{1}05$) pour différentes déformations 1,25 (a), 1,29 (b) 1,4 (c) et 1,56 (d).

Le profil lié à la première déformation (figure 4.24 (a)), à laquelle le durcissement n'est pas amorcé, révèle que l'étape de la relaxation à permis à la famille ($\bar{1}05$) de commencer à apparaître orientée dans la direction d'étirage qui correspond à des valeurs de ϕ égales à 90° et 270°. Cela confirme l'idée d'une organisation qui commencerait par des interactions à courte distance perpendiculairement à l'étirage puis par une progression d'un état ordonné le long des chaînes, facilitée en début d'étirage par une relaxation. Pour les déformations supérieures (figure 4.24 (b), (c) et (d)), la famille ($\bar{1}05$) reste orientée selon la direction d'étirage. L'étape de relaxation ne semble pas avoir modifié l'orientation de cette famille de plans.

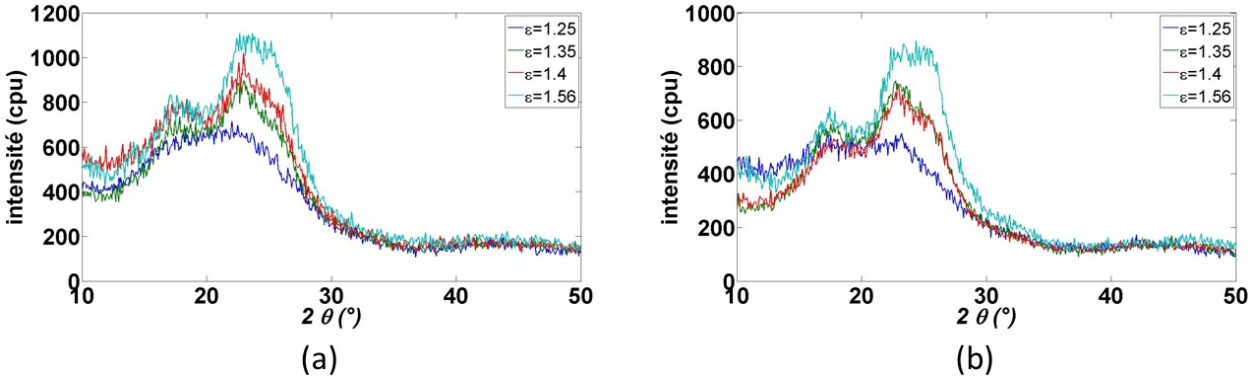


FIGURE 4.25 – Diffractogrammes selon la direction transverse pour différentes déformations et dans les cas d'une trempe efficace (a) et d'une trempe différée (b)

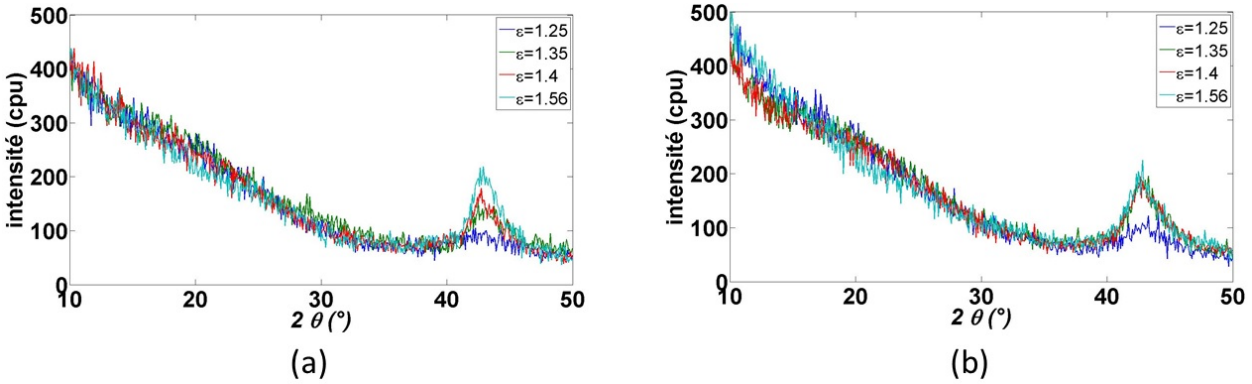


FIGURE 4.26 – Diffractogrammes selon la direction longitudinale pour différentes déformations et dans les cas d'une trempe efficace (a) et d'une trempe différée (b)

La traction uniaxiale induit bien le développement d'une phase organisée puisqu'on observe de la diffraction cohérente. Cependant les périodicités observées peuvent apparaître soit au cours de l'étirage soit au cours de la relaxation permise après déformation. La phase organisée est orientée et se développe selon la direction d'étirage.

4.1.3 De l'importance d'une étape de relaxation pour la formation d'une phase cristalline

4.1.3.1 Évolution microstructurale au cours de la relaxation pour différents niveaux de déformation

Les essais de traction uniaxiale avec deux traitements post-étirage différents révèlent que la microstructure peut continuer d'évoluer si on lui autorise une étape de relaxation. Afin de mieux comprendre ce qui peut se produire au cours de la relaxation, des essais *in situ* sont menés au synchrotron SOLEIL sur la ligne SWING. Pour ces essais, c'est le

PET Goodfellow qui est utilisé. En utilisant la machine TRACY, présentée au chapitre 2, l'évolution de la microstructure au cours de la relaxation est observée. Un détecteur XPAD permet d'obtenir un diffractogramme dans la direction transversale. La longueur d'onde est de 1,023 Å. Les essais ont deux objectifs :

- évaluer les paramètres permettant à la phase organisée d'apparaître et/ou de se développer au cours de la relaxation
- évaluer la capacité ou l'incapacité de la phase organisée à continuer de se développer au cours de la relaxation.

La première série d'essais consiste à étirer les échantillons à trois déformations vraies finales 0,6, 1 et 1,287. La déformation se fait à 90 °C et à une vitesse de déformation vraie de 0,02 s^{-1}. L'étape de déformation est suivie d'une étape de relaxation de 10 min. Cette première partie a pour objectif d'évaluer la capacité du matériau à continuer de s'organiser au cours d'une relaxation après qu'une phase organisée ait été induite ou pas au cours de l'étape de d'étirage. Au cours de l'étape d'étirage, les clichés WAXS sont acquis toutes les 1,5 s avec un temps d'exposition de 800 ms. Au cours de l'étape de relaxation, les clichés WAXS sont acquis toutes les 10 s avec un temps d'exposition de 800 ms. Le dispositif expérimental ne permet pas d'acquérir de clichés complets. La possibilité de réaliser des balayages azimuthaux est réduite. La faible plage d'observation selon l'angle ϕ pour un angle θ donné n'a pas révélé la présence d'une inclinaison des familles de plans. Cependant et à la vue des résultats précédents, l'orientation des familles de plans n'est pas discutée dans cette partie. Le détecteur XPAD a permis d'acquérir des profils radiaux sur lesquels apparaissent les diffractions (010), ($\bar{1}$10) et (100).

- Une déformation de 0,6 est insuffisante pour induire le développement d'une phase organisée (figure 4.27 (a)). On peut imaginer que pour des déformations faibles (taux d'étirage entre 1 et 2), les chaînes sont peu étirées et il leur est donc moins coûteux en énergie de relaxer que de rester dans un état étiré [138].

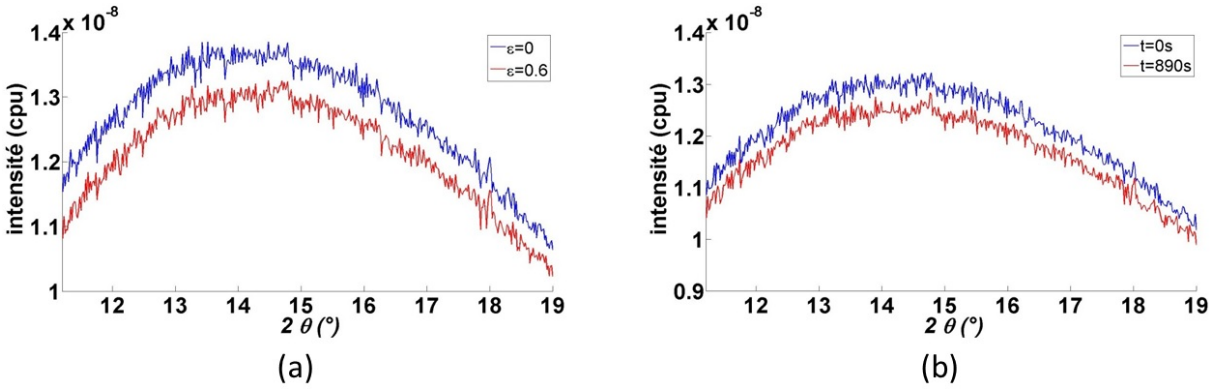


FIGURE 4.27 – Profils radiaux au cours de la déformation (a) et de la relaxation (b) pour une déformation maximale de 0,6.

– Pour une déformation de 1 aucune phase organisée ne se développe au cours de l'étape d'étirage et le profil radial est constitué uniquement d'un halo amorphe (figure 4.28 (a)). Cependant, au cours de la relaxation, le halo amorphe évolue rapidement et progressivement trois pics de diffraction apparaissent (figure 4.28 (b)). Une phase organisée se développe donc au cours de la relaxation. L'étirage a permis d'allonger les chaînes dans la direction d'étirage. Le nombre d'interactions inter-chaînes n'est pas suffisant pour qu'un périodicité observable apparaisse. L'étape de relaxation donne localement le temps aux chaînes de s'arranger et de multiplier les interactions et donc de créer des périodicités et de stabiliser les conformations étirées. A l'inverse du cas précédent, il est moins coûteux en énergie aux chaînes de stabiliser les interactions que de relaxer. Ce 'retard' à la cristallisation est aussi observé pour des étirage rapides [104], [139] (la phase organisée se développe dès la fin de l'étirage si la déformation est maintenue).

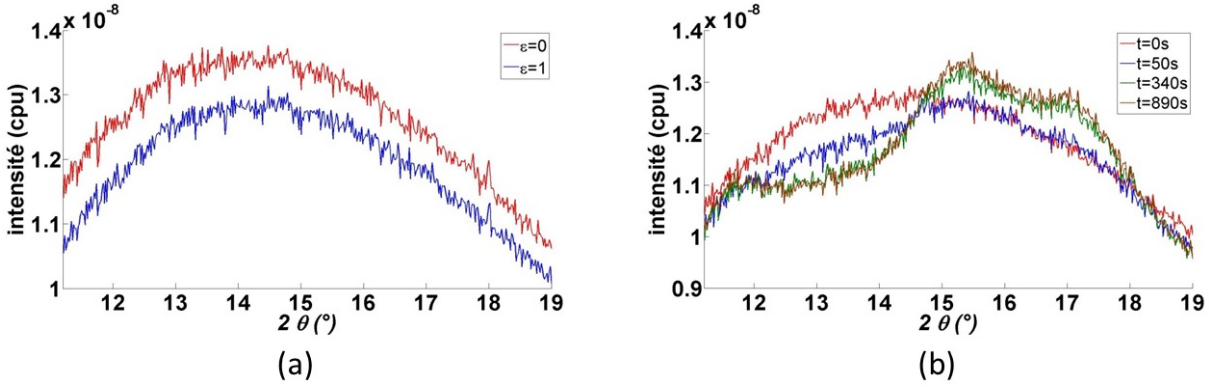


FIGURE 4.28 – Profils radiaux au cours de la déformation (a) et de la relaxation (b) pour une déformation maximale de 1.

– Pour une déformation de 1,287, le développement de la phase organisée a été amorcée au cours de l'étirage. Trois pics de diffraction apparaissent progressivement au fur et à mesure de l'étirage. Lorsque la phase organisée est présente, celle-ci entrave la relaxation des chaînes [64, 140, 141] et donc la possibilité qu'elles ont de se réorganiser. La relaxation des chaînes étant bloquée, peu de changements sont observés sur les diffractogrammes entre le début et la fin de la relaxation. Les pics de diffraction se distinguent plus en fin de relaxation.

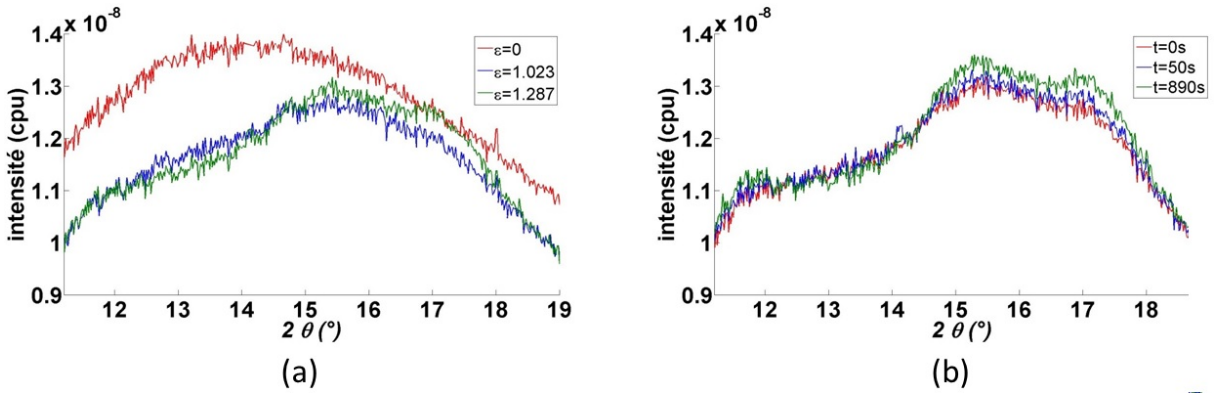


FIGURE 4.29 – Profils radiaux au cours de la déformation (a) et de la relaxation (b) pour une déformation maximale de 1,287.

Pour les déformations de 1 et de 1,287, une phase organisée se développe soit au cours de l'étirage soit au cours de la relaxation. Les pics de diffraction étant distincts, un indice de cristallinité ainsi que des tailles de cristallite pour les étapes au cours desquelles une phase organisée est présente sont calculés (figures 4.31 et 4.30). Pour une déformation finale de 1,287, une phase organisée se développe au cours de l'étirage et apparaît pour une déformation de 1,02. L'indice de cristallinité augmente fortement au début de la cristallisation et semble tendre vers une valeur limite. L'étape de relaxation qui suit permet d'augmenter légèrement cette valeur finale mais cette faible évolution confirme que la phase organisée évolue peu au cours de la relaxation. Pour une déformation finale égale à 1, l'étirage n'induit pas la formation d'une phase organisée mais celle-ci apparaît dès le début de la relaxation. L'évolution de l'indice de cristallinité présente un aspect similaire au cas d'une phase organisée induite par la déformation. Celui-ci augmente fortement et atteint progressivement une valeur limite en fin de relaxation, ce qui montre que la phase organisée ne peut pas se développer plus. Pour ces deux situations, les indices de cristallinité (figure 4.30) sont similaires en fin de relaxation.

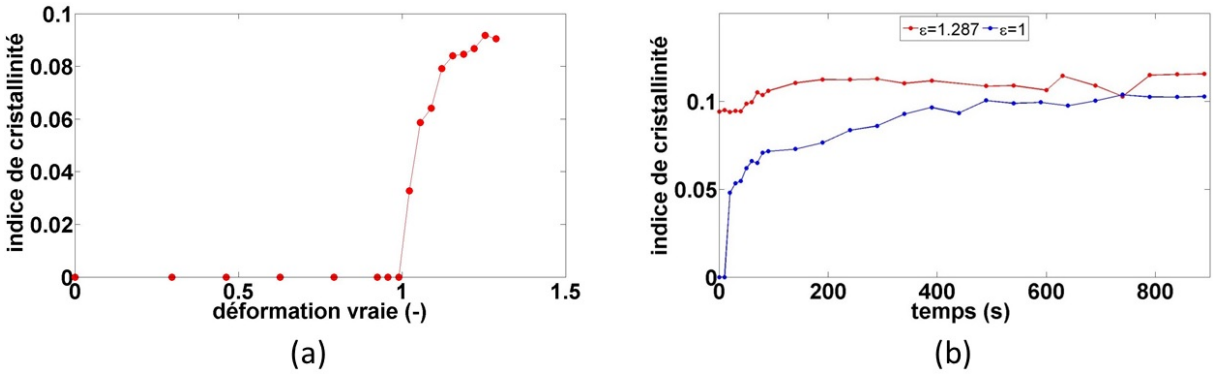


FIGURE 4.30 – Évolution de l'indice de cristallinité au cours de l'étirage (a) et de la relaxation (b).

En ce qui concerne les tailles de cristallites (figure 4.31), celles-ci n'évoluent plus au cours de la relaxation si les cristallites se sont formées au cours de la déformation. Dans ces conditions, la croissance et la formation de la phase organisée est limitée au cours de la relaxation. Lorsque la phase organisée n'apparaît qu'au cours de la relaxation, les tailles de cristallites atteignent des valeurs limites similaires à celles calculées dans le cas où la phase cristalline s'est développée au cours de la déformation.

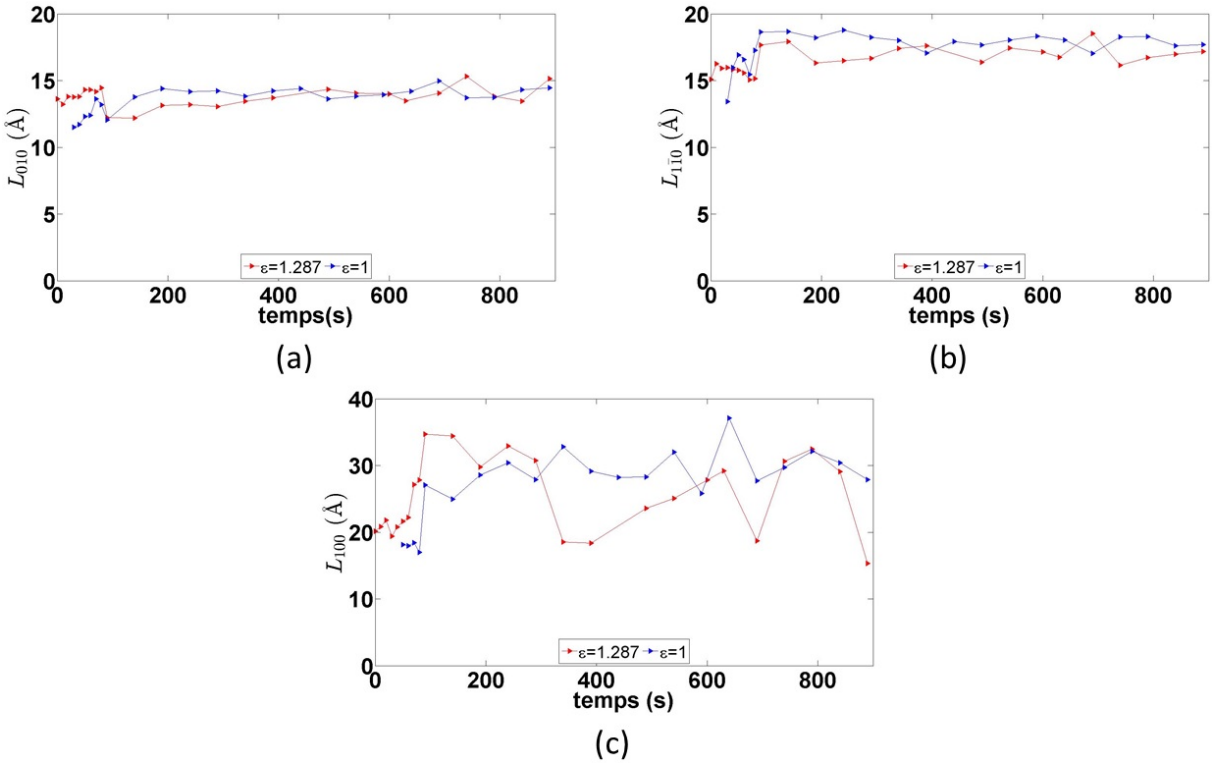


FIGURE 4.31 – Évolution des tailles de cristallites L_{010} (a), $L_{\bar{1}10}$ (b) et L_{100} (c) pour les essais avec une déformation de 1 (en bleu) et 1,287 (en rouge).

Tout se passe donc comme si la phase organisée pouvait exister dès une déformation de 1 mais sa formation est dans un premier temps plus lente que l'étirage, la relaxation est alors efficace. Pour autant la phase organisée au début du durcissement n'est pas un cristal complet. Son degré de perfection dépendrait de l'étirage puisque les relaxations cessent d'être efficaces.

4.1.3.2 Évolution de la phase organisée au cours de la relaxation en fonction de la température

Lorsque la phase organisée est apparue au cours de l'étirage, la relaxation des chaînes est entravée et la phase organisée arrête de se développer. Les endroits où une phase organisée s'est développée correspondent à des ensembles de segments dont la conformation étendue est stabilisée par les interactions et ces lieux agissent comme des nœuds de

réticulation et réduisent donc la mobilité des chaines. Cependant, il est intéressant de vérifier si de la mobilité peut être donnée au réseau pour permettre à la phase organisée de poursuivre son développement. Les échantillons sont étirés à la même vitesse et aux mêmes déformations mais pour des températures différentes. La volonté étant d'observer si le fait de s'éloigner de plus en plus de la transition vitreuse permet aux chaînes d'avoir suffisamment de mobilité pour continuer de s'organiser entre elles. Les échantillons sont étirés à une vitesse de déformation de 0,02 s^{-1}, la déformation atteinte est de 1,56 et pour trois températures différentes 85, 90 et 95 °C.

Le premier essai se fait à 85 °C. Le diffractogramme (figure 4.32) révèle qu'une phase organisée se développe au cours de l'étirage mais ne se perfectionne pas au cours de la relaxation. A cette température il apparaît donc que la relaxation des chaînes est bien entravée par la formation des nœuds au cours de la déformation. Lorsqu'on étire le matériau à une température un peu plus élevée (90 °C), une phase organisée est induite par déformation. Mais à cette température, la microstructure continue d'évoluer au cours de la relaxation. En effet les diffractogrammes (figure 4.33) démontrent cette évolution au cours de la relaxation avec l'apparition des trois pics correspondant aux familles (010), ($\bar{1}$10) et (100) (les pics apparaissent bien distinctement). Si on l'étire à une température encore plus élevée (95 °C), de nouveau une phase organisée est induite par la déformation. De la même manière, on observe que la phase organisée se perfectionne au cours de la relaxation avec l'apparition une nouvelle fois des pics correspondant aux familles (010), ($\bar{1}$10) et (100) (figure 4.34).

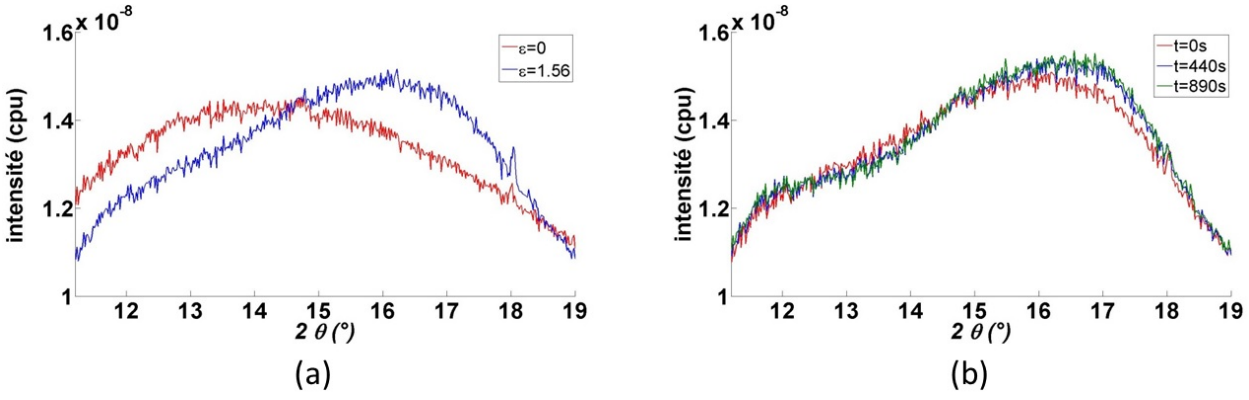


FIGURE 4.32 – Profils radiaux au cours au cours de la déformation (a) et de la relaxation (b) pour une déformation maximale de 1,56 et à 85 °C.

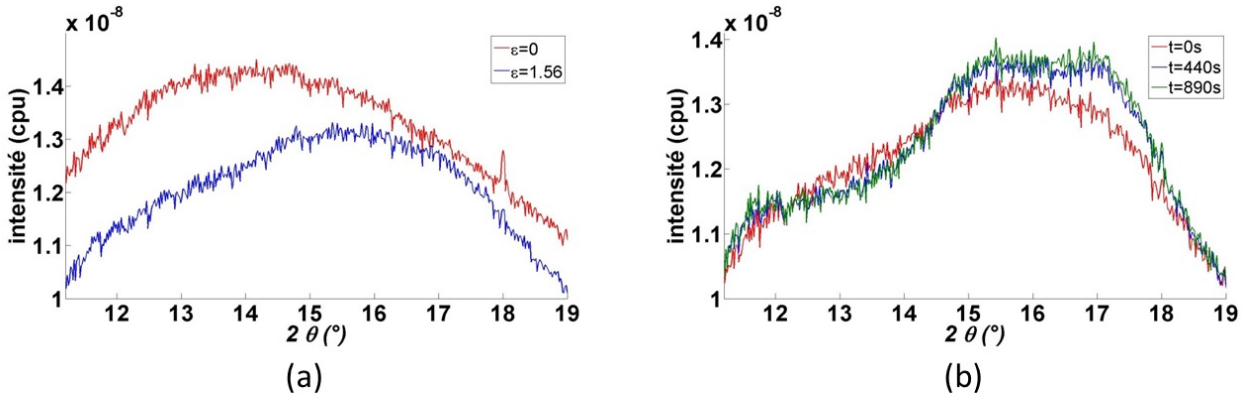


FIGURE 4.33 – Profils radiaux au cours au cours de la déformation (a) et de la relaxation (b) pour une déformation maximale de 1,56 et à 90 °C.

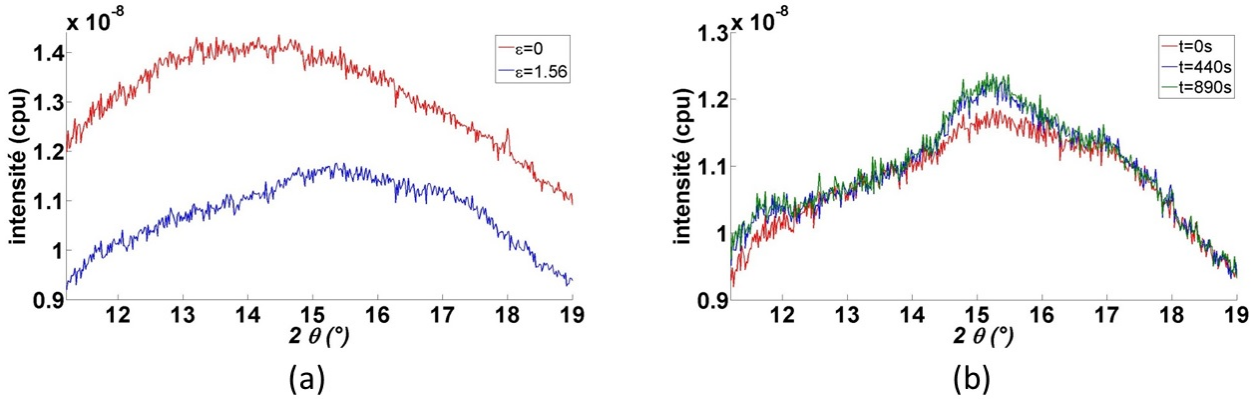


FIGURE 4.34 – Profils radiaux au cours au cours de la déformation (a) et de la relaxation (b) pour une déformation maximale de 1,56 et à 95 °C.

Dans les cas où la relaxation perfectionne le cristal, une diffraction limite semble exister (pas d'évolution au delà de 440 s) mais qui n'est pas identique à 90 °C et 95 °C. Aux trois températures, les diffractogrammes obtenus pour les phases d'étirage ne permettent pas d'obtenir de tendance claire pour l'évolution des tailles de cristallites. Cependant un indice de cristallinité est déterminé (figure 4.35). Il est observé que le développement de la phase organisée apparaît plus tôt pour les températures plus faibles. Mais au cours de la relaxation et à 90 °C et 95 °C, celui augmente et atteint rapidement une valeur limite. Pour la température la plus basse (85 °C), l'indice de cristallinité évolue peu au cours de la relaxation.

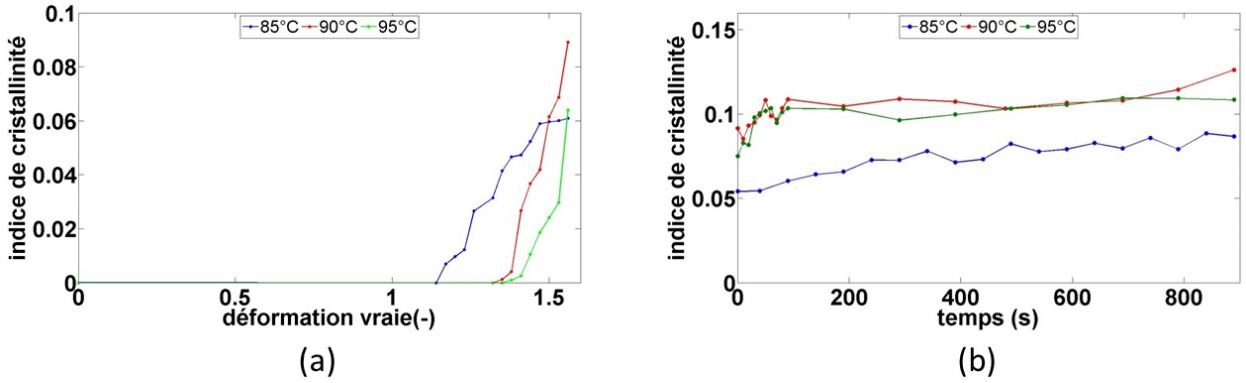


FIGURE 4.35 – Evolution de l'indice de cristallinité au cours des phases d'étirage et de relaxation pour les trois essais à 85 °C, 90 °C et 95°C.

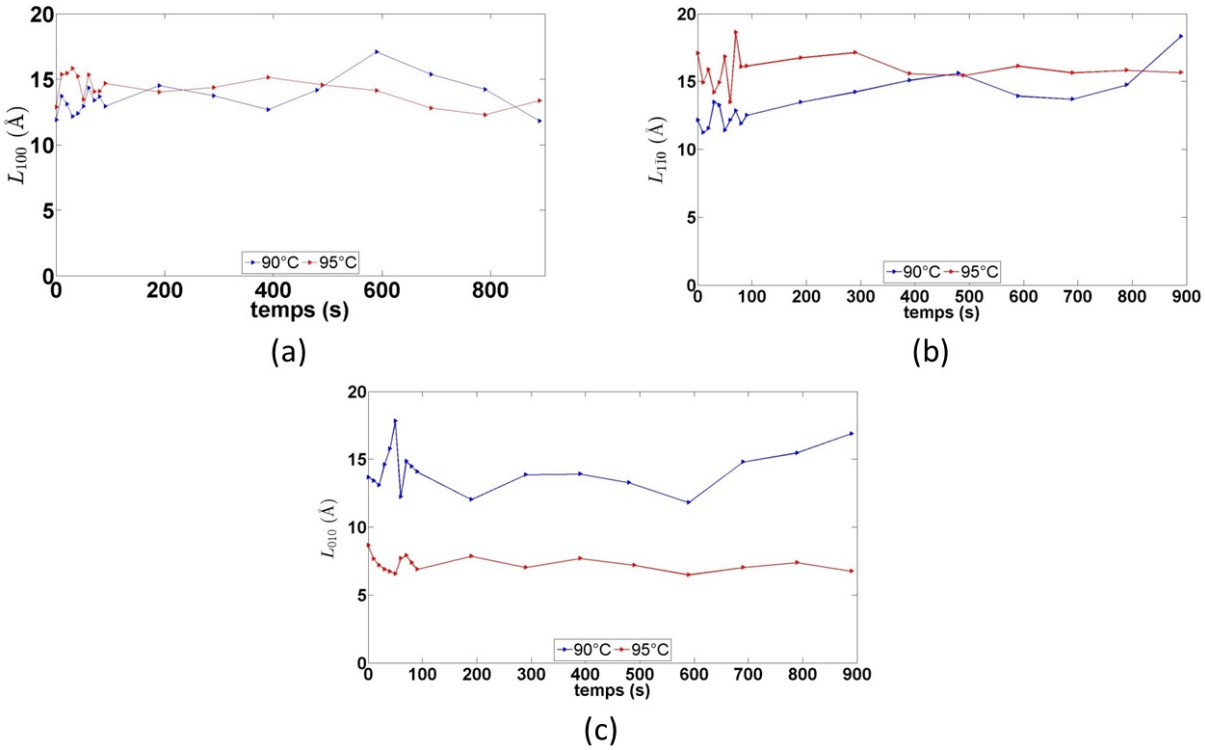


FIGURE 4.36 – Evolution de tailles de cristallites L_{010} (a), $L_{\bar{1}10}$ (b) et L_{100} (c) au cours de la relaxation pour une déformation maximale de 1,56 à 90 °C et à 95 °C.

Cette deuxième partie démontre que le développement de la phase organisée peut se poursuivre au cours de la relaxation si on s'éloigne suffisamment de la transition vitreuse.

4.1.4 Synthèse

L'étude de la cristallisation induite en traction uniaxiale met en avant la progressivité du développement de la phase organisée [104, 107, 111, 142, 143]. La phase organisée

est issue d'une phase précurseur ou mésophase qui se forme dès le début de l'étirage [105, 108, 109, 144]. Au fur et à mesure de l'étirage, des diffractions apparaissent selon la direction perpendiculaire à la direction de traction caractéristique de l'organisation interchaîne. Cette phase apparait orientée à peu près comme le sera le cristal. Une certaine inclinaison est observée toutefois pour certaines familles de plans. Cette progressivité révèle que les segments de chaînes qui s'allongent et se rapprochent sous la déformation ne stabilisent leurs conformations ni ne complètent leurs interactions entre voisins simultanément. De ce fait seules certaines périodicités se développent au cours de la déformation et génèrent de la diffraction cohérente. C'est par exemple le cas des noyaux benzéniques qui s'alignent parallèlement les uns par rapport aux autres. Il est démontré ici que la relaxation permet de perfectionner la phase organisée dans les étapes initiales du durcissement sans induire le développement d'une phase plus organisée.

Finalement, on observe deux choses à propos de la relaxation. La première est que si la déformation a permis le développement d'une phase organisée alors au cours de la relaxation, cette dernière n'évolue plus. En effet, les endroits où les interactions coopératives sont apparues agissent comme des nœuds de réticulation. Ce sont ces nœuds qui entravent la relaxation des chaînes nécessaires à la complétion du cristal. Cependant, on a vu que si les chaînes possèdent suffisamment de mobilité grâce à l'apport thermique alors la phase organisée continue de se développer au cours de la relaxation. Le taux et la nature de la phase organisée semblent avoir des limites caractéristiques des conditions d'étirage (température et déformation).

Si la phase organisée apparaît comme étant un cristal imparfait, celle-ci présente tout de même une longue période. Seules quelques études fournissent des clichés SAXS au cours de la déformation [106, 114, 145, 146]. Les clichés (figure 4.37) révèlent que la phase organisée présente bien une orientation préférentielle et que les 'pseudo' cristallites sont inclinées par rapport à la direction d'étirage. Les longues périodes évaluées varient entre 10 et 100 nm. Dans notre cas nous n'avons pas pu mettre en évidence de longue période.

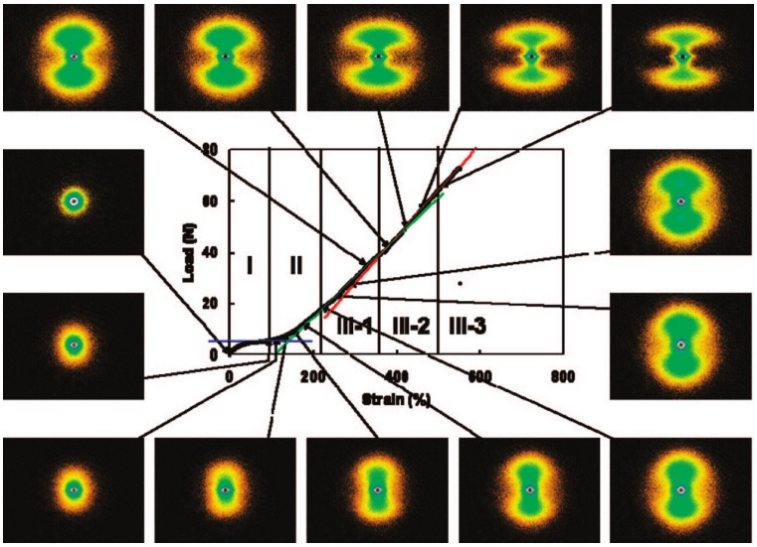


FIGURE 4.37 – Clichés SAXS associés à différentes déformations pour un essai de traction [146].

4.2 Développement d'une phase organisée en traction biaxiale

Dans la continuité des essais en traction uniaxiale, des essais de traction biaxiale sont réalisés afin d'évaluer si la déformation imposée permet ou non de former une phase cristalline complète. L'importance d'une étape de relaxation est aussi évaluée.

4.2.1 Protocole expérimental

Les essais de traction biaxiale nécessitent un dispositif similaire à celui utilisé en traction uniaxiale afin d'empêcher l'éprouvette de glisser des mors. Pour ces essais, le PET utilisé est le PET INVISTA 1101. Les éprouvettes utilisées (1 mm d'épaisseur) sont des éprouvettes en croix. Le dispositif actuel ne permet pas d'utiliser un système de refroidissement similaire à celui utilisé en traction uniaxiale à cause du faible espace disponible. Comme pour les essais de traction, la solution est d'avoir la zone centrale chaude (à la température d'essai) tout en gardant les extrémités froides (à l'état vitreux). Pour cela, seule la zone centrale est chauffée et du fait de la faible conductivité thermique du matériau les extrémités des éprouvettes restent plus froides. Une possibilité pour un chauffage local est d'utiliser un chauffage infrarouge (par rayonnement), ce système a déjà été employé pour ce type d'essais [147], [148]. Nous n'avons pas accès à ce type de dispositif. Pour nos essais les éprouvettes sont donc chauffées par contact. Une pince dite "chauffante" (figure 4.38) vient au contact de l'éprouvette et permet de chauffer rapidement et de manière homogène la zone centrale. Le montage est adapté au système existant qui

utilise des fours à air pulsé afin de chauffer l'environnement [149].

