



Évolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; corrélation au durcissement structural

Martin Picard

► To cite this version:

Martin Picard. Évolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; corrélation au durcissement structural. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1557 . tel-00343353

HAL Id: tel-00343353

<https://pastel.hal.science/tel-00343353>

Submitted on 1 Dec 2008

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.



Évolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; corrélation au durcissement structural

Martin Picard

► To cite this version:

Martin Picard. Évolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; corrélation au durcissement structural. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1557 . tel-00343353

HAL Id: tel-00343353

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00343353>

Submitted on 1 Dec 2008

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.



N°attribué par la bibliothèque

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

Présentée et soutenue publiquement par

Martin PICARD

Soutenue le 17 Octobre 2008

Evolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; Corrélation au durcissement structural

Directeur de thèse : Noëlle BILLON

Jury :

M. Jean-Marc HAUDIN
M. Gilles REGNIER
M. Roland SEGUOLA
Mme Françoise FENOUILLOT
Mme Noëlle BILLON

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directrice de thèse

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'école des Mines ParisTech à Sophia-Antipolis, dans le cadre du projet Européen APT-pack (STRP505204-1), du 6^{ème} PCRD.

Tout d'abord, je tiens à remercier les différents membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ces travaux. Je remercie en particulier M. Roland SEQUELA, Directeur de recherches au CNRS, à l'USTL de Villeneuve d'Ascq et M. Gilles REGNIER, Professeur à Arts et Métiers ParisTech, pour avoir été rapporteurs du présent travail.

Je remercie Noëlle BILLON, Professeur à l'école des Mines ParisTech, qui a encadré ce travail et qui m'a beaucoup conseillé sur la valorisation de mes résultats et de ma démarche scientifique, sur lesquels les membres du jury m'ont complimenté.

Je tiens également à remercier tous mes collègues et tout le personnel du CEMEF, qui ont non seulement su partager leur temps et leur savoir-faire avec moi, mais qui ont aussi su m'apporter leur soutien dans les moments les plus difficiles.

Un grand merci, à M. Gabriel MONGE, technicien à l'école des Mines ParisTech, pour m'avoir initié à la technique de diffraction des rayons X, technique sur laquelle repose la grande majorité de ces travaux.

Enfin, je remercie mes plus proches amis pour leur soutien et dédie ce mémoire à mes parents, ma soeur et ma mémé, qui malgré la distance qui nous sépare ont toujours été là pour moi.

« Il n'y a pas de réussite facile ni d'échec définitif »

Marcel PROUST

TABLE DES MATIERES

I. CONTEXTE.....	1
I.1. Introduction.....	2
I.2. Quelques généralités sur le PET.....	5
I.3. Le procédé de bi-étirage soufflage appliqué au PET.....	7
I.4. Chemin de chargement lors de la fabrication d'une bouteille.....	7
I.5. Etude bibliographique de l'évolution microstructurale du PET en cours de sollicitations mécaniques.....	11
<i>I.5.1. Description des sollicitations rencontrées.....</i>	<i>12</i>
<i>I.5.2. Données microstructurales</i>	<i>14</i>
<i>I.5.3 Etirage uni-axial</i>	<i>15</i>
I.5.3.1. Genèse de la cristallisation induite.....	15
I.5.3.2. Morphologies	20
<i>I.5.4. Etirage bi-axial d'échantillons en PET et bi-étirage soufflage des préformes.....</i>	<i>25</i>
<i>I.5.5. Conclusion de l'étude bibliographique.....</i>	<i>31</i>
I.6. Les PET de l'étude.....	33
I.7. Démarche suivie	36
Références bibliographiques	39
II. PRESENTATION DES TECHNIQUES D'INVESTIGATION.....	47
II.1. Introduction	48
II.2. Caractérisation par diffraction des Rayons X.....	48
<i>II.2.1 Analyses WAXS réalisées dans l'étude</i>	<i>48</i>
II.2.1.1. Diffraction en chambre plane (Debye-Sherrer) et balayages	49
II.2.1.2. Les figures de pôles	52
<i>II.2.2. Principe du SAXS.....</i>	<i>59</i>
II.3. Caractérisation thermique	60
<i>II.3.1. L'analyse thermique différentielle (DSC).....</i>	<i>60</i>
<i>II.3.2. La spectroscopie mécanique par DMTA</i>	<i>61</i>
II.4. Caractérisation morphologique	65
II.5. Conclusion.....	69
Références bibliographiques	71
III. COMPORTEMENT MECANIQUE ET MICROSTRUCTURAL DU PET AU COURS D'ESSAIS DE LABORATOIRE.....	73

III.1. Description du dispositif et du protocole expérimental	74
<i>III.1.1. Détermination des conditions d'essai</i>	<i>75</i>
<i>III.1.2. Protocole expérimental</i>	<i>78</i>
III.1.2.1. Protocole et dispositif d'étirage.....	78
III.1.2.2. Protocole de trempe.....	81
III.2. Evolution microstructurale du PET en cours d'étirage uni-axial.....	82
<i>III.2.1. Tendence générale</i>	<i>82</i>
III.2.1.1. Analyse WAXS	82
III.2.1.2. Analyse SAXS.....	86
III.2.1.3. Analyse DMTA	89
III.2.1.4. Bilan	92
<i>III.2.2. Influence de la température et de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique et microstructural du PET</i>	<i>93</i>
III.2.2.1 Observations expérimentales.....	93
III.2.2.2 Conclusion.....	96
<i>III.2.3. Influence d'un traitement thermique post-étirage.....</i>	<i>99</i>
<i>III.2.4 Bi-étirage de films</i>	<i>103</i>
III.3. Discussion et comparaison à la littérature	107
Références bibliographiques	115
IV. COMPORTEMENT MECANIQUE DU PET LORS DU BI-ETIRAGE SOUFFLAGE EN SURFACE LIBRE.....	118
IV.1. Description du prototype de soufflage libre.	119
IV.2. Les cinématiques de soufflage libre.....	121
<i>IV.2.1. Détermination des conditions d'essais</i>	<i>123</i>
IV.2.1.1. Description des conditions thermiques	123
IV.2.1.2. Description des conditions mécaniques	126
<i>IV.2.2. Etude cinématique globale</i>	<i>127</i>
<i>IV.2.3. Déformations locales.....</i>	<i>131</i>
IV.3. Conclusion	134
Références bibliographiques	135
V. EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DU PET LORS DU BI-ETIRAGE SOUFFLAGE.....	136
V.1. Textures induites par un soufflage en surface libre.	137
<i>V.1.1. Caractérisation globale par diffraction des rayons X.</i>	<i>137</i>
V.1.1.1 Prélèvement des échantillons.....	137
V.1.1.2. Description des textures.....	138
<i>V.1.2. Caractérisation de l'orientation des chaînes polymères</i>	<i>140</i>

V.2. Microstructures induites par un soufflage en surface libre.	148
<i>V.2.1. Description des conditions d'essais.....</i>	<i>148</i>
<i>V.2.2. Analyse microstructurale ; Caractérisation SAXS</i>	<i>150</i>
<i>V.2.3. Modélisation morphologique</i>	<i>154</i>
<i>V.2.4. Etude complémentaire par analyse MEB</i>	<i>155</i>
V.3. Etude comparative des échantillons soufflés sur prototype et souffleuse industrielle	157
<i>V.3.1. Protocole expérimental.....</i>	<i>157</i>
<i>V.3.2. Etude comparative des microstructures</i>	<i>159</i>
<i>V.3.3. Quelques éléments sur les propriétés mécaniques induites.....</i>	<i>161</i>
V.4. Discussion et conclusion.....	165
Références bibliographiques	169
VI. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	171
VI.1. Développement microstructural du PET lors de la mise en forme	172
VI.2. Cinématique de soufflage et impact du moule	174
VI.3. Perspectives	175
Références bibliographiques	177
ANNEXES.....	178

CHAPITRE I

CONTEXTE

I.1. Introduction.....	2
I.2. Quelques généralités sur le PET	5
I.3. Le procédé de bi-étirage soufflage appliqué au PET	7
I.4. Chemin de chargement lors de la fabrication d'une bouteille	7
I.5. Etude bibliographique de l'évolution microstructurale du PET en cours de sollicitations mécaniques	11
I.5.1. Description des sollicitations rencontrées.....	12
I.5.2. Données microstructurales.....	14
I.5.3 Etirage uni-axial.....	15
I.5.3.1. Genèse de la cristallisation induite.....	15
I.5.3.2. Morphologies	20
I.5.4. Etirage bi-axial d'échantillons en PET et bi-étirage soufflage des préformes.....	25
I.5.5. Conclusion de l'étude bibliographique	31
I.6. Les PET de l'étude.....	33
I.7. Démarche suivie.....	36
Références bibliographiques	39

I.1. Introduction

Depuis sa mise au point par Dickson et Whinfield en 1941, le polyéthylène téréphthalate (PET) est devenu un des polymères les plus industrialisés. Son aptitude à l'étirage et ses bonnes propriétés électriques, chimiques et physiques en ont fait un polymère fortement utilisé par les industries du film, des fibres et de l'emballage.

L'utilisation intensive du PET dans le domaine de l'emballage alimentaire, et particulièrement des bouteilles, date de la fin des années 1970^[1]. Ce secteur représente aujourd'hui 6,5 millions de tonnes (dont 83 % pour les boissons) soit plus de la moitié de la production mondiale. Le taux de croissance annuel est de 14 % depuis 1996. Il est notamment dû au marché des eaux minérales et des boissons non alcoolisées. Les experts prévoient une intensification de cette tendance, qui serait le reflet de l'utilisation accrue de PET recyclé et de l'émergence de nouveaux marchés tels que la bière et le lait^[2].

Les bouteilles sont mises en forme selon le procédé d'injection soufflage bi-étirage. Ce procédé discontinu est constitué de deux étapes. Dans un premier temps une préforme, de quelques millimètres d'épaisseur et d'une dizaine de centimètres de longueur, est réalisée par injection après un séchage rigoureux de la matière (pour éviter toute hydrolyse lors de la mise en œuvre). C'est lors de cette phase que le goulot est formé à ses cotes finales. Le corps de la préforme est, quant à lui, dimensionné pour guider l'étape de soufflage ultérieure. Les conditions d'injection sont choisies pour conserver le matériau dans un état amorphe. En particulier, la matière doit être trempée dans le moule avec des vitesses de refroidissement pouvant atteindre quelques centaines de degrés par min en fonction de la matière^[3, 4].

Dans le cadre de la version dite en cycle froid du procédé, qui est celle qui nous occupe ici, la préforme est refroidie complètement avant le formage de la bouteille. La seconde étape débute donc par le chauffage, dans un four Infra rouge, du corps de la préforme au dessus de la transition vitreuse du polymère mais en dessous de sa température de cristallisation froide, soit entre 90 °C et 115 °C.

Dans cet état le matériau est étiré, par une tige métallique et gonflé par un flux d'air. Au cours de cette étape l'épaisseur est réduite d'un facteur compris entre 8 et 12. La matière, ainsi bi-étirée, est plaquée en quelques 200 ms contre les parois d'un moule froid ayant la forme de la bouteille désirée.

Gorlier^[5] a suggéré que le formage par soufflage de bouteille PET prend place de 12 à 22 °C au dessus de la température de transition α déterminée à la vitesse du procédé. Il prend donc place sur le plateau caoutchoutique tel qu'identifié par DMTA (figure I-1) par exemple.

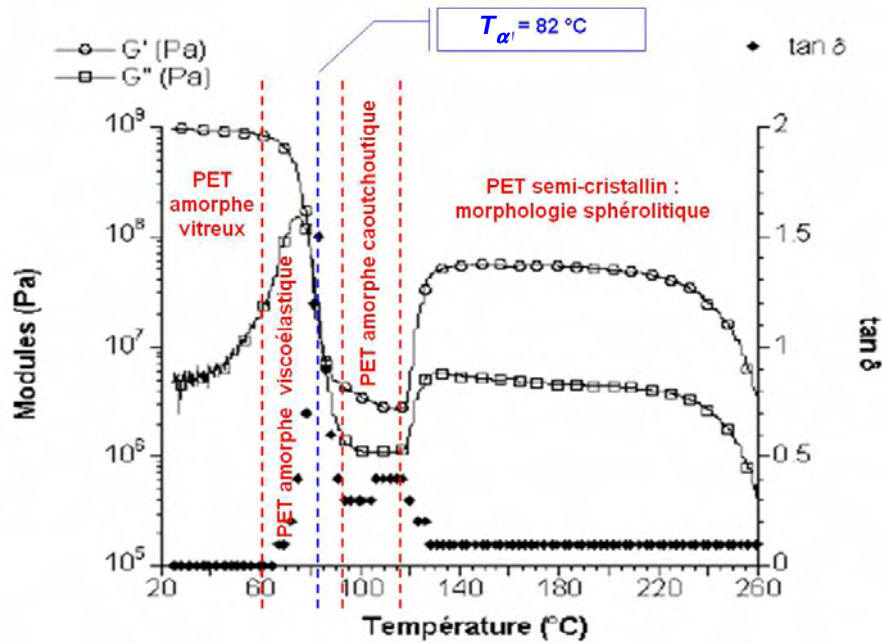


Figure I-1 : Comportement viscoélastique du PET. Mesures des modules de cisaillement élastique G' et visqueux G'' et de l'angle de perte δ ^[5].

La même constatation peut être faite pour une dizaine de copolymères PET^[3].

Du point de vue mécanique, le PET est alors le siège d'un durcissement structural caractéristique, pour des taux d'étirage de l'ordre de 2 à 2,5 (voir par exemple [3-13.]). Celui-ci conditionne la régularité des distributions d'épaisseur, facteur clé de la maîtrise des propriétés de structure des bouteilles et de la réduction de leurs poids, et la cinématique de déformation.

En parallèle, l'organisation du polymère est totalement modifiée au niveau moléculaire. Ainsi la bouteille résultante est semi cristalline et texturée. C'est cette texture qui confère à la bouteille ses propriétés d'emploi.

Il est communément admis que cette cristallisation est induite et contrôlée par la déformation. Pourtant, une certaine contradiction existe encore, à l'issue des travaux, concernant le moment exact de la cristallisation. On peut en effet imaginer qu'elle prend place :

- En cours de déformation, auquel cas le durcissement structural observé serait lié à l'apparition de la phase cristalline ;
- Après la déformation, auquel cas le durcissement devrait être relié à un autre paramètre que le taux de cristallinité.

Pourtant, Gorlier^[5-7], depuis Salem^[13-19], Le Bourvellec et Beautemps^[20, 21] et en passant par Blundell^[22], Welsh^[23] Mahendrasingam^[24-27], Cakmak *et al.*^[28-31] et Chevalier *et al.*^[9, 32-37], ont au fil du temps affiné une certaine vision de l'évolution microstructurale du PET sous divers chargements mécaniques.

D'après le schéma classique de Salem, la cristallisation interviendrait dans les phases préliminaires du durcissement structural et le taux de cristallinité évoluerait de manière cohérente avec la déformation lors des sollicitations uni-axiale^[13-18] ou multiaxiale^[28-31].

Certains auteurs^[37-40] s'appuient d'ailleurs sur cette vision pour proposer des modèles rhéologiques utilisant le taux de cristallinité comme paramètre ou comme variable d'état.

Toutefois, les mesures microstructurales sont pour la plupart menées post-mortem, i.e. après refroidissement de l'éprouvette. Récemment^[22,41] grâce au synchrotron d'autres analyses, in-situ laissent penser que la cristallisation effective pourrait prendre place dans les phases finales du durcissement. Cette contradiction avec les conclusions de Salem par exemple pourrait être expliquée par le fait que dans les mesures traditionnelles la cristallisation serait amorcée lors de la sollicitation mais prendrait place lors du refroidissement des éprouvettes. Cette hypothèse est légitimée à la fois :

- Par la sensibilité aux traitements thermiques des PET étirés, largement documentée dans la littérature^[42-45] ;
- Par le fait que la cristallinité finale (en termes de taux et de microstructure) du PET mono-étiré et de corps soufflés^[5,6] dépend de la cinétique de refroidissement.

En addition, certaines mesures sur des PETG, amorphes, laissent apparaître des durcissements presque équivalents à ceux des PET sans cristallisation, rendant une corrélation directe cristallisation durcissement moins vraisemblable^[46].

La compréhension exacte de la cinétique de cristallisation est un point de passage obligé pour la prédiction de la structure finale des bouteilles et le développement de modèles de comportements thermomécaniques du PET en cours de soufflage bi-étirage et donc pour la modélisation du procédé lui-même.

Dans ce contexte les objectifs de nos travaux sont :

- Identifier et décrire les mécanismes structuraux qui sont simultanés du durcissement structural mécanique ;
- Evaluer l'influence des paramètres du procédé ;
- Contribuer à la description des microstructures caractéristiques des corps soufflés.

Nos travaux prennent place dans le cadre d'un projet Européen APT_pack (STRP 505204-1) mené dans le cadre du 6^{ème} PCRD dont l'objectif est de promouvoir une approche scientifique des procédés de soufflage et de thermoformage.

Nos travaux ont pour but de poser les bases de la compréhension des relations entre l'histoire thermomécanique et les évolutions microstructurales du PET lors du soufflage bi-étirage.

Notre domaine d'étude est donc clairement la cristallisation d'un PET initialement amorphe entre sa température de transition α et sa température de cristallisation statique sous l'effet d'une sollicitation mécanique rapide.