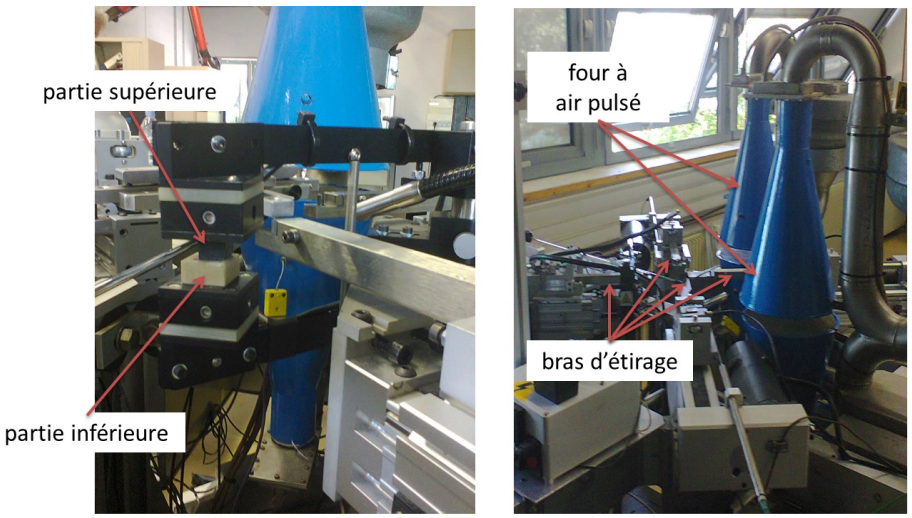


FIGURE 4.38 – Montage expérimental de traction biaxiale.

Des résistances sont présentes dans les parties inférieure et supérieure de la pince. La régulation de la consigne se fait à partir d'un thermocouple placé dans la pince à un 1 mm de la zone de contact avec l'échantillon. La zone de contact est un carré de 14 mm de côté. Le chauffage de l'éprouvette se fait en deux étapes :

– L'éprouvette est installée dans les mors. La pince (déjà chaude) vient en contact de part et d'autre de l'éprouvette. Le temps de chauffage est de 1 min. Ce temps est suffisant pour obtenir une zone centrale chauffée uniformément tout en gardant les extrémité froides. Une observation par thermographie infrarouge après le retrait de la pince valide cette première étape (figure 4.39)

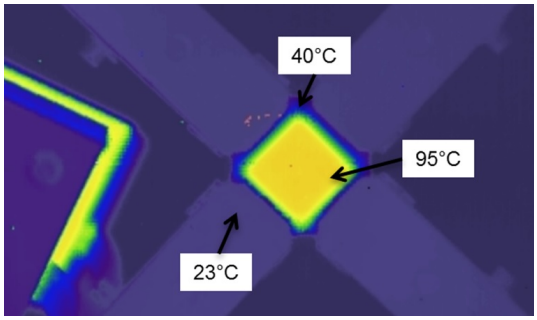


FIGURE 4.39 – Image de thermographie infrarouge après le retrait de la pince chauffante.

– Une fois la pince retirée, le four à air pulsé est déplacé vers l'éprouvette. L'éprouvette et les mors sont maintenus 30 s (temps nécessaire pour rééquilibrer l'ensemble, la zone centrale de l'éprouvette reste à la température atteinte au cours de la première étape et les extrémités de l'éprouvette n'ont pas le temps de chauffer avec la convection) dans le four avant étirage. Les deux étapes de chauffage n'ont pas

induit de cristallisation thermique du matériau (la vérification se fait par étude calorimétrique).

Les éprouvettes ont été étirées à 95 °C, à deux vitesses d'étirage 1,4 et 0,7 s^{-1} et en étirage simultané (1,5x1,5, 2x2, 3x3). Une fois l'éprouvette déformée, celle-ci est soit trempée (les fours sont retirés et de l'air comprimé à température ambiante est soufflé sur l'éprouvette) soit maintenue dans le four afin de réaliser une relaxation des contrainte d'une durée de 10 min. Après déformation, les éprouvettes ont toutes une épaisseur comprise entre 55 et 120 μm la trempe est donc intrinsèquement plus efficace que pour les éprouvettes sablier massives.

4.2.2 Courbes mécaniques

Sur les courbes expérimentales (figure 4.40), un durcissement est observé pour les deux vitesses de déformation. Celui-ci est plus précoce pour les essais réalisés à la plus grande vitesse. Pour ces essais nous devrons ne considérer que les grandeurs vraies en supposant une déformation uniforme du carré utile et l'incompressibilité du matériau. La contrainte est la contrainte moyenne sur une diagonale du carré utile. La déformation finale est uniforme et est bien biaxiale équilibrée (figure 4.41).

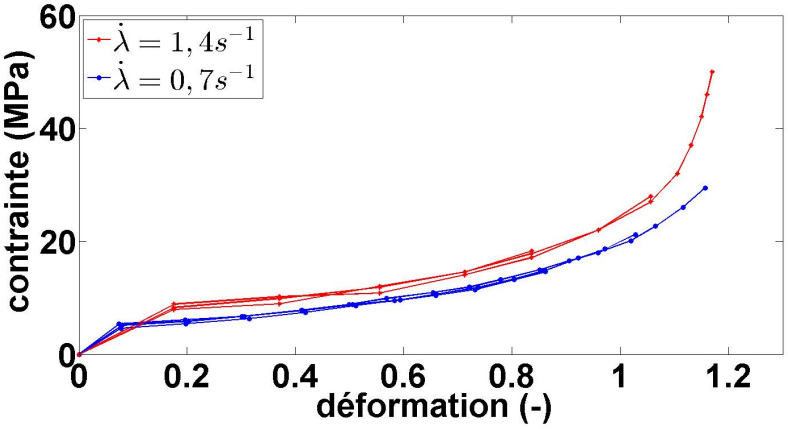


FIGURE 4.40 – Courbes contrainte-déformation à 95 °C.

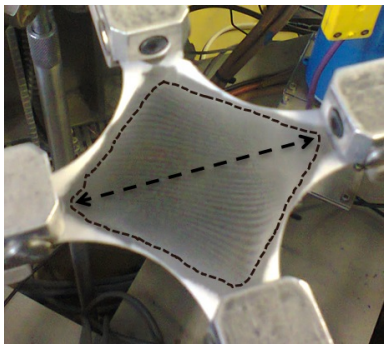


FIGURE 4.41 – Eprouvette biétirée.

4.2.3 Étude de la microstructure induite

L'étude de la microstructure est faite à partir de clichés Debye-Scherrer (les clichés sont obtenus avec des temps de pose de 30 min, à une puissance 40 kV/30 mA et pour une distance échantillon-film de 70 mm) et des profils azimuthaux et radiaux des éprouvettes sont réalisés. Après déformation, comme les éprouvettes ont toutes une épaisseur réduite (55 à 120 μm) elles ne sont pas refaçonnées pour l'étude de la microstructure. Les clichés obtenus pour l'ensemble des essais sont tous similaires à celui présenté sur la figure 4.42 ci-dessous. Sur le cliché, un seul anneau de diffraction est observé.

FIGURE 4.42 – Cliché de diffraction d'une éprouvette biétirée.

La présence d'un anneau de diffraction signifie que le durcissement observé sur les courbes de contrainte est lié au développement d'une phase organisée. De plus, la phase organisée ne présente pas d'orientation particulière dans le plan d'analyse comme cela a été observé en traction uniaxiale pour laquelle un plus grand nombre de périodicités est observé. L'absence d'orientation est confirmée en étudiant les profils radiaux dans l'une des deux directions d'étirage et dans une direction à 45° de la première. Cela se vérifie

pour l'ensemble des éprouvettes et est illustré sur la figure ci-dessous pour des éprouvettes biétirées 2x2 (figure 4.43).

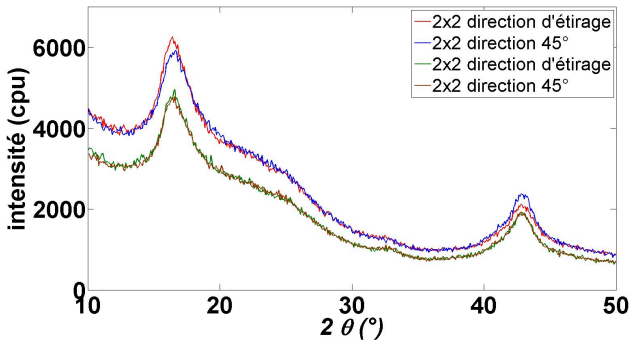


FIGURE 4.43 – Comparaison des profils radiaux dans deux directions pour des échantillons biétirés 2x2 dans le cas d'une trempe efficace (courbes verte et marron) et d'une trempe différée (courbes bleue et rouge).

L'étude de la microstructure induite n'est présentée que pour les essais les plus rapides pour lesquels le durcissement est le plus important. Les diffractogrammes pour les différentes conditions (valeur de déformation et traitement post-étirage) sont tracés sur la figure 4.44.

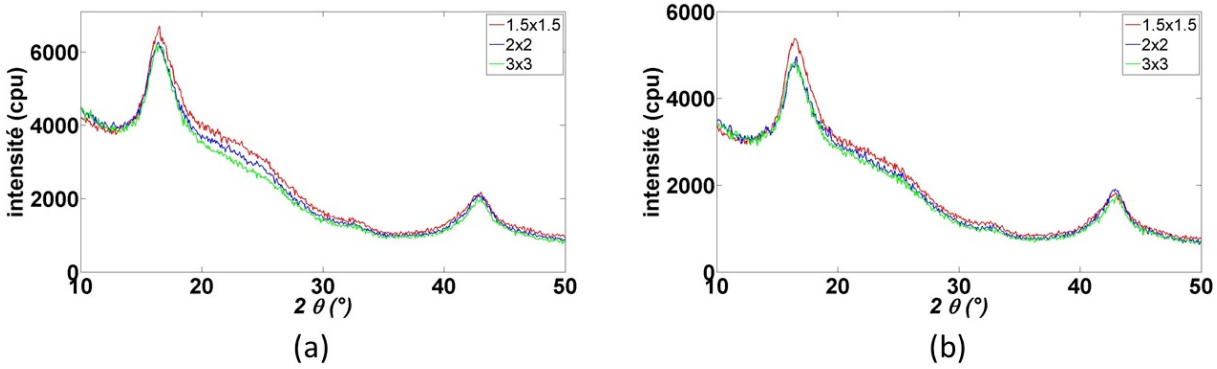


FIGURE 4.44 – Comparaison des profils radiaux dans deux directions pour les essais à 1,4 s^{-1} dans le cas d'une trempe efficace (a) et d'une trempe différée (b).

Les diffractogrammes présentent tous uniquement deux pics de diffraction. Le premier pic apparaît pour 2θ égal à 16,34° ce qui correspond à la famille de plans $(0\bar{1}1)$ (le pic est théoriquement observé à une valeur de 2θ égale à 16,398°). Le second pic observé est celui de la famille de plans $(\bar{1}05)$ dont le pic est théoriquement situé à une valeur de 2θ égale à 42,62°. Les pics sont un peu plus intenses pour les éprouvettes les moins étirées (1,5x1,5) mais ces éprouvettes étant plus épaisses, leur volume diffractant est plus grand. Les éprouvettes étirées et qui ont subi une relaxation ne présentent pas de profils radiaux différents de celles ayant subi une trempe après déformation. Il apparaît donc que

la formation d'une phase organisée entrave la relaxation des chaînes et donc leur capacité à continuer de s'organiser [150], [151], [152]. Les profils azimuthaux associés aux familles de plans $(0\bar{1}1)$ et $(\bar{1}05)$ sont présentés sur les figures 4.45 et 4.46. Les profils associés aux premières déformations (figures 4.45 (a) et 4.46 (a)) comportent des pics pour des valeurs de ϕ égales à 100°, 180° et 290° pour la famille de plans $(0\bar{1}1)$ et pour des valeurs de ϕ égales à 45° et 225°. On peut imaginer que ceci résulte de la mise en œuvre des plaques. En effet, les éprouvettes sont issues de plaques injectées et subissent une trempe après mise en forme afin de conserver une microstructure amorphe. Pour les déformations plus grandes, les différents profils azimuthaux sont plats. La phase organisée qui se développe aux grandes déformations ne se perfectionne plus au cours de l'étape de relaxation.

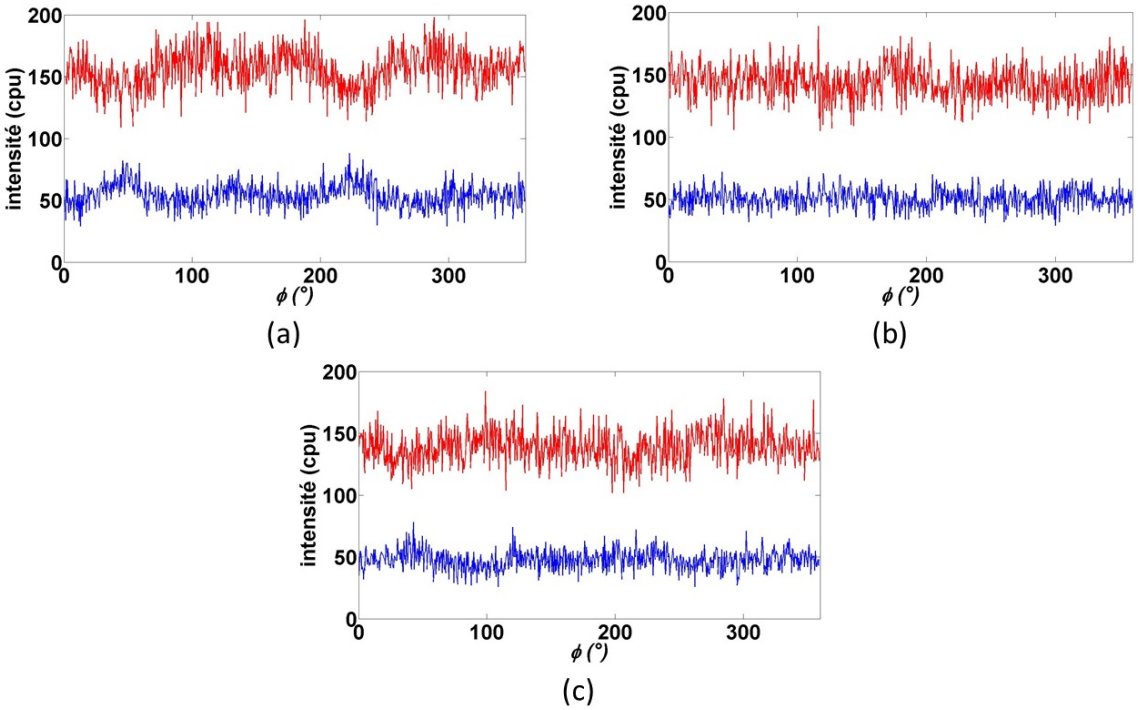


FIGURE 4.45 – Profils azimuthaux des familles de plans $(0\bar{1}1)$ (en rouge) et $(\bar{1}05)$ (en bleu) pour des échantillons biétirés 1,5x1,5 (a), 2x2 (b) et 3x3 (c) dans le cas d'une trempe efficace.

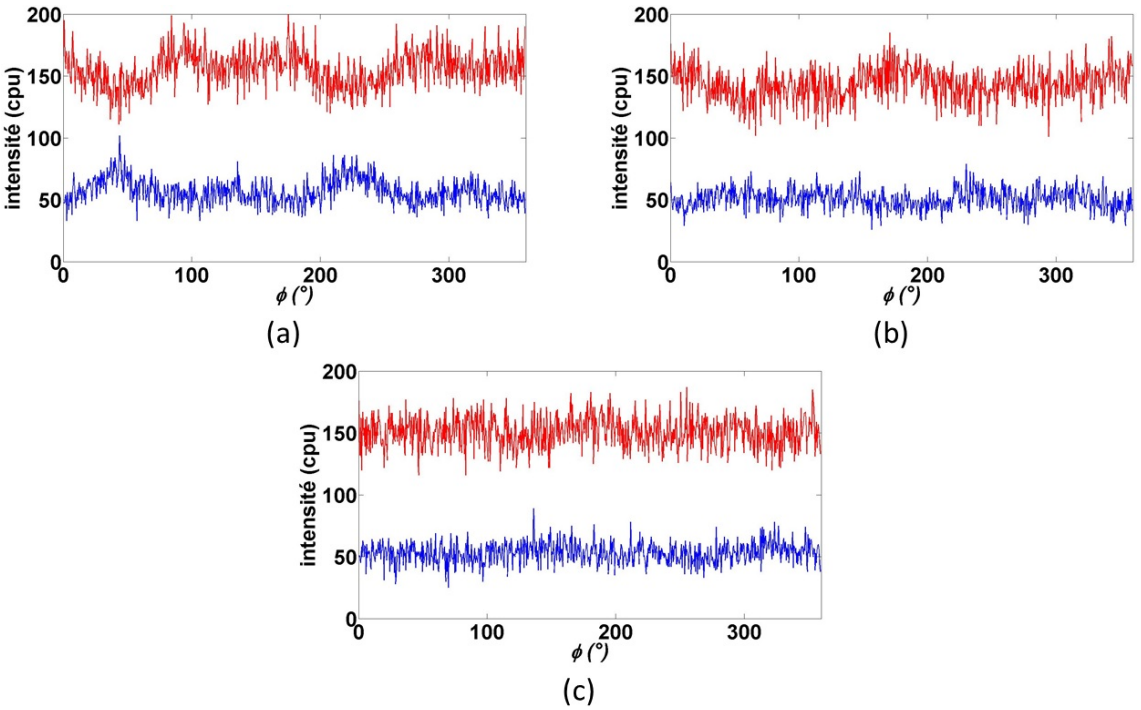


FIGURE 4.46 – Profils azimuthaux des familles de plans $(0\bar{1}1)$ (en rouge) et $(\bar{1}05)$ (en bleu) pour des échantillons biétirés 1,5x1,5 (a), 2x2 (b) et 3x3 (c) dans le cas d'une trempe différée.

4.2.4 Synthèse

L'étirage biaxial équilibré conduit donc à une isotropie dans le plan et à une microstructure qui peut être moins riche qu'en traction uniaxiale. En effet, l'ensemble des études sur la traction biaxiale du PET [145, 148, 150–152] révèle uniquement la présence d'anneaux de diffraction. Comme pour la traction uniaxiale, il est observé qu'une microstructure organisée se forme mais est incomplète si on la compare au cristal associé au PET. Il apparaît donc que l'extension des chaînes de manière isotrope n'autorise que certaines interactions entre les chaînes. L'observation de la diffraction liée à la famille de plan $(0\bar{1}1)$ démontre que les interactions de type dipôle-dipôle sont créées au cours de la déformation. Enfin la relaxation permet à la phase organisée de se perfectionner si l'orientation des chaînes est suffisante mais si une phase organisée est induite au cours de l'étirage alors celle-ci entrave la relaxation et donc la possibilité de croissance. En ce qui concerne l'organisation à l'échelle de plusieurs segments, une périodicité des éléments n'est observée que dans le cas où l'échantillon subit un recuit après biétirage [145]. Dans ce cas, une longue période est déterminée mais les clichés SAXS ne révèlent pas d'orientation particulière dans le plan de la phase organisée [145].

Conclusion

L'étirage du PET amorphe induit le développement d'une phase organisée. Une phase précurseur qui n'est pas le cristal parfait dans les étapes de durcissement. La déformation fait se développer les interactions entre chaînes voisines. L'orientation est pilotée par le chargement. Ainsi la microstructure du matériau est isotrope à l'issue d'une traction biaxiale équilibrée et orientée dans le sens de la traction en condition uniaxiale. Lorsque les chaînes sont suffisamment orientées, localement, les segments stabilisent leurs interactions (dipôle-dipôle ou dipôle aromatique) entre eux. En conséquence, des périodicités se développent et une phase organisée est alors observée par diffraction des rayons X notamment. Cependant, les interactions qui sont créées bloquent la mobilité des segments de chaîne impliqués. En conséquence ils ne peuvent continuer à accroître le nombre de leurs interactions. La formation de l'ensemble des périodicités liées à la structure cristalline du PET est empêchée. Finalement, la phase dite organisée est apparentée à une phase cristalline incomplète. Une phase de relaxation permet à la phase organisée de se perfectionner si les chaînes dans la phase précurseur sont suffisamment orientées et si une phase organisée n'a pas encore été induite (à moins que la température soit suffisamment éloignée de celle de la transition vitreuse). Tout se passe comme si un niveau de déformation conduisait à une microstructure limite qui n'est pas totalement cristalline. Si le niveau est suffisant cette limite est atteinte pendant la traction. Sinon une relaxation post-étirage l'autorise.

A la vue de l'étude proposée et des données présentes dans la littérature, il apparaît que l'étirage du PET est insuffisant pour obtenir une phase cristalline (c'est à dire une phase organisée avec l'ensemble des périodicité associées). Dès lors, il est difficile de définir un paramètre cristallin (taux ou indice de cristallinité) pour une déformation donnée. En effet, c'est l'histoire thermomécanique du matériau et non la déformation imposée qui définit l'état final de la microstructure. Enfin, pour un modèle de comportement il est donc nécessaire de définir un paramètre autre que la déformation afin de prendre en compte la cristallisation induite par la déformation.

Chapitre 5

Modélisation du comportement mécanique du PET et du caoutchouc naturel réticulé avec prise en compte de la cristallisation induite par la déformation

Introduction

Les données de la littérature et les études expérimentales présentées dans les chapitres 3 et 4 démontrent que l'utilisation d'un unique descripteur physique (l'extension principale) ne permet pas de définir complètement l'état du matériau à un instant donné. En effet, c'est l'histoire thermomécanique complète du matériau qui permet de définir sa microstructure (présence ou non d'une phase organisée ou cristalline) à un instant donné. En parallèle, un taux de cristallinité mesuré *post mortem* après déformation n'est pas forcément représentatif de l'état du matériau en cours d'étirage. Enfin, la microstructure induite, et donc impliquée dans le durcissement, n'est pas un cristal issu du schéma classique germination-croissance.

En conséquence, il est nécessaire de d'abord définir les paramètres représentatifs de la cristallisation induite et de son effet mécanique. Une étude bibliographique présente, dans la suite, les stratégies employées dans la littérature (notamment pour générer le durcissement lié à la cristallisation induite) et les résultats obtenus par les modélisations antérieures du comportement mécanique des deux matériaux.

Notre approche est présentée par la suite. Le modèle proposé prend en compte les

variations de la microstructure à l'échelle macroscopique qui peuvent se produire au cours de la déformation. Deux paramètres permettent d'induire le phénomène : un critère énergétique représentant une réorganisation du réseau moléculaire et une cinétique de création d'interactions inter-moléculaires représentative de l'apparition et du développement de la nouvelle phase organisée ou d'une phase cristalline. Le modèle proposé est appliqué aux deux matériaux et son efficacité discutée.

5.1 État de l'art concernant la modélisation du comportement mécanique avec prise en compte de la cristallisation induite par la déformation

Comme dans toute approche mécanique nous retrouverons des modèles phénoménologiques macroscopiques ou basés sur des modèles analogiques soit micromécaniques soit encore développés dans le cadre de la thermodynamique. C'est cette dernière voie que nous choisissons. Le défi est ici de prendre en compte à la fois le comportement particulier des polymères dans l'état caoutchoutique et une cinétique de transformation. Nous illustrons ici quelques-une des voies choisies par ailleurs

5.1.1 Modèles phénoménologiques

Les modèles phénoménologiques visent à reproduire les formes des courbes de comportement sans tenir compte explicitement de la cristallisation. Au prix de nombreux paramètres ces approches permettent de reproduire une base expérimentale mais ne peuvent que difficilement être extrapolées ni à d'autres conditions ni à d'autres matériaux. Citons ici les modèles viscoélastiques proposés afin de simuler le procédé de biétirage-soufflage [153–156]. Un exemple est donné sur la figure 5.1.

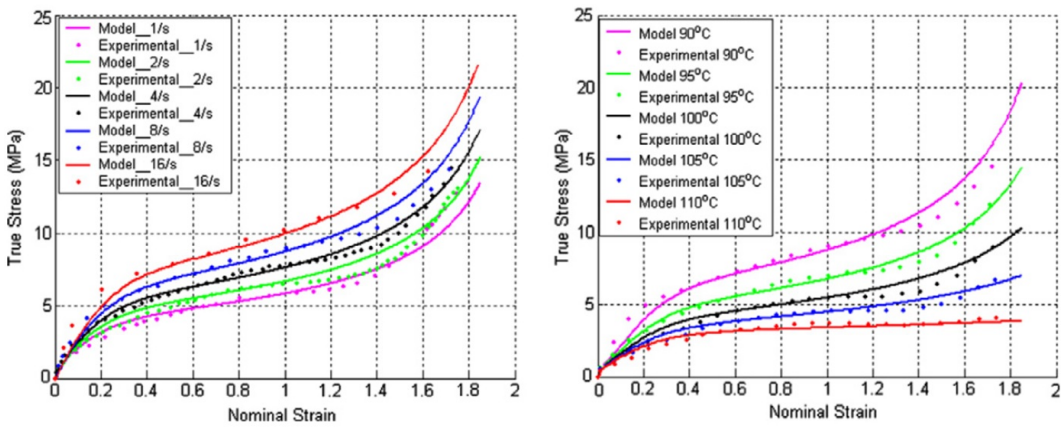


FIGURE 5.1 – Comparaison des données expérimentales et des résultats du modèle viscoélastique proposé par Chevalier et al. [154]. Les essais ont été effectués à 90 °C (à gauche) et à une vitesse de déformation de 8 s^{-1} (à droite).

5.1.2 Modèles analogiques

Le principe ici est de décomposer arbitrairement le comportement global en une combinaison de composantes élémentaires, élastiques, dépendantes du temps, plastiques etc.

5.1.2.1 Effet visco-hyperélastique

La première étape est bien sûr de modéliser le comportement visco-hyperélastique du matériau. Ceci est généralement fait en intégrant une branche hyperélastique aux modèles analogiques. L'écriture de ces modèles peut faire appel à des modèles plus ou moins sophistiqués. Ainsi Buckley et al. choisissent le potentiel hyperélastique d'Edwards-Vilgis [157], [158]. La cristallisation n'est pas prise en compte de manière explicite dans ce cas. Le modèle établi permet de générer le durcissement mécanique sans passer le coude de durcissement qui est observé lorsque le TNE est atteint (figure 5.2).

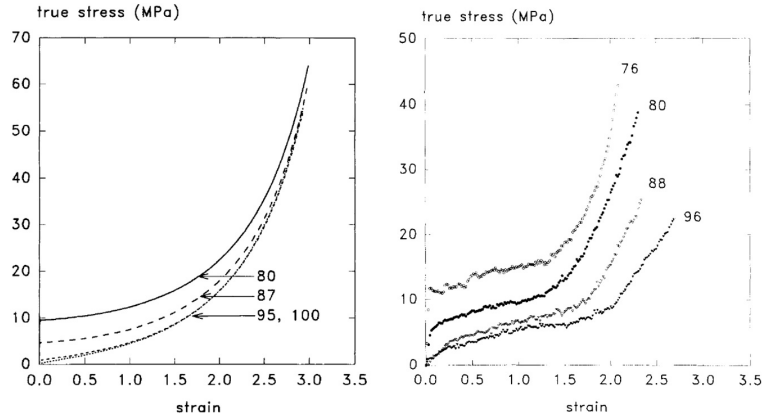


FIGURE 5.2 – Comparaison entre le modèle de Buckley (à gauche) et les courbes expérimentales (à droite) [157].

5.1.2.2 Le modèle de Boyce et Arruda modifié [159–163]

Ce deuxième exemple de modèle est un système analogue constitué de deux branches en parallèle. Pour Boyce, la première branche (figure 5.3 partie A) est une composante viscoélastique que les auteurs attribuent à la contribution des interactions faibles entre molécules (Van der Walls). La deuxième branche (figure 5.3 partie B) est du type visco-hyperélastique et prend en charge la réaction du réseau de molécules.

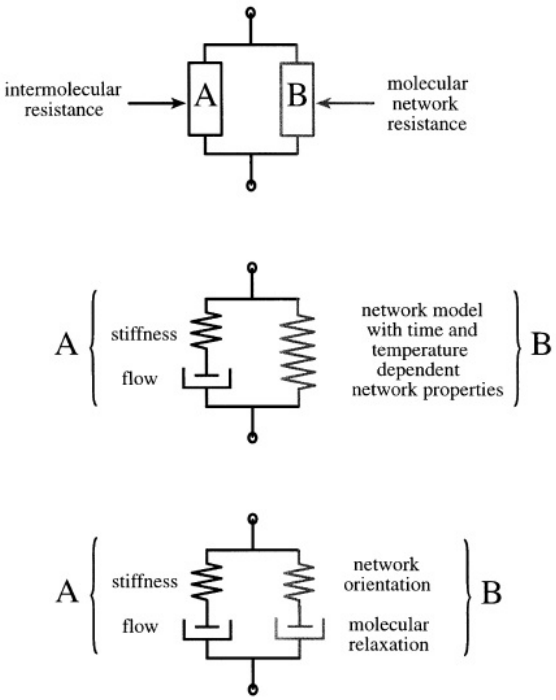


FIGURE 5.3 – Représentation du modèle constitutif de Boyce à deux branches. La partie A (résistance intermoléculaire) est représentée au milieu et la partie B (résistance du réseau) est représentée en bas [159].

Toutes améliorations confondues de ce modèle conduit à admettre que la cristallisation transformerait la branche B visco-hyperélastique en une branche hyperélastique à partir d'un seuil de déformation. La branche A raidit pour prendre en compte le module le plus élevé de la phase cristalline au travers d'une loi des mélanges.

Shepherd introduit une loi d'Avrami pour générer le développement de la phase cristalline [164]. Ce modèle de Sheperd ne permet pas de reproduire le durcissement lié au développement de la phase organisée (figure 5.4).

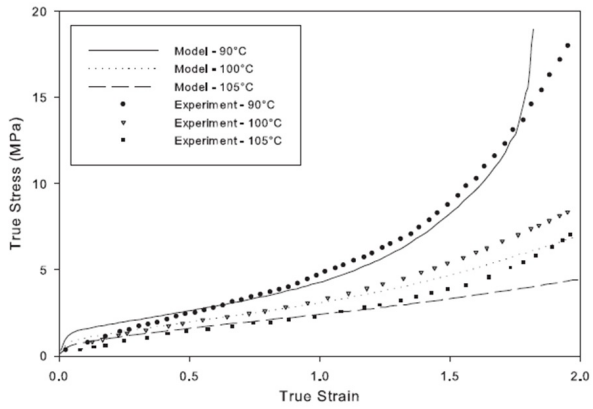


FIGURE 5.4 – Comparaison entre les données expérimentales et celles obtenues par simulation, d'après Shepherd et al. [164].

Azhi et al. [160] considère la contribution de l'amorphe et celle de la phase cristalline comme séparées en utilisant une loi des mélanges avec un facteur x représentant le taux de cristallinité. Ce paramètre évolue selon une loi cinétique dérivée d'une loi d'Avrami non-isotherme. Ce modèle est repris par Makradi et al. [163] qui retire une branche dans la partie représentant la résistance du réseau. Ce modèle a été repris par Dupaix et al. [162] qui introduit un critère supplémentaire qui est un seuil de déformation à dépasser avant le début de la cristallisation. Les différents modèles utilisés sont présentés sur la figure 5.5.

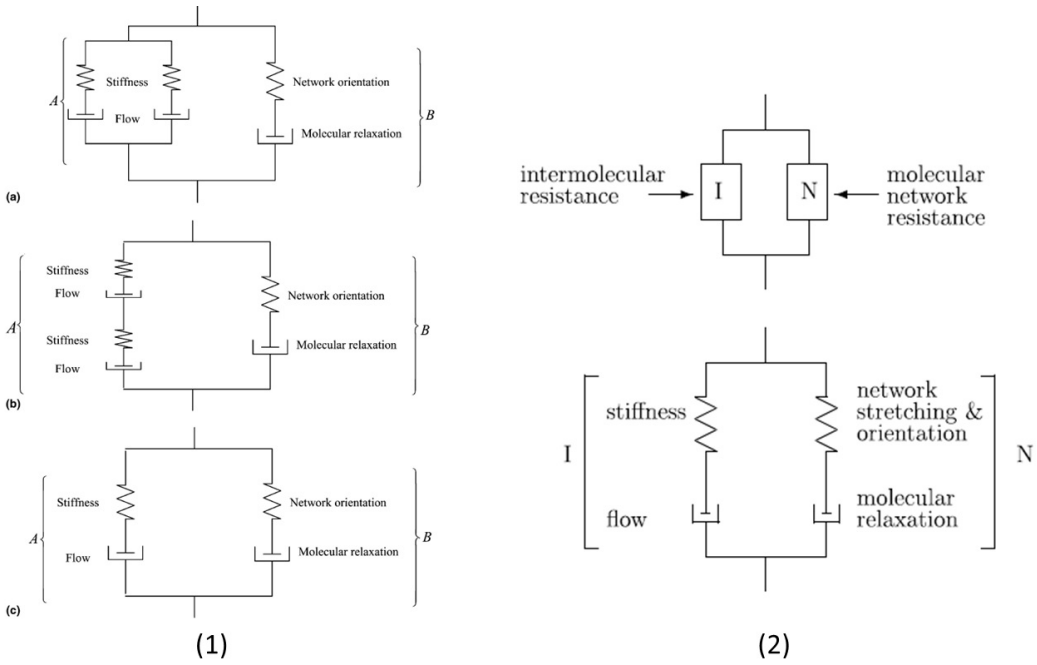


FIGURE 5.5 – Comparaison des systèmes analogues utilisés par Azhi et al. et Makradi et al. (1) [163] et par Dupaix et al. (2) [162].

En ce qui concerne l'identification, les auteurs la réalisent sur des essais de traction uniaxiale [160], [163] et en compression uniaxiale [162]. Les identifications les plus abouties sont obtenues par les travaux de Makradi et al [163] (figure 5.6).

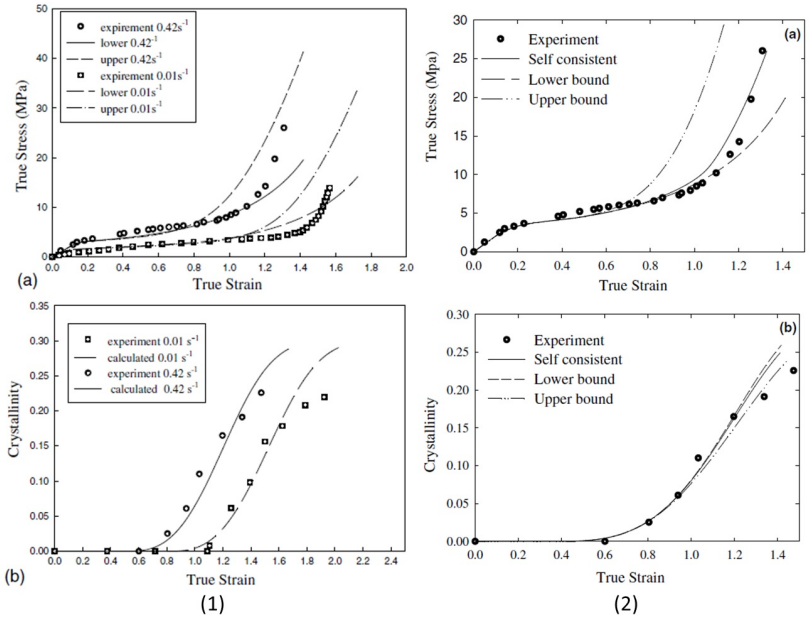
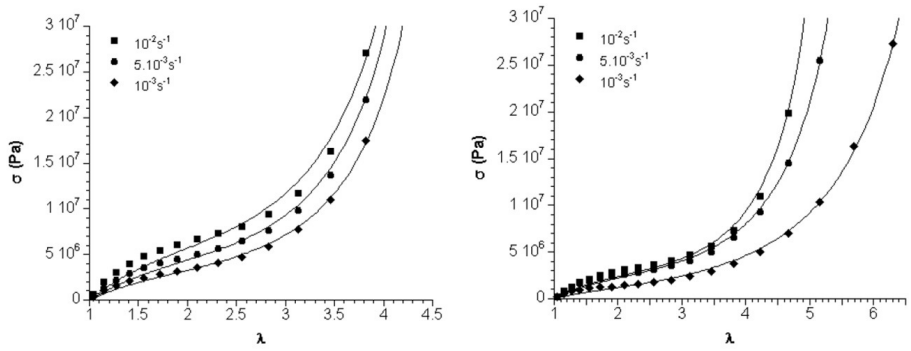


FIGURE 5.6 – Comparaison des résultats des identifications de Azhi et al. (1) et Makradi et al. (2).

Les modèles présentent une efficacité acceptable mais au prix d'une grande complexité notamment par le besoin d'identifier plus d'une dizaine de paramètres. Par contre les dépendances en vitesses de déformation et températures sont mal reproduites. Enfin aucun de ces modèles ne permet de générer les comportements en décharge. Rajoutons qu'une loi d'Avrami (germination-croissance) et du taux de cristallinité *post mortem* comme paramètre est discutable dans le sens où on observe que la formation de la phase organisée ne se fait pas selon le processus de germination-croissance (cf. chapitre 3) et en conséquence l'utilisation d'une loi modifiée d'Avrami nous paraît inappropriée. Enfin un modèle d'Avrami fait implicitement des hypothèses sur la géométrie (sphères, disques, bâtonnets) et la cinétique de croissance qu'il aurait fallu confronter à la réalité des observations.

5.1.3 Modèles thermodynamiques

Le dernier moyen est de choisir le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles. C'est ce que font implicitement Gorlier [112] et de Marco [165]. Le comportement du PET dérive directement du potentiel d'Edward-Vilgis (figure 5.7) et amène à des identifications intéressante. Ce sont les variables internes qui dépendent (de manière non explicite pour Gorlier) de la cristallisation. Marco propose une décomposition de l'énergie libre en une contribution de la phase amorphe et de la phase cristalline. La contribution de la phase cristalline augmente au fur et à mesure de la déformation grâce à l'utilisation d'une loi d'Avrami (figure 5.8).