I.2. Quelques généralités sur le PET

Le polyéthylène téréphthalate ou PET est un polymère thermoplastique aromatique semi-cristallin de la famille des polyesters saturés. Il est obtenu par estérification de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol avec élimination d'eau (figure I-2).

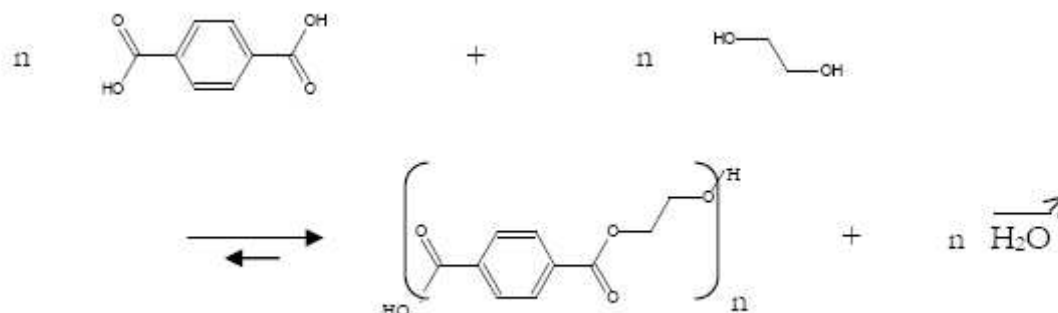


Figure I-2: Synthèse du PET

Cette réaction de synthèse peut avoir lieu en plusieurs étapes selon la longueur moyenne des chaînes recherchées dans les diverses applications. En général, le degré de polymérisation est compris entre 240 et 300 monomères pour le PET utilisé au formage des bouteilles.

« L'application bouteille » du PET implique, en outre, l'utilisation de préformes amorphes obtenues par injection. Eviter toute cristallisation dans l'épaisseur des préformes (quelques millimètres) est difficile en raison de la faible conductivité thermique du polymère^[2]. Il est par conséquent indispensable de ralentir les cinétiques de cristallisation. C'est pourquoi le PET est en fait un copolyester statistique obtenu en présence d'acide isophatique (AIP) et de diéthylène glycol (DEG). Le taux global de ces éléments (DEG + AIP) est de l'ordre 4 % en moles. Le recours à l'AIP et au DEG^[5] rompt la régularité de la chaîne et entraîne la réduction des cinétiques de cristallisation. Ce PET reste toutefois un polymère semi-cristallin dont le taux de cristallinité peut atteindre 50 %^[9].

Le passage de la phase amorphe à la phase semi-cristalline implique des changements de conformation gauche/trans au sein de la phase amorphe^[47]. Si les deux conformères *trans* et *gauche* sont présents dans la phase amorphe, seuls les conformères *trans* persistent dans la phase cristalline^[48].

La littérature rapporte l'existence d'un seul système cristallin triclinique pour le PET. La cohésion des chaînes de conformères *trans* est assurée par les forces intermoléculaires résultant de la polarité des groupes ester et de l'empilement régulier des groupements phényles (figure I-3).

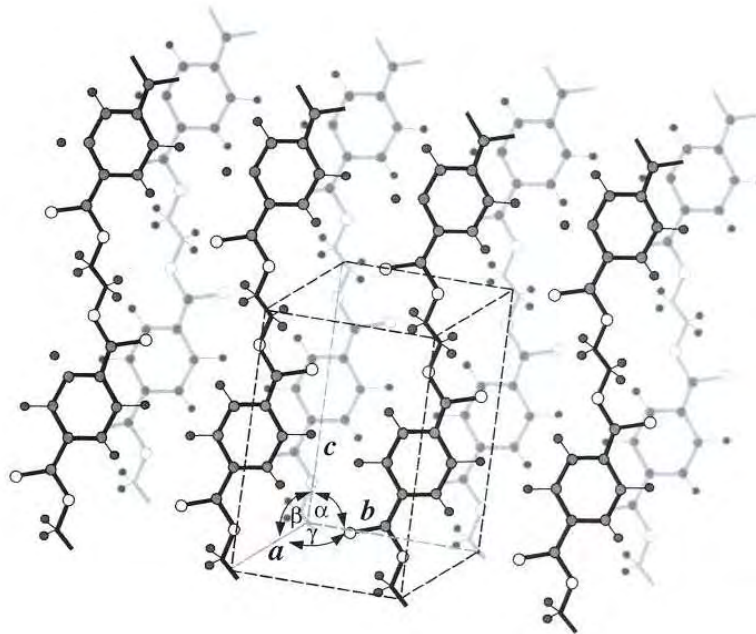


Figure I-3 : Maille triclinique du PET définie par Daubeny et al.^[48]

Les paramètres de maille diffèrent un peu en fonction de l'histoire du matériau (température de cristallisation, durée et température de recuit, taux d'étirage, etc.) ; les paramètres de maille communément retenus sont ceux déterminés par Daubeny et al. (tableau I-1).

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Fibres étirées à 75°C avec un recuit à 280°C	4,56	5,94	10,75	98,5	118	112

Tableau I-1: Paramètres de maille triclinique du PET calculés par Daubeny et al.^[48]

La cristallisation du PET peut être activée thermiquement (cristallisation naturelle ou statique) soit lorsque la matière est refroidie depuis l'état fondu soit lorsqu'elle est réchauffée au dessus de la transition vitreuse depuis l'état vitreux amorphe. Cette dernière cinétique est singulièrement accélérée lorsque le polymère est orienté par une sollicitation mécanique. Ainsi les temps caractéristiques passent de quelques minutes à quelques centaines de millisecondes voire quelques millisecondes^[26,42,49] lorsque le matériau cristallise sous « contrainte ».

En parallèle, la cristallisation statique conduit à la formation d'entités semi-cristallines sphérolitiques dont le diamètre est compris entre 10^{-6} et 10^{-4} m ce qui rend le polymère opaque. Lorsque le matériau cristallise au cours d'une / ou après une / déformation, il conserve la mémoire de l'orientation moléculaire en générant une microstructure texturée. Une sollicitation mécanique donne donc naissance à une texture cristalline^[31, 42-44, 50-53] constituée de petites lamelles^[54-56] qui conserve au matériau sa transparence.

Plus récemment, la littérature fait état de phases organisées précurseurs du cristal^[22] voire de mésophases d'abord nématique, puis smectique^[23,25,57]. La figure I-4 schématise les différents ordres caractérisant les structures nématique (a) et smectique (b) résultant de l'interaction des segments de chaînes amorphes orientés par l'étirage. Nous aurons l'occasion au cours de cet exposé, de revenir en détails sur la genèse de ces structures ainsi que sur leurs moyens d'investigation.

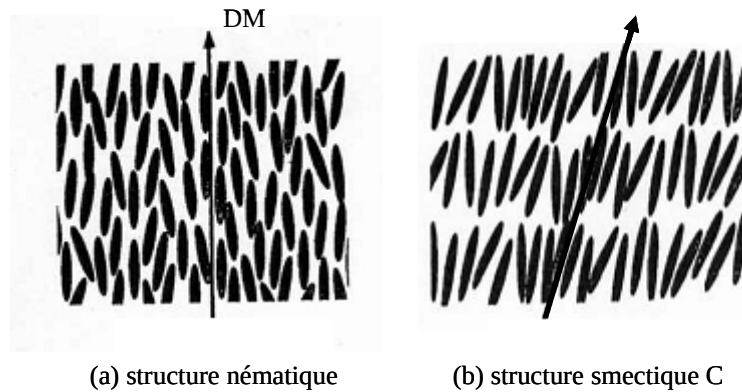


Figure I-4 : Schématisation des ordres caractérisant les structures nématique (a) et smectique C (b) issues de l'interaction des segments de chaînes amorphes orientés par l'étirage.

Pour le moment, sans entrer dans le détail, on constate que la mésophase smectique se distingue de la mésophase nématique par un arrangement bi-dimensionnel des entités structurales. On parle communément de la structure smectique C par opposition à la structure smectique A, pour laquelle les entités structurales sont parfaitement alignées (i.e. sans aucun angle d'inclinaison) avec la direction d'étirage (i.e. axe DM pour direction machine).

I.3. Le procédé de bi-étirage soufflage appliqué au PET

La mise en œuvre de la bouteille s'effectue en fait en trois étapes. La préforme est tout d'abord étirée vers le fond du moule au moyen d'une tige métallique à une vitesse de l'ordre de 1 m/s. Cette étape où seul l'étirage axial est appliqué est communément appelée Retard au Pré-Soufflage ou RPS. Puis, lors de l'étape de pré-soufflage, à l'action de la tige d'élongation vient s'ajouter l'action d'une faible pression d'air (de 5 à 9 bar) provoquant la naissance et l'expansion bi-directionnelle d'une bulle qui forme la bouteille. C'est au cours de cette étape de 0,2 à 0,3 s que la tige d'élongation cesse de se déplacer. Enfin, lors de l'étape de soufflage, l'application d'une pression d'air élevée (de l'ordre de 40 bar) plaque la matière contre la paroi du moule afin qu'elle en épouse tous les détails et refroidisse. Cette étape dure quant à elle 3 à 4 s. Les bouteilles obtenues sont alors acheminées vers les lignes de remplissage.

Au cours du procédé, la préforme amorphe épaisse est ainsi transformée en une bouteille semi-cristalline mince (300 à 500 μm).

I.4. Chemin de chargement lors de la fabrication d'une bouteille

Les études précédentes^[3,5] ont permis, avec un prototype de soufflage étirage libre instrumenté, de suivre les différentes étapes du pré-soufflage de préformes. Ces mesures permettent de suivre l'évolution des grandeurs mécaniques rendant compte des niveaux de force développés et du couplage thermodynamique volume – pression au sein de la bulle au cours du soufflage. Récemment le développement de systèmes de mesures portatifs, dans le cadre du projet APT_pack^[58], ont permis d'étendre ces observations sur une machines industrielles jusqu'à la phase de soufflage (figure I-5).

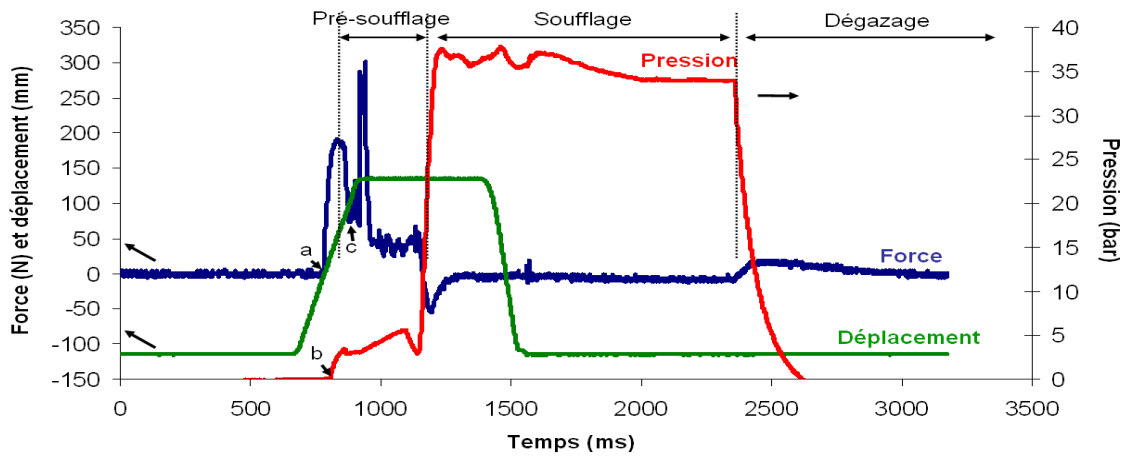


Figure I-5: Suivi du déplacement de la canne, de la force et de la pression interne lors du procédé de bi-étrirage soufflage. (1 bar = 0,1 MPa)^[58]

Les courbes de la figure I-5 illustrent les principales étapes du procédé, évoquées précédemment. Le RPS (situé entre les points a et b des courbes) se manifeste par l'augmentation brutale de l'effort ressentie par la canne d'étrirage dès son entrée en contact avec le fond de la préforme (point a). En fonction de la température moyenne de la préforme, la résistance qu'oppose le matériau à l'étrirage entrave plus ou moins le déplacement de la canne (courbe de déplacement) et réduit sa vitesse. Le point b marque le début du pré-soufflage avec la mise sous pression de la préforme. Lors de cette phase, où la pression n'excède pas 10 bar, la bulle se développe et se propage vers le fond du corps creux. Les essais sur prototype de soufflage libre^[3,5] ont clairement permis de mettre en parallèle une brusque décroissance de pression et une rapide augmentation du volume de la préforme à cet instant. Ce soufflage peut provoquer la perte de contact entre la canne et la préforme (point c). L'effort se stabilise alors aux alentours de 50 N correspondant à l'action exercée par la pression sur la section de la canne.

Puis, le soufflage débute en entraînant une augmentation brutale de la pression de l'ordre d'une trentaine de bar. Le niveau de pression élevé mis en jeu exerce sur la canne un léger effort non nul négatif qui tend à la faire remonter. Le soufflage est suivi par la phase de dégazage qui précède l'ouverture du moule. Cette phase est marquée par le retour progressif à zéro de la force et de la pression interne.

Ces mesures, complètent le suivi de la déformation en utilisant un moule transparent^[59]. Cependant, il apparaît souvent techniquement plus simple et également plus riche en informations de réaliser des essais en surface libre^[5], i.e. sans moule. En s'affranchissant des contraintes géométriques imposées par la présence d'un moule, la matière peut ainsi exprimer tout son potentiel de déformabilité. Dans ce cas, seule la phase de pré-soufflage est reproduite et bien que ne représentant que 10 % de la durée totale de mise en forme, celle-ci correspond à l'essentiel de la déformation (figure I-6).

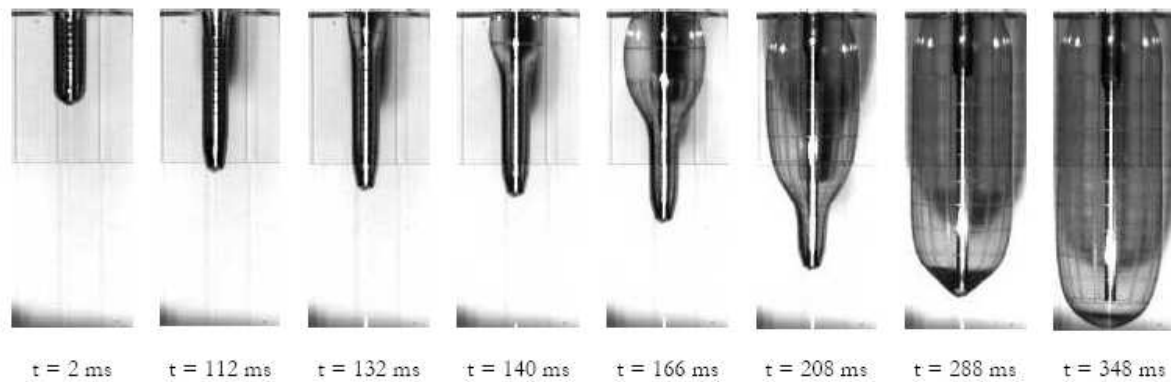


Figure I-6 : Cinématique de bi-étirage soufflage sans moule d'une préforme PET dans des conditions standards (Phase de pré-soufflage : P inférieure à 10 bar) ^[5].

La figure I-6 représente les principales phases d'évolution d'une préforme transformée selon des paramètres classiques de réglage, sur un prototype de soufflage sans moule^[5] développé au CEMEF. Cette séquence illustre sur les 132 premières millisecondes de procédé la notion de RPS durant lequel seul l'étirage axial est appliqué. Puis, lorsque la préforme est mise sous pression, la bulle se développe diamétralement avant de se propager le long de la préforme. Localement la déformation est donc d'abord uni-axiale longitudinale, puis bi-axiale simultanée pour finir par un léger post étirage uni-axial transverse lorsque le diamètre est proche de sa valeur finale. Cette séquence est ressentie successivement par tous les points de la préforme depuis le goulot jusqu'au fond, avec, toutefois, quelques différences dans les taux et les vitesses. L'enchaînement de ces différentes étapes de déformation est conditionné par le RPS ainsi que les gradients thermiques sur la hauteur et dans l'épaisseur de la préforme.

Il semble reconnu que c'est le durcissement structural qui détermine ainsi la cinématique de gonflage. Ce durcissement mécanique se manifeste par l'augmentation du module apparent du matériau lorsqu'on atteint un certain niveau d'étirage désigné sous le nom de taux naturel d'étirage ou TNE (figure I-7). C'est l'existence de ce taux limite qui explique que le diamètre des corps soufflés sur le prototype (figure I-6) se stabilise et n'augmente pas à l'infini sans moule. L'atteinte du TNE conduit, en outre, à une homogénéisation des épaisseurs finales de la bouteille via un mécanisme d'auto-consolidation du matériau. Ce mécanisme assure ainsi la propagation de la déformation vers les éléments de matière moins déformés et énergétiquement plus favorables à la déformation.

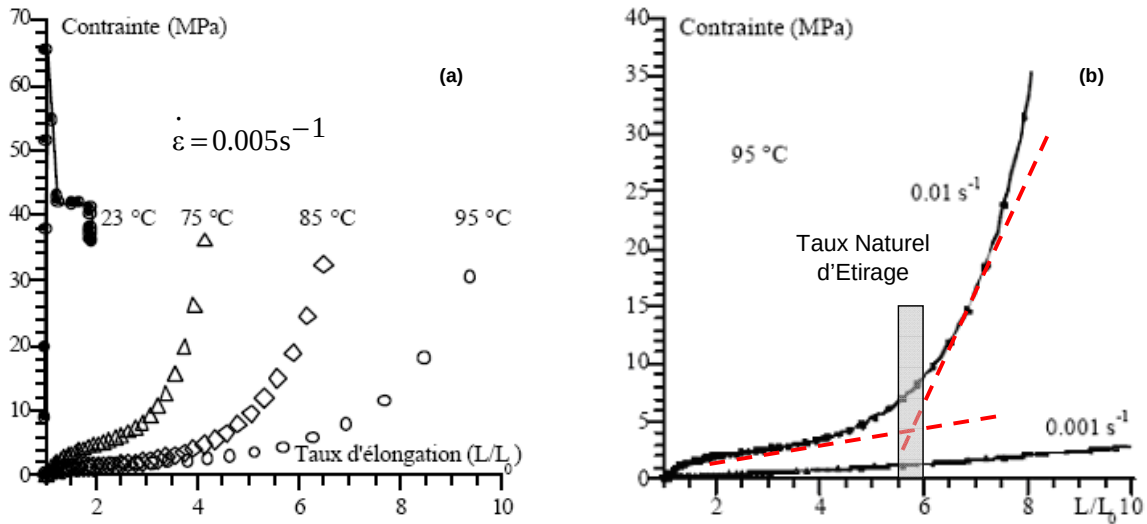


Figure I-7 : Comportement mécanique du PET^[5]. (a) Evolution du durcissement structural du matériau en fonction de la température. (b) Evolution du durcissement structural du matériau en fonction de la vitesse de déformation, et mise en évidence du TNE.

Le TNE dépend à la fois de la température et de la vitesse d'étirage, de même que du taux de bi-axialité de la sollicitation^[5, 6, 9, 10, 60]. Lors de la fabrication des bouteilles, les taux d'étirage rencontrés dans chacune des directions sont de l'ordre de 3 à 4 : soit un taux de bi-orientation pouvant varier de 9 à 16 suivant les préformes.

Une observation locale des déformations nous apprend que les déformations dans le plan des bouteilles sont non homogènes et que le chemin de déformation dépend de la position du point dans le long de la membrane^[5]. Une évolution de microstructure finale est associée à cette hétérogénéité.

On relève aussi des taux de déformation différents suivant que l'on se place sur la surface interne ou sur la surface externe des bouteilles^[5, 9]. On peut aussi mettre en évidence une hétérogénéité de l'orientation des chaînes polymères dans l'épaisseur de la bouteille confirmée par des mesures de biréfringence^[28], de spectroscopie Infra-rouge en réflexion spéculaire^[61, 62] et par triréfringence^[5]. Dès lors, l'épaisseur des parois des bouteilles apparaît sous forme d'un matériau « multicouches » (figure I-8).

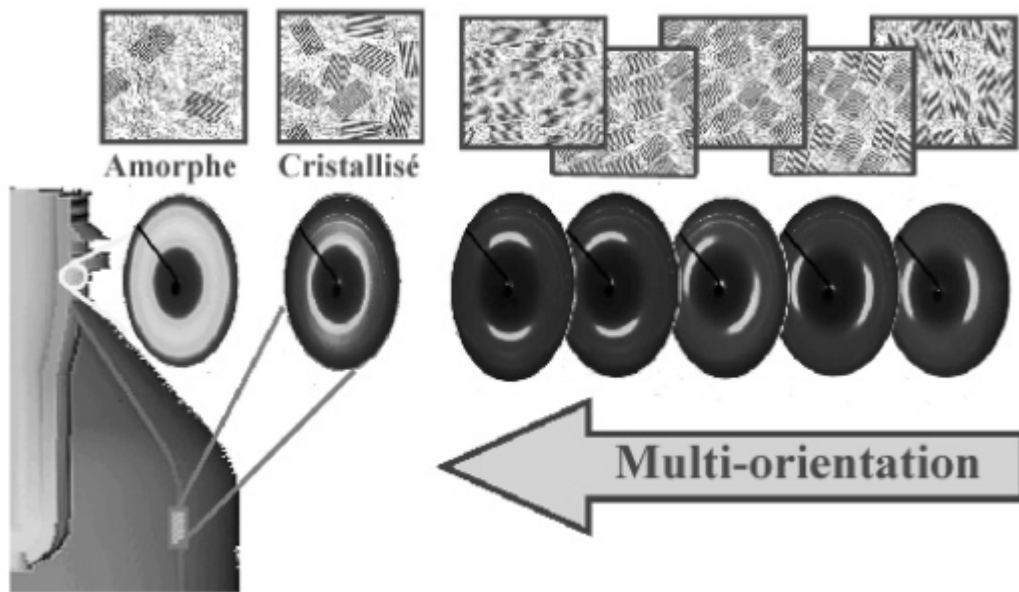


Figure I-8 : Illustration schématique de la variation des orientations dans l'épaisseur de la bouteille^[9] avec une représentation de l'arrangement semi-cristallin (partie supérieure), les éléments plus foncés étant les lamelles cristallines, et les figures de diffraction des rayons X (partie inférieure).

Les mesures réalisées par triréfringence ont également montré qu'il existe une hétérogénéité de l'orientation des axes de chaîne le long d'une bouteille. Cependant, jusqu'à présent, l'influence des chemins de déformation sur l'orientation moléculaire reste incomplètement connue.

En effet, les mesures dans une paroi de 300 à 600 μm restent difficiles et il est impossible de relier clairement les chemins de déformation observés en surface et des évolutions de microstructure relevées en moyennes au travers de la paroi.^[5] De plus, comment séparer totalement la cristallinité induite par la déformation de celle développée pendant le refroidissement^[5, 9, 10]. On retrouve ici les doutes émis à partir des mesures de laboratoire (cf. plus haut).

Pour tenter de comprendre l'origine des apparentes contradictions relevées dans la littérature, nous allons passer en revue les connaissances acquises jusqu'à présent sur l'évolution microstructurale du PET en cours de sollicitations mécaniques.

I.5. Etude bibliographique de l'évolution microstructurale du PET en cours de sollicitations mécaniques

Les premiers travaux, principalement dirigés par les professeurs Ward^[63, 64] et Monnerie^[65-67], ont porté sur la caractérisation de la cristallisation induite pour chaque type de mono-étirage pris séparément : à force constante, à vitesse constante et à vitesse de déformation constante. Outre la description cinématique de la déformation, ces travaux se sont principalement attachés à la description physico-chimique de la cristallisation induite. Chaque étirage a ainsi été décrit en terme d'orientation d'unités structurales pour chacune des phases : cristalline et amorphe.

Puis, les travaux du Professeur Salem^[18,19] ont apporté un éclairage nouveau à travers la tentative d'unification des différents types de sollicitations. En effet, si les mécanismes moléculaires apparaissent relativement similaires d'un mode d'étirage à l'autre, les

manifestations macroscopiques de la déformation présentent quelques différences. Ses travaux, de nature plus mécanique à la base, ont étendu les gammes de température et de vitesse explorées afin de proposer un cadre d'explication général sur la base de cinétiques de déformation et de cristallisation.

Prenant appui sur ces travaux, Cakmak, White et Spruiell^[28-31] sont intervenus avec des études de caractérisation moléculaire lors d'essais de bi-étirage, séquentiels ou simultanés. Jabarin^[51, 68], s'est, quant à lui, notamment consacré à l'analyse des propriétés mécaniques des films en fonction de la masse molaire du matériau et des paramètres d'étirage.

La fin des années 1990 est marquée par la multiplication des études microstructurales in-situ par diffraction des Rayons X^[9-11, 22, 36, 57, 69, 70]. Principalement réalisées sur des échantillons de PET mono-étirés, ces analyses ont, pour la première fois, permis de déceler la signature propre à la structure mésophasée de type smectique dans des conditions de températures et de vitesses de déformation compatibles avec sa courte durée de vie de l'ordre de 0,2 s^[25].

Chevalier, Marco, et Chaari^[9,10, 33-36] ont également apporté une contribution concernant l'étude des microstructures in et ex-situ post-trempées développées au cours de sollicitations uni et bi-axiales par l'intermédiaire des techniques de diffraction des rayons X, dichroïsme infra-rouge et biréfringence. Quelque temps avant, Gorlier et al.^[5,6] ont également cherché à coupler l'évolution de microstructures mono-étirées post-trempées au comportement mécanique du matériau. Leur étude suivie de celle menée par Deloye et al.^[3] ont aussi permis d'apporter les premiers éléments de réflexion sur l'analyse microstructurale d'échantillons de bouteilles réalisés sur prototype instrumenté.

Une telle articulation chronologique explique la nécessité de bien séparer, dans un premier temps les différents résultats selon le type d'étirage rencontré afin de dégager les variables moléculaires pertinentes, servant de dénominateur commun à ces différentes analyses.

1.5.1. Description des sollicitations rencontrées

Historiquement, les cinématiques de déformation ont été définies relativement au taux d'étirage, λ . Dans le cadre d'étirage uni-axial, ce paramètre est défini comme le rapport entre la longueur courante L et la longueur initiale L_0 de l'échantillon :

$$\lambda = L / L_0 \quad (I.1)$$

Dans le cadre du bi-étirage qui consiste à réaliser un double étirage selon les deux directions macroscopiques orthogonales dans le plan de l'échantillon, le taux d'étirage planaire ou de bi-orientation (TEP), est défini par le produit des taux d'étirage dans chacune des directions orthogonales d'étirage :

$$TEP = \lambda_{DM} \times \lambda_{DT} \quad (I.2)$$

où (DM) désigne la direction machine ou axiale et (DT) représente la direction perpendiculaire à la direction machine ou encore transverse.

Il existe différents types de sollicitations uni et bi-axiales. Les étirages uni-axiaux peuvent être ou non contraints selon la largeur (maintenue ou non constante) de l'échantillon au cours de l'étirage. L'étirage uni-axial contraint en largeur (ou étirage uni-axial planaire) constitue en

général la première étape du bi-étirage séquentiel (figure I-9(1)). Selon les cas rencontrés, l'étirage uni-axial peut être réalisé à force constante, à vitesse de déplacement constante ou à vitesse de déformation constante.

Dans le cas du bi-étirage, il est possible de distinguer deux modes de sollicitation : séquentiel ou simultané (figure I-9 et figure I-10). Lors du bi-étirage séquentiel, les deux étirages sont réalisés en deux étapes distinctes et séquencées chronologiquement (figure I-9(1) et (2)).

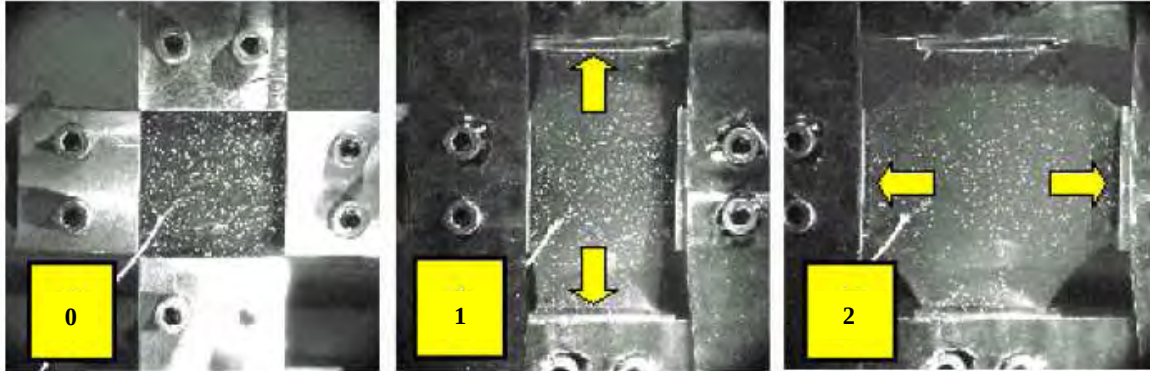


Figure I-9 : Bi-étirage séquentiel d'éprouvettes cruciformes en PET de 4 mm d'épais. Bi-étirage piloté en vitesse de traverse imposée. D'après Marco *et al.* [9, 33- 35].

Selon les propriétés mécaniques recherchées, les conditions de sollicitation des deux étapes (1) et (2) du bi-étirage sont généralement différentes. Ainsi, dans le cadre du bi-étirage industriel de films en « séquence normale », l'échantillon est d'abord soumis à un étirage selon la direction axiale à force et largeur constantes avant d'être étiré, à vitesse constante, suivant la direction orthogonale. En séquence dite « inverse », c'est l'étirage transverse à vitesse imposée qui précède l'étirage sous charge imposée.

Lors du bi-étirage simultané, les sollicitations selon chacune des directions DM et DT sont réalisées simultanément et dans les mêmes conditions, généralement à vitesse de traverse imposée (figure I-10).

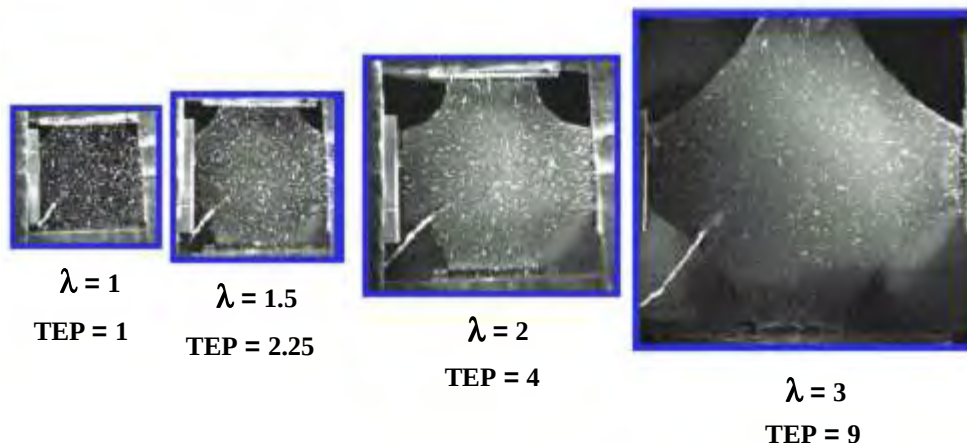


Figure I-10 : Bi-étirage simultané d'éprouvettes cruciformes en PET de 4 mm d'épais. Bi-étirage piloté en vitesse de traverse imposée. λ exprime le taux d'étirage appliqué dans chacune des directions de références. Le TEP (taux d'étirage planaire) exprime le produit des taux d'étirage dans le plan de l'éprouvette). D'après Marco *et al.* [9, 33- 35].

Suivant les modes et conditions de sollicitation utilisées le matériau acquiert des propriétés différentes qui seront intimement liées à l'orientation et à la cristallisation induite par déformation du polymère.

I.5.2. Données microstructurales

Dans la littérature, les différents auteurs emploient souvent des mesures de taux de cristallinité ainsi que d'orientation du polymère pour décrire et quantifier l'évolution microstructurale du matériau au cours des sollicitations.

Le taux de cristallinité χ_c est généralement évalué par densitométrie, analyse enthalpique différentielle ou encore diffraction des rayons X. L'orientation du PET étiré est, quant à elle, évaluée en utilisant plusieurs techniques expérimentales différentes (cf. tableau I-2).

Nature des entités structurales		Orientation globale	Orientation de la phase amorphe	Orientation de la phase cristalline
Cristallites	Chaînes polymères			RX
	Normales aux noyaux benzéniques			RX
Chaînes polymères	Conformation gauche et trans	Δn	Fluo. intrinsèque	
	Conformation gauche	IR		
	Conformation trans	IR	Fluo. intrinsèque	
Noyaux benzéniques	Normale aux noyaux benzéniques	Δn -IR-Raman		
	Axe C1-C4 (figure I-13) des noyaux benzéniques	Δn -IR-Raman		

Tableau I-2: Inventaire des techniques rencontrées pour décrire l'orientation des différents types d'unités structurales caractéristiques du PET. DRX : diffraction des rayons X, Δn : bi ou tri réfringence, IR : spectroscopie infra-rouge, Fluo. : Polarisation de fluorescence.

Cette multiplicité des techniques reflète la diversité des unités structurales dont l'orientation est quantifiable dans le cas de ce matériau. Parmi celles-ci, on peut distinguer :

- les cristallites ;
- les chaînes moléculaires ;
- les conformations trans et gauche des unités monomères ;
- les noyaux benzéniques ;

dont l'orientation par rapport à une direction de référence z , peut être décrite par deux angles θ et ϕ (figure I-11). Un angle θ qui désigne l'angle entre la direction particulière c d'une unité structurale et la direction macroscopique z de l'échantillon et un angle ϕ qui donne l'orientation de la projection orthogonale de c dans le plan (x, y) orthogonal à z . Dans le cas où il n'y a pas d'orientation privilégiée dans ce plan, la détermination de l'angle θ suffit pour décrire l'orientation du maillon.

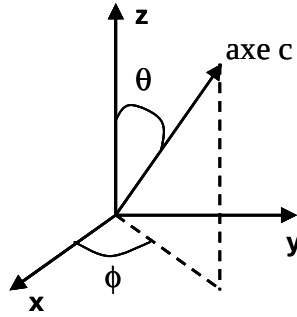


Figure I-11 : Définition géométrique de l'orientation d'une entité structurale orientée suivant l'axe c par rapport au référentiel (x,y, z) d'un échantillon.