(a) 75℃ (b) 85℃

FIGURE 5.7 – Comparaison entre les données expérimentales et le modèle proposé par Gorlier [112].

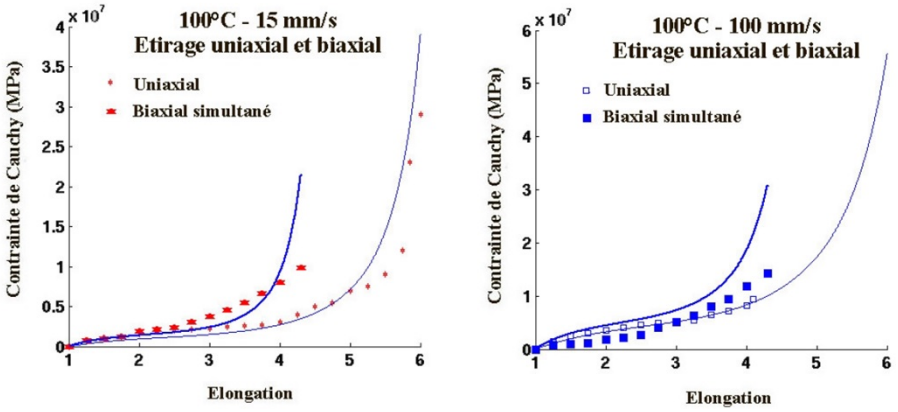
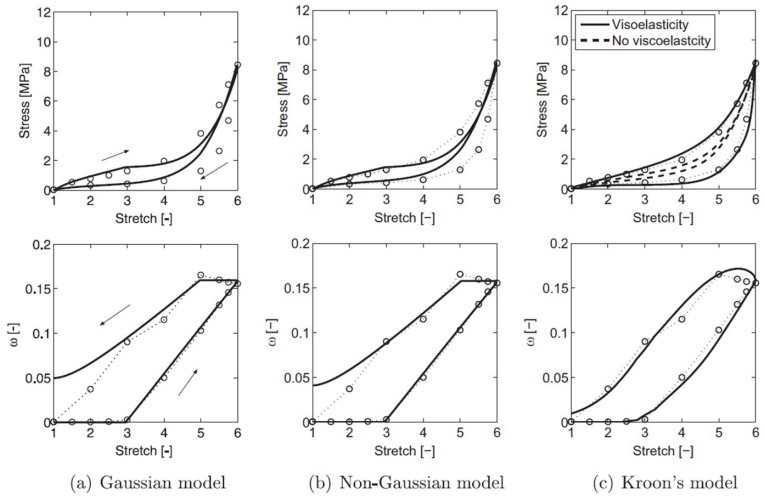


FIGURE 5.8 – Comparaison entre les données expérimentales et le modèle proposé par Marco [165].

5.1.4 Modèles micro-mécaniques

Dans ce cas on s'attache à modéliser la microstructure en utilisant la statistique de chaîne (gaussienne ou non gaussienne) et à recalculer son comportement. Citons les modèles proposés par Kroon [166] et Mistry et al. [167]. Les auteurs utilisent une fonction densité d'énergie de déformation pour définir l'énergie libre en y introduisant le modèle du tube dans son expression. L'apparition de cette dernière est soit pilotée par une loi d'Arrhenius (pour Kroon mais sans considérer la croissance des cristallites) soit par un seuil d'énergie à franchir (pour Mistry et al.). Dans les deux cas, les identifications sont comparées aux données des études de Toki [25] (figure 5.9).



(a) Gaussian model (b) Non-Gaussian model (c) Kroon's model

FIGURE 5.9 – Comparaison des modèles proposés par Mistry et al. (a), (b) et Kroon (c) [167].

Ces deux modèles permettent de retrouver le comportement mécanique du caoutchouc naturel réticulé ainsi que le développement de la phase cristalline. On retrouve notamment l'hystérèse pour la courbe donnant le taux de cristallinité en fonction de la déformation. Cependant, ces approches n'ont pas été comparées à des résultats obtenus pour d'autres conditions de déformation.

5.1.5 Conclusion

Les différents modèles proposés présentent certains manques. Le premier est que la plupart de ces modèles ne permet pas de reproduire les phases de décharge. Le second est que dans la plupart des cas l'apparition de la phase organisée est décrite par un processus de germination-croissance issu des analyses de la cristallisation sous conditions statiques ce qui ne nous semble pas pertinent. En effet, il est démontré que la phase organisée ne suit pas ce chemin de développement. Notre propos dans la suite est de tester une voie alternative de modélisation.

5.2 Modélisation visco-hyperélastique

5.2.1 Définition du modèle

Nous partons ici du modèle récemment développé par Billon et al. [168–170]. L'hypothèse principale est d'admettre qu'à tout polymère on peut associer un réseau hyperélastique équivalent qui aurait le même comportement, c'est à dire une énergie de déformation identique. Ce potentiel idéalisé est représenté par un potentiel statistique et est piloté par des variables internes dont certaines doivent être sensibles aux évolutions de

microstructure liées "à" ou induites "par" la déformation. Une évolution de microstructure provoque donc une variation d'un ou de plusieurs variables ce qui modifie l'énergie interne du matériau. Pour que cette modification soit thermodynamiquement admissible il faut la compenser par des processus qui conduisent, de fait, à une part inélastique dans la déformation. Le choix initial s'est porté sur le potentiel d'Edwards-Vilgis [171] qui décompose la contribution à l'énergie libre du réseau en une part associée à des points de réticulation N_c et une part associée à des enchevêtrements N_s. Initialement exprimé en fonction des extensions principales de la déformation nous le présentons ici écrit en fonction des invariants du tenseur des élongations. On peut en effet passer rigoureusement de l'un à l'autre (cf. annexe A) [171] :

$$\psi_v(I_1, I_2, I_3, N_c, N_s, \alpha^2, \eta) = \frac{1}{2} k\theta \left(N_c w_c + N_s w_s\right) \tag{5.1}$$

avec I_1, I_2, I_3 les invariants de la déformation, k la constante de Boltzmann, θ la température et :

$$w_c = ln(1 - \alpha^2 I_1) + \frac{(1 - \alpha^2 I_1) I_1}{(1 - \alpha^2 I_1)} \tag{5.2}$$

$$w_s = \frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)(I_1 + 2\eta I_2 + 3\eta^2 I_3)}{(1 - \alpha^2 I_1)(1 + \eta I_1 + \eta^2 I_2 + \eta^3 I_3)} + ln\left((1 - \alpha^2 I_1)(1 + \eta I_1 + \eta^2 I_2 + \eta^3 I_3)\right) \tag{5.3}$$

On notera que l'invariant I_3 apparaît explicitement dans l'écriture du potentiel d'Edwards-Vilgis. Pour autant le modèle est bien bâti sur une hypothèse d'incompressibilité et I_3 reste égal à 1.

Quatre variables internes (en plus de la température) apparaissent. Deux représentent des densités de nœuds :

- N_c est la densité de nœuds de réticulation (ponts sulfure entre les chaînes d'un caoutchouc réticulé par exemple) mais aussi des lieux où les chaînes sont reliées par des ponts physiques serrés (enchevêtrements "serrés", cristal par exemple). Ce sont des points auxquels on associe aucun excès d'entropie lié à leur topologie.
- N_s est la densité de nœuds glissant ou d'enchevêtrements. Ces nœuds autorisent une certaine mobilité entre les chaînes. Le degré de liberté autour de ces nœuds est basé sur le concept d'anneaux glissant de Ball (figure 5.10) [172] et est représenté par la variable interne η. η est nul lorsque l'enchevêtrement n'a pas de liberté, il augmente sinon.

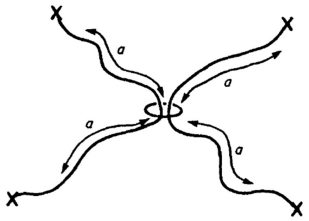


FIGURE 5.10 – Illustration du concept des anneaux de Ball [172].

La dernière variable interne α est reliée à la limite d'extensibilité des chaînes. Cette variable interne est nulle dans le cas d'une chaîne gaussienne.

Lorsqu'on déforme le polymère, sa microstructure évolue (changements conformationnels, cristallisation, désenchevêtrement...) afin d'accommoder au mieux la déformation imposée. Ces changements de microstructure sont la source du comportement viscoélastique du matériau car on admet que les évolutions d'énergie qu'elles provoquent sont compensées par une relaxation de l'énergie élastique stockée dans le réseau à déformation globale constante. Ceci permet de respecter les principes thermodynamiques. En addition, les cinétiques d'évolution de la microstructure sont couplées à l'énergie élastique disponible dans le réseau (eq. 5.4) qui peut soit accélérer soit ralentir l'évolution des variables internes.

$$\Delta\psi = w_s(I_1, I_2, I_3, \alpha^2, \eta) - w_s(3, 3, 1, \alpha^2, \eta) \tag{5.4}$$

Initialement, le concept a été validé en admettant que le matériau ne pouvait que se désenchevêtrer ce qui provoquait une augmentation moyenne de la variable d'état [168, 169, 173]. Ce qui signifie que la cinétique $\dot{\eta}$ reste positive au nulle au cours de la déformation. L'analyse du résultat montre que ce modèle serait assez similaire à un modèle analogique de type Maxwell (un ressort et un amortisseur en série) avec les particularités que le ressort est hyperélastique de raideur dépendant des évolutions microstructurales et l'amortisseur de viscosité variable. La viscosité dépend de l'énergie élastique. Dans une version ultérieure deux branches sont envisagées [170]. L'énergie du système est alors supposée comporter deux composantes, toutes deux viscoélastiques : l'énergie "entropique" liée au réseau et à l'extension des chaînes et l'énergie associée aux interactions faibles entre segments de chaînes non reliés de manière covalente (liaison inter-chaîne). Chacune des branches est le siège d'une évolution possible dans le réseau.

– la première branche prend en charge la contribution généralement dénommée entropique, soit la réponse des chaînes polymères. Elles sont représentées par un réseau réticulé et enchevêtré. La densité de présence des nœuds est (N_c^{b1}) pour les points de réticulation et (N_s^{b1}) pour les enchevêtrements (figure 5.11). Lorsque que ce réseau est déformé, les enchevêtrements sont potentiellement plus libres. Ce qui correspond à une évolution de la variable interne η^{b1} dont l'évolution représente une cinétique

de désenchevêtrement. La branche 1 est donc définie par trois variables internes fixes $N_c^{b1}, N_s^{b1}, \alpha_{b1}^2$ et une évoluant dans le temps η^{b1}. A l'état initial, la valeur de η est égale à 0,2343 [172]. Cette valeur a été obtenue par Ball et al. en considérant les contraintes topologiques au niveau des noeuds d'enchevêtrement. La cinétique associée $\dot{\eta^{b1}}$ est définie dans les parties suivantes.

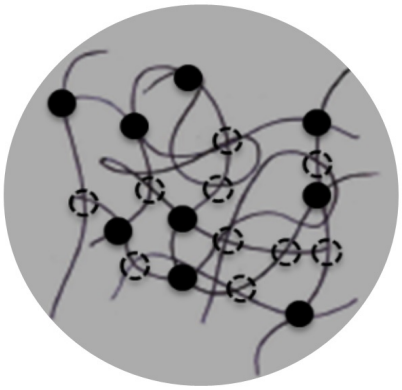


FIGURE 5.11 – Illustration de la branche 1. Les points noirs symbolisent les nœuds de réticulation et les cercles en pointillés symbolisent les enchevêtrements.

– la seconde branche prend en charge la contribution des liaisons inter-chaînes (liaisons faibles). Celles-ci sont supposées ne pas avoir de contribution entropique (pas de glissement de chaînes fictives). En ce sens elles agissent comme des nœuds de réticulation quand elles existent ($\eta^{b2} = 0$). Par contre, elles peuvent être détruites sous sollicitation et donc devenir élastiquement inactives. A l'état initial, les chaînes adjacentes du réseau sont liées par ces interactions faibles (de type Van der Walls ou des liaisons hydrogène) auxquelles on associe une densité de présence initiale $N_{s\ init}^{b2}$ qui représente aussi une densité d'équilibre sous chargement mécanique nul. Lorsqu'on étire les chaînes, ces interactions, sollicitées, peuvent rompre progressivement. En revanche, lorsqu'on décharge, ces interactions vont se reformer complètement ou partiellement. La cinétique de disparition et de reformation des liaisons faibles est notée $\dot{N_s}^{b2}$. Les processus de création et de rupture ne sont pas forcément symétriques ni contrôlées par les mêmes paramètres. L'extensibilité des chaînes dépend, bien sûr, du nombre d'interactions qu'elles développent. Ainsi, associée à cette cinétique on admettra une évolution de la variable interne α_{b2}^2 dans le sens où moins il y a d'interactions plus les chaînes sont extensibles.

Nous proposons ici d'étendre ces concepts au cas de la cristallisation induite par la déformation. Nous admettrons que pour former une phase organisée ou cristalline, il faut que les portions de chaînes adjacentes soit en position de développer des interactions coopératives (celles qui assurent la tenue du cristal) et nombreuses (figure 5.12). Pour le PET il s'agira, à l'échelle du motif, de réaliser une liaison hydrogène et une interaction $C_6 - C_6$.

Les chapitres précédents ont démontré qu'il n'était pas possible de définir une cristallinité pour une déformation donnée, on fait donc le choix de représenter la cristallisation induite par la déformation par la formation progressive d'interactions coopératives dans la branche 2 qui agissent comme des nœuds de réticulation et dont on notera la densité N_c^{b2}. Cette densité est nulle à l'état initial et les interactions coopératives réduisent l'extensibilité moyenne des chaînes fictives. Le développement de ces interactions n'est toutefois possible qu'à deux conditions :

- le matériau est suffisamment réorganisé c'est à dire que l'énergie élastique stockée notée $\Delta\psi^{b2}$ dépasse une valeur minimale notée $\Delta\psi_{lim}^{b2}$. Dès que ce seuil est franchi alors N_c^{b2} en association avec une cinétique notée $\dot{N_c}^{b2}$ augmente.
- les portions de chaînes ont suffisamment de liberté pour développer des liaisons organisées sur une certaine distance. La cinétique d'apparition est donc liée à la cinétique de disparition des interactions faibles. En effet, à l'endroit où les liaisons faibles sont rompues, les chaînes peuvent potentiellement se réarranger entre elles et reformer des interactions coopératives liées au cristal.

Autrement dit la déformation doit d'abord briser un peu les interactions dans l'amorphe initial, puis allonger les chaînes qui reforment d'autres interactions, plus organisées et donc plus stables. Ceci n'étant possible que si l'énergie d'extension des chaînes est suffisante. Pour le caoutchouc, les interactions coopératives qui se forment au moment de la charge sont instables et disparaissent au cours de la décharge. Cette cinétique de disparition va aussi favoriser la reformation des interactions faibles propres à l'amorphe. En effet, à l'endroit où les liaisons coopératives sont cassées au cours de la décharge (ce qui correspond à la fusion de la phase cristalline), les chaînes peuvent potentiellement recréer des interactions entre elles (figure 5.12). Que les interactions soient coopératives (cristal) ou faibles (amorphe) elles sont de même nature et agissent mécaniquement comme des points de réticulation dans le réseau idéal. En conséquence, l'extensibilité α va être tributaire des interactions qui se forment et se déforment au cours de la déformation. La variable interne α_{b2}^2 est donc admise comme proportionnelle à la somme des densités N_s^{b2} et N_c^{b2}. Cette proportionnalité dérive de la définition initiale des paramètres d'Edwards-Vilgis [112]. La cinétique $\dot{\alpha_{b2}}^2$ est donc relative à la somme des cinétiques d'évolution des interactions ($\dot{N_s}^{b2}$ et $\dot{N_c}^{b2}$). La branche 2 est donc définie par deux variables internes initiales $N_{s\,init}^{b2}$, α_{b2}^2 (la variable interne N_c^{b2} est nulle à l'état initial) et par une cinétique $\dot{N_s}^{b2}$ qui permet de définir ensuite $\dot{N_c}^{b2}$ et $\dot{\alpha_{b2}}^2$. Les interactions n'ayant aucune liberté conformationnelle, c'est à dire qu'elles existent ou qu'elles n'existent pas, la variable interne η^{b2} est nulle.

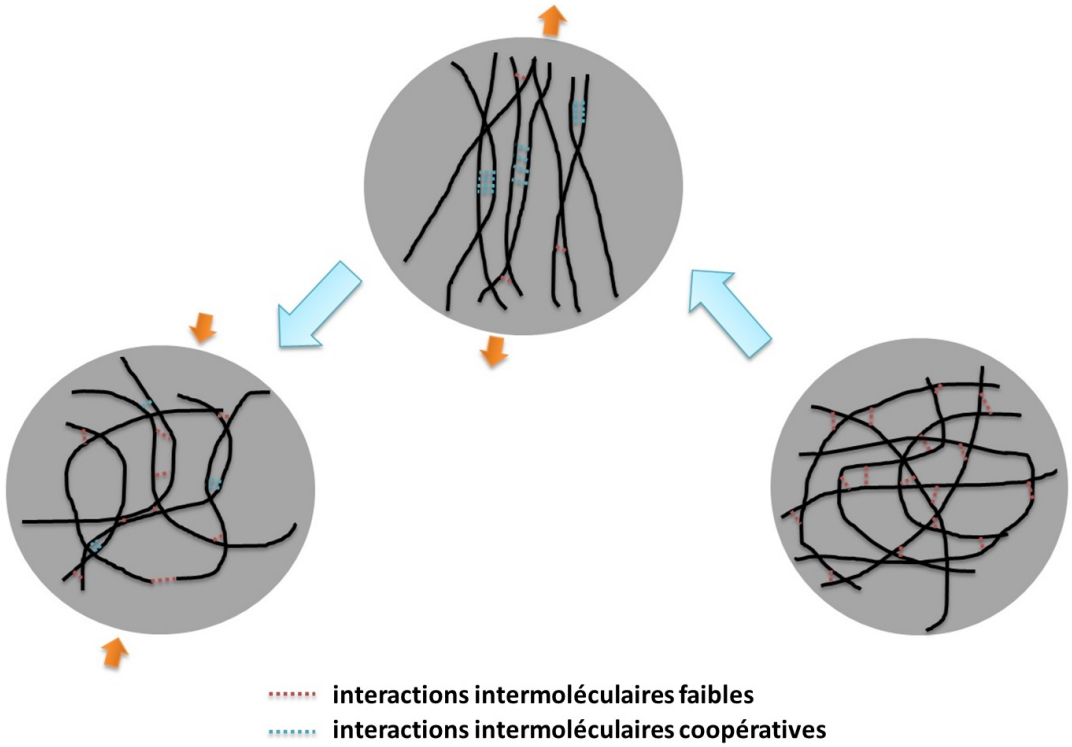


FIGURE 5.12 – Illustration de la branche 2 avec la formation et/ou disparition des interactions au cours de la déformation dans le cas du caoutchouc naturel.

L'écriture du modèle répond à une mécanique classique détaillée par ailleurs [173], [169], [170] et qui est reprise dans l'annexe B.

5.2.2 Cinétiques d'évolution de la microstructure

La branche 1 est la branche qui porte la contribution des enchevêtrements du réseau fictif. L'évolution de la microstructure se traduit sur cette branche par une augmentation de η^{b1}. La cinétique $\dot{\eta}$ est contrôlée par l'énergie emmagasinée dans les chaînes $\Delta\psi^{b1}$:

$$\Delta\psi^{b1} = w_s^{b1}(\bar{I}_1^{eb1}, \bar{I}_2^{eb1}, \bar{I}_3^{eb1}, \alpha_{b1}^2, \eta^{b1}) - w_s(3, 3, 1, \alpha_{b1}^2, \eta^{b1}) \tag{5.5}$$

La cinétique d'évolution de η^{b1} est :

$$\dot{\eta}^{b1} = Z(e^{\Delta\psi^{b1}} - 1) \tag{5.6}$$

Avec Z qui est un paramètre à identifier. A partir cette équation, on déduit l'expression du gradient des vitesses de la branche 1 :

$$\bar{D}_{b1}^v = \frac{3}{2}\frac{1}{1-\beta_{b1}}\frac{1}{|dev(\bar{M}^{b1})|}\left(\frac{\partial\bar{\psi}_v^{b1}}{\partial\eta^{b1}}\dot{\eta}^{b1}\right)\left(\frac{dev(\bar{M}^{b1})}{|dev(\bar{M}^{b1})|}\right) \tag{5.7}$$

La branche 2 est la branche qui porte les interactions intermoléculaires. Les interactions faibles (N_s^{b2}) sont cassées au cours de la charge et peuvent se reformer pendant la décharge. La valeur initiale $N_{s\ init}^{b2}$ est une valeur dite d'équilibre au repos (qui est celle atteinte lorsque le matériau est suffisamment longtemps sous contrainte nulle). Lorsque que le matériau est déformé, cet équilibre est déplacé. On définit alors une densité de présence qui dépend de l'énergie élastique stockée. Nous prenons le parti de penser, que dans les étapes initiales de déformation, les liaisons faibles sont détruites plus vite qu'elles ne se forment et que donc la valeur à l'équilibre $N_{s\ eq}^{b2}$ décroît. A chaque instant le matériau tend à atteindre cette valeur d'équilibre. Après plusieurs essais et pour choisir une expression qui minimise les couplages artificiels entre paramètres nous admettons que cette valeur à l'équilibre dépend de l'état de déformation représenté par le premier invariant élastique. La dépendance à l'énergie emmagasinée amène à des résultats d'identification d'efficacité globale équivalents car elle introduit un couplage entre N_s^{b2} et $N_{s\ eq}^{b2}$. $N_{s\ eq}^{b2}$ s'exprime finalement comme :

$$N_{s\ eq}^{b2} = N_{s\ init}^{b2} e^{\frac{(-(\bar{I}_1^{eb2} - 3))}{E_n}} \tag{5.8}$$

La cinétique d'évolution de la densité de liaisons faibles s'écrit :

$$\dot{N}_s^{b2} = sign(N_{s\ eq}^{b2} - N_s^{b2}) \nu \left(\frac{(N_{s\ eq}^{b2} - N_s^{b2})}{N_s^{b2}} \right)^{\chi} \tag{5.9}$$

avec :

$$\nu = \nu_1 \ si \ N_{s\ eq}^{b2} - N_s^{b2} > 0 \ et \ \nu = \nu_2 \ si \ \ N_{s\ eq}^{b2} - N_s^{b2} \leq 0 \tag{5.10}$$

L'évolution de N_s^{b2} est inspirée des lois de cinétique chimique et se base sur l'idée que plus un réactif est présent en quantité et plus la réaction sera rapide. On utilise aussi l'écart entre la valeur effective à un instant t et la valeur d'équilibre au même instant de telle sorte que au plus la valeur effective est éloignée de la valeur d'équilibre, au plus vite elle tendra vers cette valeur. Enfin, la cinétique n'est pas la même en charge et en décharge (introduction de deux valeurs possibles pour ν) car on considère que les interactions faibles ne sont pas nécessairement récréées aussi vite qu'elles sont cassées. Quatre paramètres sont à identifier pour l'évolution de N_s^{b2} : E_n, χ, ν_1 et ν_2.

L'apparition des interactions coopératives (qui représente la cristallisation) est pilotée par la cinétique d'évolution des interactions faibles et par un seuil d'énergie dans ce réseau. Ce seuil est noté $\Delta\psi_{lim}^{b2}$ et est défini comme dans l'équation (5.5) avec les différentes valeurs de la branche 2. Pour le PET, il est admis que que des interactions coopératives continuent de se développer au cours de la décharge si elles ont commencé à se former au cours de la

charge. La cinétique d'évolution de N_c^{b2} s'écrit :

$$\begin{cases} \dot{N}_c^{b2} = 0 \ si \ \Delta\psi^{b^2} < \Delta\psi_{lim}^{b2} \\ \dot{N}_c^{b2} = -n\dot{N}_s^{b2} \ si \ \Delta\psi^{b^2} \geq \Delta\psi_{lim}^{b2} \\ \dot{N}_c^{b2} = n\dot{N}_s^{b2} \ si \ N_c^{b2} > 0 \ et \ si \ N_{s\ eq}^{b2} - N_s^{b2} > 0 \end{cases} \tag{5.11}$$

Le choix de dépendances linéaires est arbitraire dans cette première étape. On voit que si le matériau n'a pas atteint son seuil d'énergie de cristallisation, le cristal reste inchangé. Sinon une partie des interactions faibles détruites, si elles se détruisent (typiquement durant la charge), par la charge se transforme en "cristal" (eq. 5.11, ligne 2). Si le cristal existe et que les autres interactions faibles ont tendance à se reformer (typiquement en décharge), les interactions coopératives continuent à se développer tant que l'équilibre n'est pas atteint.
Pour le caoutchouc naturel réticulé, les interactions coopératives sont détruites au cours des décharges. La cinétique d'évolution de N_c^{b2} s'écrit :

$$\begin{cases} \dot{N}_c^{b2} = 0 \ si \ \Delta\psi^{b2} < \Delta\psi_{lim}^{b2} \\ \dot{N}_c^{b2} = -n\dot{N}_s^{b2} \ si \ \Delta\psi^{b2} \geq \Delta\psi_{lim}^{b2} \ et \ si \ N_{s\ eq}^{b2} - N_s^{b2} < 0 \\ \dot{N}_c^{b2} = -n\dot{N}_s^{b2} \ si \ N_c^{b2} > 0 \ et \ si \ N_{s\ eq}^{b2} - N_s^{b2} > 0 \end{cases} \tag{5.12}$$

Là encore la phase cristalline apparaît à partir d'un seuil d'énergie. Elle apparaît à une vitesse fonction de la vitesse de disparition des interactions faibles. Si elle existe et que les interactions faibles se reforment (au cours de la décharge) alors la phase cristalline disparaît avec une vitesse proportionnelle. Deux paramètres sont à identifier pour l'évolution de N_c^{b2} : $\Delta\psi_{lim}^{b2}$ et n.

Enfin, l'extensibilité limite des chaînes α_{b2}^2 est proportionnelle aux densités d'interactions et s'écrit :

$$\begin{cases} \alpha_{b2}^2 = C(N_c^{b2} + N_s^{b2}) \\ \dot{\alpha}_{b2}^2 = C(\dot{N}_c^{b2} + \dot{N}_s^{b2}) = \dfrac{\alpha_{b2}^2}{(N_c^{b2} + N_s^{b2})}(\dot{N}_c^{b2} + \dot{N}_s^{b2}) \end{cases} \tag{5.13}$$

A partir de ces équations, on déduit l'expression du gradient des vitesse de la branche 2 :

$$\bar{D}_{b2}^v = \frac{3}{2}\frac{1}{1-\beta_{b2}}\frac{1}{|dev(\bar{M}^{b2})|}\left(\frac{\partial\bar{\psi}_v^{b2}}{\partial N_s^{b2}}\dot{N}_s^{b2} + \frac{\partial\bar{\psi}_v^{b2}}{\partial N_c^{b2}}\dot{N}_c^{b2} + \frac{\partial\bar{\psi}_v^{b2}}{\partial\alpha_{b2}^2}\dot{\alpha}_{b2}^2\right)\left(\frac{dev(\bar{M}^{b2})}{|dev(\bar{M}^{b2})|}\right) \tag{5.14}$$

5.2.3 Stratégie d'identification

Avant de présenter les résultats de l'identification il est important de mesurer l'importance des quatre variables internes représentant la microstructure et intervenant dans

l'expression du potentiel d'Edwards-Vilgis. Les tendances sont obtenues à partir d'un calcul direct en traction uniaxiale sur la version hyperélastique initiale isochore. La contrainte dans la direction d'étirage s'obtient à partir de la dérivée du potentiel d'Edwards-Vilgis par rapport au taux d'étirage appliqué λ :

$$\sigma = \lambda \frac{\partial \psi_v}{\partial \lambda} \tag{5.15}$$

L'indétermination sur la pression arbitraire que fait apparaître l'incompressibilité est levée ici par les conditions aux limites.

Les différents calculs sont réalisés sur MATLAB®. Les tendances sont tracées pour des valeurs de variables internes envisageables (par exemple en considérant un réseau de chaînes sans mobilité au niveau des nœuds, ce qui correspond à une valeur de η nulle) et sont présentées sur les figures (5.13) et (5.14) :

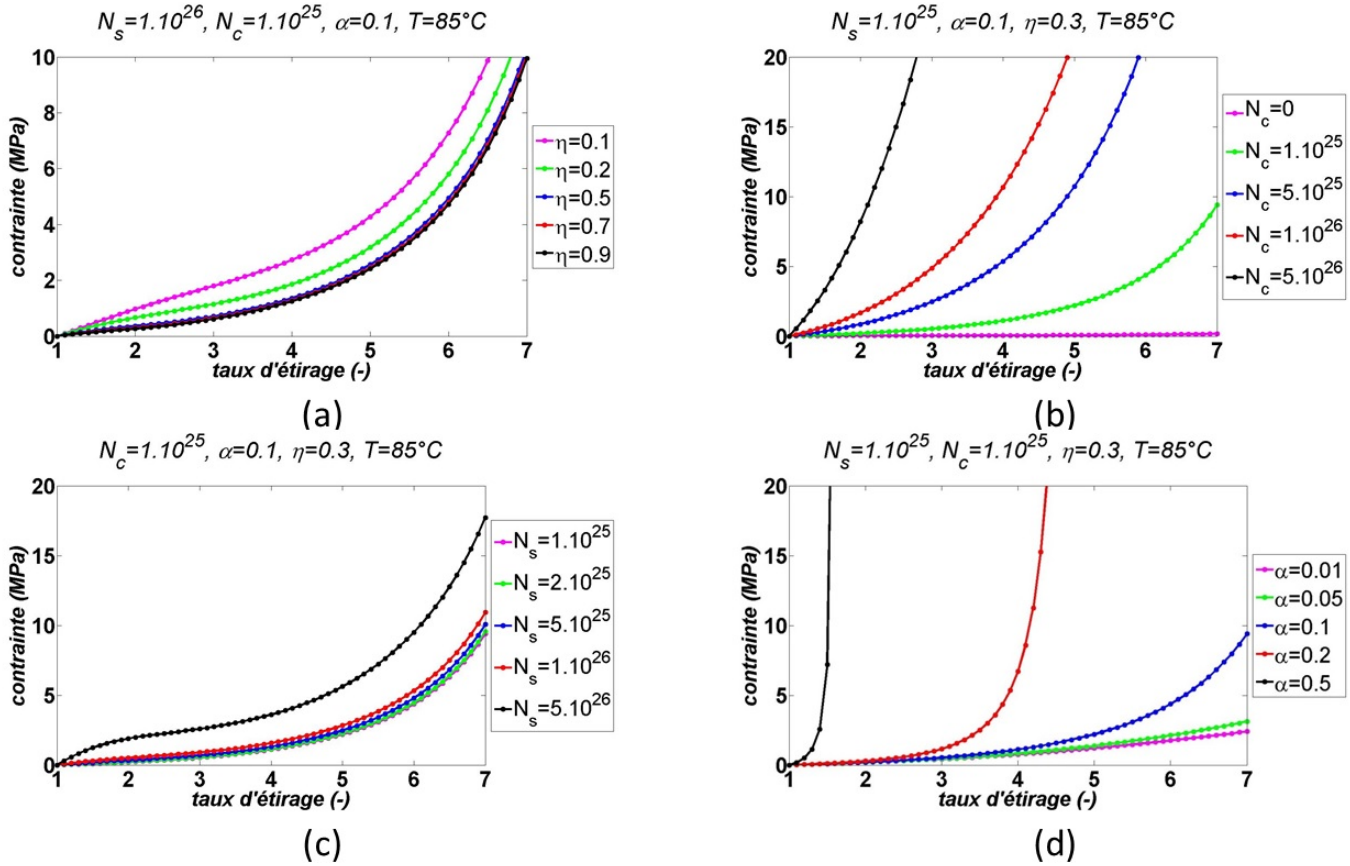


FIGURE 5.13 – Tendances d'évolution de la contrainte pour un réseau enchevêtré ($\eta \neq 0$).

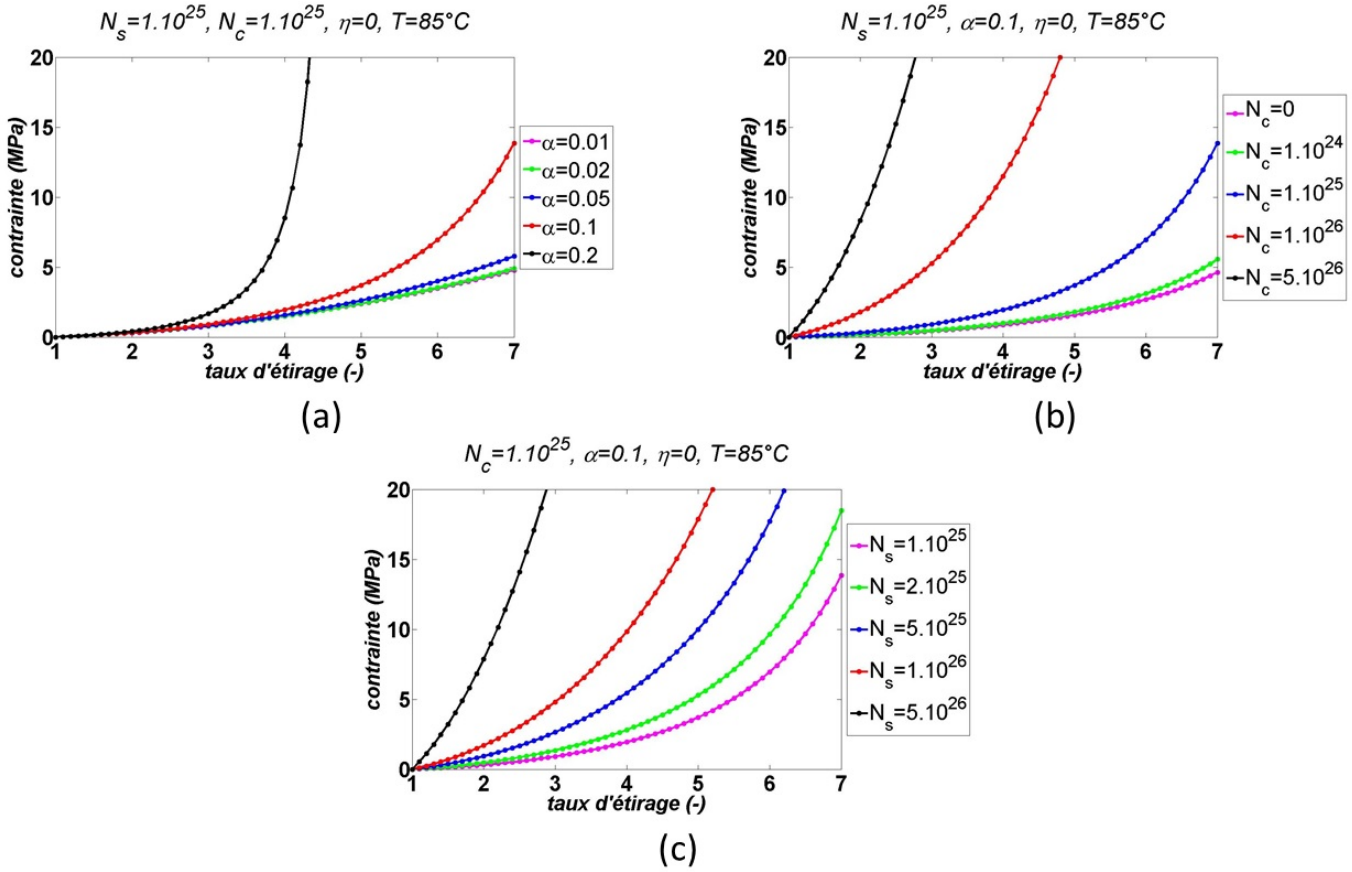


FIGURE 5.14 – Tendances d'évolution de la contrainte pour un réseau non enchevêtré ($\eta = 0$).

Les résultats présentés sur les figures montrent que certaines valeurs du paramètre α (figure 5.13 (d) et figure 5.14 (b)) amènent à des divergences du calcul comme on pouvait s'y attendre à la lecture du potentiel. Par contre on voit que c'est un paramètre qui permet de reproduire un durcissement aux fortes extensions. Une augmentation du paramètre η (figure 5.13 (a)) mène à un adoucissement de la contrainte dès les faibles déformations. La concavité initiale de la courbe contrainte-déformation (donc le module apparent) est très sensible à η en dessous d'une valeur de 0,2. Les paramètres N_s et N_c (figures 5.13 (b) et (c), 5.14 (a) et (c)) sont des facteurs d'échelle. Les termes associés à N_s dépendent de α et η. Ils introduisent une dépendance à la déformation différente de celle des termes associés à N_c qui ne dépend que de α. Des résultats précédents (figure 5.15) [170], on sait que la branche 1 est une branche qui aura un comportement qu'on pourrait comparer à un comportement viscoplastique. En effet, le désenchevêtrement n'est pas considéré réversible à ce stade (il pourrait l'être) et la déformation dans cette branche est donc géométriquement irréversible. Cette branche peut être aussi rendue hyperélastique si on fait le choix de limiter l'évolution du paramètre de glissement η. La branche 2 a un comportement plutôt viscoélastique. Supprimer les évolutions de variables internes la rend élastique à très faible extensibilité. Elle acquiert un caractère de plus en plus hyperélastique avec la

déformation si les interactions disparaissent. L'identification est effectuée sur le logiciel MATLAB® avec la fonction *fmisearch*. Étant donné le nombre de paramètres à identifier et le couplage entre certaines cinétiques, une méthode supplémentaire dite de krigeage est utilisée en parallèle afin d'évaluer l'influence de chaque paramètre en première approche [174]. Cette méthode permet d'évaluer la sensibilité du modèle à chaque paramètre et au couplage qui peut exister entre certains. Pour cela le programme fait varier chaque paramètre (on entend par paramètre les valeurs initiales des variables internes et les valeurs des paramètres définissant les différentes cinétiques, l'ensemble de ces valeurs est repris dans le tableau 5.1) sur un intervalle qu'on définit au préalable et calcule à chaque fois la nouvelle fonction coût. Après le calcul d'un certain nombre de fonctions coût, l'algorithme de krigeage va tester certaines valeurs de paramètres pour lesquelles il aura estimé que la fonction coût sera la plus petite possible.