Sur le plan mathématique, l'interprétation des mesures expérimentales en terme de degré d'orientation s'effectue par le calcul de la fonction d'orientation P de ou fonction d'Hermans :

$$P = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (\text{I.3})$$

où $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est la moyenne de la fonction de distribution d'orientation des maillons de même nature par rapport à l'axe de référence z .

Suivant les valeurs remarquables de P , l'orientation des maillons peut être aléatoire ($P = 0$), parfaite suivant la direction de référence ($P = 1$), ou orthogonale à la direction de référence z ($P = -0,5$).

I.5.3 Etirage uni-axial

I.5.3.1. Genèse de la cristallisation induite

D'après les essais à vitesse d'étirage constante réalisés par Salem et *al.* ^[13,16] la cristallisation induite ne survient que lorsque le matériau a atteint un taux d'étirage critique ($\lambda = 2$ à 2,5) caractéristique d'un degré d'orientation suffisant des chaînes polymères (amorphes) (figure I-12(a)). Ces essais démontrent également combien ce taux d'étirage critique est sensible à l'action conjuguée du couple température, vitesse de déformation utilisées lors de la sollicitation (figure I-12(b)).

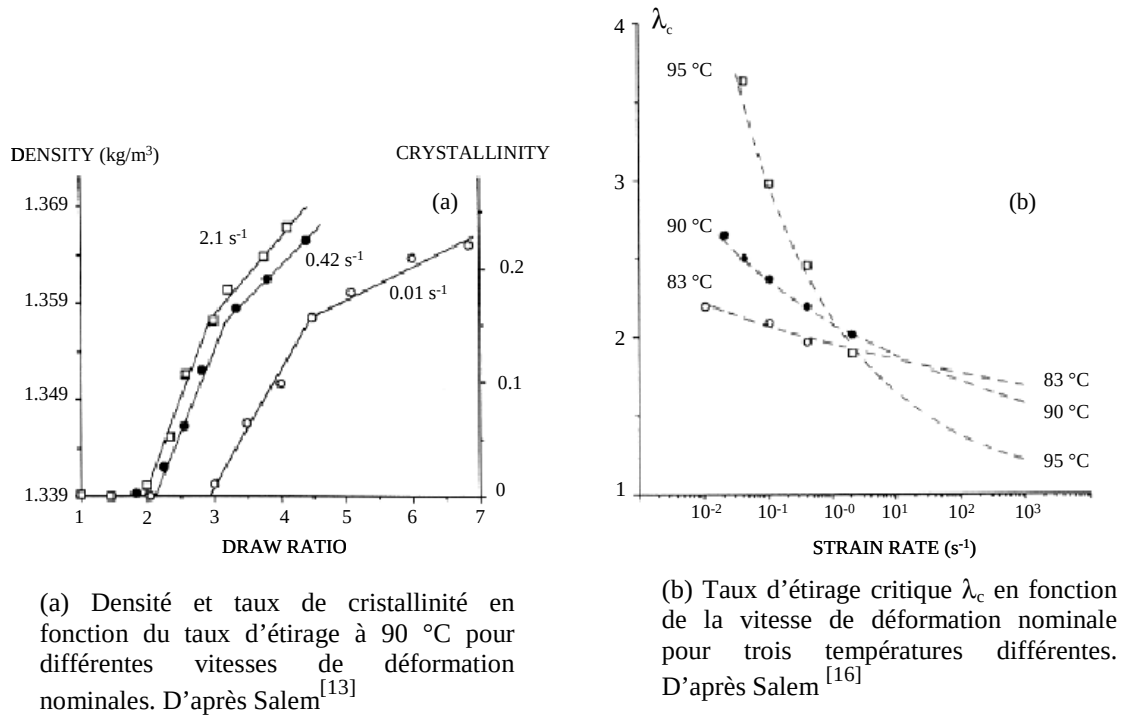


Figure I-12 : Illustration de la double sensibilité en vitesse et température du taux d'étirage critique lors de sollicitations réalisées à vitesse constante.

Avant d'atteindre ce taux d'étirage critique, l'orientation des axes de chaîne s'accompagne d'un changement de conformations des groupements glycol repérés sur la figure I-13.

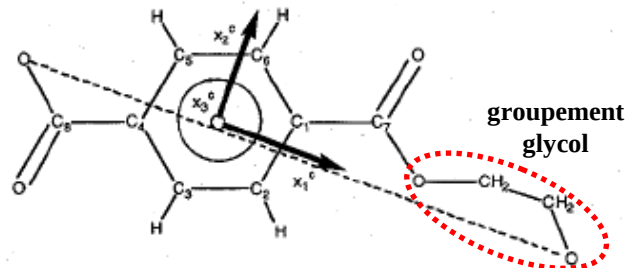


Figure I-13 : Identification du groupement glycol et numérotation des atomes de carbone du noyau benzénique de l'unité constitutive du PET. Ligne pointillée représentative de l'axe de chaîne. D'après Faisant de Champchesnel [71].

Au sein de la phase amorphe isotrope, les conformations *gauches* des groupements glycol sont peu à peu substituées par des conformations *trans* plus étendues et seules autorisées dans la phase cristalline [8, 61, 72-74] figure I-14(a).

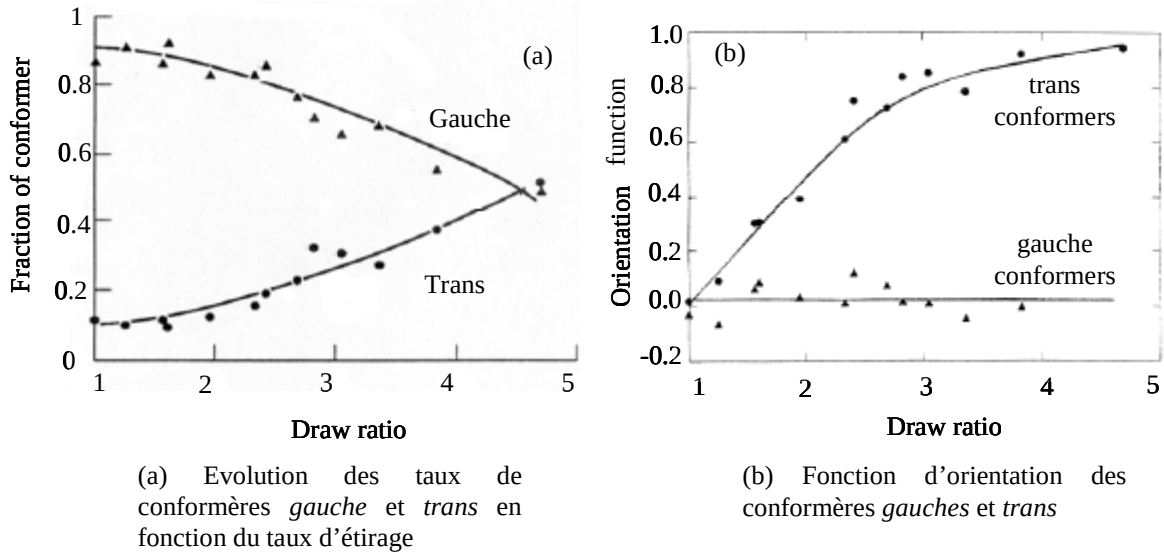
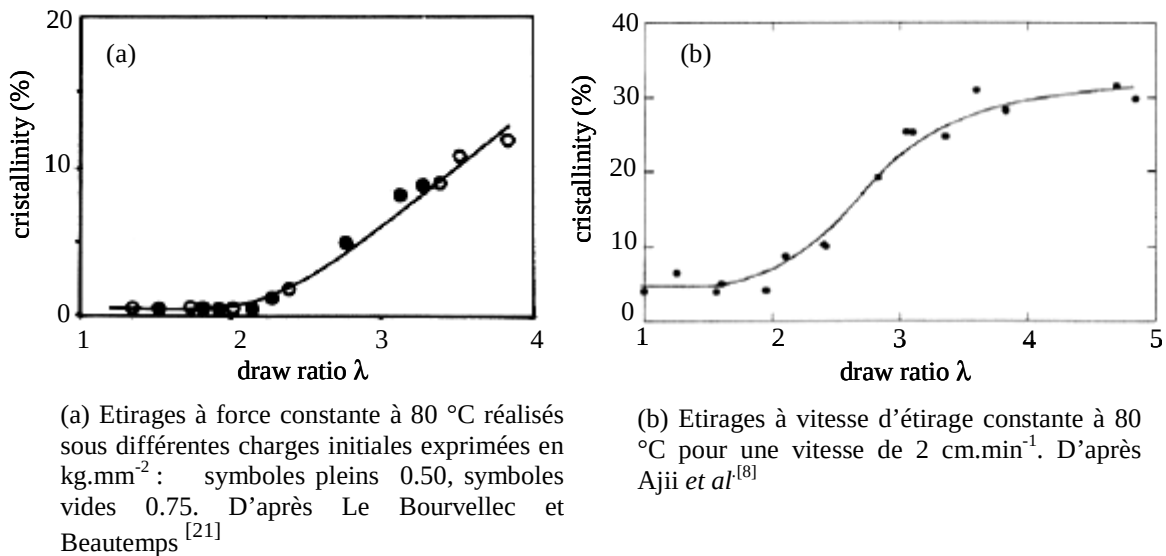


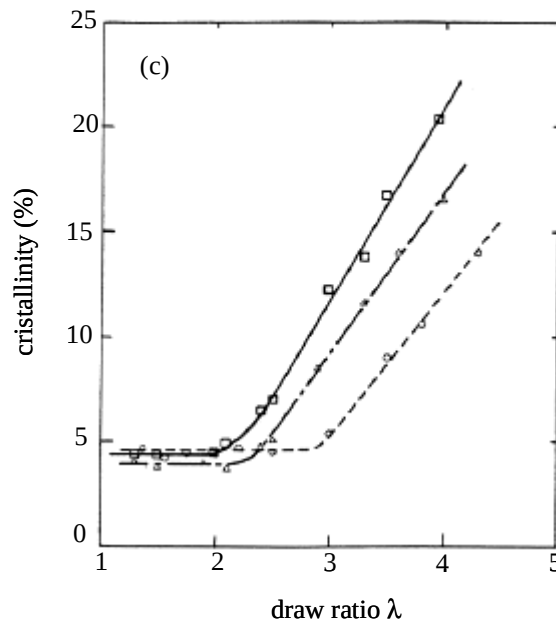
Figure I-14 : Etirages réalisés à vitesse constante à 80 °C pour une vitesse de 2 cm.min⁻¹. Mesures d'orientation globale par spectroscopie Infra-Rouge. D'après Ajii *et al.* [72].

Par ailleurs, les groupements glycol en conformation *gauche* ne possèdent qu'une très faible orientation, celle-ci étant essentiellement supportée par les conformations *trans*^[8,72-75] figure I-14(b). Ajii *et al.* [72] montrent également une saturation de la fonction d'orientation des conformères *trans* proche de 1 à partir de taux d'étirage voisins de 4, lors d'étirages à vitesse constante.

Dans le cadre d'étirage uni-axial planaire de films en PET, les mesures réalisées par spectroscopie Raman et Infra-Rouge ont également démontré que l'orientation progressive des axes de chaîne suivant la direction d'étirage s'accompagne d'un basculement des noyaux benzéniques dans le plan du film^[76].

Une fois le taux d'étirage critique atteint, le taux de cristallinité apparaît comme une fonction croissante du taux d'étirage (figure I-15) quelle que soit la nature de la sollicitation (à force constante^[21], à vitesse de déformation constante^[66], ou à vitesse constante^[8]).





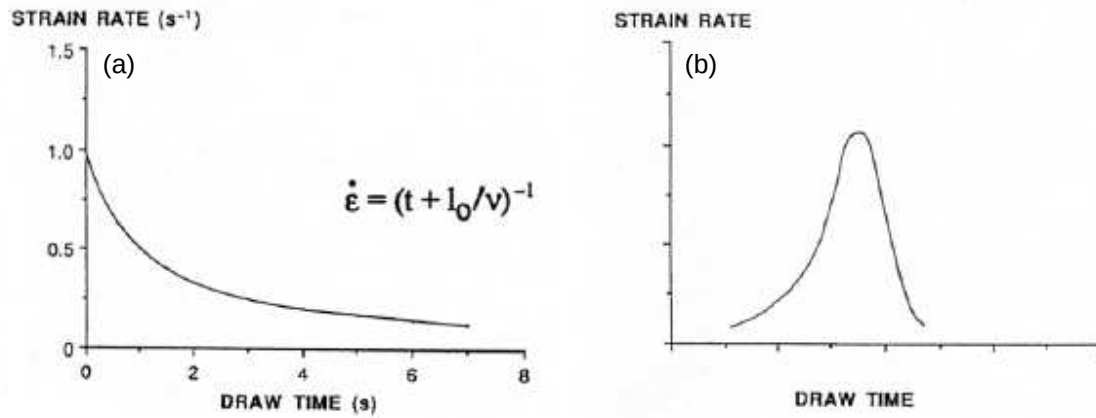
(c) Etirages à vitesse de déformation constante à 84 °C pour différentes vitesses de déformation (symboles carré 0.115 s^{-1} , symboles triangulaires 0.028 s^{-1} , symboles ronds 0.008 s^{-1} , D'après Le Bourvellec *et al.*^[66]

Figure I-15 : Evolution du taux de cristallinité pour les trois types d'étirage uni-axiaux : (a) à force constante, (b) à vitesse d'étirage constante, (c) à vitesse de déformation constante.

Pour des étirages réalisés à force constante, Le Bourvellec et Beauteemps^[21] ainsi que Salem^[18], ont observé que le taux de cristallinité était croissant avec la déformation mais indépendant de la charge. Par ailleurs, Vigny *et al.*^[56] ont constaté une évolution différente du nombre de cristaux avec la température selon le type d'étirage. Alors qu'à force constante, le nombre de cristaux est une fonction décroissante de la température^[77], celui-ci semble indépendant de la température lors d'étirages à vitesse constante^[56].

Lors d'étirages réalisés à vitesse de déformation constante, les cinétiques de cristallisation, à une température donnée, semblent entièrement contrôlées par l'évolution de l'orientation de la phase amorphe^[66]. L'influence de la température ne se manifeste que sur l'instant d'apparition de la phase cristalline, le taux d'étirage critique étant retardé vers les taux d'étirage croissants à plus hautes températures^[66].

Pour interpréter ces résultats, il faut bien garder à l'esprit que chaque type de sollicitation met en jeu des histoires thermomécaniques différentes. Selon le type de sollicitations macroscopiques imposées, les profils de vitesse de déformation sont très différents (figure I-16). Alors que pour des étirages effectués à vitesse de déformation constante, la vitesse de déformation est constante sur toute la durée de l'étirage jusqu'à ce que le matériau ne se déforme plus, la vitesse de déformation évolue constamment lors d'étirages à vitesse ou à force constante (figure I-16(a) et (b)).



(a) Profil des vitesses de déformation pour un étirage réalisé à vitesse constante. La loi d'évolution est fonction du temps t de la vitesse d'étirage v et de la longueur initiale de l'échantillon l_0 . Exemple obtenu pour une vitesse de déformation nominale de 1s^{-1} . D'après Salem ^[18]

(b) Représentation schématique du profil de vitesse de déformation lors d'un étirage uni-axial réalisé à force constante. Tirée de Salem^[18]. D'après le Bourvellec *et al.*^[20]

Figure I-16 : Comparaison des profils de vitesse de déformation pour des étirages uni-axiaux pilotés à vitesse de traverse constante (a) et à force constante (b).

Pour un jeu de conditions opératoires donné, chaque type de sollicitation fait donc intervenir un niveau propre de mobilité moléculaire pondéré par des cinétiques de relaxation moléculaire défavorables au développement de l'orientation. De plus, cristallisation et orientation sont fortement couplées. Ainsi, l'orientation moléculaire de même que l'augmentation de la température accroissent considérablement les cinétiques de cristallisation^[42, 49]. Par contre, une augmentation de la température peut accélérer les relaxations d'orientation.

Lors d'étirages à vitesse constante, la dépendance temporelle de l'orientation moléculaire explique la sensibilité du taux d'étirage critique vis-à-vis de la vitesse. Le taux de cristallinité atteint sera alors fonction du degré d'orientation de la phase amorphe.

Dans le cadre d'étirage à force constante, Le Bourvellec et Beauteemps^[20,21] ont montré que la cristallisation précédait légèrement le pic de vitesse de déformation. Les premiers instants de développement de la phase cristalline coïncident donc avec une vitesse de déformation très supérieure à la moyenne calculée sur l'ensemble de la sollicitation. Les vitesses mises en jeu sont en outre très supérieures à celles généralement rencontrées dans la littérature lors d'étirages à vitesse constante. Pour ce type de sollicitation, l'augmentation de la déformation inhibe constamment la relaxation moléculaire mais ne modifie que très peu le taux de cristallinité accessible pour un niveau d'orientation donné de la phase non-cristalline^[18].

Retenons ici que le développement de la cristallisation apparaît sensible à la température, au mode et à la vitesse de sollicitation. Malgré des différences, certains points peuvent être retenus quant à l'évolution du matériau avant durcissement :

- Disparition des conformations « *gauche* » ;
- Orientation des conformations « *trans* » ;
- Basculement des noyaux dans le plan de la sollicitation ;
- Orientation de l'axe des chaînes ;
- Augmentation de l'organisation inter chaîne (cristallisation ou autre) et de la densité.