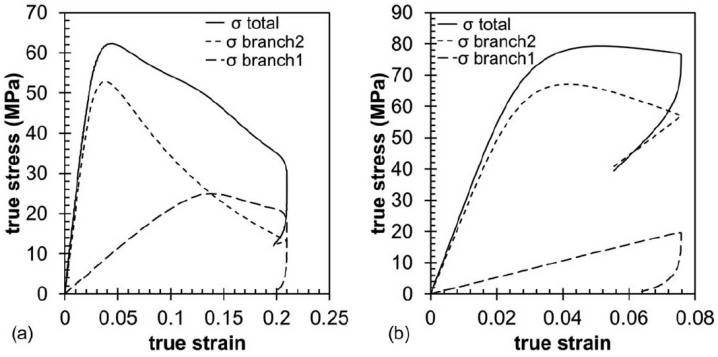


FIGURE 5.15 – Résultats des identifications obtenus pour un PET amorphe (à gauche) et un PET semi-cristallin (à droite) [170].

	paramètre du modèle
branche 1	$\mathbf{Ns_{b1}}$ $(MPa.mm^{-3})$
	$\mathbf{Nc_{b1}}$ $(MPa.mm^{-3})$
	$\alpha^{\mathbf{2}}_{\mathbf{b1}}$ (-)
	$\beta_{\mathbf{b1}}$ (-)
	$\mathbf{Z}$ (-)
branche 2	$\mathbf{N^{b2}_{s\ init}}$ $(MPa.mm^{-3})$
	$\mathbf{Nc_{b1}}$ $(MPa.mm^{-3})$
	$\alpha^{\mathbf{2}}_{\mathbf{b2}}$ (-)
	$\beta_{\mathbf{b2}}$ (-)
	$\mathbf{E_n}$ (-)
	χ (-)
	$\mathbf{n}$ (-)
	$\mathbf{\Delta}\psi^{\mathbf{b^2}}_{\mathbf{lim}}$ (-)
	$\nu_{\mathbf{1}}$ (-)
	$\nu_{\mathbf{2}}$ (-)

Tableau 5.1 – Paramètres du modèle

5.3 Résultats de l'identification

5.3.1 Résultats sur les caoutchoucs naturels réticulés

Des essais de traction uniaxiale à température ambiante ont été menés sur le caoutchouc naturel tel que présenté dans le chapitre 2. Des éprouvettes haltère sont découpées dans les plaques d'une épaisseur de 6 mm. La zone centrale de l'éprouvette a une section de $6 \times 6\ mm^2$ Ensuite les essais sont menés avec une vitesse de déplacement de traverse constante. Un mouchetis est appliqué sur chaque éprouvette afin de suivre les champs de déplacement et donc de pouvoir calculer la déformation locale au centre de l'éprouvette (l'analyse des champs de déplacement se fait avec le logiciel VIC-3D™). Avec ce dispositif, on ne réalise pas les essais avec une vitesse de déformation vraie constante $\dot{\epsilon}$ mais les différentes analyses montrent que pour une série d'essais à la même vitesse de déplacement de la traverse on obtient une vitesse d'étirage $\dot{\lambda}$ dans la zone centrale qui est quasiment la même pour toute la série d'essais et est constante pour chaque essai.

5.3.1.1 Identifications pour une vitesse d'étirage de 0,0025 s^{-1}

La première série d'essais a été réalisée à une vitesse de traverse de 0,1 $mm.s^{-1}$ ce qui nous donne une vitesse d'étirage moyenne $\dot{\lambda}$ égale à 0,0025 s^{-1}. Pour ces conditions, quatre essais sont réalisés :

– cas 1 : l'éprouvette est étirée sur un cycle charge-décharge.

– cas 2 : l'éprouvette est sollicitée sur plusieurs cycles de charge-décharge avec une augmentation de l'amplitude de déformation qui correspond à des taux d'étirage λ successifs de 2, 3, 4, 5 et 6.
– cas 3 : l'éprouvette est sollicitée au cours d'un essai de type sapin (charges successives avec des étapes de relaxation des contraintes suivies de décharges successives avec des étapes de relaxation des contraintes).
– cas 4 : cet essai est inspiré de la thèse de Nicolas Candau [175]. L'évolution du taux d'étirage mesuré localement est présentée sur la figure 5.16. Le matériau est étiré une première fois de manière à obtenir la formation d'une phase cristalline. Le matériau est ensuite déchargé partiellement et ré-étiré à chaque fois au même taux d'étirage maximal.

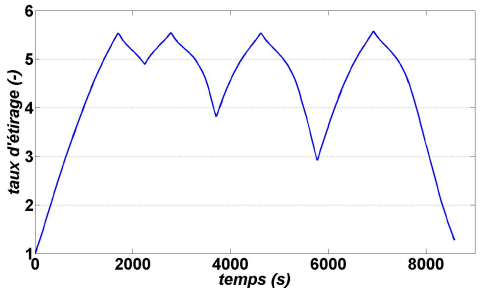


FIGURE 5.16 – Évolution du taux d'étirage local en fonction du temps pour le cas 4.

Les résultats de l'identification sont les suivants :

– **cas 1**

L'identification permet de retrouver une grande partie de l'hystérèse mécanique obtenue expérimentalement. La branche 1 a un comportement de type hyperélastique et cela est dû au fait que la mobilité au niveau des nœuds η évolue peu au cours du temps (figure 5.18 (a)). La branche 2 a un comportement de type viscoélastique. Elle assure la quasi-intégralité de la dissipation. Les interactions coopératives apparaissent pour une déformation de 1,6. Cela est plus tardif que le taux d'étirage à partir duquel on observe le durcissement et donc la phase cristalline (5 au lieu de 4 expérimentalement) mais ce qui est modélisé ici c'est la formation d'interactions coopératives, cela n'est donc pas surprenant. Cette formation se déclenche lorsque le matériau est suffisamment organisé par l'étirage (qui oriente les chaînes) et par la rupture des interactions faibles (qui donne de la mobilité aux chaînes). Le développement de ces interactions coopératives correspond à une rupture de pente sur les courbes de comportement (figure 5.17). C'est notre relation entre la perte d'interactions faibles présentes initialement et le début de la "cristallisation" qui provoque cela. En effet Ns_{b2} et de α_{b2}^2 (figure 5.18 (b) et (d)) décroissent alors vers des valeurs faibles. Le développement de nouvelles interactions permet de relier les chaînes dans la branche 2 et de faire ré-augmenter la contrainte. Sans doute un

ajustement du modèle serait-il nécessaire à ce stade. Au cours de la décharge, les interactions coopératives ne disparaissent pas complètement. Ce qui pourrait paraître une seconde différence avec les observations expérimentales pour lesquelles il est observé que la phase cristalline fond complètement au cours de la décharge. Mais d'un point de vue physique, les interactions coopératives représentent une organisation des chaînes à l'échelle locale pas forcément un cristal détectable. La modélisation telle que proposée suppose donc que le matériau s'organise au cours de la charge et que cette organisation ne disparaît pas complètement au cours de la décharge et en conséquence le réseau de chaînes dans la branche 2 ne revient pas à son état initial. Notons toutefois que le modèle autorise de reproduire les décharges et en ce sens est plus efficace que la plupart des modèles de la littérature.

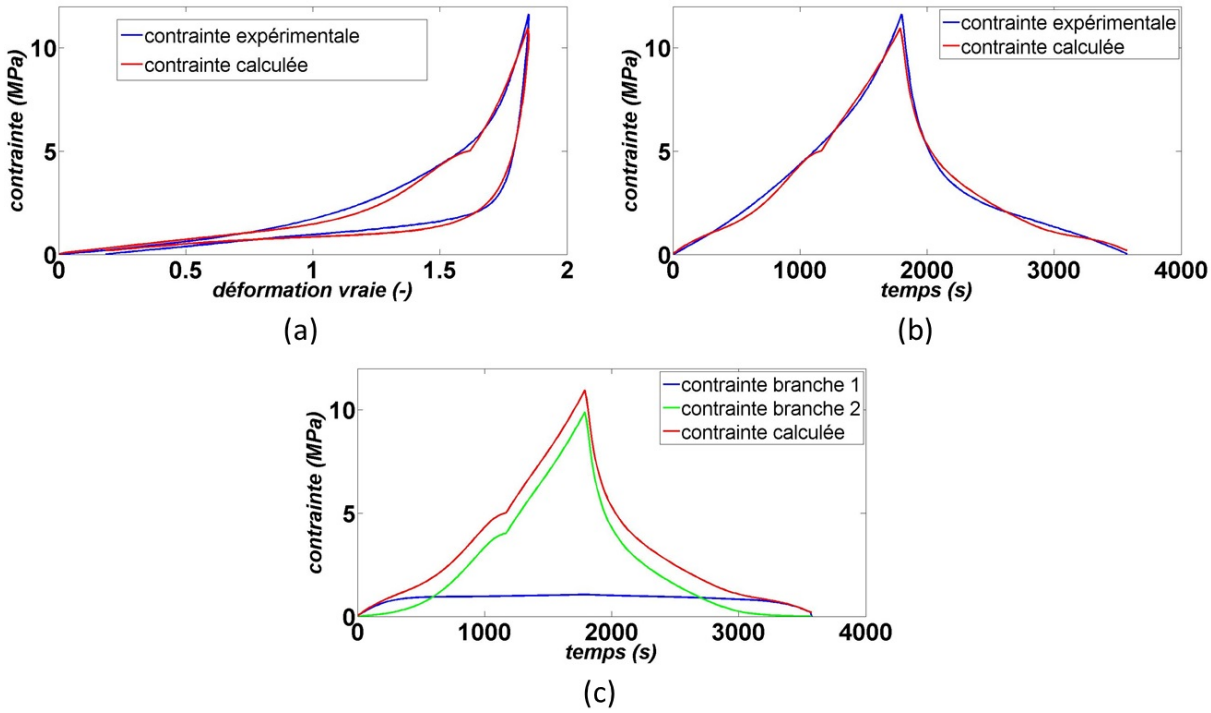


FIGURE 5.17 – Comparaison entre la contrainte expérimentale et la contrainte calculée en fonction de la déformation vraie (a) et du temps (b) pour le cas 1. Contribution des branches 1 et 2 dans la contrainte totale obtenue par le modèle (c) pour le cas 1.

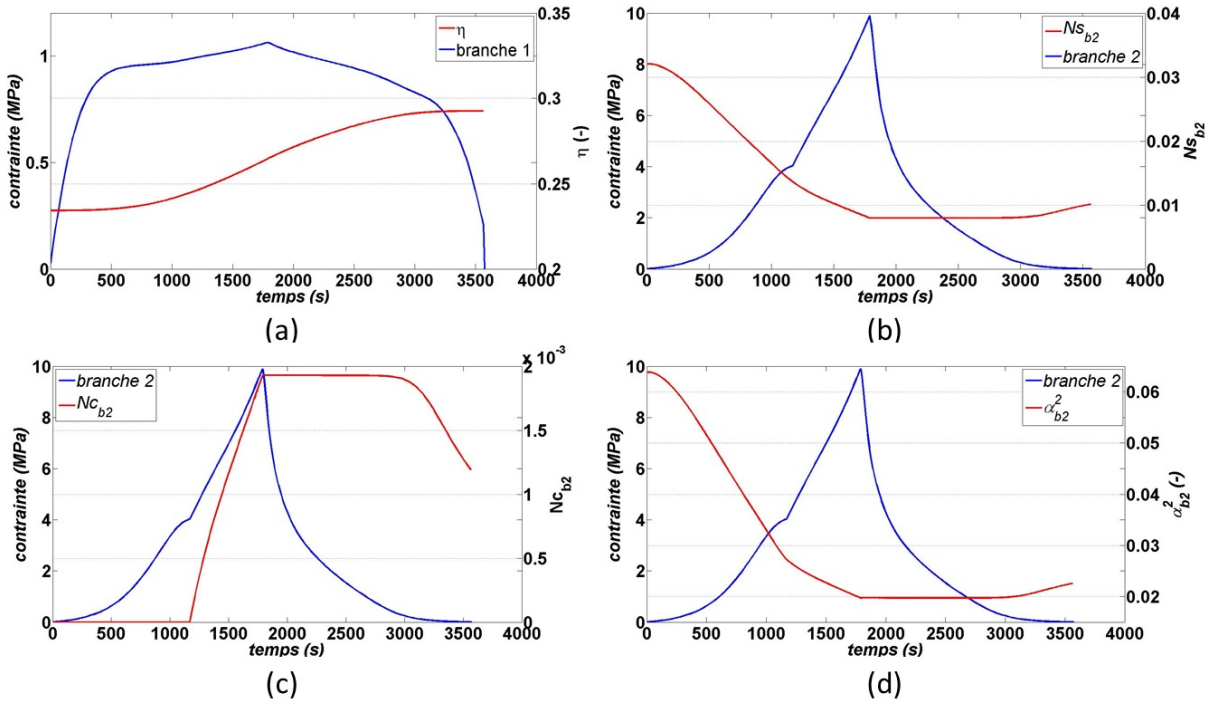


FIGURE 5.18 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 1.

– **cas 2**

L'identification permet de retrouver les boucles successives. Les deux premières charges-décharges sont quasi hyperélastiques. La branche 1 a un comportement hyperélastique. La formation des interactions coopératives commence à la quatrième charge-décharge (figure 5.20 (c)). Comme pour le cas précédent, l'organisation du réseau de la branche 2 par l'intermédiaire des interactions coopératives ne disparaît pas complètement au cours de la décharge. A ce stade on voit que le modèle peut rendre compte des charges et décharges successives et du passage de chargement hyperélastique à visco-hyperélastique par notre considération microstructurale.

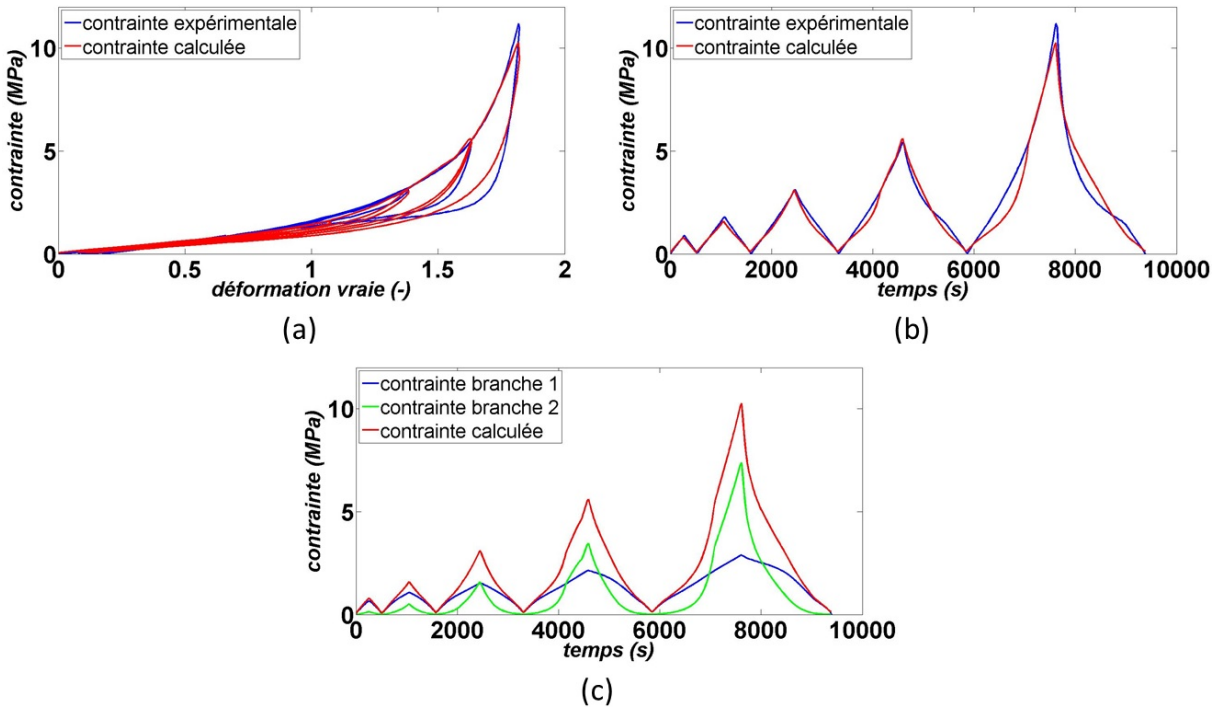


FIGURE 5.19 – Comparaison entre la contrainte expérimentale et la contrainte calculée en fonction de la déformation vraie (a) et du temps (b) pour le cas 2. Contribution des branches 1 et 2 dans la contrainte totale obtenue par le modèle (c) pour le cas 2.

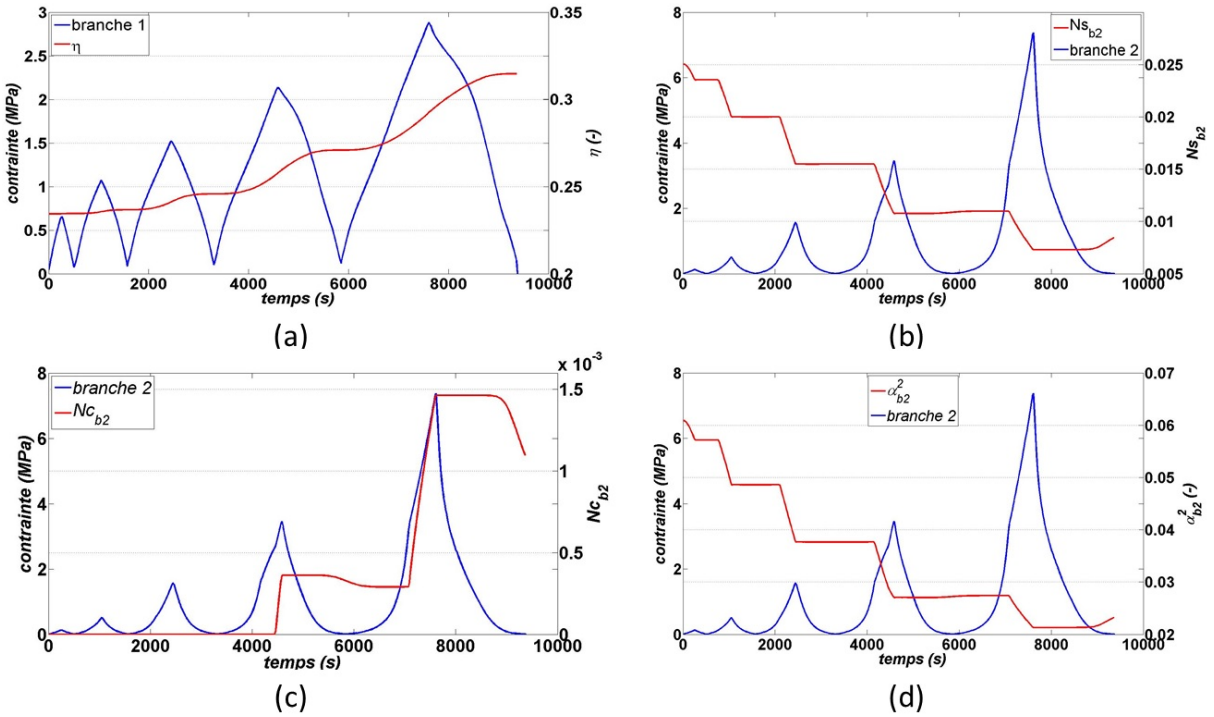


FIGURE 5.20 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 2.

– **cas 3**

L'identification permet de reproduire les différentes étapes de l'essai. La branche 1 a toujours un comportement hyperélastique. La dissipation est portée par la branche 2. Avec les paramètres identifiés, la contrainte de la branche 2 ne relaxe pas. La formation des interactions coopératives commence à partir de la troisième charge.

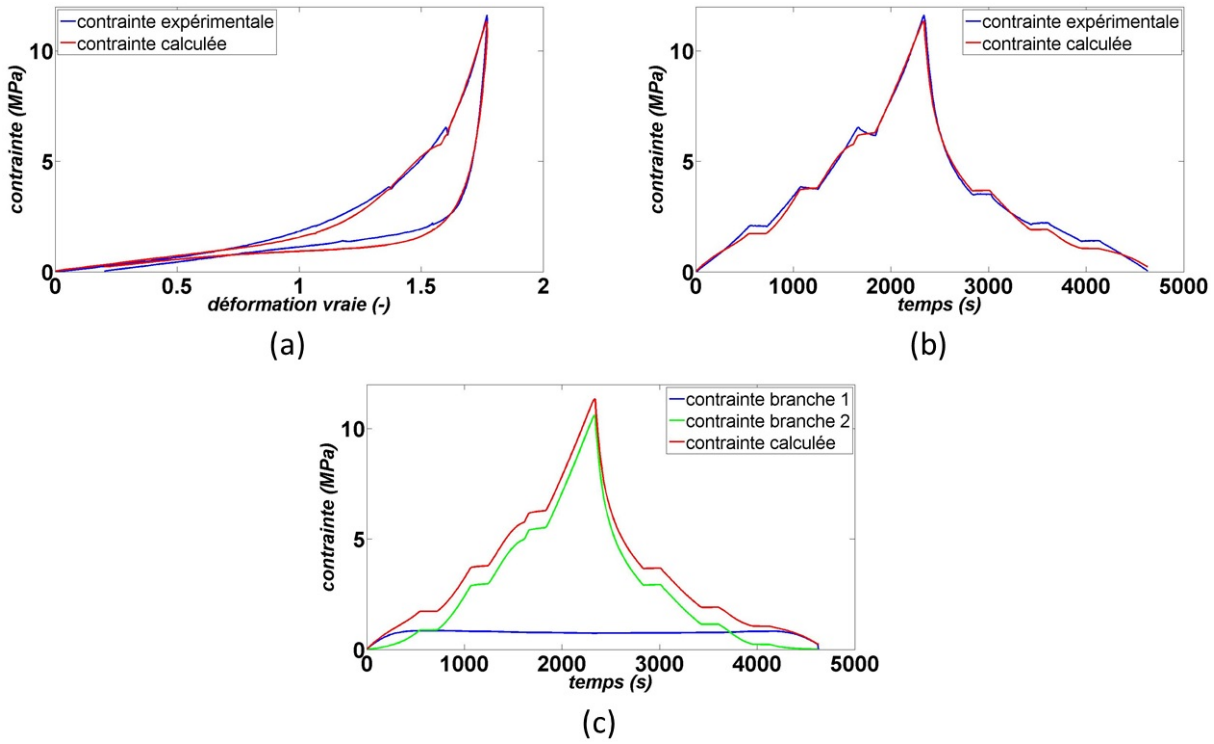


FIGURE 5.21 – Comparaison entre la contrainte expérimentale et la contrainte calculée en fonction de la déformation vraie (a) et du temps (b) pour le cas 3. Contribution des branches 1 et 2 dans la contrainte totale obtenue par le modèle (c) pour le cas 3.

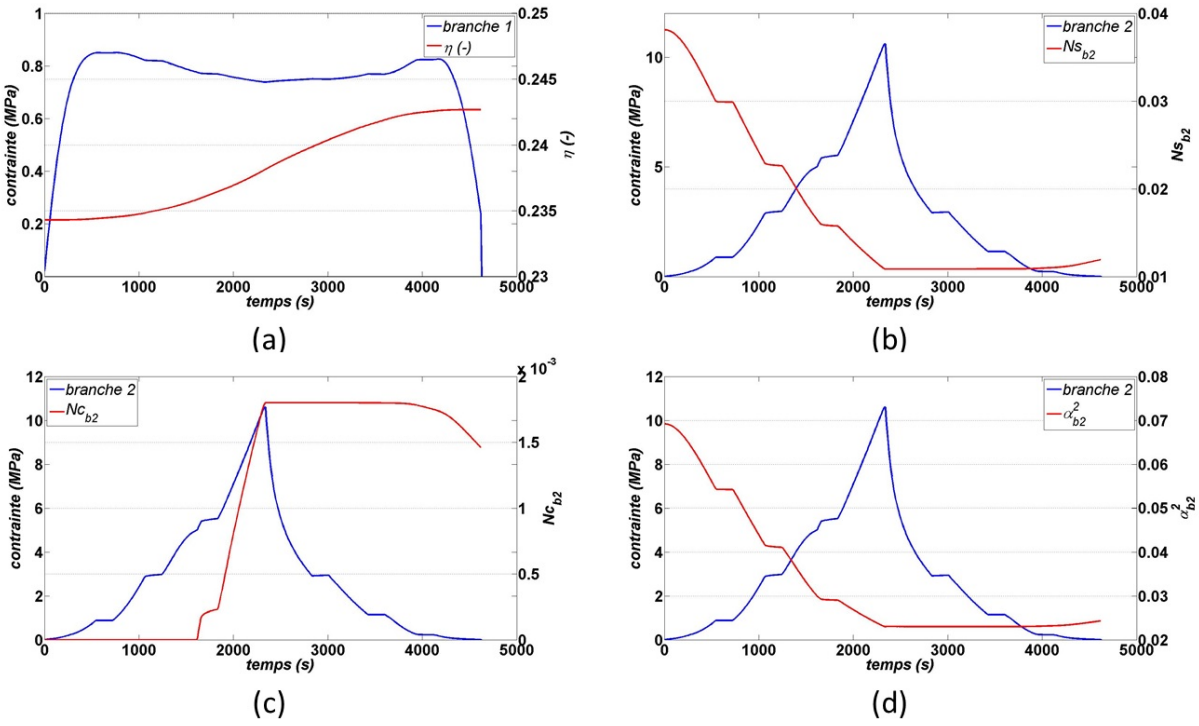


FIGURE 5.22 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 3.

– **cas 4**

  La correspondance entre les contraintes expérimentale et calculée est bonne sur les deux premières charges-décharges. La branche 1 a un comportement hyperélastique. La branche 2 porte toujours la dissipation mécanique. La formation des interactions coopératives commence au cours de la première charge (figure 5.24 (c)). La correspondance est moins bonne sur les deux dernières charges-décharges car les variables internes de la branche 2 évoluent peu sur ces décharges et il y a donc peu de dissipation.

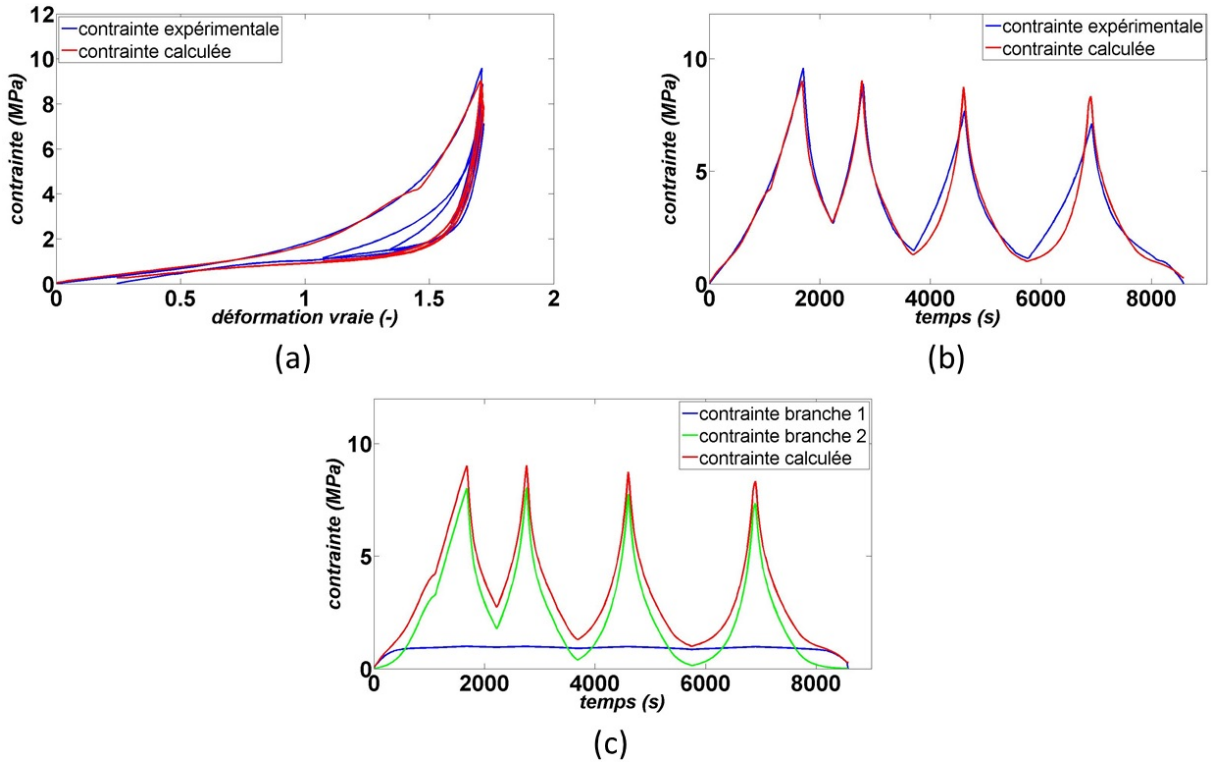


FIGURE 5.23 – Comparaison entre la contrainte expérimentale et la contrainte calculée en fonction de la déformation vraie (a) et du temps (b) pour le cas 4. Contribution des branches 1 et 2 dans la contrainte totale obtenue par le modèle (c) pour le cas 4.

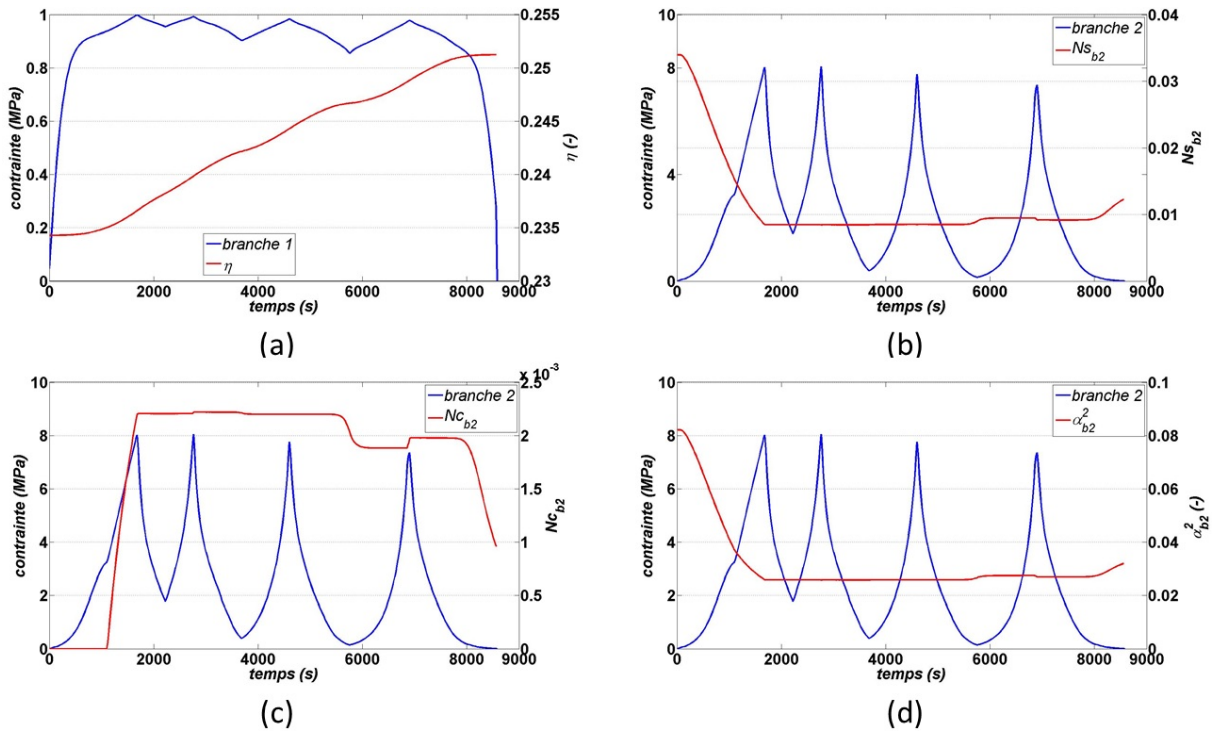


FIGURE 5.24 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 4.

Pour cette première série d'essais, les deux branches adoptent les mêmes comportements quelque soit la sollicitation. La branche 1 reste hyperélastique et ne porte donc pas de dissipation. Cette dernière est portée par la branche 2 dans laquelle la microstructure évolue lorsqu'elle s'est suffisamment organisée. La formation d'interactions coopératives compense une partie de la perte des interactions faibles et limite le gain d'extensibilité des chaînes. Les interactions faibles/coopératives sont partiellement reformées/détruites au cours des décharges. La microstructure de la branche 2 ne retrouve pas son état initial.

5.3.1.2 Identifications pour une vitesse d'étirage de $0,05\ \mathrm{s}^{-1}$

Une seconde série d'essais est réalisée mais à une vitesse de traverse égale à 2 $mm.s^{-1}$ ce qui donne une vitesse d'étirage moyenne $\dot{\lambda}$ égale à $= 0,05\ \mathrm{s}^{-1}$. Les quatres essais sont réalisés sont identiques à ceux de la partie précédente en ce qui concerne les cas 2, 3 et 4. Pour le cas 1, à cette seconde vitesse trois cycles de charge-décharge à même amplitude de déformation sont appliqués au lieu d'un. Les comportements des branches 1 et 2 sont similaires aux cas précédents. La branche 1 conserve son hyperélasticité et la branche 2 continue de porter la dissipation avec les évolutions de microstructure. Les paramètres obtenus après l'identification sont donnés en annexe D.Les résultats des identifications pour les quatre essais de cette seconde condition d'étirage sont les suivants :

- **cas 1**

  La branche 1 reste hyperélastique. L'identification permet de retrouver la dissipation de la première charge-décharge mais pas sur les deux suivantes. Comme pour le cas 1 à $0,0025\ \mathrm{s}^{-1}$, la formation des interactions coopératives commence lorsque le réseau de chaînes est le plus endommagé (figure 5.26 (b) et (d), c'est à dire quand les valeurs de Ns_{b2} et de α_{b2}^2 deviennent faibles). Pour ce cas, des interactions coopératives ne sont pas formées au cours des cycles deux et trois (figure 5.26 (d)). Le critère 'énergétique' utilisé pour autoriser la formation d'interactions coopératives est insuffisant pour permettre la formation de nouvelles pendant les charges des cycles deux et trois. La microstructure de la branche 2 ne revient pas dans sa configuration initiale.

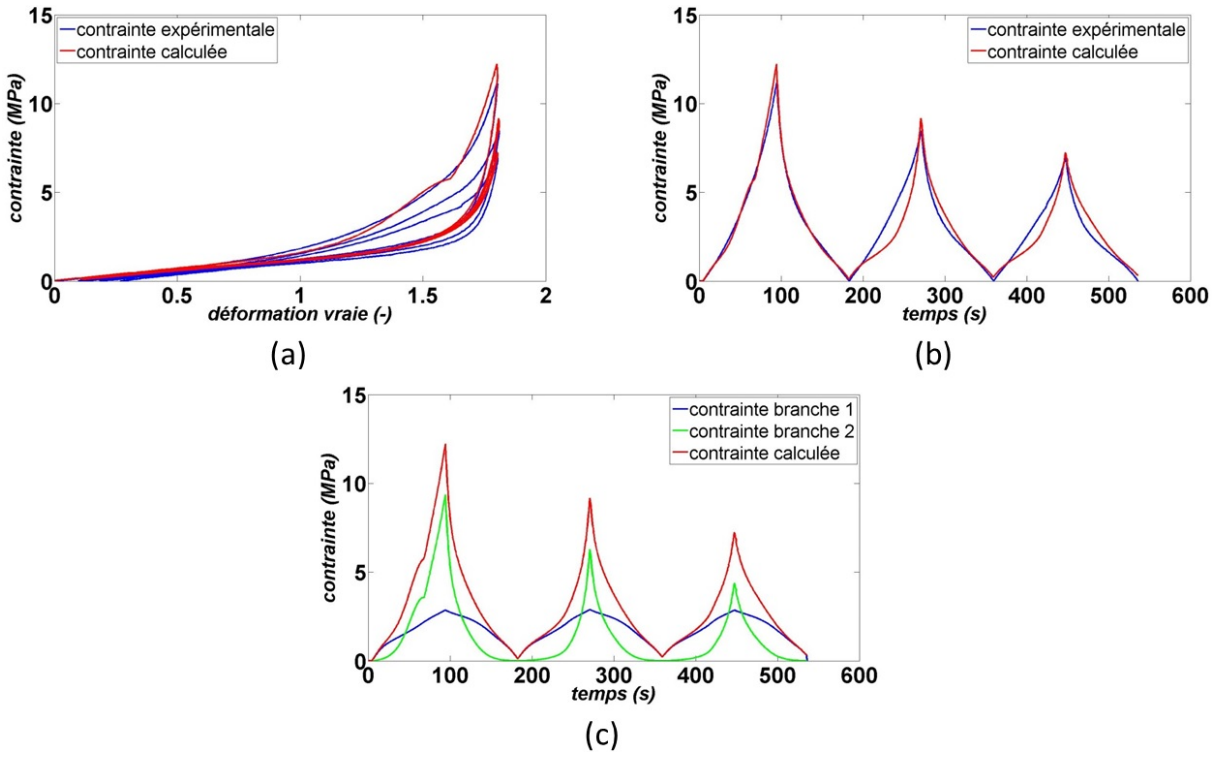


FIGURE 5.25 – Comparaison entre la contrainte expérimentale et la contrainte calculée en fonction de la déformation vraie (a) et du temps (b) pour le cas 1. Contribution des branches 1 et 2 dans la contrainte totale obtenue par le modèle (c) pour le cas 1.