I.5.3.2. Morphologies

La revue bibliographique conduite jusqu'à présent a survolé le couplage qui existe entre la cristallisation induite et l'histoire thermo-mécanique de la sollicitation. L'objet de cette partie est d'anticiper le type de morphologie semi-cristalline susceptible de se développer en cours de sollicitations uni-axiales et de disposer des signatures identifiées en diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X offre l'avantage d'une description à deux échelles : orientation de la phase cristalline et donc des chaînes de cette phase à partir de la description du réseau, dans le cas d'une étude aux grands angles (Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS, en anglais et par la suite dans le texte) et orientation des normales aux lamelles cristallines lors d'une analyse aux petits angles (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS en Anglais et par la suite dans le texte).

Comme mentionné précédemment, le développement de la cristallisation induite s'effectue au sein d'une phase amorphe potentiellement très orientée et composée principalement de chaînes en conformations *trans*. Les conformations *gauches* sont confinées au sein des régions amorphes ne supportant qu'une très faible orientation^[8, 74, 78]. Les microstructures susceptibles de se développer doivent intégrer de telles contraintes et sont, de ce fait, pressenties allongées. La morphologie la plus communément admise lors de l'étirage de fibres^[42-43] et de films^[52-54, 77, 79, 80] est de type microfibrillaire. Ce modèle suppose l'existence d'empilements d'entités cristallines séparées par une phase amorphe orientée (figure I-17). Dans le cas le plus général^[54], cette microstructure est caractérisée par un angle ϕ entre les normales des cristallites et la direction d'étirage, et un angle θ entre l'axe des chaînes participant à la phase cristalline et la direction d'étirage. La fibrille est délimitée dans l'espace par un contour s'appuyant sur les faces des cristallites, définissant un angle α avec la direction d'étirage. La figure I-17 définit également la longue période, d_2 , somme des épaisseurs des phases amorphe et cristalline adjacentes selon la direction normale aux cristallites.

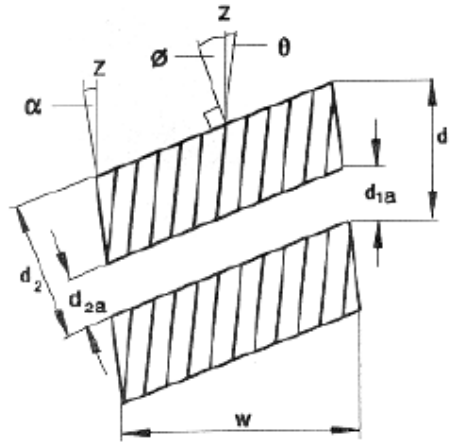


Figure I-17 : Morphologie microfibrillaire proposée par Stockfleth *et al.*^[54]

Une explication avancée à la formation de microfibrilles serait la capacité plus importante de ces géométries linéaires à dissiper l'énergie associée au phénomène exothermique de cristallisation. La nature exacte des entités composant les fibrilles, demeure méconnue. Compte tenu des contraintes topologiques supportées par les chaînes, il n'est pas certain que des cristaux lamellaires puissent se former à partir du repliement des chaînes pré-orientées, tout du moins en l'absence de traitements thermiques complémentaires qui favoriseraient la

mobilité moléculaire. Il semble plus vraisemblable de considérer une croissance cristalline sous la forme de micelles à franges^[80], figure I-18.

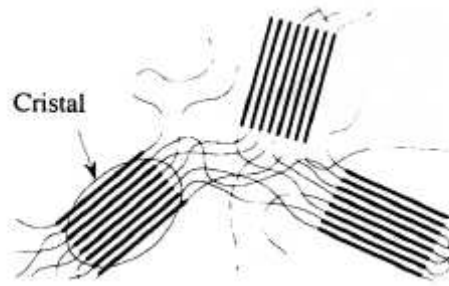


Figure I-18 : Modèle de micelles à franges. D'après Haudin et Monasse^[81].

Dans le cas de sollicitations uni-axiales, pour une texture dite « de fibre parfaite », la signature théorique par diffraction des Rayons-X aux grands angles (i.e. par WAXS) selon la méthode de Debye Scherrer en chambre plane^[81, 82], devrait correspondre au cliché proposé figure I-19 par Gupte *et al.*^[42]. Elle est représentée par une figure de diffraction comprenant des taches irrégulièrement réparties suivant les directions de référence de l'étirage. Les directions préférentielles de diffraction sont telles que les taches relatives aux plans cristallins contenant les axes de chaînes (i.e. (010), (100), $\bar{1}10$) soient localisées selon la direction transverse à l'étirage alors que celles relatives aux plans dont la normale est quasi colinéaire aux axes de chaînes (i.e. $\bar{1}03$), sont plutôt situées suivant la direction d'étirage.

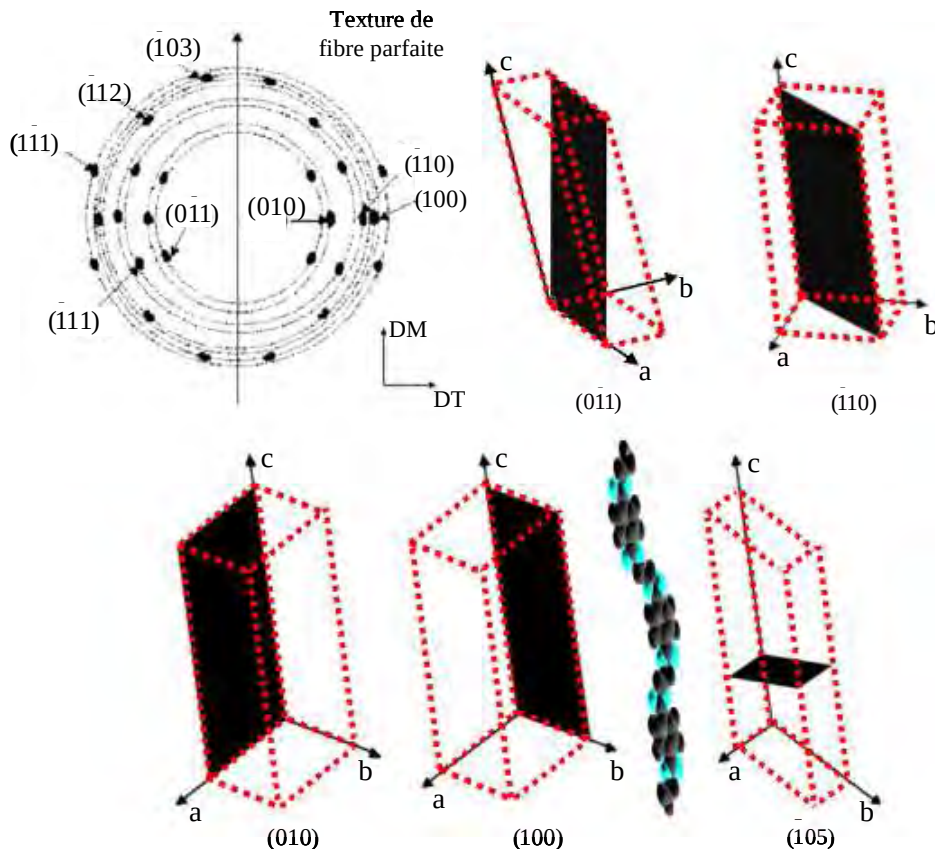
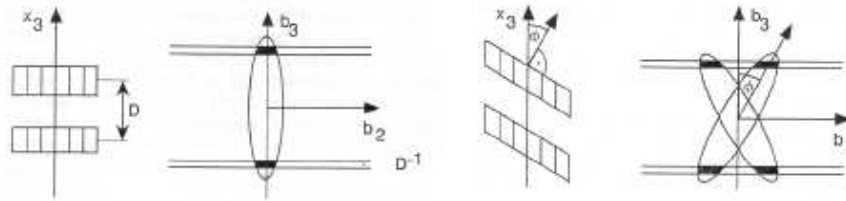


Figure I-19 : Représentation schématique d'une texture de fibre parfaite obtenue par WAXS-2D en transmission selon la méthode de Debye-Scherrer^[47]. Identification cristallographique des plans selon le réseau triclinique proposé par Daubeny *et al.*^[48].

La description de ces textures peut être partiellement raffinée par des mesures de diffraction aux petits angles (i.e. par SAXS). Une orientation très marquée des microfibrilles à l'issue de l'étirage est à l'origine d'un cliché SAXS à deux taches^[53], figure I-20(a), l'angle ϕ de la figure I-17 étant négligeable. Si les normales aux lamelles sont inclinées par rapport à la direction d'étirage, un cliché à quatre taches est alors observé^[53, 54, 79] (figure I-20(b)). La figure I-20(b) illustre un tel cliché pour une fibrille dont l'axe est parallèle à la direction d'étirage ($\alpha = 0$) et dont l'axe des chaînes constituant les lamelles est suivant l'axe de la fibrille ($\theta = 0$).

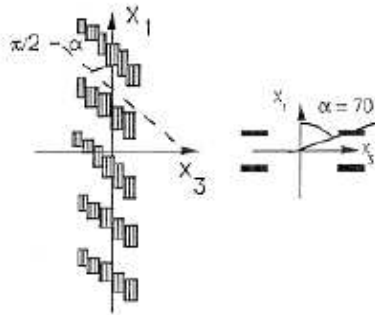
Toutefois, les clichés SAXS à quatre taches peuvent également être représentatifs d'un arrangement de cristaux de taille variée regroupés sous forme de couches très régulièrement espacées (figure I-20(c)).

Notons aussi que l'existence d'un cliché SAXS à deux taches n'est pas suffisante pour affirmer la présence de microfibrilles. En effet, sans être corrélé à un cliché WAXS de texture de fibre (figure I-19), un cliché SAXS à deux taches peut parfaitement correspondre à un empilement de lamelles cristallines séparées par une phase amorphe isotrope^[5].



(a) Mise en parallèle d'un schéma d'une fibrille très orientée et de son cliché SAXS à deux taches.

(b) Mise en parallèle d'un schéma d'une fibrille à lamelles inclinées et de son cliché SAXS à quatre taches.



(c) Arrangement formé de couches très régulièrement espacées et constituées de cristaux dont la distribution en taille est large.

Figure I-20 : (a) et (b) Nature des lamelles composant les microfibrilles d'après les travaux réalisés en diffraction des rayons X aux petits angles par Stockfleth *et al.*^[54] (c) Schéma d'une structure multi-fibrillaires également associée à un cliché SAXS à quatre taches. D'après Lapersonne *et al.*^[83] et Abou-Kandil *et al.*^[84]

Différentes estimations des dimensions des cristaux composants ces fibrilles ont été effectuées. Goschel et Urban^[80] mesurent une épaisseur des cristaux variant entre 3,8 et 4,8 nm et avancent une valeur de la longue période comprise entre 13,3 et 15,4 nm. Dans le cas d'étirage de films en PET à force constante, Lapersonne *et al.*^[83] obtiennent des tailles de cristaux relativement similaires correspondant globalement à 5 motifs suivant l'axe de l'étirage, la normale au plan du film et la largeur du film. D'après les observations de

Jabarin^[51], le développement de ces entités serait fonction de la vitesse de déformation : pour des valeurs élevées, la tailles des entités semblent diminuer, phénomène compensé par l'accroissement de leur nombre (figure I-20(c)).

L'interprétation des clichés de diffraction n'est donc pas sans ambiguïté surtout lorsque les analyses sont effectuées dans des conditions post-mortem à l'étréage, où il devient difficile de séparer totalement la cristallinité induite par la déformation de celle développée pendant le refroidissement des éprouvettes^[5, 6]. C'est ce que révèlent les analyses par diffraction des rayons X menées par Gorlier *et al.* sur des échantillons mono-étrés à différents taux de déformation et ayant été refroidis suivant deux protocoles de trempe différents après étréage (figure I-21). La figure I-21 met en corrélation le taux de cristallinité ainsi que les clichés de diffraction obtenus après analyse des différents interrompus refroidis par trempe efficace (échantillons A, B, C, D) et inefficace (i.e., précédée d'une courte période de refroidissement lent échantillons A', B', C', D').

Avant de décrire les résultats obtenus, il convient de rappeler que la trempe efficace réalisée par Gorlier *et al.*^[5, 6] s'effectuait en pulvérisant un brouillard d'eau à 0 °C sur l'échantillon maintenu tendu entre les mors, après que l'essai de traction ait été suspendu. La trempe inefficace, quant à elle, consistait à démonter, le plus rapidement possible, l'échantillon des mors avant de l'immerger dans un bain d'eau à 0 °C.

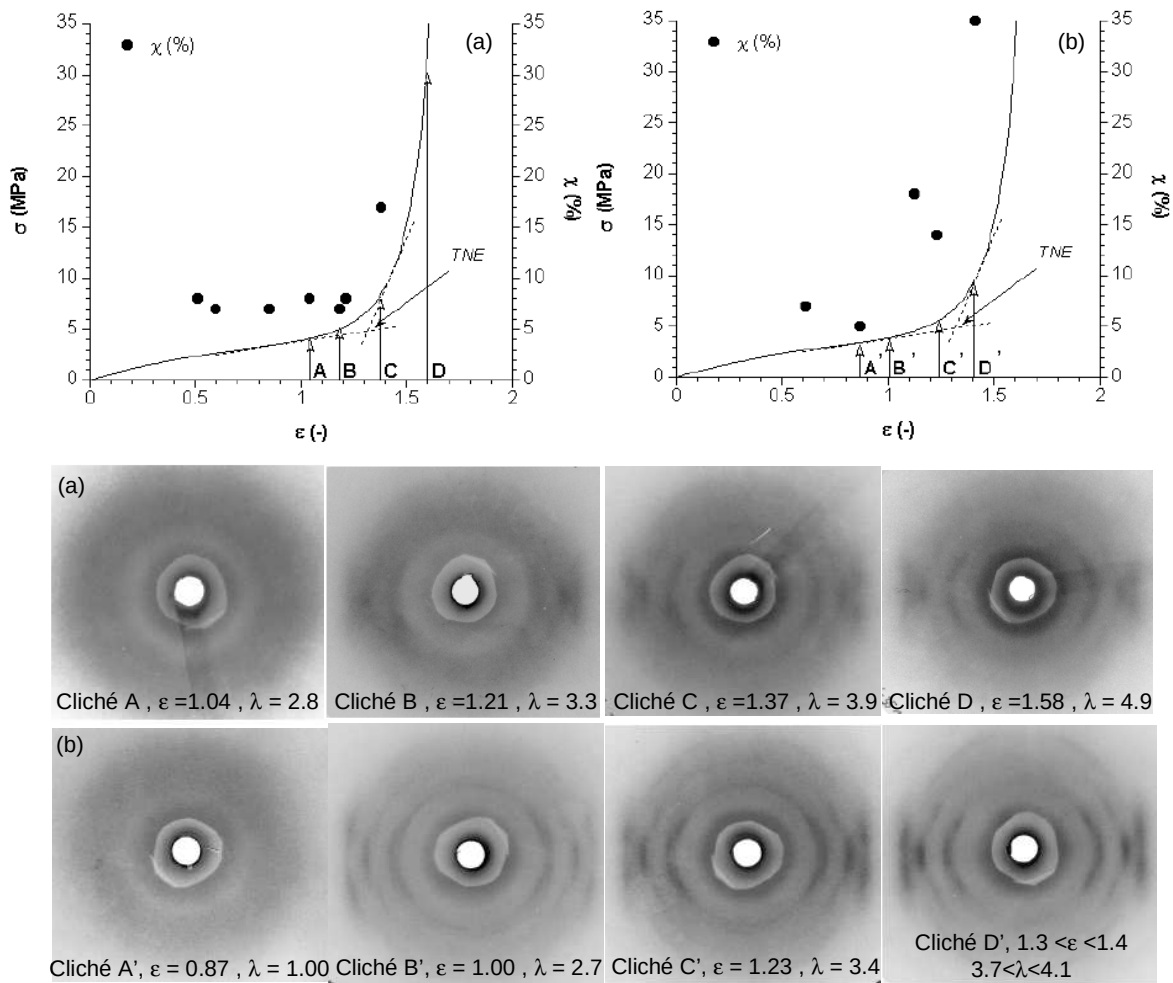


Figure I-21 : (a) Corrélation entre comportement mécanique, évolution du taux de cristallinité et des figures de diffraction X obtenues après trempe efficace du PET mono-étré à différents taux de déformation à 85 °C et 0,01 s⁻¹. (b) Corrélation entre comportement mécanique, évolution du taux de cristallinité et des figures de diffraction X obtenues après trempe lente du PET mono-étré à différents taux de déformation à 85 °C et 0,01 s⁻¹. D'après Gorlier *et al.*^[5,6].

La figure I-21 nous indique qu'indépendamment du protocole de trempe utilisé, la sollicitation uni-axiale du PET au-dessus de sa transition vitreuse mène à la formation d'une texture de type microfibrillaire. La formation de cette texture implique tout d'abord un matériau amorphe dont l'isotropie et la densité initiales apparaissent peu modifiées jusqu'à l'atteinte d'une déformation critique (~ 1 à $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $0,01\text{ s}^{-1}$), i.e. d'un degré suffisant d'orientation des chaînes moléculaires. Au-delà de ce premier stade, les textures et cinétiques observées diffèrent significativement.