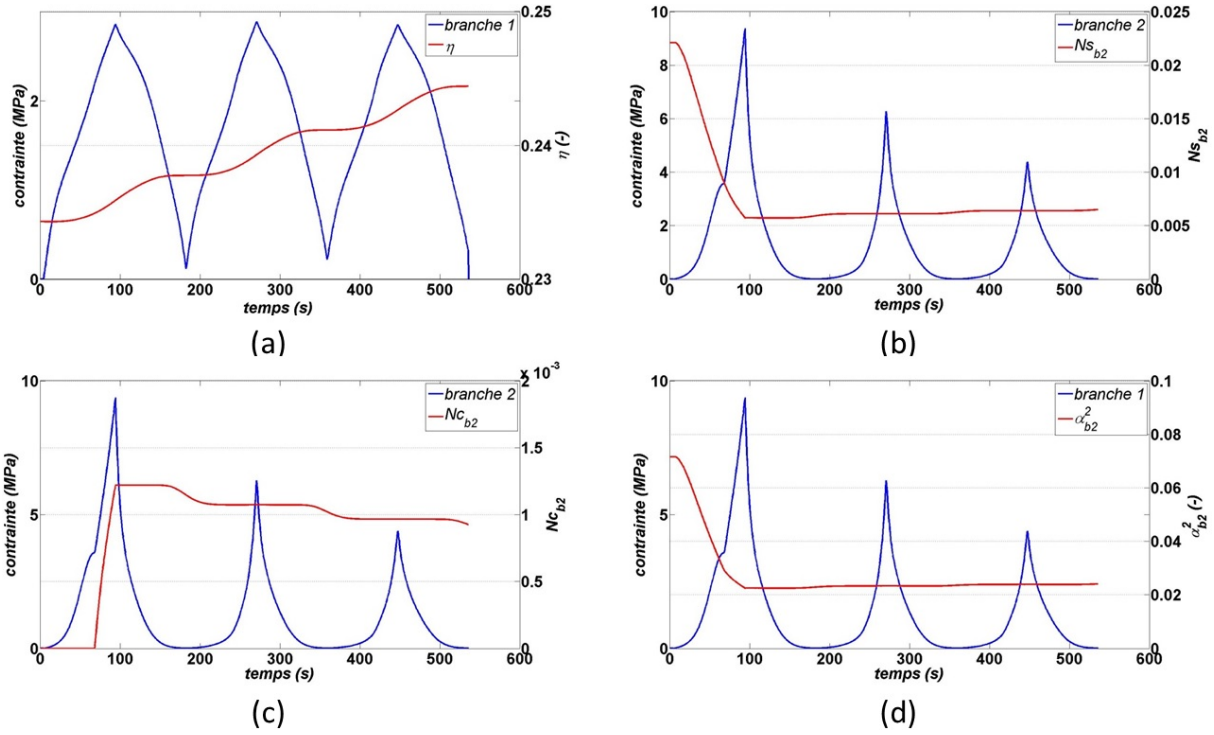


FIGURE 5.26 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 1.

– **cas 2**

L'identification permet de retrouver les boucles successives. Les deux premières charges-décharges sont quasi-hyperélastiques (figure 5.27 (c)). La formation des interactions coopératives commence avant la fin de la quatrième charge et continue au cours de la cinquième charge (figure 5.28).

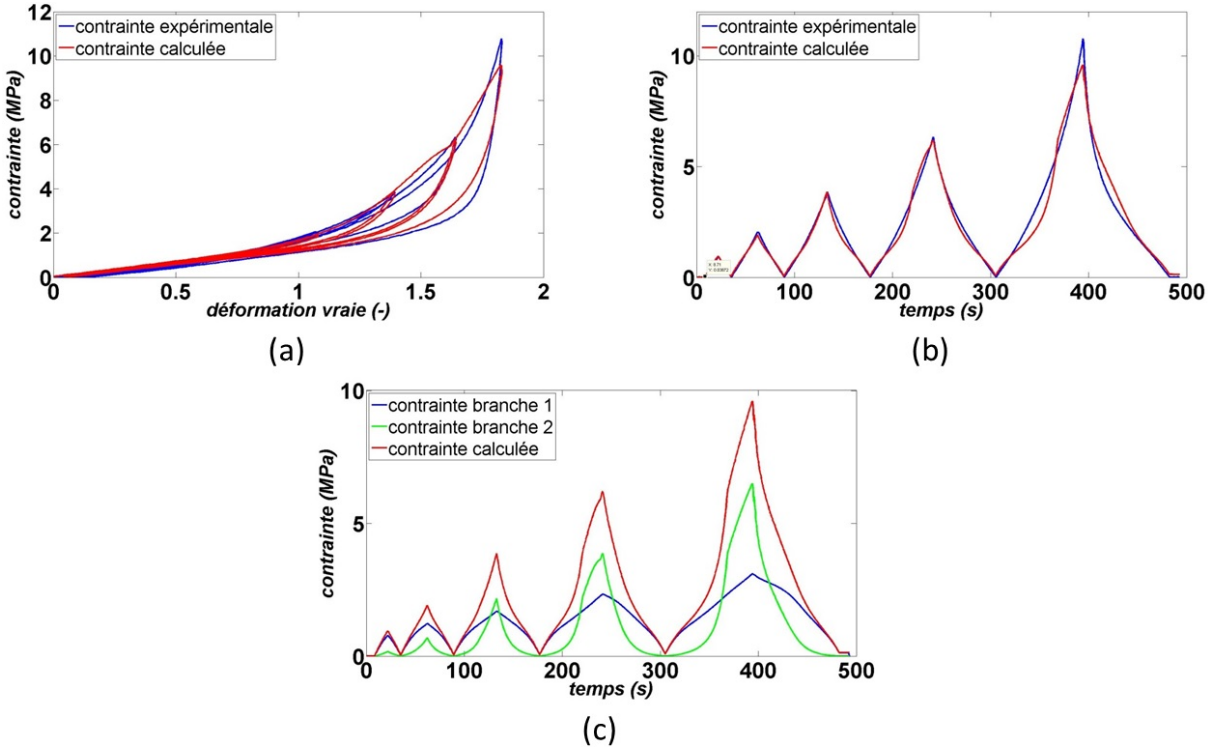


FIGURE 5.27 – Comparaison entre la contrainte expérimentale et la contrainte calculée en fonction de la déformation vraie (a) et du temps (b) pour le cas 2. Contribution des branches 1 et 2 dans la contrainte totale obtenue par le modèle (c) pour le cas 2.

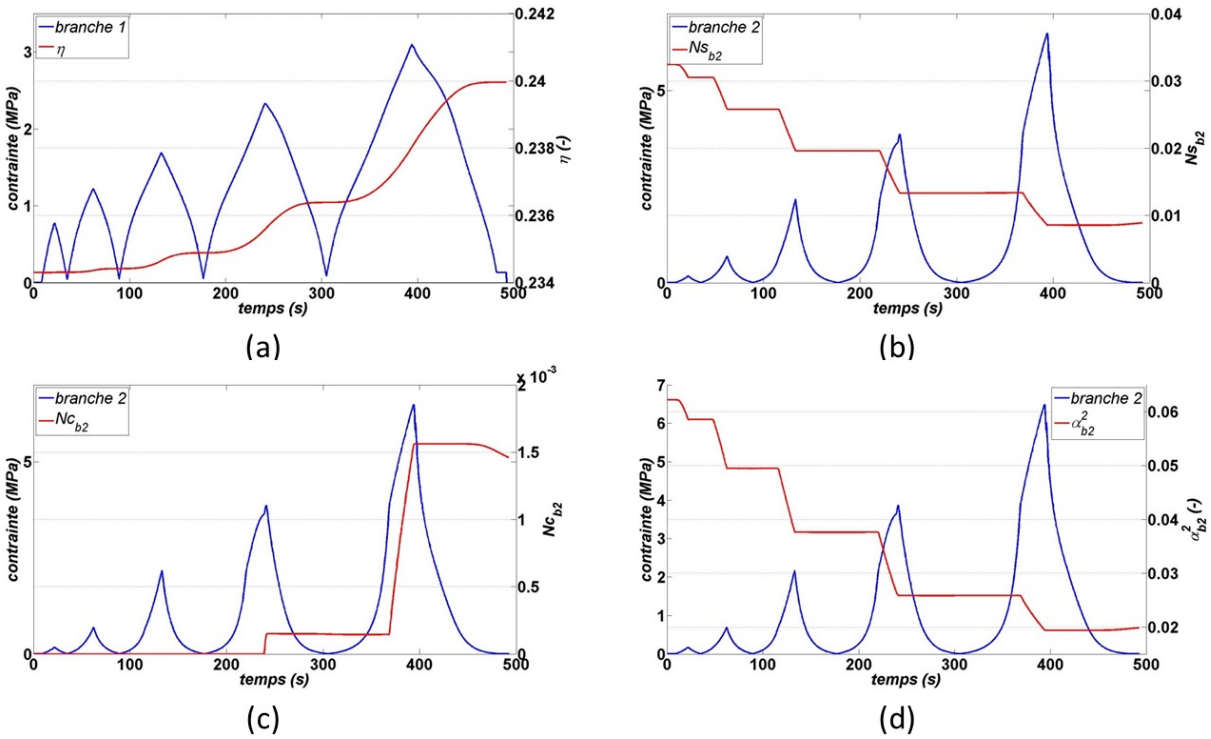


FIGURE 5.28 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 2.

– **cas 3**

La formation des interactions coopératives se déroule sur toutes les étapes de charge hormis la première (figure 5.30 (c)). Pour cette identification, la branche 2 ne relaxe pas suffisamment sa contrainte et cela explique en partie la mauvaise correspondance entre les données expérimentales et numériques. De plus, le durcissement au cours de la dernière charge n'est pas suffisant pour retrouver la contrainte maximale.

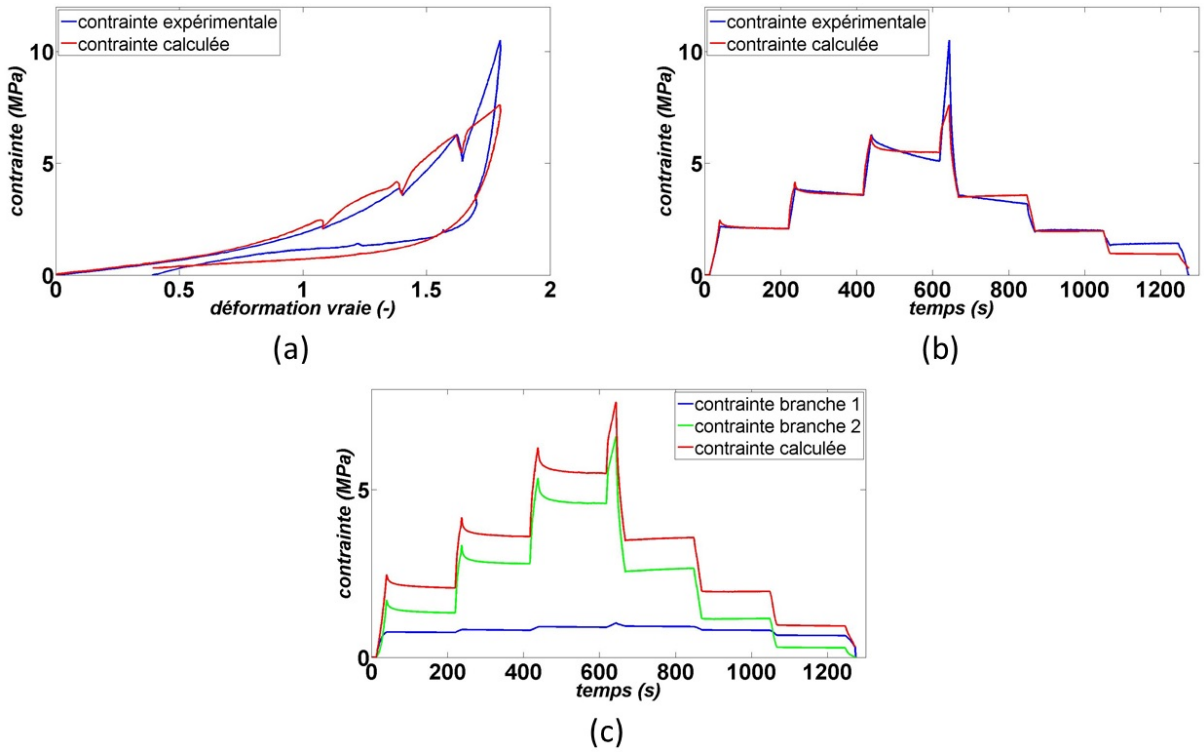


FIGURE 5.29 – Comparaison entre la contrainte expérimentale et la contrainte calculée en fonction de la déformation vraie (a) et du temps (b) pour le cas 3. Contribution des branches 1 et 2 dans la contrainte totale obtenue par le modèle (c) pour le cas 3.

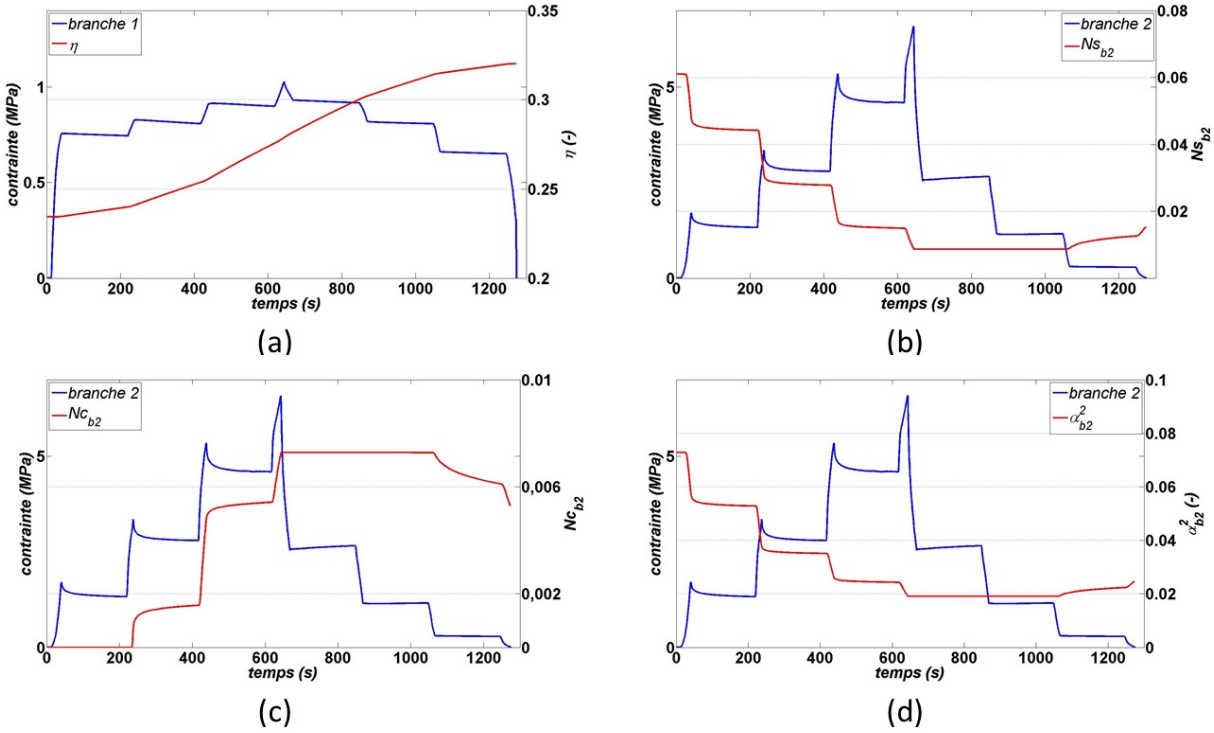


FIGURE 5.30 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 3.

– **cas 4**

Dans la branche 2, la formation des interactions coopératives commence au cours de la première charge. Ensuite, la densité Nc_{b2} n'évolue quasiment plus jusqu'à diminuer légèrement au cours de la dernière charge (figure 5.32 (c)). Les autres variables de la branche 2 Ns_{b2}et α_{b2}^2 (figure 5.32 (b) et (d)) évoluent peu au cours des charges-décharges intermédiaires et cela explique qu'aucune dissipation ne soit générée au cours de ces étapes intermédiaires.

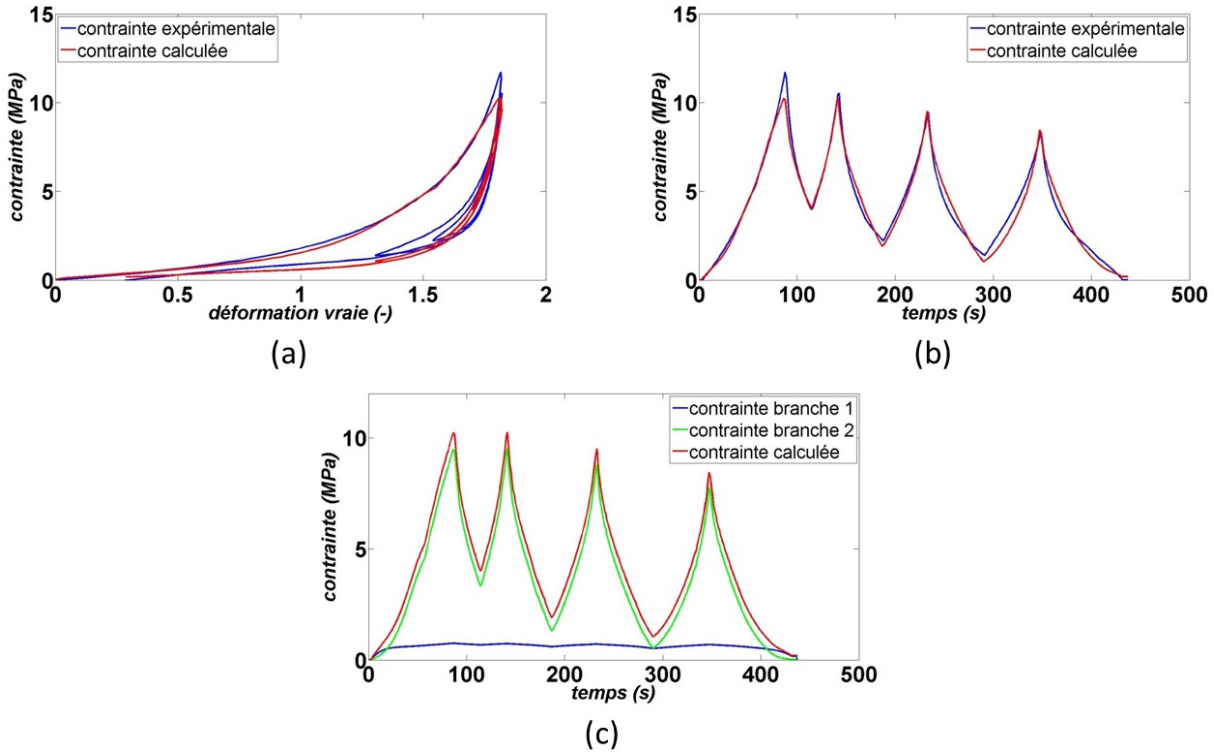


FIGURE 5.31 – Comparaison entre la contrainte expérimentale et la contrainte calculée en fonction de la déformation vraie (a) et du temps (b) pour le cas 4. Contribution des branches 1 et 2 dans la contrainte totale obtenue par le modèle (c) pour le cas 4.

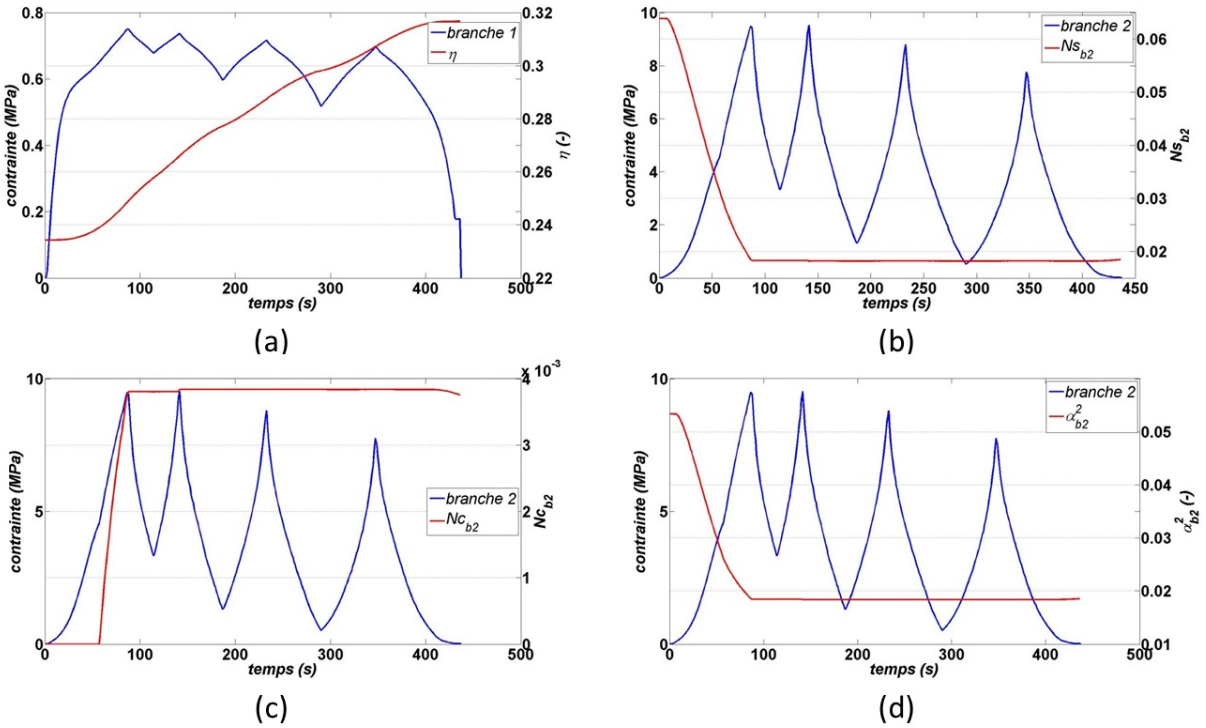


FIGURE 5.32 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 4.

5.3.2 Résultats sur le PET

5.3.2.1 Identification à 85 °C

Les essais sur lesquels le modèle a été testé correspondent à ceux du chapitre 3. Les résultats sont tracés sur la figure 5.33 pour les essais à 85 °C. Nous détaillons les évolutions des éléments du modèle pour trois conditions qu'on caractérise par la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ et la déformation maximale atteinte ϵ_{max}. Ces trois conditions illustrent trois comportements du matériau :

- cas 1 : $\dot{\epsilon} = 0,01\ s^{-1}$ et $\epsilon_{max} = 0,7$
  Le PET a un comportement viscoélastique est aucune phase organisée n'est observée expérimentalement
- cas 2 : $\dot{\epsilon} = 0,01\ \ s^{-1}$ et $\epsilon_{max} = 1,69$
  Pour ces conditions, le matériau durcit (en lien avec l'apparition d'une phase organisée) et la décharge ne présente pratiquement pas de retour élastique.
- cas 3 : $\dot{\epsilon} = 0,001\ s^{-1}$ et $\epsilon_{max} = 1,5$
  Pour ces conditions, le matériau a un comportement visco-hyperélastique.

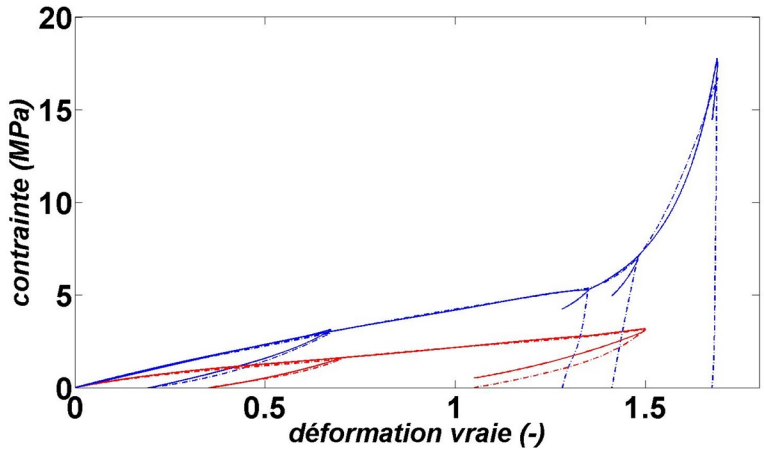


FIGURE 5.33 – Résultats des identifications à 85 °C et pour deux vitesses de déformations $\dot{\epsilon} = 0,01\ s^{-1}$ (en bleu) et $\dot{\epsilon} = 0,001\ s^{-1}$ (en rouge). Les courbes expérimentales sont en traits pointillés et les courbes issues de la simulation sont en trait plein.

L'évolution des contraintes dans les deux branches ainsi que l'évolution de la microstructure pour les différents cas est présentée ci-dessous :

- **cas 1 $\dot{\epsilon} = 0,01\ \mathbf{s^{-1}}$ et $\epsilon_{\mathbf{max}} = 0,7$**

  Pour ces conditions d'étirage, la déformation imposée est insuffisante pour induire la formation d'interactions coopératives (Nc_{b2} reste nulle). Pour cette 'boucle', c'est la branche 1 qui porte la plus grande partie de la dissipation. Le fort gain de mobilité au niveau des nœuds amène la branche 1 légèrement en compression à la fin de la décharge. Le paramètre η (figure 5.35 (a)) évolue autant que pour le cas suivant mais pour une déformation plus faible (comparaison entre les figures 5.35 (a) et 5.37 (a)). La branche 2 a un comportement plutôt élastique et amène peu de dissipation. Les paramètres Ns_{b2} et de α^2_{b2} évoluent peu au cours de la déformation (figure 5.35 (b) et (c)). La branche 2 retrouve pratiquement sa configuration initiale à la fin de la décharge et finit légèrement en traction.

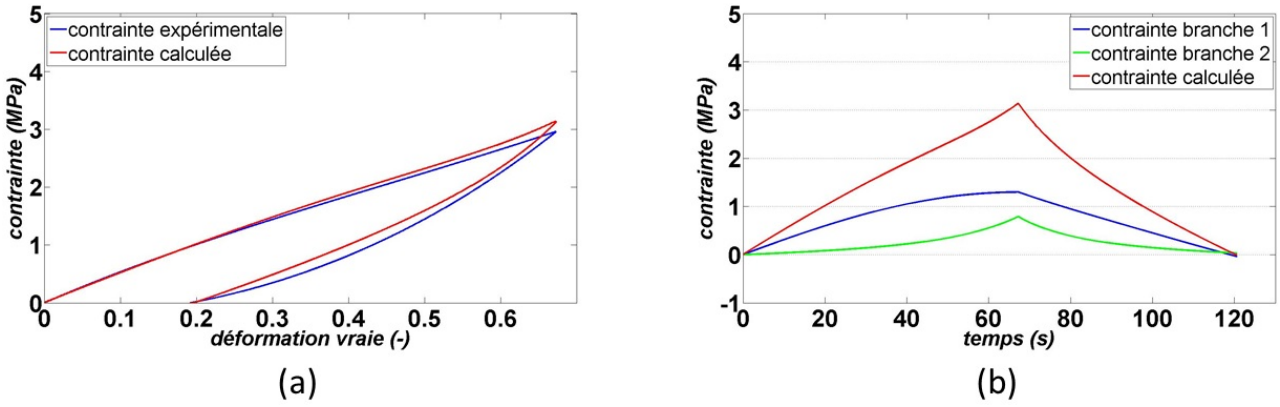


FIGURE 5.34 – Évolution de la contrainte totale obtenue par le modèle et des contraintes dans les branches 1 et 2 en fonction du temps pour le cas 1.

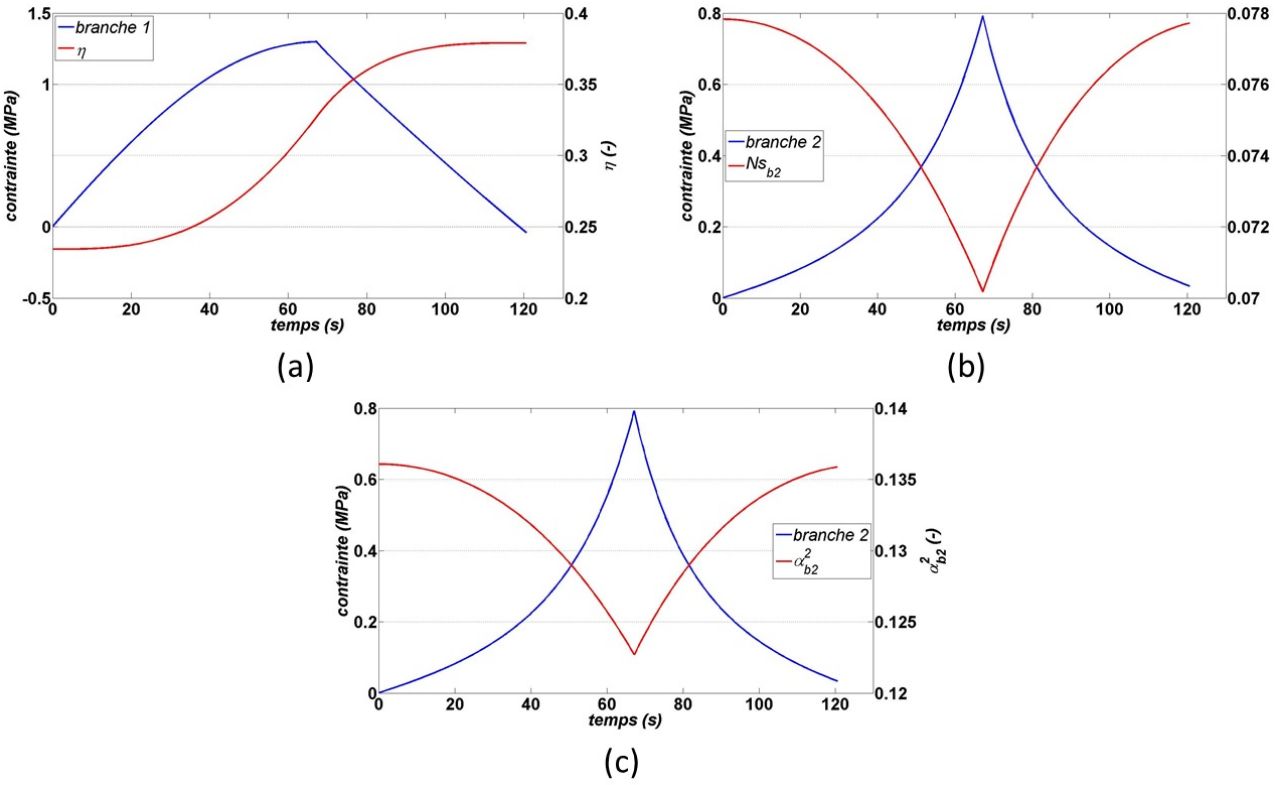


FIGURE 5.35 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 1.

– **cas 2 $\dot{\epsilon} = 0,01$ $\mathbf{s^{-1}}$ et $\epsilon_{\max} = 1,69$**

La branche 1 a un comportement viscoplastique. Elle assure la rigidité initiale et passe par un maximum avant de décroître lorsque la mobilité au niveau des nœuds d'enchevêtrements augmente (figure 5.37 (a)). La décharge étant très rapide, la contrainte dans cette branche ne revient pas à zéro et reste donc en tension. Tel que le modèle est proposé on ne peut ramener la branche 1 à une contrainte nulle sur une petite plage de déformations. La branche 2 porte le durcissement. Lorsque les valeurs de Ns_{b2} et de α^2_{b2} deviennent petites (figure 5.37 (b) et (d)), la formation des interactions coopératives commence. Ce développement permet d'augmenter la contrainte et de ralentir le gain d'extensibilité des chaînes (qui correspond à la diminution de α^2_{b2}). Au cours de la décharge, les valeurs de la branche 2 varient brusquement mais on arrive encore à générer des interactions coopératives au cours de la décharge.

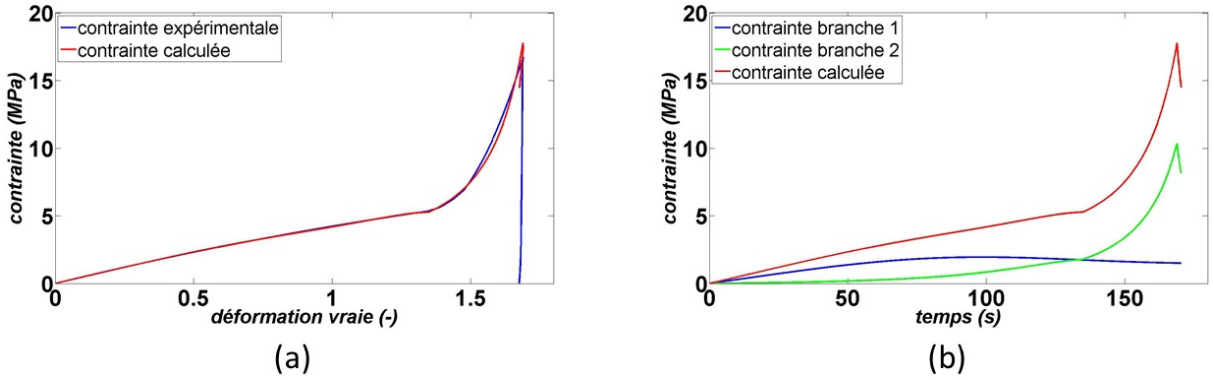


FIGURE 5.36 – Évolution de la contrainte totale obtenue par le modèle et des contraintes dans les branches 1 et 2 en fonction du temps pour le cas 2.

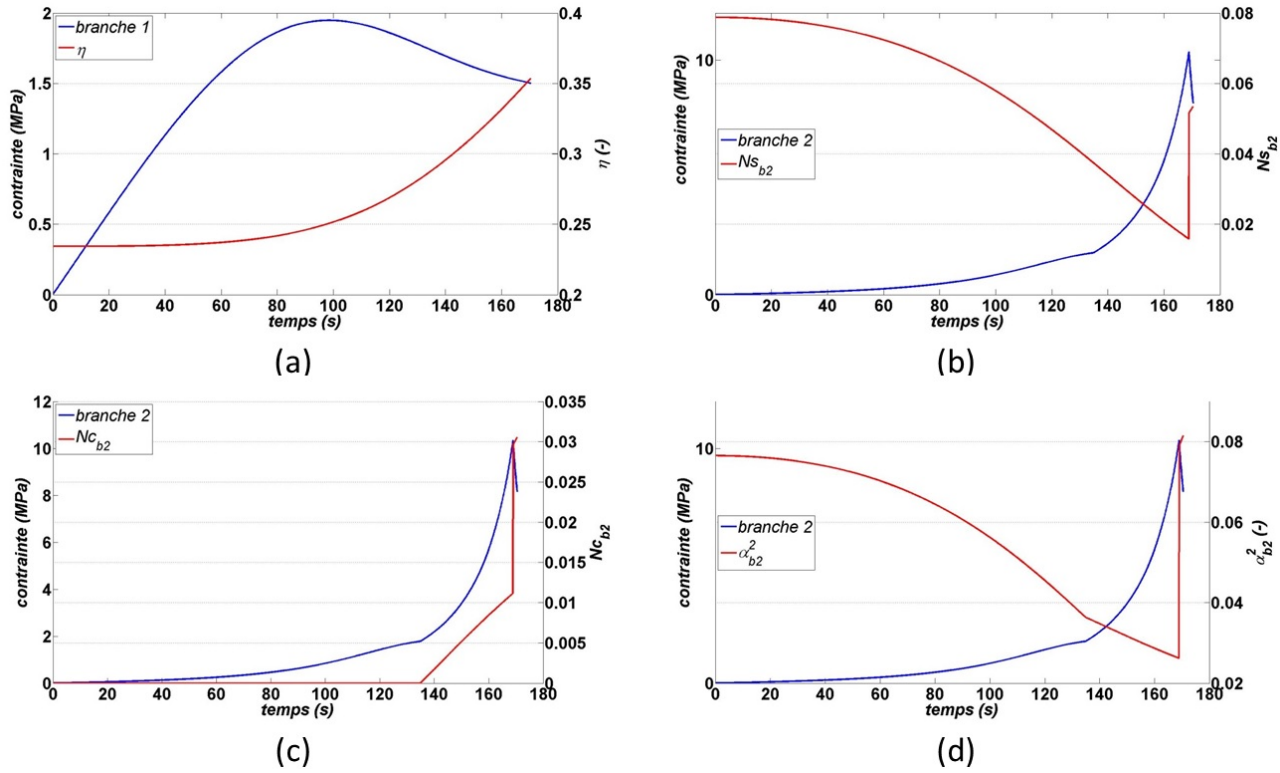


FIGURE 5.37 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 2.

– **cas 3 $\dot{\epsilon} = 0,001$ s^{-1} et $\epsilon_{max} = 1,5$**

Pour ce cas, la dissipation est portée par les deux branches. Dans la branche 1, la mobilité au niveau des enchevêtrements évolue très vite (η^{b1}, figure 5.39 (a)). La branche 1 est en compression à la fin de la décharge. Dans la branche 2, la formation d'interactions coopératives est activée au cours de la déformation lorsque les paramètres Ns_{b2} et α^2_{b2} deviennent faibles (figure 5.39 (b), (c) et (d)). Au cours de la décharge, des interactions coopératives continuent de se former et cela réduit

l'extensibilité des chaînes. Les paramètres obtenus ne permettent pas de revenir à une contrainte nulle à la fin de la décharge.

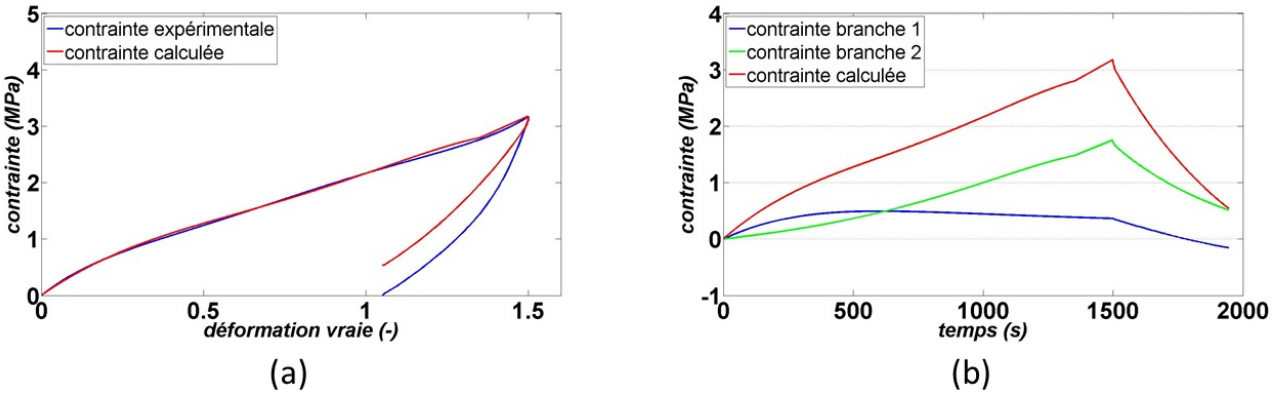


FIGURE 5.38 – Évolution de la contrainte totale obtenue par le modèle et des contraintes dans les branches 1 et 2 en fonction du temps pour le cas 3.