Les textures observées à l'issue d'une trempe inefficace sont vraisemblablement le fruit de la succession d'une orientation moléculaire et d'une phase de relaxation des chaînes notamment pour des niveaux d'orientation modérés. Cette phase de relaxation, qui résulte directement du caractère lent du début de la trempe, favorise l'apparition d'une phase cristalline mieux définie et plus abondante.

La cristallisation à l'issue d'une trempe efficace apparaît différente plus en terme de cinétique qu'en terme de texture. L'absence de phase cristalline bien définie à l'atteinte du durcissement structural se distingue des textures cristallines bien définies généralement rencontrées dans la littérature^[85]. Bien que ces divergences puissent en partie provenir des différences de taux de di-éthylène glycol et d'acide isophtalique en part plus importante pour les PET des bouteilles que pour les PET des films, les travaux de Gorlier *et al.* démontrent qu'un durcissement significatif du matériau ne coïncide pas systématiquement avec la présence d'une phase cristalline bien développée au sein du matériau.

Egalement corroborées par les observations ex-situ effectuées par Marco *et al.*^[9], ces résultats post-mortem peuvent être complétés par les travaux de Blundell *et al.*^[22] qui ont démontré que la cristallisation survenait essentiellement après cessation de la déformation, lors d'une étude microstructurale in-situ de films de PET mono-étirés à hautes vitesses (~ 10 à 13 s^{-1}). Bien que les analyses microstructurales in-situ soient généralement plus précises et les temps d'exposition aux rayons-X plus courts qu'en analyse post-mortem, il reste malgré tout difficile de distinguer avec précision les phases de déformation et de cristallisation compte tenu des durées d'exposition nécessaires à l'obtention des clichés de diffraction ($\sim 40\text{ ms}$). Rappelons que le fait d'orienter les chaînes polymères augmente sensiblement les cinétiques de cristallisation.

Toutefois, les différentes observations réalisées jusqu'ici sont à la base d'un modèle multi-phasé permettant de décrire l'évolution progressive de l'architecture moléculaire du PET au cours d'étirage uni-axiaux (figure I-22).

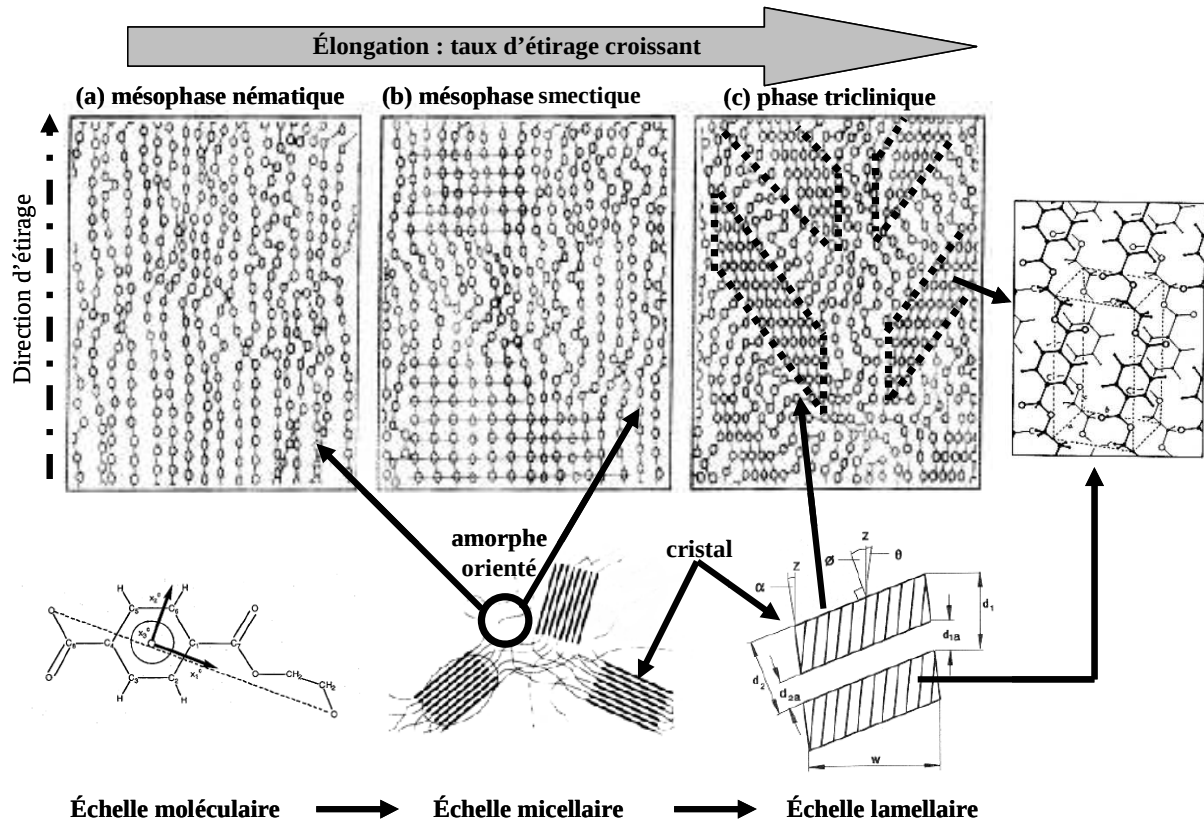


Figure I-22 : Schématisation de l'évolution de l'architecture moléculaire du PET en cours d'étirage uni-axial.

La première étape est caractérisée par l'orientation progressive des segments de chaînes polymères de la phase amorphe suivant la direction d'étirage. Asano *et al.*^[57] décrivent cet ordre, obtenu en début de déformation, par une structure cristal liquide de type nématique (figure I-22(a)). Puis, lorsque le facteur d'orientation des chaînes vaut 0,3^[24], les macromolécules orientées de la phase nématique s'organisent peu à peu suivant la direction perpendiculaire à l'étirage en donnant naissance à une phase smectique (figure I-22(b)). Lors de la dernière étape, cette mésophase smectique est peu à peu convertie en phase cristalline induite (figure I-22(c)).

Néanmoins, ce scénario d'évolution n'est pas immuable et dépend beaucoup des conditions d'observation et des conditions de sollicitation appliquées en terme de vitesses et de températures. Par exemple, Mahendrasingam *et al.*^[25] déclarent n'être effectivement capables de mettre en évidence la phase smectique que pour des sollicitations mono-axiales réalisées à 90 °C et 10 s⁻¹. Ces observations soulignent donc la nécessité de poursuivre les études précédemment menées en vue d'approfondir notre connaissance des micro-mécanismes à l'origine des modifications microstructurales du PET en cours de sollicitation en fonction des conditions thermo-mécaniques.

I.5.4. Etirage bi-axial d'échantillons en PET et bi-étirage soufflage des préformes

Les résultats bibliographiques recueillis lors d'essais de traction uni-axiaux constituent une première approche pour appréhender l'évolution de la microstructure du PET en cours de sollicitation. Toutefois, pour mieux comprendre comment évolue le matériau dans le cas de sollicitations multi-axiales comme lors de la mise en forme d'une bouteille, il est nécessaire d'étendre notre étude bibliographique au bi-étirage d'échantillons de PET et d'évaluer parallèlement ce qui a déjà été fait en terme de bi-étirage soufflage des préformes.

Le bi-étirage d'échantillons de PET a été traité à de multiples reprises dans la littérature. Les précédentes études ont été aussi bien réalisées sur des éprouvettes épaisses de 4 mm ^[9, 33-35] que sur des films de quelques centaines de micromètres ^[30,31,86]. Les divers résultats démontrent essentiellement que les mécanismes moléculaires, à l'origine de la cristallisation induite des échantillons bi-étirés, diffèrent selon la nature simultanée ou séquentielle des sollicitations appliquées.

Lors de bi-étirages simultanés, les mécanismes moléculaires en présence semblent identiques à ceux activés lors d'étirages uni-axiaux ^[9, 87- 89] :

- La déformation est à l'origine de l'allongement des chaînes polymères, ce qui conduit à une augmentation de la teneur en conformères *trans*, les conformères *gauches* ne supportant quasiment aucune orientation ^[68] ;
- L'apparition de la phase cristalline induite ^[87], dépend d'un degré d'orientation limite des chaînes macromoléculaires en conformation *trans* ;
- Les phénomènes de relaxation moléculaires jouent un rôle clé dans l'atteinte de ce niveau critique ^[68], l'orientation moléculaire étant à nouveau fonction de la vitesse de déformation, du taux d'étirage, de la température ^[9] et de la masse molaire ^[51].

En terme d'orientation moléculaire, Cakmak *et al.* et Gohil *et al.* ^[30, 90] ont montré par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), qu'une fraction des chaînes moléculaires constituant la phase cristalline possédait une orientation préférentielle selon DM, l'autre étant préférentiellement orientée selon DT. Comme les mesures par polarisation de fluorescence intrinsèque de Gohil et Salem ^[91] l'ont démontré, cette bi-distribution de l'orientation des axes de chaînes concerne également la phase amorphe. Par ailleurs, au sein de la phase cristalline, la déformation s'accompagne d'une orientation planaire des axes de chaîne et des noyaux benzéniques ^[30].

Le bi-étirage séquentiel de films de PET implique un mécanisme moléculaire supplémentaire consistant en la réorientation selon la seconde direction d'étirage, du réseau et des morphologies cristallines formées au cours du premier étirage ^[9] (figure I-23).

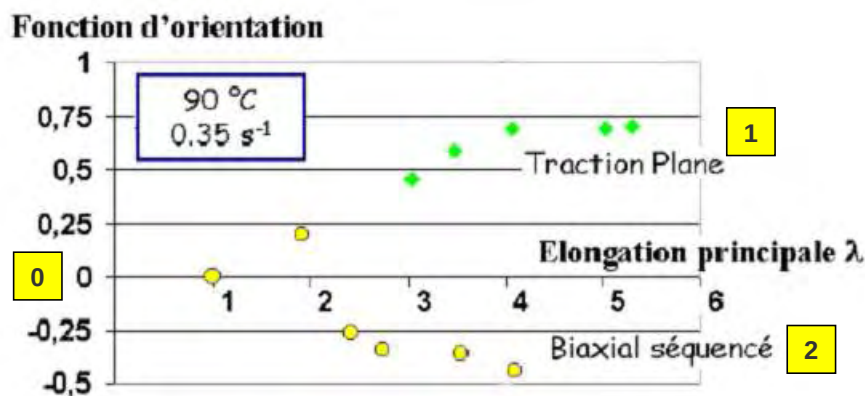


Figure I-23 : Evolution de la fonction d'orientation cristalline avec l'élongation lors des différentes étapes du bi-étirage séquentiel. D'après Marco *et al.* ^[9]. Échantillons prélevés au centre de l'éprouvette. Les numéros (0), (1) et (2) font référence aux différentes étapes du bi-étirage séquentiel illustrées figure I-9.

Cette réorientation du réseau selon la seconde direction se fait par fragmentation ^[92] ou simple rotation ^[93, 94] des cristaux issus du premier étirage (figure I-23 et I-24), en fonction de leur

taille et du type de sollicitation (à force ou vitesse de traverse constante) mis en œuvre lors du second étirage.

Selon la nature du bi-étirage (séquentiel ou simultané), la signature microstructurale n'est donc pas la même. C'est ce que démontre l'analyse en diffraction des rayons X aux grands angles réalisée par Marco *et al.*^[9, 35] sur des éprouvettes épaisses de 4 mm bi-étirées selon les modes séquentiel ou simultané (figure I-24). Les sollicitations ont été appliquées à 90 °C avec une vitesse de déformation nominale de 0,35 s⁻¹ et pour des taux d'étirage équivalents de 1,8 et 3 suivant les directions DT et DM. Après sollicitations, les différentes éprouvettes ont été trempées dans un bain d'azote liquide tout en les maintenant entre les mors.

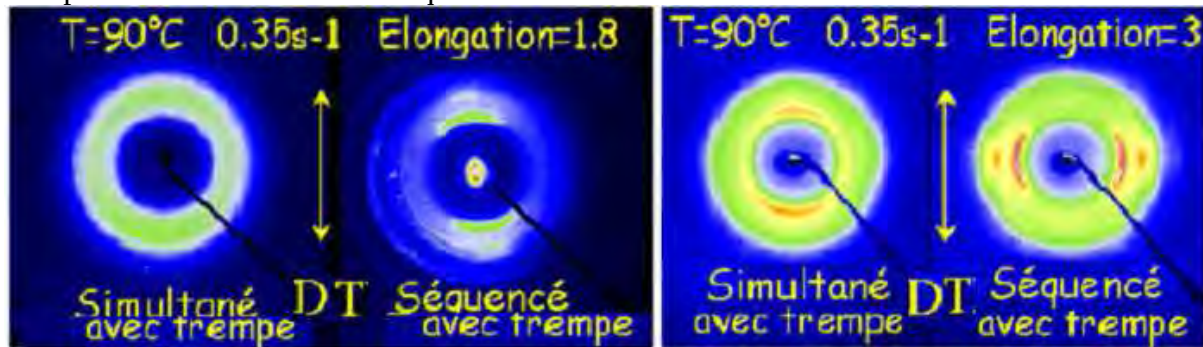


Figure I-24 : Comparaison des clichés de diffraction obtenus à l'issue de sollicitations bi-axiales simultanées ou séquentielles. D'après Marco *et al.*^[9, 35]. Échantillons prélevés au centre de l'éprouvette après trempe à l'azote liquide.

Dans le cas du bi-étirage séquentiel, en comparant les clichés de diffraction obtenus pour les éprouvettes bi-étirées à des taux de 1,8 et de 3 (i.e. TEP = 3,24 et 9 respectivement), Marco *et al.* ont mis en évidence l'existence d'un taux minimal d'étirage transverse pour désorienter les cristaux générés lors du premier étirage et les aligner suivant la seconde direction.

Marco *et al.* ont également constaté par densitométrie que le taux de cristallinité induit en fin de bi-étirage séquentiel est plus élevé qu'en fin de bi-étirage simultané^[9] (figure I-25).

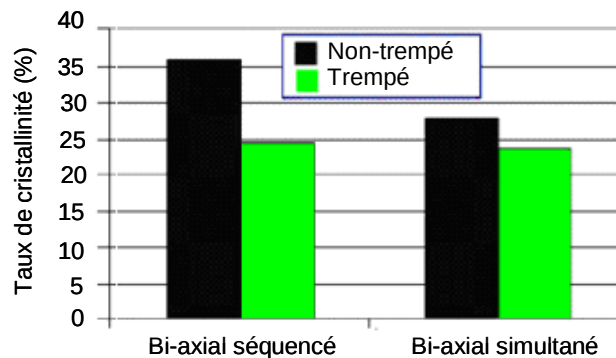


Figure I-25 : Comparaison des taux de cristallinité pour des éprouvettes trempées ou non après sollicitations bi-axiales. D'après Marco *et al.*^[9]. Échantillons prélevés au centre de l'éprouvette.

Les taux de cristallinité pour des éprouvettes étirées de manière simultanée ou séquentielle, puis trempées sont proches. D'après les auteurs^[9], l'écart des taux de cristallinité observé pour ces mêmes sollicitations non suivies d'une trempe serait dû pour une grande part à la cristallisation après sollicitation et viendrait donc des orientations différentes obtenues en fin de sollicitations pour ces deux types de bi-étirage. Par ailleurs, d'après les études menées par Chandran et Jabarin^[87] sur le bi-étirage séquentiel, le taux de cristallinité lors du second étirage est d'autant plus important, pour un taux d'étirage planaire (TEP) donné, que le taux d'étirage selon la première direction a été important.

Quoi qu'il en soit, tout bi-étirage (séquentiel ou simultané) entraîne une bi-distribution des orientations des chaînes moléculaires selon les directions axiale et transverse. Ceci concerne aussi bien les chaînes de la phase amorphe que celles de la phase cristalline. Lors d'un bi-étirage séquentiel, l'équilibre des propriétés suivant les deux directions DM et TD est atteint pour un taux d'étirage transverse inférieur au taux d'étirage axial^[91]. Lors d'un bi-étirage simultané, l'isotropie des propriétés suivant les directions axiale et transverse survient pour des taux d'étirage identiques dans les deux directions^[91].

Il est cependant important de souligner que la bi-distribution de l'orientation macromoléculaire est une caractéristique locale du matériau dépendante de l'histoire thermomécanique des déformations localement subies par l'échantillon prélevé. C'est ce que démontre l'étude par inter-corrélation d'images des champs de déformation et des microstructures observés dans différentes zones d'une éprouvette bi-étirée simultanément suivant les directions 1 et 2 (figure I-26)^[9, 34, 35].