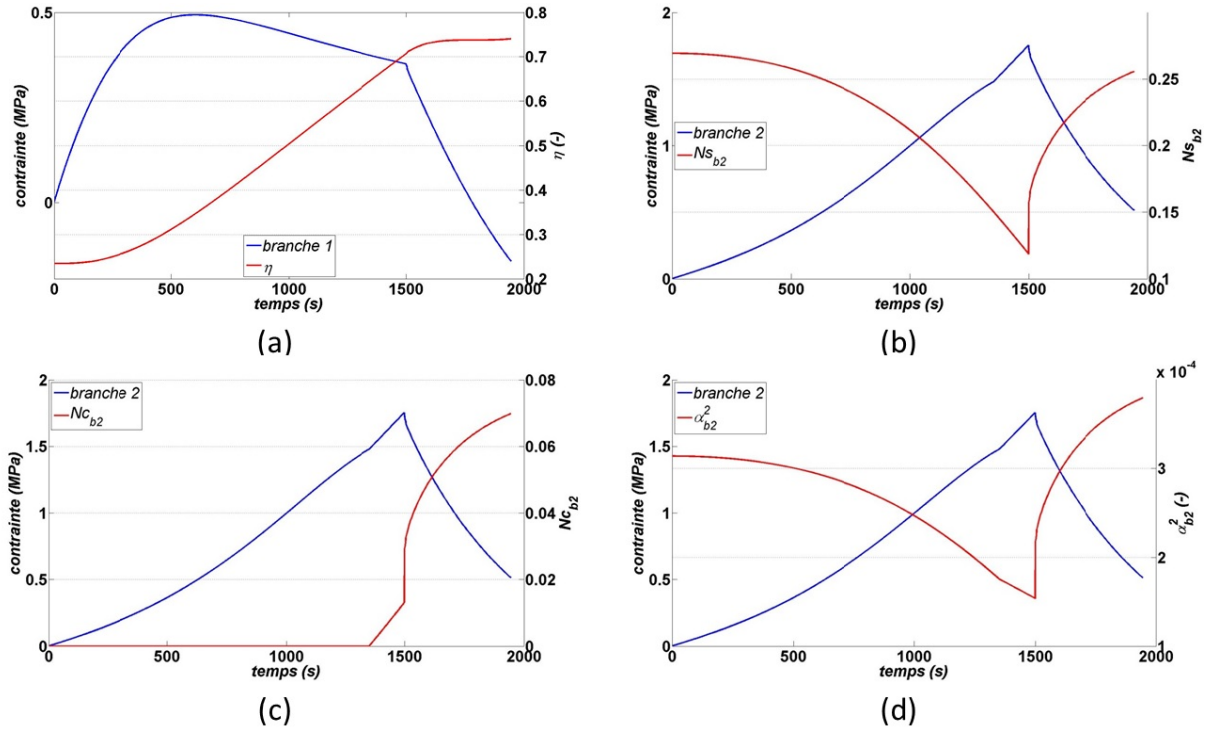


FIGURE 5.39 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 3.

Cette première série de résultats montrent que les branches 1 et 2 adoptent différents comportements en fonction des conditions de déformation. La branche 1 porte une grande partie de la dissipation pour une petite déformation tandis que la branche 2 est plutôt élastique. Aux grandes déformation, la branche 1 est soit viscoplastique soit visco-hyperélastique. La branche 2 a un comportement visco-hyperélastique et porte la for-

mation d'interactions coopératives qui provoque un durcissement de la contrainte. Cette formation qui débute en charge se poursuit au cours de la décharge.

5.3.2.2 Identification à 90 °C

Les résultats sont tracés sur la figure 5.40 pour les essais à 90 °C. Pour les deux vitesses de déformation auxquelles nous travaillons. Mécaniquement le PET adopte un comportement similaire à 85 °C et à 90 °C, ce qui change entre les deux températures et que le niveau de contrainte est plus faible à 90 °C et que le durcissement apparaît à des déformation plus grandes qu'à 85 °C. L'identification, à travers les évolutions dans le modèle amène des résultats très proches.

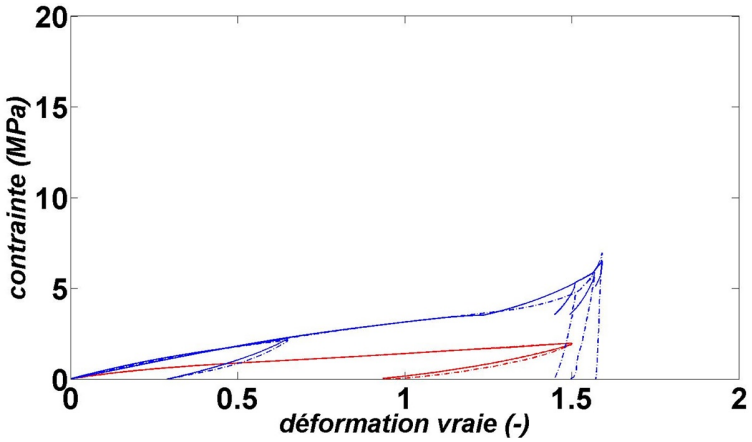


FIGURE 5.40 – Résultats des identifications à 90 °C et pour deux vitesses de déformations $\dot{\epsilon} = 0,01\ s^{-1}$ (en bleu) et $\dot{\epsilon} = 0,001\ s^{-1}$ (en rouge). Les courbes expérimentales sont en traits pointillés et les courbes issues de la simulation sont en trait plein.

De la même manière que pour les résultats des identifications à 85 °C (les valeurs des paramètres obtenus sont donnés dans l'annexe E), nous détaillons trois conditions illustrant différents comportements du matériau.

- **cas 1 $\dot{\epsilon} = \mathbf{0,01\ s^{-1}}$ et $\epsilon_{\mathbf{max}} = \mathbf{0,7}$**
  A ce niveau de déformation, le matériau a un comportement viscoélastique comme cela est observé à 85 °C pour les mêmes conditions de déformation. Les conditions de déformation sont aussi insuffisantes pour induire le développement d'une phase organisée (Nc_{b2} reste nulle). La plus grande partie de la dissipation est portée par la branche 1. Cette dernière passe en compression en fin de décharge. La branche 2 a un comportement plutôt élastique et sa microstructure évolue peu (figure 5.42 (b) et (c)) et finit pratiquement à contrainte nulle.

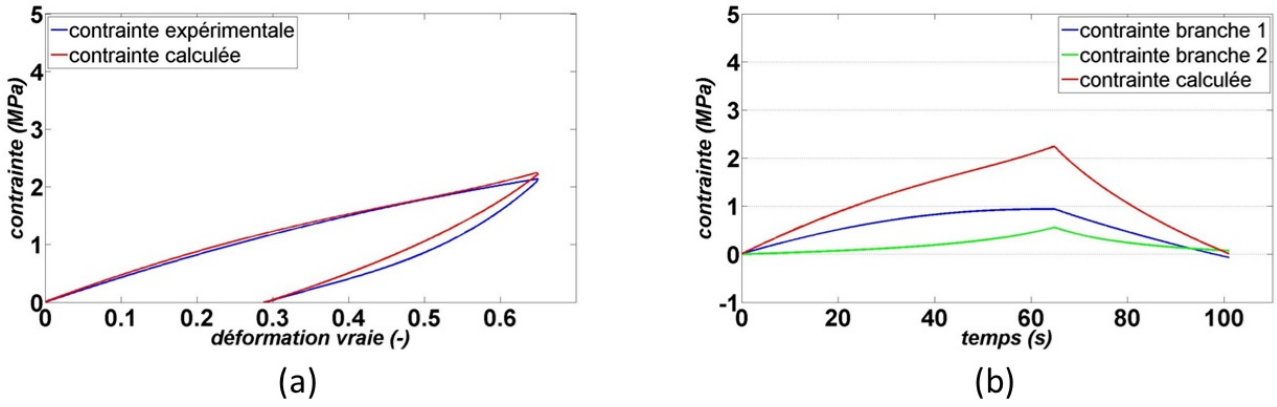


FIGURE 5.41 – Évolution de la contrainte totale obtenue par le modèle et des contraintes dans les branches 1 et 2 en fonction du temps pour le cas 1.

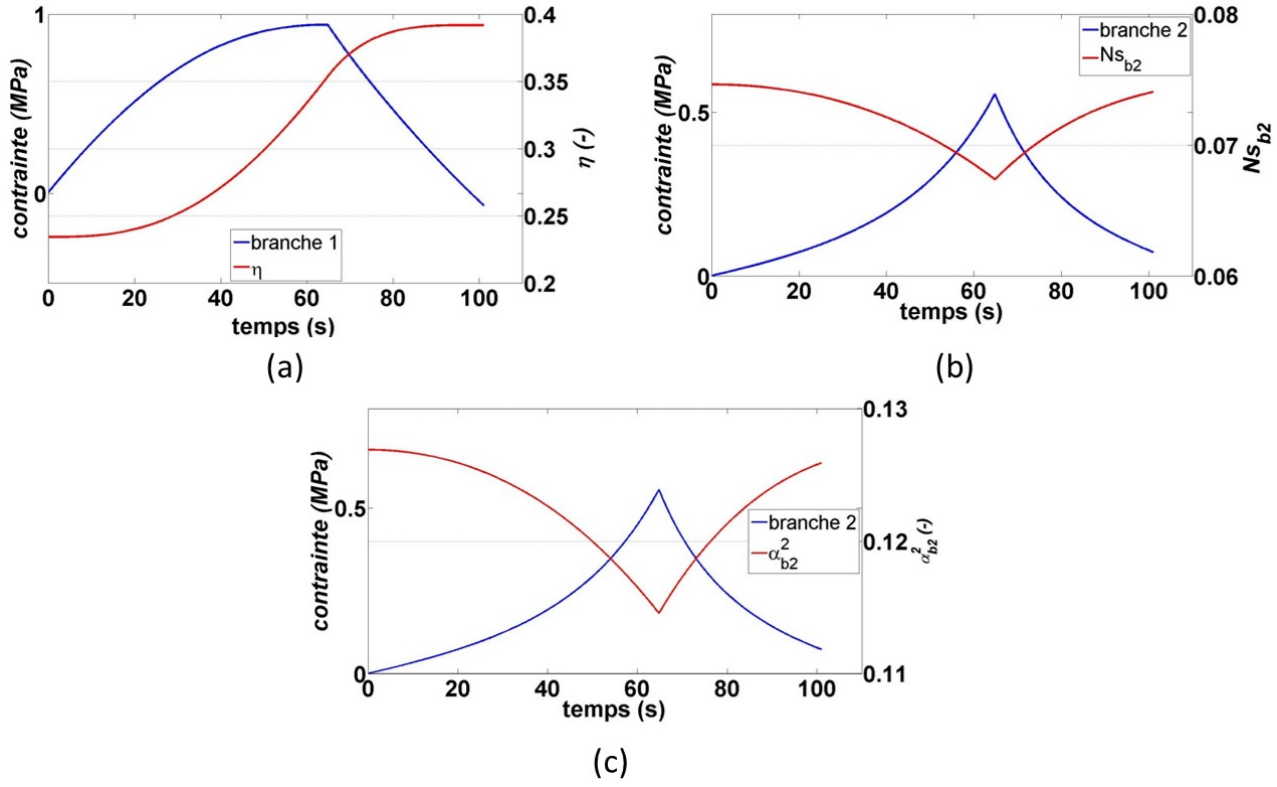


FIGURE 5.42 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 1.

– **cas 2 $\dot{\epsilon} = 0,01\ \mathbf{s^{-1}}$ et $\epsilon_{\max} = 1,6$**

A ces conditions de déformation, le matériau durcit en lien avec le développement d'une phase organisée comme à 85 °C mais plus tardivement et de manière moins prononcée. La branche 1 conserve son comportement viscoplastique. Le retour élastique étant très faible, cette branche reste en tension à la fin de la décharge.De nouveau, la branche 2 porte le durcissement à travers la formation d'interactions

coopératives (figure 5.44 (c)). Cette formation débute lorsque les valeurs de Ns_{b2} et α^2_{b2} deviennent faibles (figure 5.44 (b) et (d)) et cela freine le gain d'extensibilité des chaînes. Les interactions coopératives continuent de se former au cours de la décharge.

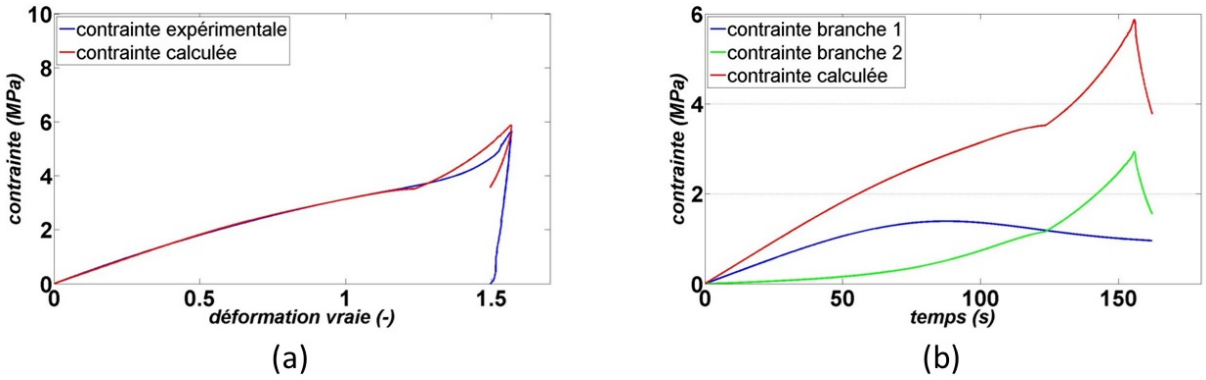


FIGURE 5.43 – Évolution de la contrainte totale obtenue par le modèle et des contraintes dans les branches 1 et 2 en fonction du temps pour le cas 2.

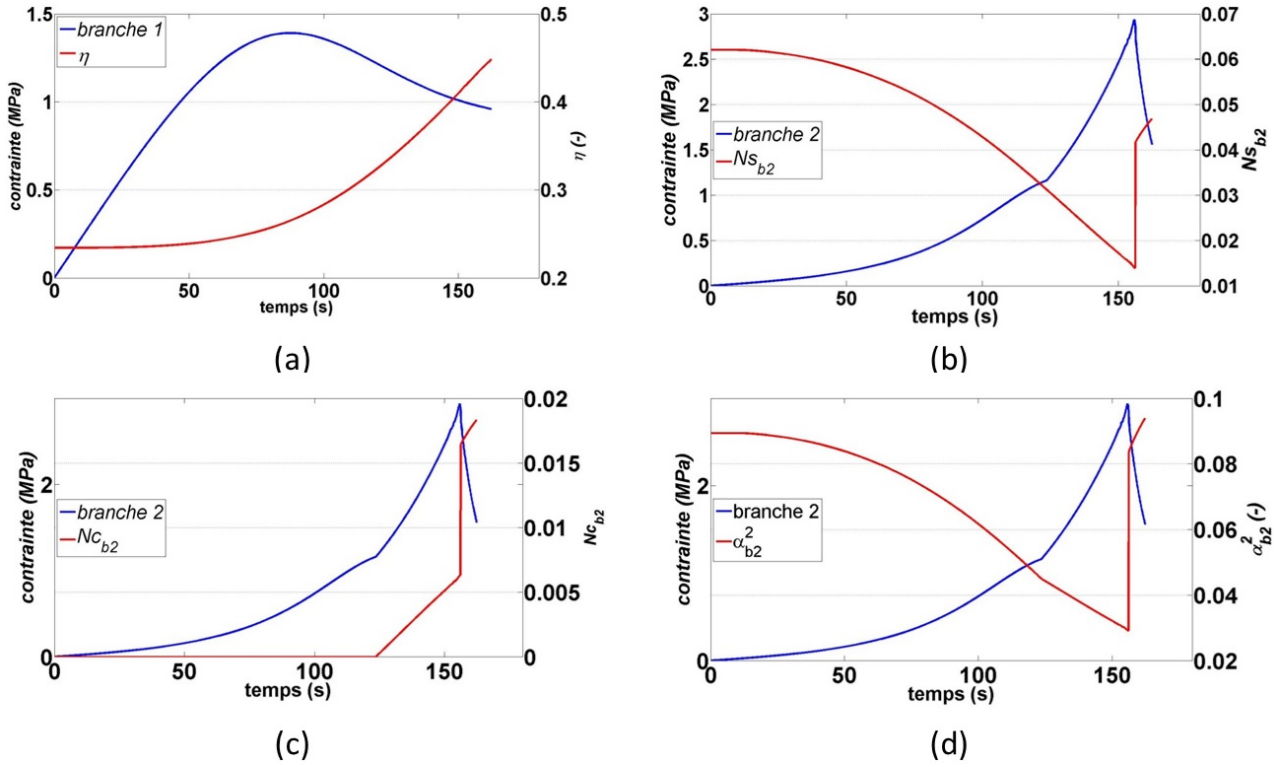


FIGURE 5.44 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 2.

– **cas 3 $\dot{\epsilon} = 0,001\ \mathbf{s^{-1}}$ et $\epsilon_{\mathbf{max}} = 1,5$**

Pour ces conditions, le matériau a un comportement visco-hyperélastique. La dissipation est portée par les deux branches. Dans la branche 1, la mobilité au niveau

des enchevêtrements évolue très vite (η^{b1}, figure 5.46 (a)) et celle-ci finit en compression comme à 85 °C. Dans la branche 2, la formation d'interactions coopératives est activée au cours de la déformation lorsque les paramètres Ns_{b2} et α^2_{b2} deviennent faibles, ce qui est aussi le cas à 85 °C. Au cours de la décharge, des interactions coopératives continuent de se former et cela réduit l'extensibilité des chaînes.

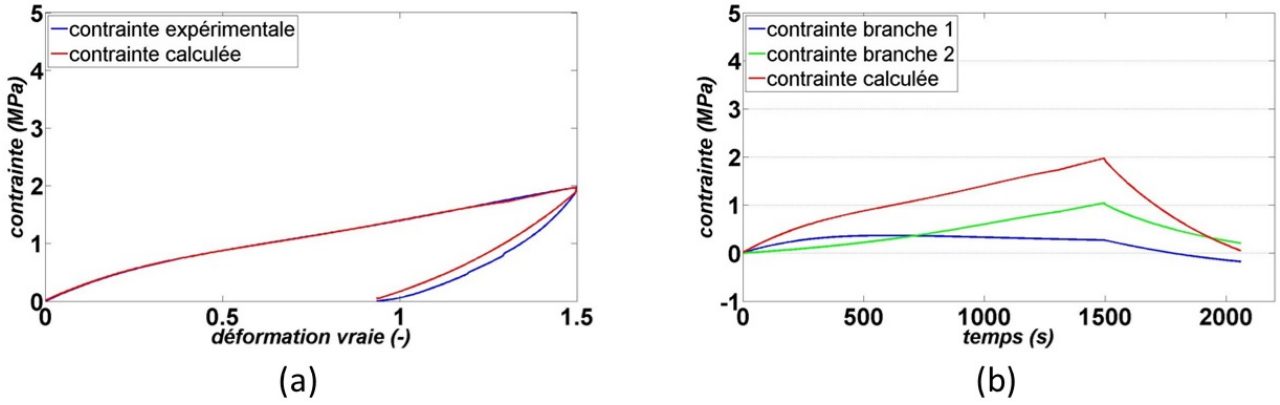


FIGURE 5.45 – Évolution de la contrainte totale obtenue par le modèle et des contraintes dans les branches 1 et 2 en fonction du temps pour le cas 3.

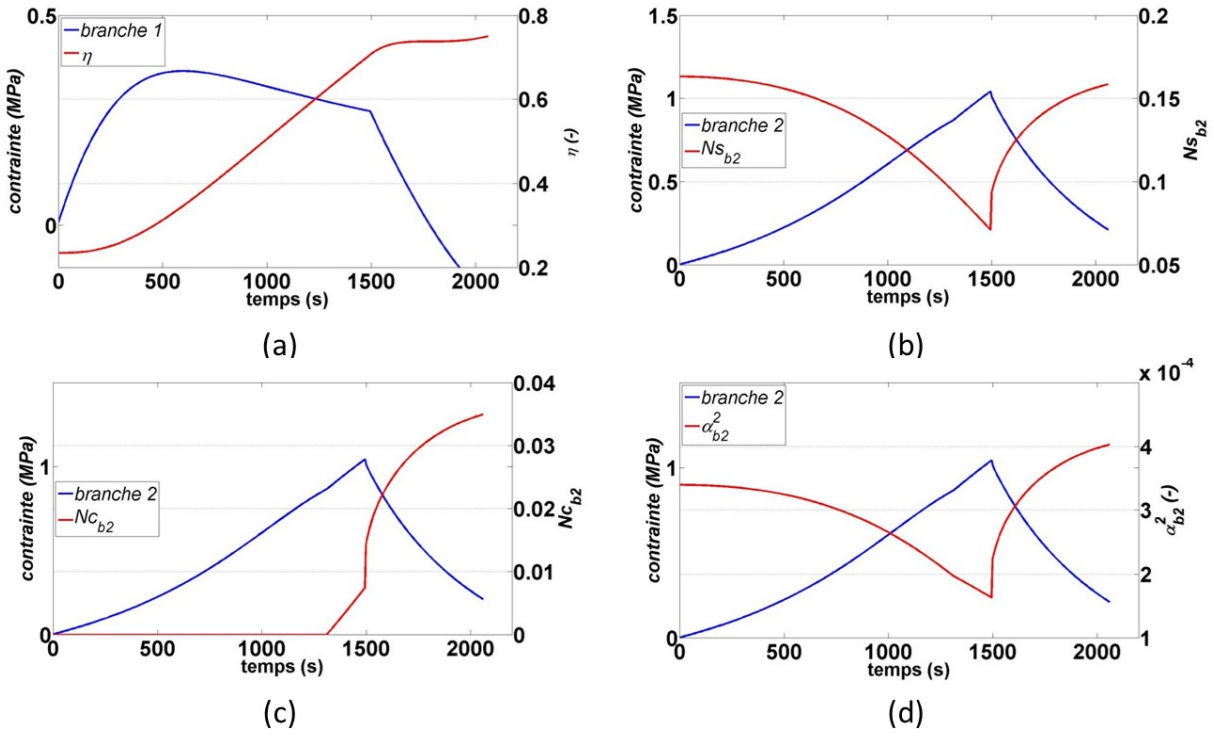


FIGURE 5.46 – Évolution des paramètres liés à l'évolution de la microstructure en comparaison avec l'évolution de la contrainte en fonction du temps dans la branche 1 η^{b1} (a) et dans la branche 2 Ns_{b2} (b), Nc_{b2} (c), α^2_{b2} (d) pour le cas 3.

5.3.3 Comparaison et influence des paramètres

5.3.3.1 Cas du caoutchouc naturel réticulé

Les identifications réalisées sur le caoutchouc naturel réticulé permettent de reproduire les comportements globaux observés expérimentalement. Cependant dans notre approche, nous ne prenons pas en compte les effets de la vitesse de sollicitation. Pour chaque cas, un jeu de paramètres différent est obtenu. Pour la série d'essais réalisés à une vitesse d'étirage de $0,0025\ s^{-1}$, les vitesses de déformation calculées localement par corrélation d'images varient légèrement d'un cas à l'autre. Les valeurs des paramètres obtenus pour cette vitesse et les quatre cas sont donnés dans le tableau 5.2.

	cas 1	**cas 2**	**cas 3**	**cas 4**
branche 1				
$\mathbf{Ns_{b1}}$	0,607	0,381	0,6	0,575
$\mathbf{Nc_{b1}}$	0,01	0,065	0,001	0,01
$\alpha^{\mathbf{2}}_{\mathbf{b1}}$	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
$\beta_{\mathbf{b1}}$	0	0	0	0
$\mathbf{Z}$	1.10^{-6}	1.10^{-6}	1.10^{-6}	1.10^{-6}
branche 2				
$\mathbf{N^{b2}_{s\ init}}$	0,032	0,025	0,038	0,034
$\mathbf{Nc_{b2}}$	0	0	0	0
$\alpha^{\mathbf{2}}_{\mathbf{b2}}$	0,064	0,061	0,069	0,082
$\beta_{\mathbf{b2}}$	0	0	0	0
$\mathbf{E_n}$	27,019	27,748	25,34	20,039
χ	4,394	4,481	3,781	5,99
$\mathbf{n}$	0,34	0,31	0,32	0,327
$\mathbf{\Delta}\psi^{\mathbf{b2}}_{\mathbf{lim}}$	83,548	69,173	81,53	60,37
$\nu_{\mathbf{1}}$	$2,72.10^{6}$	$2,72.10^{6}$	$2,72.10^{6}$	$3,32.10^{6}$
$\nu_{\mathbf{2}}$	$1,22.10^{-7}$	$1,22.10^{-7}$	$1,22.10^{-7}$	$1,38.10^{-7}$

Tableau 5.2 – Valeurs des paramètres obtenus pour les identifications à $0,0025\ s^{-1}$ pour les cas 1 à 4.

Le fait qu'un seul jeu de paramètres ne puisse pas reproduire les quatre cas à une vitesse d'étirage est dû à la sensibilité du modèle à certaines valeurs des paramètres. A ce sujet une étude de sensibilité est proposée. La démarche est la suivante : le jeu de paramètres obtenu pour le cas 2 est choisi (α^2_{b2} est le paramètre le plus susceptible de provoquer une divergence aux fortes déformations, en prenant la valeur la plus petite, donc celle du cas 2, on s'assure que les calculs ne divergeront pas pour les autres cas) et les trois autres cas sont reproduits avec ce jeu de paramètres. Une fonction erreur au sens des moindres carrés est alors calculée. Ensuite on fait varier chacun des paramètres indépendamment et on recalcule la fonction coût. L'influence des paramètres des branches sur la fonction coût est présentée sur la figure 5.47. Certaines courbes contiennent moins de points car certains

valeurs de paramètres font diverger les calculs qui n'aboutissent donc pas. La variation des paramètres de la branche 1 ont une faible influence sur la fonction coût, ceux-ci jouent surtout sur la rigidité initiale et celle-ci est quasiment la même pour chaque cas. Les paramètres les plus sensibles sont E_n et α_{b2}^2 dans la branche 2. Une variation inférieure à 10% de ces paramètres amène à un augmentation très importante de la fonction coût et potentiellement à une divergence du calcul. Les paramètres n et $\Delta\psi_{lim}^{b2}$ déterminent le début et la 'force' du durcissement. Les autres paramètres n'ont qu'une faible influence sur la fonction coût. L'influence des paramètres ν_1 et ν_2 n'est pas tracée sur les courbes, cette première est négligeable pour des variations relatives inférieures à 100%.

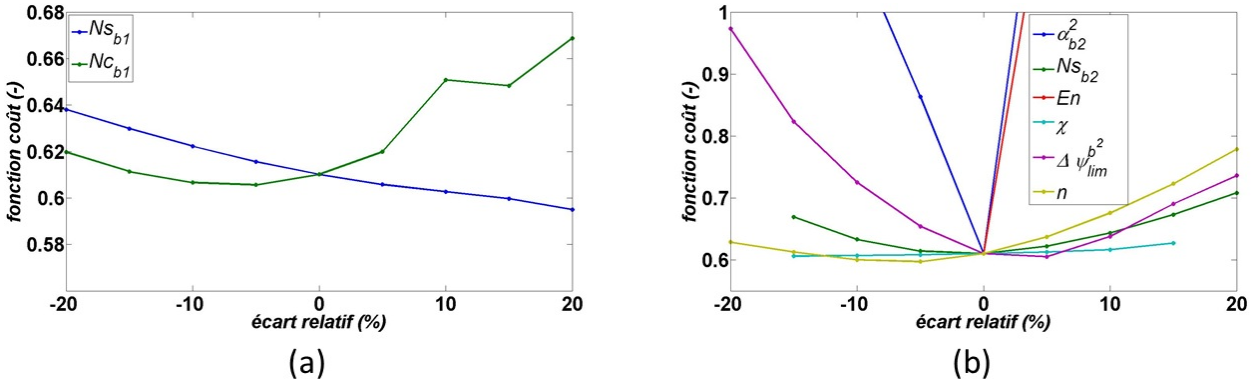


FIGURE 5.47 – Évolution de la fonction coût pour les essais (cas 1 à 4) sur le caoutchouc naturel réticulé en fonction des paramètres dans les branches 1 (a) et 2 (b).

5.3.3.2 Cas du PET

Les identifications sur le PET amènent aussi à des jeux de paramètres différents en fonction du comportement mécanique.Les paramètre obtenus pour l'identification des essais à 85 °C sont présentés sur le tableau 5.3. Pour les essais à une vitesse de déformation de $0,01$ s^{-1}, on distingue le cas des petites déformations (boucle viscoélastique, dans ces conditions, on observe pas le développement d'une phase organisée) avec $\epsilon_{max} < 1$ du cas des grandes déformations pour lesquelles le matériau a un comportement viscoplastique (cas pour lequel une phase organisée est observée expérimentalement). Pour ces deux cas, la différence de paramètres se fait essentiellement pour les paramètres Z et α_{b2}^2. Une étude de sensibilité est effectuée en considérant uniquement le cas pour lequel on observe un durcissement mécanique en faisant varier le jeu de paramètres obtenu ($\dot{\epsilon} = 0,01\ s^{-1}$, grandes déformations, troisième colonne du tableau 5.3). La démarche est la suivante : on prend le jeu de paramètres obtenu pour ce cas, on fait varier chaque paramètre indépendamment et on calcule la nouvelle fonction coût. Les résultats sont présentés sur la figure 5.48. Pour la branche 1, le paramètre le plus influent est Ns_{b1} (figure 5.48 (a)). Ce paramètre donne principalement la rigidité initiale. Pour la branche 2 et comme pour les

identifications sur le caoutchouc naturel, les paramètres les plus influents sont E_n et α_{b2}^2 dans la branche 2 (figure 5.48 (b)). Une légère variation de ces paramètres fait augmenter très rapidement la fonction coût et amène aussi à une divergence du calcul. Un paramètre important aussi est $\Delta\psi_{lim}^{b2}$. Quand cette valeur est faible le durcissement dans la branche 2 débute plus tôt et amène donc à une forte augmentation de la contrainte. Le paramètre n influe sur la force du durcissement puisqu'il pilote la vitesse de formation des interactions coopératives. L'influence des paramètres ν_1 et ν_2 n'est pas tracée sur les courbes, cette première est négligeable pour des variations relatives inférieures à 100%.

	$\dot{\epsilon} = \mathbf{0,01\ s^{-1}}$	$\dot{\epsilon} = \mathbf{0,01\ s^{-1}}$	$\dot{\epsilon} = \mathbf{0,001\ s^{-1}}$
branche 1	petites déformations	grandes déformations	
$\mathbf{Ns_{b1}}$	2,411	2,18	1,62
$\mathbf{Nc_{b1}}$	0	0	0
$\alpha_{\mathbf{b1}}^{\mathbf{2}}$	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
$\beta_{\mathbf{b1}}$	0	0	0
Z	61.10^{-3}	$1,561.10^{-4}$	$2,51.10^{-3}$
branche 2			
$\mathbf{N_{s\ init}^{b2}}$	$7,781.10^{-2}$	$7,871.10^{-2}$	$2,71.10^{-1}$
$\mathbf{Nc_{b2}}$	0	0	0
$\alpha_{\mathbf{b2}}^{\mathbf{2}}$	0,136	$7,651.10^{-2}$	$3,141.10^{-4}$
$\beta_{\mathbf{b2}}$	0	0	0
$\mathbf{E_n}$	18	16,64	21,37
χ	2,503	3,59	2,33
n	-	0,51	0,41
$\mathbf{\Delta\psi_{lim}^{b2}}$	-	29,74	12,5
$\nu_\mathbf{1}$	$4,771.10^{8}$	$4,28.10^{8}$	$1,31.10^{9}$
$\nu_\mathbf{2}$	$3,9.10^{8}$	$5,72.10^{8}$	$6,51.10^{8}$

Tableau 5.3 – Valeurs des paramètres obtenus par l'identification pour le PET étiré à 85 °C et à deux vitesses de déformation.

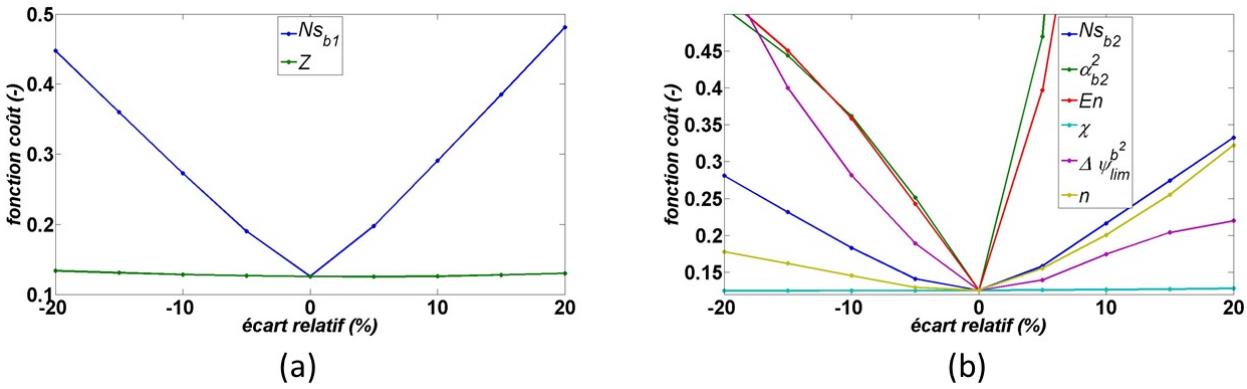


FIGURE 5.48 – Évolution de la fonction coût pour les essais (à 85 °C et $\dot{\epsilon} = 0,01\ s^{-1}$) sur le PET en fonction des paramètres dans les branches 1 (a) et 2 (b).

Conclusion

La modélisation proposée permet de retrouver l'allure des courbes contrainte-déformation obtenues expérimentalement. Pour les deux matériaux, le durcissement est reproduit par la formation d'interactions coopératives qui viennent compenser en partie la rupture d'interactions faibles entre les chaînes présentes initialement dans l'état amorphe.

Les identifications sur les essais avec du caoutchouc naturel réticulé permettent de reproduire le comportement visco-hyperélastique du matériau. La branche 1 a un comportement hyperélastique. Ceci est cohérent avec le fait que les caoutchoucs ne se désenchevêtrent pas sous étirage mais c'est aussi un choix fait au moment de l'identification afin que la dissipation soit essentiellement portée par la branche 2 à travers la formation des interactions coopératives qui, dans notre approche, représente la cristallisation induite par la déformation. Par ce choix on ne ramène pas la branche 1 à contrainte nulle à la fin des décharges. La branche 2 porte l'intégralité de la dissipation mécanique qui est due, dans notre approche, à la rupture/formation des interactions entre les chaînes. La formation d'interactions coopératives commence lorsque la microstructure initiale est suffisamment réorganisée dans la branche 2. Une fois que les interactions coopératives sont formées, elles ne sont pas cassées dès le début d'une décharge. De plus, elles ne sont pas complètement détruites lorsque la branche revient à contrainte nulle. On considère qu'une partie des interactions faibles présentes avant déformation sont partiellement remplacées par des interactions coopératives.

En ce qui concerne, les identifications sur le PET, le modèle permet de générer les comportements viscoélastiques et viscoplastiques. La branche 1 porte une partie de la dissipation à travers l'augmentation de la mobilité au niveau des nœuds d'enchevêtrements. Ceci est cohérent avec la nature thermoplastique du PET. Cependant la cinétique associée au désenchevêtrement et/ou la cristallisation ne permet pas de générer des décharges brutales quand la phase organisée est présente. Dans les cas où une phase organisée s'est fortement développée au cours de la déformation, la branche 1 reste en traction à la fin de la décharge. La branche 2 a un comportement plutôt élastique pour les charges-décharges à petites déformations. Aux grandes déformations, la formation d'interactions coopératives au cours de la charge intervient lorsque la branche 2 est suffisamment réorganisée. Cela amène à l'augmentation de la contrainte dans la branche 2. La formation d'interactions coopératives continue au cours de la décharge. En l'état, les cinétiques d'évolution dans la branche 2 ne permettent pas de générer les décharges brutales.

Le modèle utilisé amène plusieurs points de satisfaction. Le premier étant sa capacité à reproduire une à plusieurs charges-décharges ce qui n'apparaît que rarement dans la litté-

rature. Le second point étant la capacité à reproduire un durcissement mécanique en lien avec le développement d'une phase cristalline ou organisée qui dans notre approche est modélisée par la formation d'interactions coopératives entre les chaînes étirées. Toutefois, des améliorations sont à amener afin d'obtenir des cinétiques d'évolution des variables internes plus robustes. Notamment la cinétique de désenchevêtrement, telle que définie pour ces travaux, ne permet pas d'atteindre des contraintes nulles en fin de décharge pour le caoutchouc naturel et pour le PET lorsqu'un durcissement mécanique important a eu lieu. Quoi qu'il en soit, le comportement mécanique de deux matériaux bien différents dans leur formulation, leur comportement et application est reproduit avec les mêmes considérations et pour différentes conditions de déformation. Enfin, la cristallisation induite par la déformation est reproduite avec une approche qui est en accord avec nos observations expérimentales.

Conclusion générale

Les travaux menés ont eu pour objectifs de contribuer à la compréhension et à la modélisation du phénomène de cristallisation induite par la déformation. Deux matériaux, différents de ce point de vue, ont été utilisés ; le PET et le caoutchouc naturel réticulé. Pour le premier, la déformation (menée dans des conditions de vitesse et de température pertinentes) conduit à une microstructure stable dont la nature exacte est sujette à controverse, pour le second elle conduit à une microstructure instable après déchargement. Les conditions d'étirage sont du même type, état caoutchoutique, mais plus facile à atteindre compte tenu de la valeur de la transition vitreuse et de la réticulation.
Lorsque quelques segments de chaînes voisins sont suffisamment étirés, leur conformation étendue peut être stabilisée par des interactions inter-chaines. Ces interactions que nous nommerons "coopératives" sont celles qu'on retrouve dans le cristal polymère. Lorsque les arrangements définissent une microstructure périodique à suffisamment grande distance alors de la diffraction cohérente est observée par diffraction des rayons X.
Notre étude s'appuie sur cette technique pour compléter la compréhension de la microstructure développée. De cette compréhension nous tirons les indications sur une façon de prendre en compte la cristallisation dans un modèle mécanique. Nous vérifions ensuite la faisabilité de cette modélisation dans un cadre de modèle particulier. Nos résultats sont donc à la fois de nature microstructurale et mécanique.

Au-delà de la traction uniaxiale, nous avons aussi vu que la cristallisation induite peut exister dans des chargements de cisaillement. Dans ce cas le caoutchouc naturel réticulé a été notre cas d'étude. Il a la capacité de cristalliser sous des déformations cumulées de traction uniaxiale et de cisaillement que le cristal soit observable à l'issue de la traction ou non. Pour les essais combinant un pré-étirage puis un cisaillement, la phase cristalline tourne au cours de ce second mode de sollicitation. La rotation se produit dès le début du cisaillement si la phase cristalline existe à la fin d'un pré-étirage ou dès que la phase cristalline est apparue sous cisaillement. Dans les deux cas la phase cristalline tend à s'orienter comme les directions des déformations principales mais présente toujours un retard angulaire par rapport à ces dernières. Ce retard est dû à la différence de cinétiques de rotation entre les deux objets, ce qui tend à prouver que l'objet cristallin se développe sur une orientation. Lorsqu'une phase cristalline importante est obtenue au cours du pré-

étirage alors elle présente un retard au cours des charges en cisaillement mais tourne aussi vite que les directions des déformations principales au cours des décharges.
Partant de l'observation que la phase cristalline suit l'orientation des directions des déformations principales, la première valeur propre des déformations qui correspond à l'extension principale pourrait être un moyen de comparer des chargements différents. La combinaison d'un pré-étirage et d'un cisaillement retarde l'apparition du phénomène de cristallisation sous déformation par rapport au cas de la traction uniaxiale pour des extensions principales identiques. Ainsi une extension donnée, issue d'une combinaison d'un étirage uniaxial suivi d'un cisaillement, peut ou pas induire une cristallisation en fonction du niveau de déformation atteint pour chaque mode de sollicitation. Ainsi ce critère d'extension principale qui est utilisé intuitivement en traction uniaxiale n'est plus pertinent lorsque le mode sollicitation change.
La seconde observation concerne l'évolution de la phase cristalline en termes de tailles de cristallites et d'un indice de cristallinité qui est défini pour notre étude. La combinaison d'une traction uniaxiale et d'un cisaillement induit des tailles de cristallites plus grandes que dans le cas d'une traction uniaxiale seule. L'évolution est par contre la même dans les deux cas dans le sens où les tailles de cristallites atteignent une valeur limite en charge pour une extension principale donnée. Lorsque les extensions principales sont supérieures à 7, les tailles de cristallites diminuent. Enfin l'indice de cristallinité présente des évolutions et des valeurs similaires pour les différents modes de sollicitation.

Nos essais confirment que la déformation du PET amorphe, dans des conditions favorables, amène à un changement microstructural progressif et que le durcissement n'est pas contemporain de la formation du cristal définitif mais d'une phase précurseur. Le changement de phase est progressif parce que les périodicités propres au cristal PET ne sont pas toutes observables lorsqu'on atteint le TNE, représentatif du durcissement structural. En traction uniaxiale et par étude *post mortem* ce sont notamment les périodicités attachées aux familles de plans $(hk0)$ soit l'arrangement latéral du squelette des chaînes qu'on observe par diffraction des rayons X qui sont d'abord perceptibles. Toutefois, toutes les diffractions du cristal ne sont pas visibles en même temps. En complément la famille $(\bar{1}05)$, caractéristique de l'arrangement le long du squelette, est aussi observée, ce qui montre qu'un état ordonné se développe le long des chaînes. L'axe des chaînes, bien sûr, s'oriente parallèlement à l'axe de traction. Au cours des premiers instants du durcissement, une étape de relaxation des contraintes permet de perfectionner la phase organisée ci-dessus, dans le sens où certaines périodicités supplémentaires apparaissent. Pour autant, toutes les diffractions du cristal ne sont pas visibles. Une étude *in situ*, menée en complément, confirme qu'une étape de relaxation peut autoriser un perfectionnement de la phase organisée. Ainsi, dans les premiers instants , même si la microstructure n'est pas observable à l'issue de la traction, la phase organisée peut "apparaître" ou se développer durant la

relaxation. Si une phase organisée s'est manifestée par de la diffraction cohérente dès l'étape de traction alors l'étape de relaxation ne lui permet pas de se perfectionner sauf si le matériau se trouve à une température élevée. La traction biaxiale équilibrée amène aussi au développement d'une phase organisée lorsqu'un certain niveau de déformation est atteint. Cette phase reste incomplète par rapport au cristal PET mais à la différence de la traction uniaxiale, les périodicités observées ne présentent pas d'orientation préférentielle dans le plan d'étirage. Enfin une étape de relaxation peut perfectionner la phase organisée dans les premiers stades de la déformation.
A la lumière des résultats obtenus en traction uni- et biaxiale, on affirme qu'on ne peut pas qualifier cette phase organisée de cristalline dans le sens où l'ensemble des périodicités propres au cristal PET n'est pas observé pour les différentes sollicitations quand bien même une relaxation est permise. De plus à un niveau de déformation donné, plusieurs organisations microstructurales sont accessibles en fonction du traitement post-étirage. De ce fait les analyses *post mortem* restent dangereuses.
Un scénario de la cristallisation induite par la déformation du PET peut être posé. La sollicitation mécanique contribue à l'élongation des segments de chaînes sans doute contraintes par les enchevêtrements. Si les conditions expérimentales sont telles que peu d'enchevêtrements, sans doute, sont actifs, la cristallisation n'aura pas lieu. Cette élongation passe par la rupture de certains liens faibles "désordonnés" entre les chaînes. Quand des segments sont en position de développer toutes les interactions du cristal, une zone ordonnée peut apparaitre dont la périodicité transverse (perpendiculaire aux chaînes) peut être une de celles du cristal. Cette phase organisée aura, de facto, la périodicité le long de la chaîne si toutes les interactions segment à segment sont réalisées. Par contre, le cristal dans toute son organisation spatiale sera difficile à former à cause de la "viscosité" du milieu ambiant qui ralentirait la relaxation moléculaire résiduelle nécessaire. Dès lors cette microstructure serait plus l'image de la stabilisation de l'ordre introduit par la déformation qu'un processus de cristallisation de type germination-croissance d'un germe parfait.

Les études expérimentales menées en parallèle sur les deux matériaux démontrent donc que le moment où la phase organisée/cristalline se développe notablement au cours de la déformation ne peut pas se décrire à partir de la seule valeur de la déformation instantanée. En parallèle, le développement de cette phase ne suit pas un schéma de type germination-croissance d'un cristal comme on l'entrevoit dans les conditions statiques. L'apparition de zones où les interactions inter-chaînes s'optimisent progressivement qui agiraient comme raidisseurs d'un réseau de chaîne, tant par leurs densités propres que par les limites d'extensions qu'elles imposent au reste du polymère nous paraît plus réaliste. Enfin, même si notre vision était fausse l'utilisation d'un taux ou indice de cristallinité mesuré *post mortem* pour paramétrer un modèle paraît très incertaine puisque la microstructure évolue durant le déchargement et le refroidissement. C'est pourquoi nous

proposons une nouvelle approche en prolongeant la philosophie d'un modèle établi.
Dans ce dernier, un réseau hyperélastique est associé au polymère. L'énergie de déformation de ce réseau équivalent est pilotée par des variables internes représentatives de la microstructure d'un polymère. L'évolution d'une ou plusieurs de ces variables internes impose que de l'extension élastique soit relâchée afin de respecter les principes thermodynamiques. L'évolution de la microstructure est donc la cause de la viscoélasticité dans notre modèle. L'énergie du réseau dépend à la fois des extensions des chaînes enchevêtrées et/ou réticulées et des interactions entre les chaînes. Les possibilités de désenchevêtrement physique sont prises en compte par l'évolution d'un paramètre représentant l'excès d'entropie associé aux enchevêtrements. Les interactions inter-chaînes sont vues comme des points de réticulation à durée de vie limitée, elle-même contrôlée par l'énergie élastique stockée dans les chaînes. La déformation a pour conséquence première de rompre une partie de ces interactions faibles désordonnées libérant les segments de chaînes qui sont étendus par la déformation entre les enchevêtrements ou points de réticulation. Dans un deuxième temps ces segments en conformation étendue reconstruisent ces interactions qui maintenant peuvent être coopératives. Ces interactions coopératives sont celles qu'on retrouve dans le cristal polymère. Si elles sont présentes sur un ensemble de segments parallèles forcément ces segments s'organiseront de façon périodique comme dans le cristal. Ce sont elles qu'on doit générer en nombre suffisant pour que la cristallisation induite se déroule. Leur vitesse de formation est proportionnelle à celles des interactions faibles initiales. Dans le cas du PET, ces interactions coopératives sont pérennes même en l'absence de travail mécanique. Tandis que pour le caoutchouc, elle sont soumises à une cinétique de disparition qui est proportionnelle à une vitesse de reformation des interactions faibles au cours de la décharge. Dans tous les cas, les interactions faibles/coopératives limitent l'extensibilité des chaînes.
Le modèle est déployé sur les deux matériaux et pour les différentes conditions de déformation en prenant en compte les charges et les décharges. Pour le caoutchouc naturel, le modèle reproduit les courbes contrainte-déformation à la fois en charge et en décharge, ce qui n'est pas le cas de nombreux modèles. En ce qui concerne le PET, les comportements viscoélastiques sont bien reproduits en charge et en décharge avec une microstructure qui évolue principalement par "désenchevêtrement". Les essais pour lesquels la formation d'une phase organisée a été observée *post mortem* sont bien reproduits en charge grâce à la formation des interactions coopératives qui amène le durcissement mécanique. Toutefois en l'état le modèle ne permet pas de reproduire les décharges en présence d'une forte cristallisation.

L'ensemble des résultats nous permet de dire que les objectifs fixés ont été atteints que ce soit pour la caractérisation expérimentale du phénomène et pour la modélisation mécanique. Les résultats obtenus amènent à définir certaines perspectives :

– concernant le caoutchouc naturel, il serait intéressant d'observer l'orientation de la phase cristalline toujours pour des essais combinant de la traction et du cisaillement mais en y incluant des étapes de relaxation. Cela permettrait de voir si le retard angulaire observé est un effet visqueux et dans ce cas la phase cristalline s'orienterait comme les directions des déformations principales au cours de la relaxation. Un second point serait d'étudier la phase cristalline à grandes extensions principales avec différentes combinaisons traction-cisaillement. En effet, on a observé que lorsque la combinaison d'une traction uniaxiale et d'un cisaillement amenait à une extension principale supérieure à 7, les cristallites diminuaient en tailles. Cela permettrait d'argumenter en faveur ou pas de la croissance des cristallites sous étirage.
– le modèle présente une grande robustesse pour reproduire différents comportements à la fois en charge et en décharge. Toutefois, certaines identifications, notamment sur le PET dans le cas d'un durcissement mécanique, montrent que les cinétiques d'évolution pourraient être définies différemment afin de mieux reproduire les décharges abruptes. Les mêmes perspectives s'appliquent pour le caoutchouc avec les cinétiques d'apparition/disparition des deux types d'interactions qui, modifiées, pourraient permettre au modèle de générer une fusion complète des interactions coopératives ce qui serait plus en adéquation avec le fait que la phase cristalline ait complètement fondu à la fin de la décharge. Un grand manque reste l'incapacité du modèle à reproduire l'évolution de la phase organisée. A ce jour nous ne pouvons prétendre que reproduire l'effet mécanique de celle-ci. Le couplage d'un modèle d'évolution microstructurale représente aussi une perspective à long terme.

Annexe A

Potentiel d'Edwards-Vilgis en fonction des extensions principales

En fonction des extensions principales $\lambda_{i,\ i=\{1,3\}}$, le potentiel d'Edwards-Vilgis s'écrit :

$$\psi_v(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, N_c, N_s, \alpha^2, \eta) = \frac{1}{2} k\theta \left(N_c w_c + N_s w_s\right) \tag{A.1}$$

avec k la constante de Boltzmann, θ la température et :

$$w_c = ln(1 - \alpha^2 \sum_{i=1}^{3} \lambda_i^2) + \frac{\sum_{i=1}^{3}(1-\alpha^2)\lambda_i^2}{(1 - \alpha^2 \sum_{i=1}^{3} \lambda_i^2)} \tag{A.2}$$

$$w_s = \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\lambda_i^2(1+\eta)(1-\alpha^2)}{(1+\eta\lambda_i^2)(1 - \alpha^2 \sum_{i=1}^{3} \lambda_i^2)} + ln(1+\eta\lambda_i^2) \right) - ln(1 - \alpha^2 \sum_{i=1}^{3} \lambda_i^2) \tag{A.3}$$

Annexe B

Écriture 3D du modèle

B.1 Cinématique

Le cadre mécanique est basé sur une décomposition multiplicative du gradient de déformation. On considère un point matériel X dans un corps noté B_0 (corps identifié dans l'espace avec une configuration de référence fixe). La transformation de B_0 en B (après déformation) est décrite par la transformation du point matériel $x = y(X,t)$ avec un gradient de déformation F, une vitesse v et gradient de vitesse l tels que :

$$F = \nabla y, v = \dot{y}, l = gradv = \dot{F}F^{-1} \tag{B.1}$$

En toute généralité le gradient de déformation est décomposé en une partie volumétrique et une partie isochore (notée $\overline{F}$) [176], [177] (figure B.1) :

$$F = J^{1/3}\bar{F},\ det(\bar{F}) = 1, det(F) = J\ (J > 0) \tag{B.2}$$

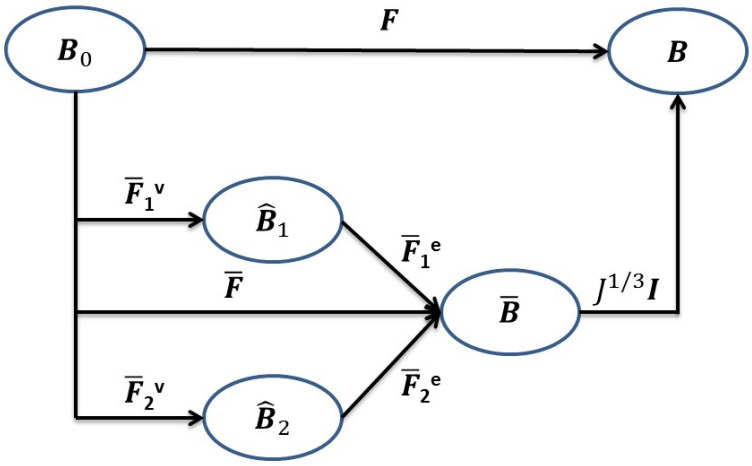


FIGURE B.1 – Représentation de la décomposition du gradient de déformation total.

L'écriture des équations constitutives dans l'état intermédiaire $\overline{B}$ se fera avec l'utilisation du symbole $\bar{}$. La partie volumétrique est ici négligée dans notre utilisation. Toutefois nous détaillerons le modèle complet, c'est à dire avec le changement de volume. La partie isochore est décomposée en deux composantes élastique ($\overline{F}^e$) et inélastique ($\overline{F}^v$) pour chaque branche [178–181].

$$\bar{F} = \bar{F}_1^e \bar{F}_1^v = \bar{F}_2^e \bar{F}_2^v \tag{B.3}$$

$(\overline{F}_k^e)_{k=\{1,2\}}$ qui représente la partie élastique des déformations c'est à dire celle liée aux phénomènes réversibles. Dans notre cas les changements conformationnels des chaînes fictives, leur extension. $(\overline{F}_k^v)_{k=\{1,2\}}$ représente la partie inélastique de la déformation. Cette partie est associée aux changements de microstructure tels que ceux présentés dans la partie précédente. Il ne faut pas l'entrevoir comme une déformation additionnelle de nature non réversible mais comme partie de contrainte élastique non accessible du fait de la déperdition d'énergie dans les changements de microstructure. De ce fait la déformation élastique, seule responsable de la contrainte, n'est pas égale à la déformation totale, seule accessible à l'expérimentateur. Nous définissons donc, par habitude, une déformation inélastique qui représente la différence. Les tenseurs de Cauchy-Green et les gradients de vélocité sont exprimés à partir des équations (B.2) et (B.3)

$$C = F^T F = J^{2/3}\overline{C}, \overline{C} = \overline{F}^T \overline{F}, J = (det\ C)^{1/2} \tag{B.4}$$

$$\overline{C}_k^e = \overline{F}_k^{eT} \overline{F}_k^e = (\overline{F}_k^v)^{-T} \overline{C} (\overline{F}_k^v)^{-1}, k = \{1,2\} \tag{B.5}$$

$$\overline{L} = \overline{L}_k^e + \overline{F}_k^e \overline{F}_k^v \overline{F}_k^{e\,-1}, k = \{1,2\} \tag{B.6}$$

avec

$$\overline{L}_k^v = \dot{\overline{F}}_k^v \overline{F}_k^{v\,-1}, k = \{1,2\} \tag{B.7}$$

Les gradients de vélocité $\bar{L}$ sont décomposés en une partie symétrique $\bar{D}$ et une partie antisymétrique $\bar{W}$: $\bar{L} = \bar{D} + \bar{W}$ On fait l'hypothèse que l'écoulement est irrotationnel [182], [183] : $\bar{W}^p = 0$. Le tenseur des contraintes de Cauchy σ est exprimé tel que [184] :

$$\sigma = J^{-1}\tau = J^{-1} F S F^T \tag{B.8}$$

avec τ qui est le tenseur des contraintes de Kirchoff et S qui est le second tenseur des contraintes de Piola-Kirchoff exprimés dans la configuration B_0.

B.2 Thermodynamique

La structure thermodynamique est équivalente à celle de Coleman et al. et prend en compte les évolutions des variables internes dans un cadre de mécanique des milieux continus [185]. Les évolutions des variables internes représentatives de la microstructure

doivent être compensées afin de respecter les principes de la thermodynamique. Le principe de base du modèle est donc l'inégalité de Clausius-Duhem :

$$S : \frac{1}{2}\dot{C} - \dot{\psi} \geqslant 0 \tag{B.9}$$

avec ψ l'énergie libre de Helmholtz par unité de volume. L'expression utilisée dans notre cas est celle du potentiel hyperélastique d'Edward-Vilgis présentée dans la partie 'définition du modèle'. Cette inégalité peut être résumée de la façon suivante : la variation de l'énergie libre (à travers les évolutions microstructurales) ne peut être plus rapide que la vitesse à laquelle le travail mécanique est fourni. C'est bien ce que le modèle postule : la vitesse de variation des variables internes et la vitesse de déformation élastique sont reliées par un équilibre des énergies qui respecte Clausius-Duhem [168]. L'évolution de l'énergie libre dépend à la fois du nombre des variables internes ($\bar{\Pi}$) représentant la microstructure et du tenseur élastique de Cauchy-Green $(\overline{C}^e_k)_{k=\{1,2\}}$ tel que :

$$\psi_v = \overline{\psi}_v((\overline{C}^e_k)_{k=\{1,2\}}, \overline{\Pi}) \tag{B.10}$$

Dans le cas d'une transformation isotherme, l'énergie libre (B.10) peut être décomposée en une partie isochore $\bar{\psi}^k_v$ (avec k l'indice de la branche 1 ou 2) et une une partie volumétrique $\bar{\psi}_J(J)$:

$$\psi_v = \sum_{k=1}^{2} \bar{\psi}_v((\overline{C}^e_k)_{k=\{1,2\}}, \overline{\Pi}) + \bar{\psi}_J(J) \tag{B.11}$$

La dérivée temporelle de l'énergie libre s'écrit alors :

$$\dot{\psi}_v = \sum_{k=1}^{2} \left(\frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial \overline{C}^e_k} : \dot{\overline{C}}^e_k + \frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial \eta_k}\dot{\eta}_k + \frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial N^k_s}\dot{N}^k_c + \frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial N^k_c}\dot{N}^k_c + \frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial \alpha^2_k}\dot{\alpha^2_k} \right) + \frac{\partial \bar{\psi}_J(J)}{\partial J}\dot{J} \tag{B.12}$$

L'équation est écrite dans sa forme développée, cependant les variables internes représentant la microstructure n'évoluent pas toutes dans chacune des branches et cette équation est simplifiée donc par la suite. A partir des travaux de Reese [186], de Simo [187] et de Holzapfel [184], le premier terme compris dans la somme de l'équation (B.12) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial \overline{C}^e_k} : \dot{\overline{C}}^e_k &= \frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial \overline{C}^e_k} : \left[-L^{vT}_k \overline{C}^e_k + (\bar{F}^v_k)^{-T}\dot{\bar{C}}(\bar{F}^v_k)^{-1} - \overline{C}^e_k L^v_k \right] \\ &= (\bar{F}^v_k)^{-1}\left(\frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial \overline{C}^e_k}\right)(\bar{F}^v_k)^{-T} : \dot{\bar{C}} - \dot{\overline{C}}^e_k \left(2\frac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial \overline{C}^e_k} \right) : \bar{D}^v_k \end{aligned} \tag{B.13}$$

Cette expression est obtenue à partir de l'équation (B.5) et de la symétrie de $\bar{C}^e_k$, $\dfrac{\partial \bar{\psi}^k_v}{\partial \bar{C}^e_k}$,

$\bar{D}_k^v$. De plus :

$$\dot{\bar{C}} = 2\frac{\partial \bar{C}}{\partial C} : \frac{1}{2}\dot{C} = 2J^{-2/3}P^T : \frac{1}{2}\dot{C} = JC^{-1} : \frac{1}{2}\dot{C} \tag{B.14}$$

avec

$$P^T = I - \frac{1}{3}C \otimes C^{-1} \tag{B.15}$$

En intégrant les travaux de Bouvard et al. [188] concernant la compressibilité et en combinant les équations (B.12) (B.13) et (B.14) avec l'inégalité de Clausius-Duhem (B.9), on obtient :

$$\begin{aligned}\left\{S - J^{-2/3}DEV\left[\sum_{k=1}^{2}(\bar{F}_k^v)^{-1}\left(2\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \overline{C}_k^e}\right)(\bar{F}_k^v)^{-T}\right] - \bar{\psi}_J(J)JC^{-1}\right\} : \frac{1}{2}\dot{C} \\ + \sum_{k=1}^{2}\left[\overline{C}_k^e \sum_{k=1}^{2}(2\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \overline{C}_k^e}) : \bar{D}_k^v - \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \eta_k}\dot{\eta}_k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_s^k}\dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_c^k}\dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \alpha_k^2}\dot{\alpha}_k^2\right] \geq 0\end{aligned} \tag{B.16}$$

avec

$$DEV(\bullet) = (\bullet) - \frac{1}{3}\left[(\bullet) : C\right]C^{-1} \tag{B.17}$$

avec

$$S = J^{-2/3}DEV(\bar{S}) + pJC^{-1} \tag{B.18}$$

et

$$\bar{S} = \sum_{k=1}^{2}(F_k^v)^{-1}\left(2\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \overline{C}_k^e}\right)(F_k^v)^{-T},\ p = \frac{\partial \bar{\psi}_J(J)}{\partial J} \tag{B.19}$$

L'équation de la dissipation s'écrit alors :

$$\sum_{k=1}^{2}\left[\overline{C}_k^e \sum_{k=1}^{2}\left(2\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \overline{C}_k^e}\right) : \bar{D}_k^v - \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \eta_k}\dot{\eta}_k - \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_s^k}\dot{N}_c^k - \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_c^k}\dot{N}_c^k - \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \alpha_k^2}\dot{\alpha}_k^2\right] \tag{B.20}$$

On introduit finalement le tenseur des contraintes de Mandel $\overline{M} = \overline{C}^e\ \overline{S}$, ce qui amène à l'inégalité suivante :

$$\underbrace{\bar{M}^k : \bar{D}_k^v}_{dissipation\ inélastique} \underbrace{- \left(\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \eta_k}\dot{\eta}_k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_s^k}\dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_c^k}\dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \alpha_k^2}\dot{\alpha}_k^2\right)}_{travail\ interne} \geq 0,\ k = \{1, 2\} \tag{B.21}$$

Le tenseur $\overline{S}$ peut s'écrire :

$$\bar{S} = \sum_{k=1}^{2}(\bar{F}_k^v)^{-1}\left(2\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \overline{C}_k^e}\right)(\bar{F}_k^v)^{-T} = \sum_{k=1}^{2}(\bar{F}_k^v)^{-1}\left(2\sum_{i=1}^{2}\frac{\partial \bar{\psi}_v^k(\bar{I}_{\bar{I}}^k)}{\partial \bar{I}_{\bar{I}}^k}\ \frac{\partial \bar{I}_{\bar{I}}^k}{\partial \overline{C}_k^e}(\bar{F}_k^v)^{-T}\right) \tag{B.22}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \bar{I}_1^k}{\partial \overline{C}_k^e} = \mathbf{I} \\ \dfrac{\partial \bar{I}_2^k}{\partial \overline{C}_k^e} = \bar{I}_1^k\mathbf{I} - \overline{C}_k^e \end{cases} \tag{B.23}$$

et

$$p = \frac{1}{2} K_B (J - \frac{1}{J}) \tag{B.24}$$

Le tenseur des contraintes de Cauchy est obtenu en incluant les équations (B.22) et (B.24) dans l'équation (B.18) :

$$\sigma = J^{-1} F S F^T = J^{-1} \left[dev(\bar{F} S \bar{F}^T) + p\mathbf{I} \right] = J^{-1} (\tau_{dev} + \tau_{vol}) \tag{B.25}$$

avec

$$\tau_{dev} = \sum_{k=1}^{2} 2 \; dev \left[\left(\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \bar{I}_1^k} + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \bar{I}_2^k} \bar{I}_1^k \right) \bar{b}_k^e - \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \bar{I}_2^k} \bar{b}_k^{e2} \right] \tag{B.26}$$

$$\tau_{vol} = \frac{1}{2} K_B (J^2 - 1) \mathbf{I} \tag{B.27}$$

avec K_B qui est un module de compressibilité et :

$$dev(\bullet) = (\bullet) - \frac{1}{3} \left[(\bullet) : \mathbf{I} \right] \mathbf{I} \tag{B.28}$$

Connaissant les équations constitutives, il faut définir les évolutions des phénomènes inélastiques. Ainsi, pour chaque branche indicée k, les évolutions des variables internes liées à la microstructure du matériau permettent de définir la dissipation notée φ_{int} et ainsi d'exprimer l'expression du gradient de vitesse $\bar{D}_k^v$:

$$\varphi_{int} = \bar{M}^k : \bar{D}_k^v - \left(\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \eta_k} \dot{\eta}_k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_s^k} \dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_c^k} \dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \alpha_k^2} \dot{\alpha}_k^2 \right) \geq 0, \; k = \{1, 2\} \tag{B.29}$$

Ce formalisme mécanique a été utilisé dans un cadre thermomécanique couplé sur la base d'une approximation de Taylor-Quinney de paramètre β_k :

$$\left(\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \eta_k} \dot{\eta}_k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_s^k} \dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_c^k} \dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \alpha_k^2} \dot{\alpha}_k^2 \right) = (1 - \beta_k) \bar{M}^k : \bar{D}_k^v, \; k = \{1, 2\} \tag{B.30}$$

L'équation (B.29) devient :

$$\varphi_{int} = \bar{M}^k : \bar{D}_k^v - (1 - \beta_k) \bar{M}^k : \bar{D}_k^v = \beta_k \bar{M}^k : \bar{D}_k^v, \; k = \{1, 2\} \tag{B.31}$$

Le tenseur du gradient des vitesses des processus inélastiques se déduit des équations (B.29) et (B.30) :

$$\bar{D}_k^v = \frac{3}{2} \frac{1}{1 - \beta_k} \frac{1}{|dev(\bar{M}^k)|} \left(\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \eta_k} \dot{\eta}_k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_s^k} \dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_c^k} \dot{N}_c^k + \frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \alpha_k^2} \dot{\alpha}_k^2 \right) \left(\frac{dev(\bar{M}^k)}{|dev(\bar{M}^k)|} \right) \tag{B.32}$$

Avec la contrainte de Mandel et la norme $|\bullet|$ qui s'écrivent [188], [189] :

$$\bar{M} = J R^{e-1} \sigma R^{e-T} \tag{B.33}$$

$$| \bullet | = \sqrt{\frac{3}{2} \bullet : \bullet} \tag{B.34}$$

L'équation d'évolution de $\bar{F}_k^v$ s'écrit alors (3.7) :

$$\dot{\bar{F}}_k^v = \bar{D}_k^v \bar{F}_k^v, \ \bar{D}_k^v = \dot{\bar{\gamma}}_k^v \bar{N}_k^v \tag{B.35}$$

avec $\overline{N}_k^v = \dfrac{dev(\bar{M}^k)}{|dev(\bar{M}^k)|}$ et $\dot{\bar{\gamma}}_k$ la vitesse de cisaillement visqueux.

Dans l'état intermédiaire, le potentiel d'Edwards-Vilgis s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_v^k(\bar{I}_1^{ek}, \bar{I}_2^{ek}, \bar{I}_3^{ek}, N_c^k, N_s^k, \alpha_k^2, \eta_k) =& \frac{1}{2} k\theta \left[N_c^k \left(ln(1-\alpha_k^2 \bar{I}_1^{ek}) + \frac{(1-\alpha_k^2 \bar{I}_1^{ek})\bar{I}_1^{ek}}{(1-\alpha_k^2 \bar{I}_1^{ek})} \right) \right. \\ & + N_s^k \left(\frac{(1-\alpha_k^2)(1+\eta_k)(\bar{I}_1^{ek} + 2\eta_k \bar{I}_2^{ek} + 3\eta_k^2 \bar{I}_3^{ek})}{(1-\alpha_k^2 \bar{I}_1^{ek})(1+\eta_k \bar{I}_1^{ek} + \eta_k^2 \bar{I}_2^{ek} + \eta_k^3 \bar{I}_3^{ek})} \right. \\ & \left. \left. + ln((1-\alpha_k^2 \bar{I}_1^{ek})(1+\eta_k \bar{I}_1^{ek} + \eta_k^2 \bar{I}_2^{ek} + \eta_k^3 \bar{I}_3^{ek})) \right) \right] \end{aligned} \tag{B.36}$$

avec

$$\begin{cases} \bar{I}_1^{ek} = tr(\overline{C}_k^e) \\ \bar{I}_2^{ek} = \dfrac{1}{2} \left[(\bar{I}_1^{ek})^2 - tr((\overline{C}_k^e)^2) \right] \\ \bar{I}_3^{ek} = det(\overline{C}_k^e) \end{cases} \tag{B.37}$$

La partie de l'énergie libre liée à la transformation volumétrique est choisie sous la forme suivante d'après Simo et al. [187] :

$$\bar{\psi}_J(J) = \frac{1}{2} K_B \left[\frac{1}{2}(J^2 - 1) - lnJ \right] \tag{B.38}$$

Pour la suite du chapitre et pour les deux branches, N_s et N_c seront égaux respectivement à $N_s k\theta$ et $N_c k\theta$. Les dérivées partielles $\dfrac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \bar{I}_1^k}$, $\dfrac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \bar{I}_2^k}$, $\dfrac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \eta^k}$, $\dfrac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \alpha_k^2}$, $\dfrac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_s^k}$ et $\dfrac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial N_c^k}$ sont présentées dans l'annexe C.

Annexe C

Écriture des dérivées partielles

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \bar{I}_1^k} = \quad & \frac{1}{2}\left[N_c^k\left(\frac{1-2\alpha_k^2-\alpha_k^4\bar{I}_1^k}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)^2}\right)+\right.\\ & N_s^k\left(-\frac{\alpha_k^2(1+\eta_k)(1-\alpha_k^2)}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)^2}\,\frac{\bar{I}_1^k+2\eta_k\bar{I}_2^k+3\eta_k^2\bar{I}_3^k}{1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k}\right.\\ & +\ \frac{(1+\eta_k)(1-\alpha_k^2)}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)}\left(\frac{1-2\eta_k^2\bar{I}_2^k-2\eta_k^3\bar{I}_3^k}{(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k)^2}\right)\\ & \left.\left.-\frac{\alpha_k^2}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)}+\frac{\eta_k^2}{1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k}\right)\right]\end{aligned} \tag{C.1}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \bar{I}_2^k} =& \frac{1}{2}N_s^k\left(\frac{(1+\eta_k)(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)}\right.\\ & \frac{2\eta_k(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k)-\eta_k^2}{(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k)^2}\\ & \left.+\ \frac{\eta_k^2}{1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k}\right)\end{aligned} \tag{C.2}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{\psi}_v^k}{\partial \eta^k} =& \frac{1}{2}N_s^k\left(\frac{(1-\alpha_k^2)((\bar{I}_1^k+2\eta_k\bar{I}_2^k+3\eta_k^2\bar{I}_3^k)+2(1+\eta_k)(\bar{I}_2^k+3\eta_k\bar{I}_3^k))}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k)}\right.\\ & -\frac{(1-\alpha_k^2)(1+\eta_k)(\bar{I}_1^k+2\eta_k\bar{I}_2^k+3\eta_k^2\bar{I}_3^k)^2}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k)^2}\\ & \left.+\frac{(\bar{I}_1^k+2\eta_k\bar{I}_2^k+3\eta_k^2\bar{I}_3^k)}{(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k)}\right)\end{aligned} \tag{C.3}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\bar{\psi}_v^k}{\partial\alpha_k^2} =&\frac{1}{2}\left[N_c^k\left(\bar{I}_1^k\frac{\bar{I}_1^k-1}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)^2}-\frac{\bar{I}_1^k}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)}\right)\right.\\&\left.+N_s^k\left(\frac{(1+\eta_k)(\bar{I}_1^k+2\eta_k\bar{I}_2^k+3\eta_k^2\bar{I}_3^k)^2}{(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k)}\frac{\bar{I}_1^k-1}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)^2}-\frac{\bar{I}_1^k}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)}\right)\right]\end{aligned} \tag{C.4}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\bar{\psi}_v^k}{\partial N_s^k} =&\frac{1}{2}\left(\frac{(1-\alpha_k^2)(1+\eta_k)(\bar{I}_1^k+2\eta_k\bar{I}_2^k+3\eta_k^2\bar{I}_3^k)^2}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k)}\right.\\&\left.+ln((1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)(1+\eta_k\bar{I}_1^k+\eta_k^2\bar{I}_2^k+\eta_k^3\bar{I}_3^k))\right)\end{aligned} \tag{C.5}$$

$$\frac{\partial\bar{\psi}_v^k}{\partial N_c^k} = \frac{1}{2}\left(ln(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)+\frac{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)\bar{I}_1^k}{(1-\alpha_k^2\bar{I}_1^k)}\right) \tag{C.6}$$

Annexe D

Paramètres issus de l'identification pour les cas 1 à 4 et pour une vitesse d'étirage de 0,05 s^{-1} sur le caoutchouc naturel

	cas 1	**cas 2**	**cas 3**	**cas 4**
branche 1				
$\mathbf{Ns_{b1}}$	0,515	0,483	0,45	0,35
$\mathbf{Nc_{b1}}$	0,061	0,065	0,015	0,009
$\alpha^{\mathbf{2}}_{\mathbf{b1}}$	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
$\beta_{\mathbf{b1}}$	0	0	0	0
$\mathbf{Z}$	1.10^{-6}	1.10^{-6}	1.10^{-6}	1.10^{-6}
branche 2				
$\mathbf{N^{b2}_{s\ init}}$	0,022	0,032	0,064	0,063
$\mathbf{Nc_{b1}}$	0	0	0	0
$\alpha^{\mathbf{2}}_{\mathbf{b2}}$	0,071	0,062	0,071	0,053
$\beta_{\mathbf{b2}}$	0	0	0	0
$\mathbf{E_n}$	25,263	26,95	17,16	27,936
χ	4,365	4,69	7,057	5,378
$\mathbf{n}$	0,37	0,296	0,3	0,295
$\mathbf{\Delta}\psi^{\mathbf{b^2}}_{\mathbf{lim}}$	97	78,9	34,3	55
$\nu_{\mathbf{1}}$	$3,84.10^{6}$	$2,75.10^{6}$	8634	$2,05.10^{6}$
$\nu_{\mathbf{2}}$	$1,345.10^{-7}$	$1,234.10^{-7}$	$3,91.10^{-7}$	$1,25.10^{-7}$

Tableau D.1 – Valeurs des paramètres obtenus par l'identification pour les essais sur le caoutchouc naturel à une vitesse d'étirage de $0,05\ s^{-1}$.

Annexe E

Paramètres issus de l'identification pour les essais sur le PET à 90 °C

	$\dot{\epsilon} = \mathbf{0,01\ s^{-1}}$	$\dot{\epsilon} = \mathbf{0,01\ s^{-1}}$	$\dot{\epsilon} = \mathbf{0,001\ s^{-1}}$
branche 1	petites déformations	grandes déformations	
$\mathbf{Ns_{b1}}$	2,25	1,71	1,2
$\mathbf{Nc_{b1}}$	0	0	0
$\alpha^{\mathbf{2}}_{\mathbf{b1}}$	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
$\beta_{\mathbf{b1}}$	0	0	0
$\mathbf{Z}$	13.10^{-3}	$0,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$
branche 2			
$\mathbf{N^{b2}_{s\ init}}$	$7,46.10^{-2}$	$6,2.10^{-2}$	$1,632.10^{-1}$
$\mathbf{Nc_{b2}}$	0	0	0
$\alpha^{\mathbf{2}}_{\mathbf{b2}}$	0,269	$8,94.10^{-2}$	$3,4.10^{-4}$
$\beta_{\mathbf{b2}}$	0	0	0
$\mathbf{E_n}$	16,74	13,62	21
χ	2,705	5,47	2,28
$\mathbf{n}$	-	0,36	0,31
$\mathbf{\Delta}\psi^{\mathbf{b^2}}_{\mathbf{lim}}$	-	23	11,5
$\nu_{\mathbf{1}}$	$4,63.10^{8}$	$9,04.10^{8}$	$2,28.10^{9}$
$\nu_{\mathbf{2}}$	$5,414.10^{8}$	$1,05.10^{9}$	$6,323.10^{9}$

Tableau E.1 – Valeurs des paramètres obtenus par l'identification pour le PET étiré à 90 °C et à deux vitesses de déformation.

Références bibliographiques

[1] E. Déloye. Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET. - Etude expérimentale. page 149, 2006.

[2] R. de P. Daubeny, C. W. Bunn, and C. J. Brown. The crystal structure of polyethylene terephthalate. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 226(1167) :531–542, 1954.