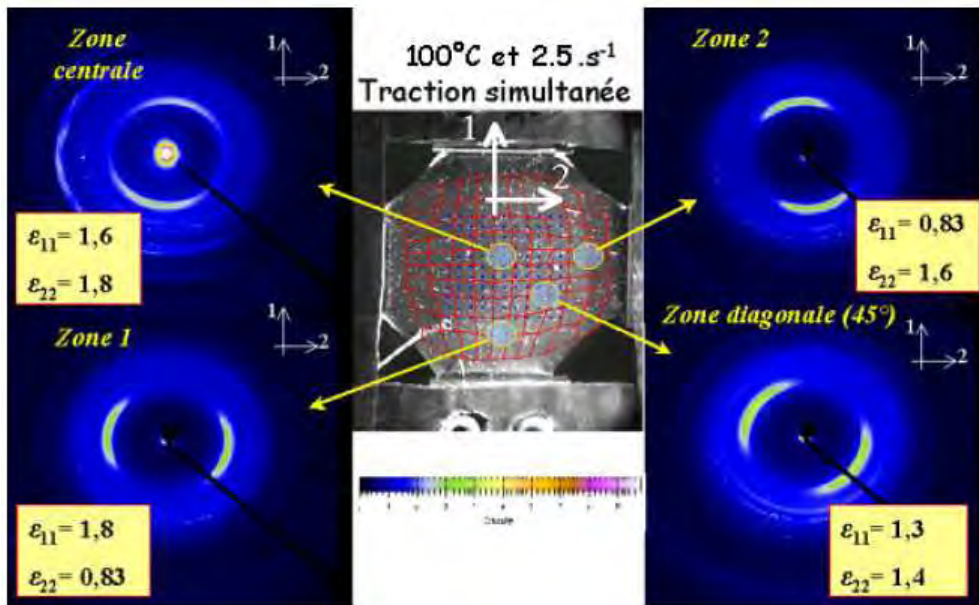


Figure I-26 : Champ de déformation hétérogène et clichés de diffraction WAXS associés. Analyse microstructurale réalisée sur des échantillons non-trempés. D'après Marco *et al.*^[9,34, 35].

Sous hypothèse de l'homogénéité de la structure à travers l'épaisseur des éprouvettes, ces résultats nous amènent à nous interroger sur la notion de bi-distribution des orientations des chaînes polymères. Sur la figure, les axes de chaînes cristallines, repérés par la diffraction des plans (011) et (010) peu déconvolués^[48] (figure I-19), apparaissent en effet clairement orientés suivant une direction préférentielle et non suivant les deux directions de référence. Comme on peut s'y attendre, les chaînes de la phase cristalline sont fortement orientées suivant les directions de traction dans les zones de préhension 1 et 2, où le champ de déformation mesuré est proche de celui d'une traction plane. Dans la zone centrale, où la déformation est quasiment équilibrée, on ne constate qu'une orientation préférentielle très faible selon la direction d'étirage 2, selon laquelle la déformation principale est légèrement plus élevée. Cette observation démontre qu'une légère différence entre les déformations suivant l'une ou l'autre des directions peut suffire à donner une orientation préférentielle à la microstructure. Dans la zone de la diagonale, les chaînes sont fortement orientées à 45° des directions de traction 1 et 2, ce qui est cohérent avec une déformation tendant vers un mode uni-axial lorsqu'on se rapproche du bord libre de l'éprouvette.

Une telle hétérogénéité des distributions d'orientation des axes de chaînes a également été observée sur les microstructures des bouteilles. C'est ce que démontre Gorlier *et al.*^[5] lors de leur étude comparative des microstructures bi-étirées soufflées sur prototype et machine industrielle. Régulièrement prélevés selon la génératrice des deux types de bouteilles (figures I-27 et I-28), les échantillons bi-étirés soufflés ont été analysés par diffraction des rayons X aux grands angles selon la méthode de Debye-Scherrer en chambre plane. Ces mesures ont été réalisées par transmission, c'est-à-dire à travers l'épaisseur des bouteilles.

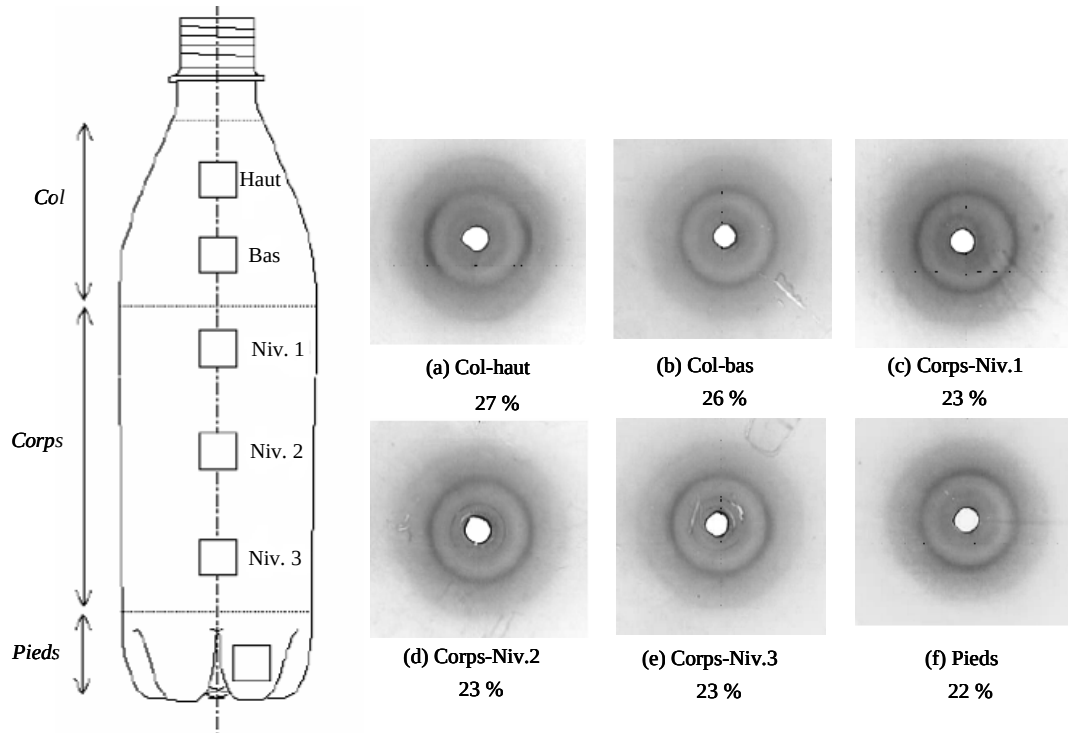


Figure I-27^[5] : Clichés WAXS observés sur les échantillons d'une bouteille fabriquée sur machine industrielle (Pré-soufflage de 0,26 s à 7 bar, soufflage de 1,95 s à 37 bar, RPS à 24 %, température moyenne à 98 °C). Sur les clichés WAXS, l'axe vertical est parallèle à la direction d'étirage et l'axe horizontal tangent à l'enveloppe de la bouteille. Chaque cliché est associé au pourcentage en masse du taux de cristallinité de l'échantillon mesuré en densitométrie.

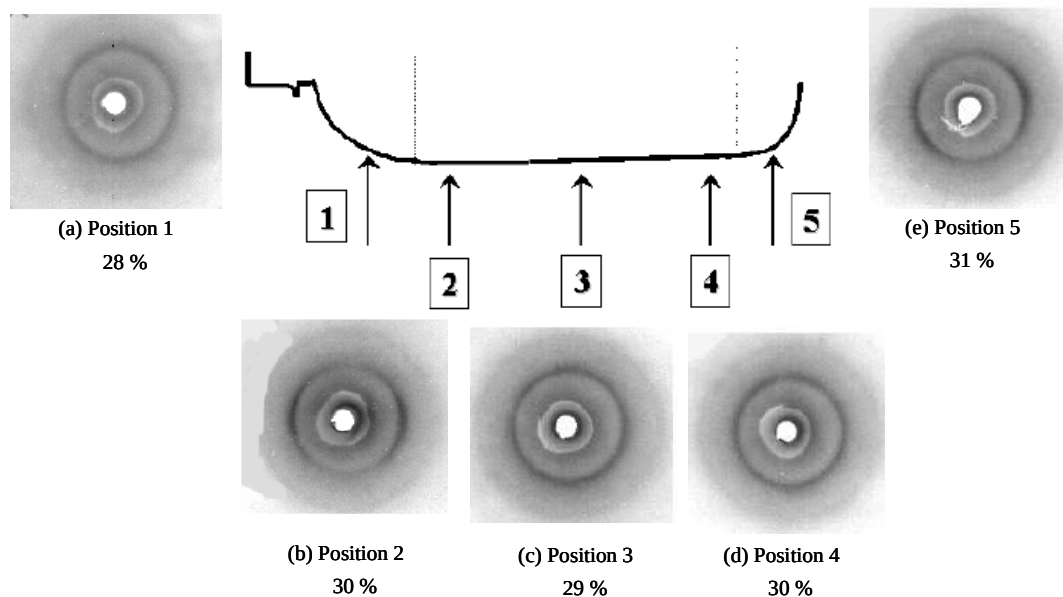


Figure I-28^[5] : Clichés WAXS observés sur les échantillons d'une bouteille fabriquée sur prototype (Pré-soufflage de 0,3 s à 7 bar, RPS à 10 %, température moyenne à 98 °C). Sur les clichés WAXS, l'axe vertical est parallèle à la direction d'étirage et l'axe horizontal tangent à l'enveloppe de la bouteille. Chaque cliché est associé au pourcentage en masse du taux de cristallinité de l'échantillon mesuré en densitométrie.

L'analyse comparative des clichés WAXS obtenus avec ceux réalisés en traction permet de déceler l'omniprésence de deux raies de diffraction. Ces raies sont associées aux familles de plans (010) et (011). Elles sont visibles aussi bien sur bouteilles bi-étirées soufflées sur machine industrielle en présence d'un moule que sur prototype (figures I-27 et I-28). Comme ces familles de plans diffractent avec des angles de Bragg très voisins, la lecture de ces clichés est rendue difficile. En outre, cette difficulté est accentuée par une diffusion importante des taches de diffraction, probablement en raison d'une faible taille des domaines ordonnés et/ou à de l'inclusion de défauts. L'analyse densitométrique de ces divers échantillons, traduite en taux de cristallinité, indique des taux de cristallinité massiques compris entre 20 et 30 % qui, d'après les faibles intensités des raies de diffraction observées, seraient davantage représentatifs d'une densification globale de la phase amorphe^[5].

Du point de vue cristallographique, le plans (010) et (011) contiennent l'axe de chaîne. Les raies de diffraction associées à ces familles de plan sont donc théoriquement suffisantes pour mettre en évidence une orientation préférentielle des axes de chaîne. En exploitant ce résultat, Gorlier *et al.* font la constatation que les chaînes polymères localisées en pied de bouteille présentent généralement une orientation préférentiellement transverse, figure I-27(f), ce qui apparaît cohérent avec une mise en forme essentiellement guidée par le soufflage à 40 bar. Le col correspond également à une zone d'orientation privilégiée des axes de chaînes suivant une des directions de référence du procédé. D'après l'auteur^[5], la contribution de l'étirage axial serait d'autant plus marquée que la zone étudiée serait située en partie haute de la bouteille. En particulier, lorsque la déformation par soufflage est limitée par la forme conique du moule, l'orientation moléculaire reste d'avantage marquée selon la direction d'étirage figure I-27(a). En revanche, si la déformation par soufflage s'effectue en surface libre, la forme très bombée du col des bouteilles réalisées sur prototype s'accompagne d'une orientation préférentiellement transverse, figure I-28(a). En tout autre point, figure I-27(b), figure I-27(e), figure I-28(b), figure I-28(d), les clichés de diffraction sont généralement composés d'un

anneau dû à la famille de plans (011) sur lequel se dessinent légèrement des renforcements équatoriaux ou polaires imputables à la famille de plans (010). L'appréciation d'une orientation préférentielle est alors difficile et empreinte de subjectivité dans ces zones. A première vue, la tendance générale serait celle d'une distribution isotrope des axes de chaînes dans le plan d'observation. Il paraît invraisemblable que les chemins de déformation puissent être sans effet sur ces textures. L'étude bibliographique conduite sur le bi-étirage séquentiel et simultané de films et d'éprouvettes épaisses en PET, est suffisante pour se convaincre du contraire.

I.5.5. Conclusion de l'étude bibliographique

L'inventaire des précédents travaux réalisés dans la littérature indique l'existence de résultats contradictoires en ce qui concerne le moment exact de la cristallisation induite : au début ou en fin de durcissement mécanique du PET ? Les études menées ces dernières années dans le cadre de sollicitations uni et multi-axiales du PET trempés selon un protocole bien établi après étirage, semblent démontrer que la majeure partie de la cristallisation a lieu après sollicitation. En effet, si les techniques de trempe utilisées ne permettent pas de séparer totalement la cristallinité induite par la traction de celle induite au cours de la relaxation, on constate néanmoins une croissance importante du taux de cristallinité après déformation si la trempe n'est pas efficace.

Les résultats obtenus démontrent aussi que plus les paramètres ou le type de sollicitation entraînent un degré d'orientation élevé lors de la déformation^[9, 87], plus les cinétiques de cristallisation sont rapides et l'anisotropie cristalline et les taux de cristallinité sont importants.

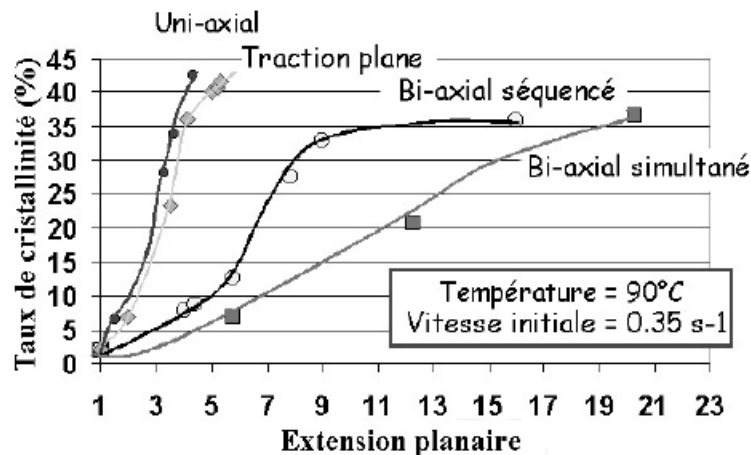


Figure I-29 : Comparaison du taux de cristallinité en fonction de l'élongation planaire pour diverses sollicitations^[9]. Mesures réalisées sur des éprouvettes non trempées après sollicitation.

Ces observations expliquent le rôle primordial joué par l'orientation, au cours de l'étirage, mais aussi et surtout en fin d'étirage. Ce rôle se manifeste aussi par la faible évolution de l'orientation des cristaux après sollicitation, du fait que la croissance cristalline, favorisée par l'orientation des chaînes, bloque la relaxation.

Tous ces résultats laissent donc penser que dans certaines conditions de températures et de vitesse de déformation, le durcissement structural du matériau n'apparaît pas du fait du début d'une cristallisation du matériau mais de la formation d'une mésophase. Ephémère et également tributaire des conditions de sollicitation et d'observation^[23,25,84,95,96,183], les micro-mécanismes de formation de cette mésophase restent cependant encore mal connus.

A cela s'ajoute la complexité des microstructures bi-étirées soufflées relevées sur les bouteilles par Gorlier *et al.*^[5]. D'après leurs premières observations aux Rayons-X, ces auteurs ont montré qu'en dehors des zones spécifiques telles que le col ou le pied des bouteilles, les textures observées restent toutes similaires et sans aucune corrélation évidente entre le chemin de déformation et l'orientation cristalline. Ces résultats contrastent avec ceux obtenus par Marco *et al.*^[9, 34, 35], qui sont parvenus à obtenir une assez bonne corrélation entre les champs de déformations hétérogènes d'une éprouvette plate bi-étirée et les clichés de diffraction associés.

Sur bouteille, l'influence des paramètres tels que la pression de pré-soufflage et la température sur les cinétiques de déformation semblent donc sans répercussions sur la microstructure caractérisée par diffraction des rayons X aux grands angles. En fait, c'est en complétant leur analyse par des mesures de biréfringence par réflexion sur les faces interne et externe des bouteilles que Gorlier *et al.*^[5] proposent une explication à ces résultats incohérents (figure I-30). La figure I-30 illustre l'évolution des fonctions d'orientation globale des chaînes calculées à partir des indices de réfraction relevés par Gorlier *et al.*^[5] dans chacune des directions longitudinale, P_{200}^{MD} , et transversale, P_{200}^{TD} , en paroi interne et externe d'une bouteille obtenue dans des conditions industrielles.

Cette figure démontre que les clichés de diffraction quasi-isotropes obtenus en transmission cachent en réalité l'existence d'un gradient de distribution de l'orientation des cristaux et peut être aussi des chaînes amorphes dans l'épaisseur des bouteilles^[5, 28, 97].

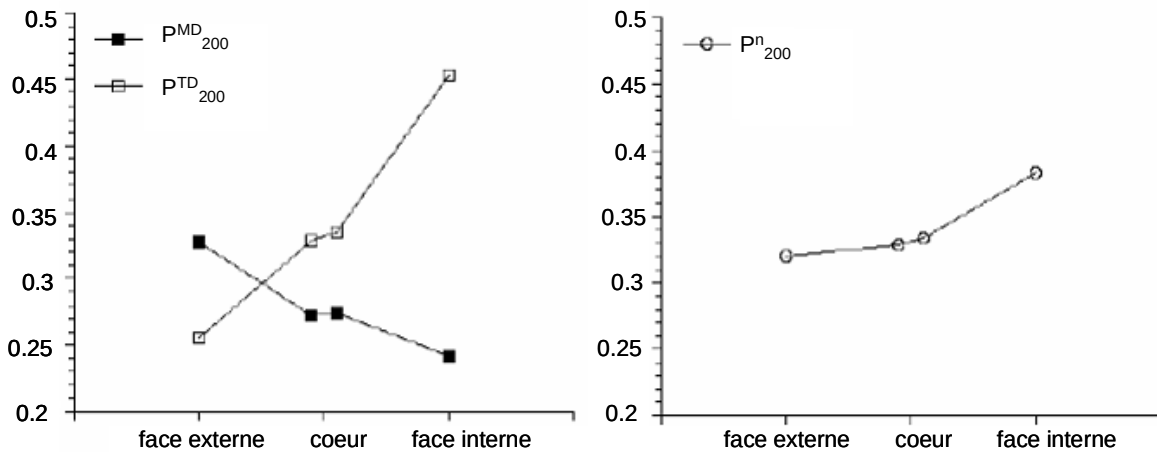


Figure I-30 : Orientation moléculaire dans l'épaisseur d'une bouteille en PET bi-étirée soufflée dans des conditions standards industrielles décrites figure I-27. Orientation moyenne mesurée sur le corps cylindrique des bouteilles pour les positions de 1 à 3 décrites figure I-27. P_{200}^{MD} : fonction d'orientation axiale des chaînes polymères, P_{200}^{TD} : fonction d'orientation orthoradiale des chaînes polymères, P_{200}^n fonction d'orientation des normales aux noyaux benzéniques.