[3] C. W. Bunn. Molecular Structure and Rubber-Like Elasticity. I. The Crystal Structures of Formula Gutta-Percha, Rubber and Polychloroprene. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 180(980) :40–66, 1942.

[4] S. C. Nyburg. X-ray determination of crystallinity in deformed natural rubber. 5(9) :321–324, 1954.

[5] Y. Takahashi and T. Kumano. Crystal Structure of Natural Rubber. *Macromolecules*, 37(13) :4860–4864, 2004.

[6] H. Mark and G. v. Susich. Ueber geregelte Mizellarstrukturen von Kautschuk. *Kolloid-Zeitschrift*, 46(1) :11–21, sep 1928.

[7] W. Lotmar and K. H. Meyer. Uber den Feinbau des kristallisierten Kautschuks. *Monatshefte für Chemie*, 1936.

[8] G. Rajkumar, J. M. Squire, and S. Arnott. A New Structure for Crystalline Natural Rubber. *Macromolecules*, 39(20) :7004–7014, 2006.

[9] S. Trabelsi. *Etude statique et dynamique de la cristallisation des élastomères sous tension*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, 2002.

[10] L. A. Wood and N. Bekkedahl. Crystallization of unvulcanized rubber at different temperatures. *Journal of Applied Physics*, 17(5) :362, 1946.

[11] J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal, and C. Gauthier. New insights into the cold crystallization of filled natural rubber. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 45(8) :955–962, apr 2007.

[12] P. J. Phillips and N. Vatansever. Regime transitions in fractions of cis-polyisoprene. *Macromolecules*, 20(9) :2138–2146, sep 1987.

[13] G. J. Rensch, P. J. Phillips, N. Vatansever, and V. A. Gonzalez. The crystallization behavior of Cis-polyisoprenes extracted from the guayule plant. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 24(9) :1943–1959, sep 1986.

[14] B. C. Edwards. The nature of multiple melting transitions in cis-polyisoprene. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 13(7) :1387–1405, jul 1975.

[15] A. N. Gent, S. Kawahara, and J. Zhao. Crystallization and Strength of Natural Rubber and Synthetic cis-1,4-Polyisoprene. *Rubber Chemistry and Technology*, 71(4) :668–678, sep 1998.

[16] A. N. Gent. Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates. *Transactions of the Faraday Society*, 50(5) :521–533, 1954.

[17] S. Trabelsi, P. A. Albouy, and J. Rault. Stress-Induced Crystallization Properties of Natural and Synthetic CIS-Polyisoprene. *Rubber Chemistry and Technology*, 77(2) :303–316, may 2004.

[18] A. J. McHugh. Mechanisms of flow induced crystallization. *Polymer Engineering and Science*, 22(1) :15–26, jan 1982.

[19] R. H. Somani, L. Yang, L. Zhu, and B. S. Hsiao. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts. *Polymer*, 46(20) :8587–8623, 2005.

[20] E. H. Andrews, P. J. Owen, and A. Singh. Microkinetics of Lamellar Crystallization in a Long Chain Polymer. *Rubber Chemistry and Technology*, 45(5) :1315–1333, sep 1972.

[21] G. R. Mitchell. A wide-angle X-ray study of the development of molecular orientation in crosslinked natural rubber. *Polymer*, 25(11) :1562–1572, 1984.

[22] B. Amram, L. Bokobza, J. P. Queslel, and L. Monnerie. Fourier-transform infra-red dichroism study of molecular orientation in synthetic high cis-1,4-polyisoprene and in natural rubber. *Polymer*, 27(6) :877–882, 1986.

[23] S. Murakami, K. Senoo, S. Toki, and S. Kohjiya. Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation. *Polymer*, 43(7) :2117–2120, 2002.

[24] S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, B. S. Hsiao, S. Murakami, K. Senoo, and S. Kohjiya. New Insights into Structural Development in Natural Rubber during Uniaxial Deformation by In Situ Synchrotron X-ray Diffraction. *Macromolecules*, 35(17) :6578–6584, 2002.

[25] S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, and B. S. Hsiao. Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Polymer*, 44(19) :6003–6011, 2003.

[26] S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, B. S. Hsiao, S. Murakami, M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Poompradub, Y. Ikeda, and A. H. Tsou. Strain-Induced Molecular Orientation and Crystallization in Natural and Synthetic Rubbers under Uniaxial Deformation by in-situ Synchrotron X-ray Study. *Rubber Chemistry and Technology*, 77(2) :317–335, may 2004.

[27] M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, and B. S. Hsiao. Effect of network-chain length on strain-induced crystallization of NR and IR vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 77(4) :711–723, 2004.

[28] J. R. Katz. Röntgenspektrographische Untersuchungen am gedehnten Kautschuk und ihre mögliche Bedeutung für das Problem der Dehnungseigenschaften dieser Substanz. *Die Naturwissenschaften*, 13(19) :410–416, may 1925.

[29] B. Huneau. Strain-induced crystallization of natural rubber : A review of X-Ray diffraction investigations. *Rubber Chemistry and Technology*, 84(3) :425–452, sep 2011.

[30] P. A. Albouy and P. Sotta. Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber. In *Advances in Polymer Sciences*, pages 1–39. Springer Berlin Heidelberg, 2015.

[31] S. Trabelsi, P. A. Albouy, and J. Rault. Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural Rubber. *Macromolecules*, 36(20) :7624–7639, oct 2003.

[32] M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, and B. S. Hsiao. Orientation and Crystallization of Natural Rubber Network As Revealed by WAXD Using Synchrotron Radiation. *Macromolecules*, 37(9) :3299–3309, may 2004.

[33] M. Tosaka. Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber as revealed by X-ray diffraction using synchrotron radiation. *Polymer Journal*, 39(12) :1207–1220, dec 2007.

[34] J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal, and C. Gauthier. Molecular weight between physical entanglements in natural rubber : A critical parameter during strain-induced crystallization. *Polymer*, 48(4) :1042–1046, feb 2007.

[35] J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy, and Y. Bomal. Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber. *Polymer*, 48(23) :6893–6901, nov 2007.

[36] P. J. Flory. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching. *The Journal of Chemical Physics*, 15(6) :397, nov 1947.

[37] M. Tosaka, Shinzo Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, and B. S. Hsiao. Molecular orientation and stress relaxation during strain-induced crystallization of vulcanized natural rubber. *Polymer Journal*, 42(6) :474–481, jun 2010.

[38] J. Marchal. *Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes*. PhD thesis, Université Paris XI, 2006.

[39] P. A. Albouy, J. Marchal, and J. Rault. Chain orientation in natural rubber, Part I : The inverse yielding effect. *The European physical journal. E*, 17(3) :247–259, jul 2005.

[40] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, and P. A. Albouy. Stress-Induced Crystallization and Reinforcement in Filled Natural Rubbers : H NMR Study. *Macromolecules*, 39(24) :8356–8368, nov 2006.

[41] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, and P. A. Albouy. Chain orientation in natural rubber, Part II : 2H-NMR study. *The European physical journal. E, Soft matter*, 21(3) :243–61, nov 2006.

[42] N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, and E. Munch. Compared abilities of filled and unfilled natural rubbers to crystallize in a large strain rate domain. *Composites Science and Technology*, 108 :9–15, feb 2015.

[43] Y. Miyamoto, H. Yamao, and K. Sekimoto. Crystallization and Melting of Polyisoprene Rubber under Uniaxial Deformation. *Macromolecules*, 36(17) :6462–6471, aug 2003.

[44] S. Amnuaypornsri, S. Toki, B. S. Hsiao, and J. Sakdapipanich. The effects of endlinking network and entanglement to stress–strain relation and strain-induced crystallization of un-vulcanized and vulcanized natural rubber. *Polymer*, 53(15) :3325–3330, 2012.

[45] N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch, and C. Rochas. Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber. *Polymer*, 53(13) :2540–2543, jun 2012.

[46] P. A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau, and P. Sotta. A stroboscopic X-ray apparatus for the study of the kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber. *Polymer*, 53(15) :3313–3324, 2012.

[47] L. R. G. Treloar. The photo-elastic properties of rubber II. Double refraction and crystallisation in stretched vulcanised rubber. *Transactions of the Faraday Society*, 43 :284–293, 1947.

[48] H. Kawai. Dynamic X-ray diffraction technique for measuring rheo-optical properties of crystalline polymeric materials. *Rheologica Acta*, 14(1) :27–47, jan 1975.

[49] Y. Tanaka. Structural characterization of natural polyisoprenes : Solve the mystery of natural rubber based on structural study. *Rubber Chemistry and Technology*, 74(3) :355–375, jul 2001.

[50] N. Saintier. *Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagment et critère local d'amorçage de fissure*. PhD thesis, 2001.

[51] W. V. Mars and A. Fatemi. A literature survey on fatigue analysis approaches for rubber. *International Journal of Fatigue*, 24(9) :949–961, sep 2002.

[52] W. V. Mars and A. Fatemi. Factors that Affect the Fatigue Life of Rubber : A Literature Survey. *Rubber Chemistry and Technology*, 77(3) :391–412, jul 2004.

[53] S. Beurrot, B. Huneau, E. Verron, P. Rublon, D. Thiaudière, C. Mocuta, and A. Zozulya. In-situ synchrotron X-ray diffraction study of strain induced crystallisation of natural rubber during fatigue tests. *Plastics, Rubber and Composites*, 41(7) :290–295, sep 2012.

[54] S. Beurrot. *Cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en fatigue et sous sollicitation multiaxiale*. PhD thesis, Ecole Centrale de Nantes, 2012.

[55] K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth, and G. Heinrich. Kinetics of Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber Studied by WAXD : Dynamic and Impact Tensile Experiments. *Macromolecules*, 45(19) :7914–7919, oct 2012.

[56] D. J. Lee and J. A. Donovan. Microstructural Changes in the Crack Tip Region of Carbon-Black-Filled Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 60(5) :910–923, nov 1987.

[57] S. Trabelsi, P. A. Albouy, and J. Rault. Stress-induced crystallization around a crack tip in natural rubber. *Macromolecules*, 35(27) :10054–10061, dec 2002.

[58] P. Rublon, B. Huneau, N. Saintier, S. Beurrot, A. Leygue, E. Verron, C. Mocuta, D. Thiaudière, and D. Berghezan. In situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction investigation of fatigue cracks in natural rubber. *Journal of synchrotron radiation*, 20(Pt 1) :105–9, jan 2013.

[59] P. Rublon. *Etude expérimentale multi-échelle de la propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel*. PhD thesis, Ecole Centrale de Nantes, 2013.

[60] K. Layouni. *Comportement et fatigue multiaxiale d'un élastomère chargé (NR-CB)*. PhD thesis, Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris, Paristech, 2004.

[61] R. de P. Daubeny and C. W. Bunn. The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 226(1167) :531–542, dec 1954.

[62] P. H. Geil. Crystal Structure, Morphology, and Orientation of Polyesters : Section 3. In *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, pages 185–211. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, jan 2005.

[63] F. Auriemma, G. Guerra, L. Parravicini, V. Petraccone, and G. Russo. Evaluation of the orientation coefficient for the c axis in poly(ethylene terephthalate) fibers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 33(13) :1917–1924, 1995.

[64] X. F. Lu and J. N. Hay. Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 42(23) :9423–9431, 2001.

[65] F. J. Medellin-Rodriguez, P. J. Phillips, J. S. Lin, and R. Campos. The triple melting behavior of poly(ethylene terephthalate) : Molecular weight effects. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 35(11) :1757–1774, aug 1997.

[66] L. Baldenegro-Perez, D. Navarro-Rodriguez, F. Medellin-Rodriguez, B. Hsiao, C. Avila-Orta, and I. Sics. Molecular Weight and Crystallization Temperature Effects on Poly(ethylene terephthalate) (PET) Homopolymers, an Isothermal Crystallization Analysis. *Polymers*, 6(2) :583–600, feb 2014.

[67] J. B. Faisant de Champchesnel. *Etude et caractérisation microstructurale de films bi-étirés de poly(éthylène téréphtalate) : analyse de l'étirage transversal*. PhD thesis, Université Paris VI, 1994.

[68] J. Guèvremont, A. Ajji, K. C. Cole, and M. M. Dumoulin. Orientation and conformation in poly(ethylene terephthalate) with low draw ratios as characterized by specular reflection infra-red spectroscopy. *Polymer*, 36(17) :3385–3392, 1995.

[69] A. Ajji, K. C. Cole, M. M. Dumoulin, and J. Brisson. Amorphous orientation of poly(ethylene terephthalate) by X-ray diffraction in combination with Fourier transform infra-red spectroscopy. *Polymer*, 36(21) :4023–4030, 1995.

[70] P. Lapersonne, D. I. Bower, and I. M. Ward. Benzene ring orientation in uniaxial-planar poly(ethylene terephthalate) films. *Polymer*, 33(6) :1266–1276, 1992.

[71] A. Cunningham, I. M. Ward, H. A. Willis, and V. Zichy. An infra-red spectroscopic study of molecular orientation and conformational changes in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 15(11) :749–756, 1974.

[72] J. B. Faisant de Champchesnel, J. F. Tassin, L. Monnerie, P. Sergot, and G. Lorentz. Amorphous phase orientation in biaxially drawn poly(ethylene terephthalate) films. *Polymer*, 38(16) :4165–4173, 1997.

[73] A. C. Middleton, R. A. Duckett, I. M. Ward, A. Mahendrasingam, and C. Martin. Real-time FTIR and WAXS studies of drawing behavior of poly(ethylene terephthalate) films. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(10) :1825–1837, 2001.

[74] C. J. Heffelfinger and P. G. Schmidt. Structure and properties of oriented poly(ethylene terephthalate) films. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(8) :2661–2680, aug 1965.

[75] E. A. Lofgren and S. A. Jabarin. Polarized internal reflectance spectroscopic studies of oriented poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 51(7) :1251–1267, feb 1994.

[76] A. Ajji, J. Guèvremont, K. C. Cole, and M. M. Dumoulin. Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 37(16) :3707–3714, 1996.

[77] J. H. Nobbs, D. I. Bower, and I. M. Ward. A study of molecular orientation in drawn and shrunk poly(ethylene terephthalate) by means of birefringence, polarized fluorescence and X-ray diffraction measurements. *Polymer*, 17(1) :25–36, jan 1976.

[78] E. Dargent, J. Grenet, and X. Auvray. Thermal behaviour of drawn semicrystalline poly(ethylene terephthalate) films. *Journal of Thermal Analysis*, 41(6) :1409–1415, jun 1994.

[79] E. Dargent, J. Grenet, and A. Dahoun. Evolution of hot strain induced crystalline texture of poly(ethylene terephthalate) films. *Polymer Engineering and Science*, 37(11) :1853–1857, nov 1997.

[80] S. A. Jabarin. Strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 32(18) :1341–1349, sep 1992.

[81] S. A. Jabarin. Orientation studies of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 24(5) :376–384, apr 1984.

[82] M. Casey. Studies of the morphology of one-way drawn poly(ethylene terephthalate) films by X-ray diffraction. *Polymer*, 18(12) :1219–1226, 1977.

[83] D. R. Salem. Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of strain rate. *Polymer*, 33(15) :3182–3188, jan 1992.

[84] D. R. Salem. Crystallization kinetics during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : strain-rate/draw-time superposition. *Polymer*, 33(15) :3189–3192, 1992.

[85] D. R. Salem. Microstructure development during constant-force drawing of poly(ethylene terephthalate) film. *Polymer*, 39(26) :7067–7077, 1998.

[86] U. Göschel. Two-dimensional small-angle X-ray scattering studies on oriented poly(ethylene terephthalate) films. *Polymer*, 36(6) :1157–1165, 1995.

[87] U. Göschel, K. Deutscher, and V. Abetz. Wide-angle X-ray scattering studies using an area detector : crystallite orientation in semicrystalline PET structures. *Polymer*, 37(1) :1–6, jan 1996.

[88] J. B. Faisant de Champchesnel, D. I. Bower, I. M. Ward, J. F. Tassin, and G. Lorentz. Development of molecular orientation in sequentially drawn PET films. *Polymer*, 34(18) :3763–3770, 1993.

[89] M. Vigny, J. F. Tassin, A. Gibaud, and G. Lorentz. Study of the molecular structure of PET films obtained by an inverse stretching process. Part I : Constant speed drawing of amorphous films. *Polymer Engineering and Science*, 37(11) :1785–1794, nov 1997.

[90] M. Vigny, J. F. Tassin, and 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(2) :397–406, 1999.

[91] A. Ajji, K. C. Cole, M. M. Dumoulin, and I. M. Ward. Orientation of amorphous poly(ethylene terephthalate) by tensile drawing, roll-drawing, and die-drawing. *Polymer Engineering and Science Science*, 37(11) :1801–1808, 1997.

[92] P. Lapersonne, J. F. Tassin, and L. Monnerie. Uniaxial planar deformation of PET films : 2. Characterization of the orientation from measurements of refractive indices. *Polymer*, 35(10) :2192–2196, 1994.

[93] G. Le Bourvellec, L. Monnerie, and J. P. Jarry. Amorphous orientation and induced crystallization in uniaxially stretched poly(ethylene terephthalate glycol). *Polymer*, 27(6) :856–860, 1986.

[94] B. Clauss and D. R. Salem. Characterization of the non-crystalline phase of oriented poly(ethylene terephthalate) by chain-intrinsic fluorescence. *Polymer*, 33(15) :3193–3202, 1992.

[95] G. le Bourvellec, L. Monnerie, and J. P. Jarry. Kinetics of induced crystallization during stretching and annealing of poly(ethylene terephthalate) films. *Polymer*, 28(10) :1712–1716, 1987.

[96] G. Le Bourvellec, J. Beautemps, and J. P. Jarry. Stretching of PET films under constant load. I. Kinetics of deformation. *Journal of Applied Polymer Science*, 39(2) :319–328, jan 1990.

[97] P. Lapersonne, J. F. Tassin, P. Sergot, L. Monnerie, and G. Le Bourvellec. Fluorescence polarization characterization of biaxial orientation. *Polymer*, 30(8) :1558–1564, 1989.

[98] D. R. Salem. Crystallization during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of temperature on strain-rate/draw-time superposition. *Polymer*, 35(4) :771–776, 1994.

[99] R. M. Gohil and D. R. Salem. Orientation distribution in the noncrystalline regions of biaxially drawn poly(ethylene terephthalate) film : A chain-intrinsic fluorescence study. *Journal of Applied Polymer Science*, 47(11) :1989–1998, mar 1993.

[100] P. Chandran and S. A. 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) :153–165, jan 1993.

[101] M. Cakmak, J. L. White, and J. E. Spruiell. Structural Characterization of Crystallinity and Crystalline Orientation in Simultaneously Biaxially Stretched and Annealed Polyethylene Terephthalate Films. *Journal of Polymer Engineering*, 6(1-4) :291–312, jan 1986.

[102] N. Billon, M. Picard, and E. Gorlier. Stretch blow moulding of PET ; structure development and constitutive model. 7(3) :369–378, 2014.

[103] E. Dargent. *Evolution de la microstructure de films polyester soumis à un traitement thermomécanique*. PhD thesis, Université de Rouen, 1994.

[104] D. J. Blundell, D. H. MacKerron, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, R. J. Oldman, R. J. Rule, and C. Riekel. Characterization of strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates using synchrotron radiation. *Polymer*, 37(15) :3303–3311, 1996.

[105] P. L. Carr, T. M. Nicholson, and I. M. Ward. Mesophase structures in poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene naphthalate) and poly(ethylene naphthalate bibenzoate). *Polymers for Advanced Technologies*, 8(10) :592–600, oct 1997.

[106] A. Mahendrasingam, D. J. Blundell, A. K. Wright, V. Urban, T. Narayanan, and W. Fuller. Observations of structure development during crystallisation of oriented poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 44(19) :5915–5925, 2003.

[107] E. Gorlier, J. M. Haudin, and N. Billon. Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading. *Polymer*, 42(23) :9541–9549, 2001.

[108] S. Ran, Z. Wang, C. Burger, B. Chu, and B. S. Hsiao. Mesophase as the Precursor for Strain-Induced Crystallization in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Film. *Macromolecules*, 35(27) :10102–10107, 2002.

[109] G. E. Welsh, D. J. Blundell, and A. H. Windle. A transient mesophase on drawing polymers based on polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene naphthoate (PEN). *Journal of materials science*, 5 :5225–5240, 2000.

[110] A. Flores, M. Tanigaki, T. Asano, F. Balta, M. Forhad, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi, and I. Hatta. Crystallization of oriented amorphous poly (ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness. 40 :6475–6484, 1999.

[111] D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, and B. S. Hsiao. Mechanism of Structural Formation by Uniaxial Deformation in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) above the Glass Temperature. *Macromolecules*, 36(25) :9275–9280, 2003.

[112] E. Gorlier. *Caractérisation rhéologique et structurale d'un PET. Application au procédé de bi-étirage soufflage de bouteilles*. PhD thesis, Mines Paristech, 2001.

[113] J. Stockfleth, L. Salamon, and G. Hinrichsen. On the deformation mechanisms of oriented PET and PP films under load. *Colloid & Polymer Science*, 271(5) :423–435, may 1993.

[114] D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, B. S. Hsiao, and T. Kikutani. Superstructure Evolution in Poly(ethylene terephthalate) du-

ring Uniaxial Deformation above Glass Transition Temperature. *Macromolecules*, 39(8) :2909–2920, 2006.

[115] P. Lapersonne, J. F. Tassin, L. Monnerie, and J. Beautemps. Uniaxial-planar deformation of poly(ethylene terephthalate) films : 1. Characterization of the crystalline phase. *Polymer*, 32(18) :3331–3339, 1991.

[116] M. Picard. *Evolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; corrélation au durcissement structural*. PhD thesis, Mines Paristech, 2008.

[117] P. J. Flory and J. Rehner. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 11(11) :521, 1943.

[118] J. C. Mitchell and D. J. Meier. Rapid stress-induced crystallization in natural rubber. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 6(10) :1689–1703, oct 1968.

[119] B. Wunderlich. Macromolecular physics. Vol. 3 : Crystal melting. *Acta Polymerica*, 32(7) :413–413, jul 1981.

[120] S. Montserrat and P. Cortés. Physical ageing studies in semicrystalline poly(ethylene terephthalate). *Journal of Materials Science*, 30(7) :1790–1793, 1995.

[121] A. Aref-Azar, F. Arnoux, F. Biddlestone, and J. N. Hay. Physical ageing in amorphous and crystalline polymers. Part 2. Polyethylene terephthalate. *Thermochimica Acta*, 273 :217–229, 1996.

[122] Y. Pannier, H. Proudhon, C. Mocuta, D. Thiaudière, and S. Cantournet. In situ multiaxial loading frame to probe elastomers using X-ray scattering research papers. *Journal of synchrotron radiation*, pages 1–5, 2010.

[123] A. Immirzi, C. Tedesco, G. Monaco, and A. E. Tonelli. Crystal Structure and Melting Entropy of Natural Rubber. *Macromolecules*, 38(4) :1223–1231, feb 2005.

[124] W. O. Statton and G. M. Godard. Tridirectional X-Ray Patterns of Oriented Film at Wide and Small Angles. *Journal of Applied Physics*, 28(10) :1111, 1957.

[125] R. W. Ogden. *Non-linear elastic deformations*. Publications, Dover, Mineola, New York, 1984.

[126] S. Toki, T. Fujimaki, and M. Okuyama. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique. *Polymer*, 41(14) :5423–5429, 2000.

[127] S. Toki, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsri, and J. Sakdapipanich. New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction. *Polymer*, 50(9) :2142–2148, 2009.

[128] N. Candau, R. Laghmach, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, T. Biben, and E. Munch. Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber and Cross-Link Densities Heterogeneities. *Macromolecules*, 47(16) :5815–5824, aug 2014.

[129] N. Candau, R. Laghmach, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, T. Biben, and E. Munch. Influence of strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber. *European Polymer Journal*, 64 :244–252, mar 2015.

[130] M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, and B. S. Hsiao. Orientation and Crystallization of Natural Rubber Network As Revealed by WAXD Using Synchrotron Radiation. *Macromolecules*, 37(9) :3299–3309, may 2004.

[131] S. Poompradub, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, and B. S. Hsiao. Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates. *Journal of Applied Physics*, 97(10) :103529, 2005.

[132] B. Heuwers, D. Quitmann, R. Hoeher, F. M. Reinders, S. Tiemeyer, C. Sternemann, M. Tolan, F. Katzenberg, and J. C. Tiller. Stress-Induced Stabilization of Crystals in Shape Memory Natural Rubber. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(2) :180–184, jan 2013.

[133] R. Oono, K. Miyasaka, and K. Ishikawa. Crystallization kinetics of biaxially stretched natural rubber. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 11(8) :1477–1488, aug 1973.

[134] R. Oono, H. Ikeda, and Y. Todani. Mechanical properties and structural change of carbon black filled SBR under uni and biaxial stretching. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 46(1) :47–62, aug 1975.

[135] C. G'Sell, J. M. Hiver, A. Dahoun, and A. Souahi. Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point. *Journal of Materials Science*, 27(18) :5031–5039, 1992.

[136] V. B. Gupta, J. Radhakrishnan, and S. K. Sett. Interaction between thermal shrinkage and crystallization in axially oriented poly(ethylene terephthalate) fibres and films. *Polymer*, 34(18) :3814–3822, sep 1993.

[137] T. Asano and T. Seto. Morphological studies of cold drawn poly(ethylene terephthalate). 5(1) :72–85, 1973.

[138] A. K. Oultache, X. Kong, C. Pellerin, J. Brisson, M. Pézolet, and R. E. Prud'homme. Orientation and relaxation of orientation of amorphous poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 42(21) :9051–9058, oct 2001.

[139] D. J. Blundell, A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D. H. MacKerron, J. L. Harvie, R. J. Oldman, and C. Riekel. Orientation prior to crystallisation during drawing of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 41(21) :7793–7802, 2000.

[140] R. Matthews. The effects of stress relaxation on the structure and orientation of tensile drawn poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 41(19) :7139–7145, sep 2000.

[141] R. Pearce, K. C. Cole, A. Ajji, and M. M. Dumoulin. Studies of post drawing relaxation phenomena in poly(ethylene terephthalate) by infrared spectroscopy. *Polymer Engineering & Science*, 37(11) :1795–1800, nov 1997.

[142] D. Kawakami, B. S. Hsiao, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, and T. Kikutani. Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature. *Polymer*, 45(3) :905–918, 2004.

[143] F. Chaari, M. Chaouche, and J. Doucet. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) under tensile strain : crystalline development versus mechanical behaviour. *Polymer*, 44(2) :473–479, jan 2003.

[144] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D. J. Blundell, R. J. Oldman, D. H. MacKerron, J. L. Harvie, and C. Riekel. Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallization in poly(ethylene terephthalate). 2000.

[145] M. Cakmak, J. E. Spruiell, J. L. White, and J. S. Lin. Small angle and wide angle x-ray pole figure studies on simultaneous biaxially stretched poly(ethylene terephthalate) (PET) films. *Polymer Engineering and Science*, 27(12) :893–905, jul 1987.

[146] D. Kawakami, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, S. M. Chiao, B. S. Hsiao, and T. Kikutani. New Insights into Lamellar Structure Development and SAXS/WAXD Sequence Appearance during Uniaxial Stretching of Amorphous Poly(ethylene terephthalate) above Glass Transition Temperature. *Macromolecules*, 41(8) :2859–2867, apr 2008.

[147] M. Cakmak, M. Hassan, E. Unsal, and C. Martins. A fast real time measurement system to track in and out of plane optical retardation, birefringence, true stress,

and true strain during biaxial stretching of polymer films. *Review of Scientific Instruments*, 83(12) :123901, 2012.

[148] Y. Marco, L. Chevalier, G. Régnier, and A. Poitou. Induced crystallization and orientation of poly(ethylene terephthalate) during uniaxial and biaxial elongation. *Macromolecular Symposia*, 185(1) :15–34, aug 2002.

[149] S. Becker, C. Combeaud, F. Fournier, J. Rodriguez, and N. Billon. Biaxial tension on polymer in thermoforming range. *EPJ Web of Conferences*, 6 :25003, jun 2010.

[150] M. Hassan and M. Cakmak. Mechano optical behavior of polyethylene terephthalate films during simultaneous biaxial stretching : Real time measurements with an instrumented system. *Polymer*, 54(23) :6463–6470, 2013.

[151] Y. Marco, L. Chevalier, and M. Chaouche. WAXD study of induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during biaxial elongation. *Polymer*, 43(24) :6569–6574, nov 2002.

[152] M. Hassan and M. Cakmak. Strain-Induced Crystallization during Relaxation Following Biaxial Stretching of PET Films : A Real-Time Mechano-Optical Study. *Macromolecules*, 48(13) :4657–4668, jul 2015.

[153] B. Cosson. *Modélisation et simulation numérique du procédé de soufflage par bi-orientation des bouteilles en PET : évolution de microstructure, évolution de comportement*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2008.

[154] L. Chevalier, Y. M. Luo, E. Monteiro, and G. H. Menary. On visco-elastic modelling of polyethylene terephthalate behaviour during multiaxial elongations slightly over the glass transition temperature. *Mechanics of Materials*, 52 :103–116, 2012.

[155] Y. M. Luo. *Modélisation thermo-visco-hyperélastique du comportement du PET dans les conditions de vitesse et de température du procédé de soufflage*. PhD thesis, 2012.

[156] B. Cosson, L. Chevalier, and G. Régnier. Simulation of the stretch blow moulding process : from the modelling of the microstructure evolution to the end-use elastic properties of polyethylene terephthalate bottles. *International Journal of Material Forming*, 5(1) :39–53, dec 2010.

[157] C. P. Buckley, D. C. Jones, and D. P. Jones. Hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) under biaxial stress : application of a three-dimensional glass—rubber constitutive model. *Polymer*, 37(12) :2403–2414, jun 1996.

[158] A. M. Adams, C. P. Buckley, and D. P. Jones. Biaxial hot drawing of poly(ethylene terephthalate) : measurements and modelling of strain-stiffening. *Polymer*, 41(2) :771–786, jan 2000.

[159] M. C. Boyce, S. Socrate, and P. G. Llana. Constitutive model for the finite deformation stress–strain behavior of poly(ethylene terephthalate) above the glass transition. *Polymer*, 41(6) :2183–2201, 2000.

[160] S. Ahzi, A. Makradi, R. V. Gregory, and D. D. Edie. Modeling of deformation behavior and strain-induced crystallization in poly(ethylene terephthalate) above the glass transition temperature. *Mechanics of Materials*, 35(12) :1139–1148, 2003.

[161] R. Dupaix and D. Krishnan. A Constitutive Model for Strain-Induced Crystallization in Poly(ethylene terephthalate) (PET) during Finite Strain Load-Hold Simulations. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 128(1) :28, jan 2006.

[162] R. Dupaix and M. C. Boyce. Constitutive modeling of the finite strain behavior of amorphous polymers in and above the glass transition. *Mechanics of Materials*, 39(1) :39–52, 2007.

[163] A. Makradi, S. Ahzi, R. V. Gregory, and D. D. Edie. A two-phase self-consistent model for the deformation and phase transformation behavior of polymers above the glass transition temperature : application to PET. *International Journal of Plasticity*, 21(4) :741–758, 2005.

[164] J. E. Shepherd, D. L. McDowell, and K. I. Jacob. Modeling morphology evolution and mechanical behavior during thermo-mechanical processing of semi-crystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54(3) :467–489, mar 2006.

[165] Y. Marco. *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la microstructure d'une semi cristallin : application au cas du P. E .T.* PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2003.

[166] M. Kroon. A constitutive model for strain-crystallising Rubber-like materials. *Mechanics of Materials*, 42(9) :873–885, 2010.

[167] S. J. Mistry and S. Govindjee. A micro-mechanically based continuum model for strain-induced crystallization in natural rubber. *International Journal of Solids and Structures*, 51(2) :530–539, 2014.

[168] N. Billon. New constitutive modeling for time-dependent mechanical behavior of polymers close to glass transition : Fundamentals and experimental validation. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(6) :4390–4401, sep 2012.

[169] A. Maurel-Pantel, E. Baquet, J. Bikard, J. L. Bouvard, and N. Billon. A thermo-mechanical large deformation constitutive model for polymers based on material

network description : Application to a semi-crystalline polyamide 66. *International Journal of Plasticity*, 67 :102–126, apr 2015.

[170] F. Gehring, J. L. Bouvard, and N. Billon. Modeling of time dependent mechanical behavior of polymers : Comparison between amorphous and semicrystalline polyethylene terephthalate. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(35), sep 2016.

[171] S. F. Edwards and T. Vilgis. The effect of entanglements in rubber elasticity. *Polymer*, 27(4) :483–492, apr 1986.

[172] R. C. Ball, M. Doi, S. F. Edwards, and M. Warner. Elasticity of entangled networks. *Polymer*, 22(8) :1010–1018, aug 1981.

[173] E. Baquet. *Modélisation thermomécanique visco-hyperélastique du comportement d'un polymère semi-cristallin : application au cas d'une matrice polyamide 6.6*. PhD thesis, 2011.

[174] É. Roux. *Assemblage mécanique : stratégies d'optimisation des procédés et d'identification des comportements mécaniques des matériaux*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.

[175] N. Candau. *Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2014.

[176] P. J. Flory. Thermodynamic relations for high elastic materials. *Transactions of the Faraday Society*, 57 :829–838, 1961.

[177] J. C. Simo, R. L. Taylor, and K. S. Pister. Variational and projection methods for the volume constraint in finite deformation elasto-plasticity. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 51(1-3) :177–208, 1985.

[178] E. H. Lee. Elastic-Plastic Deformation at Finite Strains. *Journal of Applied Mechanics*, 36(1) :1, 1969.

[179] F. Sidoroff. Un modèle viscoélastique non linéaire avec configuration intermédiaire. *Journal de mécanique*, 13(4) :679–713, dec 1974.

[180] J. Lubliner. A model of rubber viscoelasticity. *Mechanics Research Communications*, 12(2) :93–99, 1985.

[181] A. Andriyana, L. Silva, and N. Billon. Viscoelastic characterization of short fibres reinforced thermoplastic in tension and shearing. *Applied Mechanics and Materials*, 24-25 :419–423, 2010.

[182] M. C. Boyce, G. G. Weber, and D. M. Parks. On the kinematics of finite strain plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 37(5) :647–665, 1989.

[183] M. E. Gurtin and L. Anand. The decomposition F = FeFp, material symmetry, and plastic irrotationality for solids that are isotropic-viscoplastic or amorphous. *International Journal of Plasticity*, 21(9) :1686–1719, sep 2005.

[184] G. A. Holzapfel. *Nonlinear solid mechanics : a continuum approach for engineering*. Wiley, 2000.

[185] B. D. Coleman and M. E. Gurtin. Thermodynamics with internal state variables. *J. Chem. Phys*, 47(2) :597–613, 1967.

[186] S. Reese and S. Govindjee. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects. *International Journal of Solids and Structures*, 35(26-27) :3455–3480, sep 1998.

[187] J. C. Simo and T. R. J. Hughes. *Computational Inelasticity*, volume 7 of *Interdisciplinary Applied Mathematics*. Springer-Verlag, New York, 1998.

[188] J. L. Bouvard, D. K. Ward, D. Hossain, E. B. Marin, D. J. Bammann, and M. F. Horstemeyer. A general inelastic internal state variable model for amorphous glassy polymers. *Acta Mechanica*, 213(1-2) :71–96, jun 2010.

[189] J. L. Bouvard, D. K. Francis, M. A. Tschopp, E. B. Marin, D. J. Bammann, and M. F. Horstemeyer. An internal state variable material model for predicting the time, thermomechanical, and stress state dependence of amorphous glassy polymers under large deformation. *International Journal of Plasticity*, 42 :168–193, mar 2013.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension et à la modélisation de la cristallisation induite. Le phénomène est caractérisé pour deux matériaux : le PET et le caoutchouc naturel réticulé. Les conditions favorables au phénomène, de type caoutchoutique sont déterminées par analyses calorimétriques et spectroscopiques. La microstructure qui se développe au cours de la déformation est observée par diffraction des rayons X.

Le PET est déformé en traction uni- et biaxiale. Une partie des étirages est suivie d'une relaxation des contraintes, une autre est suivie d'une trempe rapide. Il ressort de l'étude que l'étirage du PET dans ces conditions n'aboutit pas à l'obtention d'un cristal PET avec toutes les périodicités qui lui sont propres.

Le caoutchouc naturel est déformé en traction uniaxiale et en cisaillement précédé d'un étirage uniaxial. En cisaillement, la phase cristalline obtenue au cours du pré-étirage ou du cisaillement tourne et tend à s'orienter comme les directions des déformations principales mais avec un retard angulaire. L'extension principale est utilisée pour étudier la phase cristalline obtenue pour les différents modes de sollicitation.

Un modèle de comportement visco-hyperélastique, décrit dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, est étendu afin de reproduire le durcissement mécanique lié au développement d'une phase organisée/cristalline. Le modèle permet de reproduire les différents comportements mécaniques observés expérimentalement.

Mots Clés

cristallisation induite par la déformation, poly (éthylène téréphtalate), caoutchouc naturel réticulé, diffraction des rayons X, visco-hyperélasticité

Abstract

The present PhD thesis aims at a better understanding and modeling of strain-induced-crystallization. The phenomenon is characterized for two polymers: PET and crosslinked natural rubber. Strain conditions leading to strain-induced-crystallization are determined by thermal and dynamic mechanical analysis. The developing microstructure is observed by X-ray scattering.

The PET is stretched in uni- and biaxial tension. A part of samples is rapidly quenched after stretching and another is submitted to a stress relaxation after stretching. The studies demonstrate that the stretching of PET does not enable the formation of a complete PET crystal with all its own families of planes.

The crosslinked natural rubber is stretched in uniaxial tension and in shear preceded by uniaxial stretching. In shear, the crystalline phase, appeared during the pre-stretching or during the shear rotates and has a tendency to orient as the directions of the principal strains. The principal elongation is used to compare the crystallization under the different stresses.

A constitutive modeling for visco-hyperelastic behaviors, in a complete thermodynamics framework of irreversible processes, is extended in order to reproduce le mechanical hardening related to the development of an organized/crystalline phase. The modeling successes in reproducing the experimental behaviors in uploading/unloading for various strain conditions

Keywords

strain-induced-crystallization, poly(ethylene terephthalate), crosslinked natural rubber, X-ray scattering, visco-hyperelasticity