La nature bi-axiale des sollicitations imposées par le procédé de bi-étirage soufflage est à l'origine, en tout point de la bouteille, de la formation d'une bi-distribution planaire des axes de chaînes selon les directions longitudinale et transverse (P_{200}^{MD} et P_{200}^{TD} différents de zéro). Le déséquilibre des composantes d'étirage et de soufflage (vitesses de déformation, taux d'étirage) ainsi que leur alternance (chemin de déformation comportant quatre phases) est à l'origine d'un déséquilibre des bi-distributions des axes de chaînes. L'orientation est alors plus marquée selon l'une des deux directions de sollicitation. Dans le cas présent, les axes de chaînes préférentiellement orientés selon la direction de soufflage en paroi interne, perdent petit à petit leur orientation pour être finalement plus modérément orientés selon la direction

d'étirage en paroi externe. A cœur, l'orientation est également modérée, et légèrement plus accentuée selon la direction orthoradiale.

Tout comme lors du bi-étirage d'éprouvettes cruciformes^[9, 34, 35], on retrouve aussi dans le cas du bi-étirage soufflage, le fait qu'une légère différence entre les déformations suivant l'une ou l'autre des directions puisse suffire à donner une orientation préférentielle à la microstructure. Pour un grade de PET, une géométrie de préforme, une température, une pression de soufflage et une vitesse d'étirage donnés, c'est le RPS qui va permettre d'ajuster le degré d'orientation des axes de chaîne ainsi que son déséquilibre entre les directions longitudinale et transverse dans l'épaisseur des bouteilles^[5]. Gorlier *et al.* démontrent alors qu'il devient possible de corrélérer chemins de déformation, orientations moléculaires et microstructures dès lors qu'on utilise un RPS qui permet de dépasser le taux d'étirage transverse critique à partir duquel s'opère dans toute l'épaisseur, le basculement de la bi-distribution des axes de chaînes selon la même direction.

Par ailleurs, l'orientation préférentielle et progressive selon la direction orthoradiale s'accompagne d'un accroissement de la planéité de l'organisation des noyaux benzéniques dans le plan contenant l'enveloppe des bouteilles (figure I-30).

I.6. Les PET de l'étude

Le comportement mécanique et l'évolution microstructurale du matériau dépendent également de la nature des PET utilisés^[51, 68]. Cette partie est donc consacrée à la présentation des PET que nous utilisons. Les échantillons (i.e. plaques ou préformes) de l'étude, ont été injectés à partir de résines PET spécialement dédiées à l'application bouteille pour laquelle le degré de polymérisation des chaînes polymères est généralement compris entre 240 et 300 monomères. Notre étude se concentre principalement sur l'utilisation d'une résine, le PET F80 commercialisé par Tergal Industries, et sera complétée par quelques résultats provenant d'une étude annexe réalisée sur une résine proche du F80, à savoir le PET F9. Ces deux résines sont non chargées et sont toutes deux utilisées en industrie : la résine en PET F9, plutôt pour les boissons plates et la résine en PET F80, pour les boissons gazeuses. Fournies par Tergal®, ces deux résines ont été caractérisées par leur indice de viscosité (IV). L'indice de viscosité est une fonction viscosimétrique en solution que l'on sait directement reliée au degré de polymérisation. Le calcul de cette fonction se fait à partir de la viscosité spécifique d'une solution de concentration massique C en polymère:

$$\eta_{spec} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (I.4)$$

où η_0 est la viscosité du solvant et η la viscosité de la solution. La viscosité réduite ou indice de viscosité est alors $\eta_{red} = \eta_{spec} / C$.

Les mesures obtenues (tableau I-3) ont été réalisées sur toutes les éprouvettes de l'étude : plaques de 150x2,5x80 mm³ et préformes de 18,5 g en PET F80 et préformes de 26 g en PET F9, précédemment utilisées par Deloye *et al.*^[3].

	Granulés F80	Plaques F80	Préformes F80	Granulés F9	Préformes F9
IV (dl/g)	0,80	0,69	0,72	0,72	0,69
AA (ppm)	nc*	7	11	0,7	6,5

Tableau I-3 : Mesure des indices de viscosité et du taux d'acétaldéhyde (AA) des différentes résines et échantillons étudiés. nc* : non communiqué.

D'après les valeurs des IV obtenus, il semble que le polymère des plaques F80 ait subi une hydrolyse significative probablement due à un pré-séchage insuffisant des granulés avant leur injection. Le polymère des préformes F80 et F9 semble également avoir connu une hydrolyse non- négligeable des chaînes.

L'évolution du polymère lors de l'injection des semi-produits est également marquée par l'augmentation de la concentration en acétaldéhyde (AA) quel que soit l'échantillon observé (tableau I-3). Les valeurs obtenues restent cependant usuelles et ne représentent pas de dégradation thermique significative du matériau au cours de son injection.

Les différences d'IV observées entre les échantillons se répercutent sur les mesures de comportement thermomécanique réalisées en DMTA. Réalisés sur des échantillons de $3 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$, préalablement prélevés sur les plaques et préformes de l'étude, des balayages en températures en mode traction sinusoïdale (de fréquence 1 Hz), ont permis de corréler les différences d'IV aux différences de températures de transition α (T_α) et de température de cristallisation statique (T_c) du matériau.

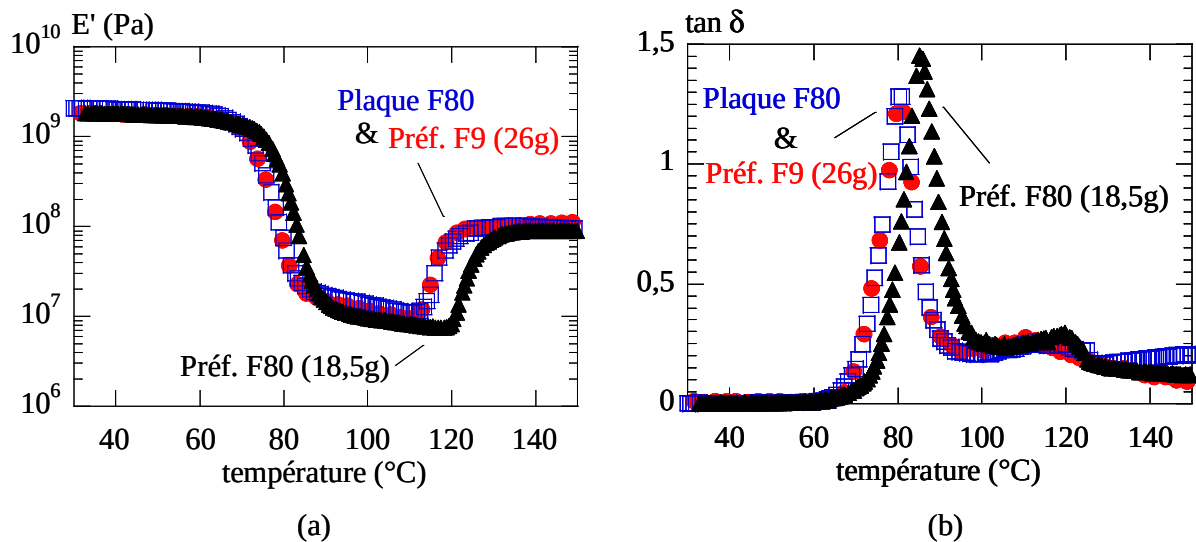


Figure I-31 : Module élastique E' (a) et angle de perte $\tan \delta$ (b) obtenus à l'issue des mesures DMTA en mode traction sinusoïdale à 1 Hz.

Les figures I-31 (a) et (b) représentent les module élastique, E' , et tangente d'angle de perte, $\tan \delta$, obtenus à l'issue des mesures DMTA. Les échantillons prélevés sur les préformes F80 ayant un IV de 0,72, sont caractérisés par une T_α de 85 °C et une température de cristallisation, T_c , de 120 °C contre une T_α de 80 °C et une T_c de 115 °C pour ceux prélevés sur les préformes F9 et plaques F80 ayant un IV de 0,69. Par ailleurs, les profils de courbes obtenus sur les préformes F9 et plaques F80 de même IV coïncident parfaitement. Autrement dit, d'un point de vue thermomécanique, le PET de nos préformes F9 et celui de nos plaques F80 sont susceptibles de se comporter de la même manière. Ce résultat souligne aussi le fait que l'IV est représentatif de la masse moléculaire des chaînes polymères. Plus l'IV est élevé, plus la masse moléculaire des chaînes est importante et plus les températures caractéristiques du matériau telles que T_α et T_c sont élevées. L'effet de IV se manifeste aussi sur les valeurs de modules sur le plateau caoutchoutique ainsi que sur l'amplitude maximale de $\tan \delta$. Pour un IV plus élevé, le matériau apparaît plus visqueux et moins élastique sur le plateau caoutchoutique.

Les mesures DTMA conduites à différentes fréquences de sollicitations mettent également en évidence la dépendance de la transition α vis-à-vis de la vitesse de sollicitation (figure I-32).

La transition α est déplacée vers les températures croissantes lorsque la fréquence de sollicitation augmente. La largeur du plateau caoutchoutique sur lequel le matériau est mis en forme est donc très sensible à la vitesse de déformation.

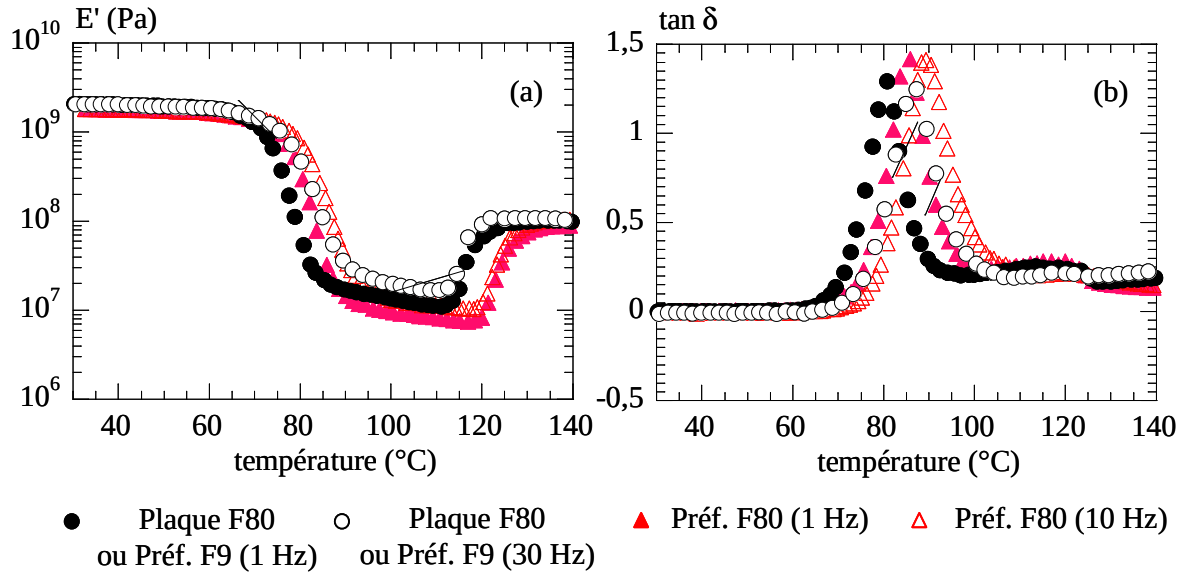


Figure I-32 : Module élastique E' (a) et angle de perte $\tan \delta$ (b) obtenus à l'issue des mesures DMTA en mode traction sinusoïdale à 1 Hz.

Ces mesures permettent également de se rendre compte de l'état initialement majoritairement amorphe du matériau des semi-produits (i.e. plaques ou préformes), avant les essais de traction et de bi-étirage soufflage. La nature amorphe du matériau a également été confirmée par l'absence de trace d'ordre cristallin ou mésomorphe en diffraction des Rayons X aux grands angles.

Les différents matériaux ont été également comparés par leurs courbes maîtresses obtenues à partir de mesures DMTA tous les 5 °C entre 75 et 100 °C et de 0,1 Hz à 100 Hz. Les courbes obtenues pour une même température de référence de 85 °C et ne mettant en jeu qu'une translation horizontale sont représentées sur la figure I-33 (a) et (b).

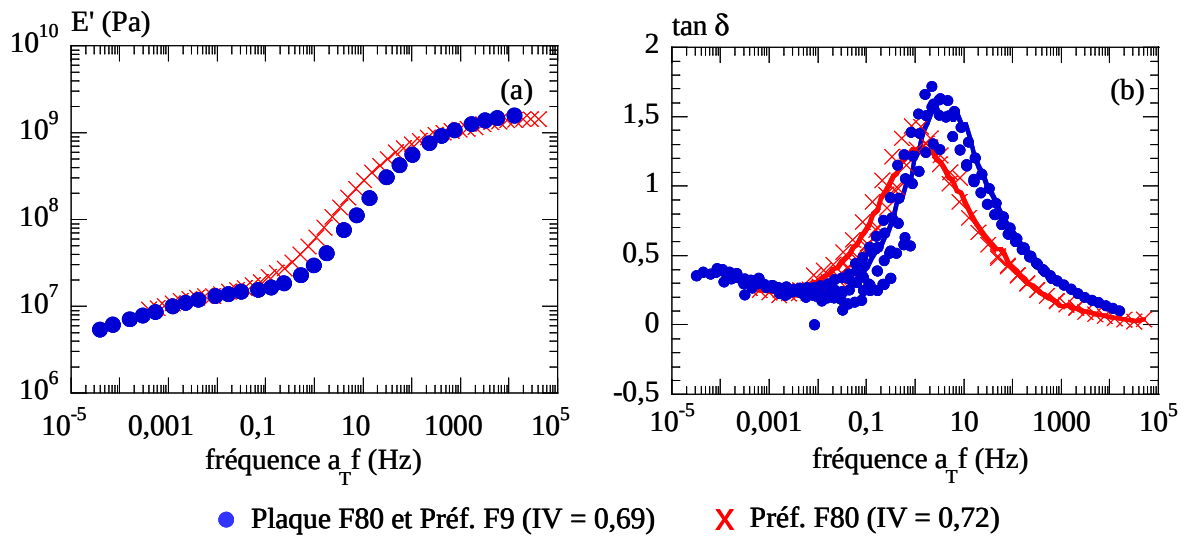


Figure I-33 : Courbes maîtresses à $T_{\text{ref}} = 85$ °C (a) du module élastique E' (b) du coefficient de perte $\tan \delta$, obtenues sur les différents échantillons de l'étude.

Les deux courbes maîtresses sont similaires. Ce sont les facteurs de glissement, a_T , qui diffèrent (eq.(I.5) et figure I-34) :

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (I.5)$$

Les coefficients C_1 et C_2 sont, quant à eux, résumées dans le tableau I-4.

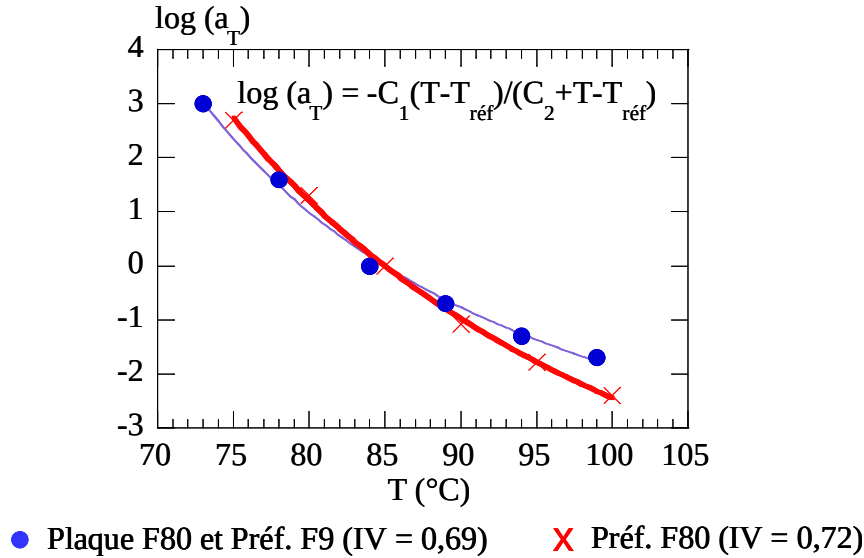


Figure I-34 : Analyse WLF sur les coefficients de glissement ayant servi au calcul des courbes maîtresses des PET. $T_{ref} = 85 \text{ °C}$.

	C_1	C_2	Coefficient de corrélation R^2
Plaque F80, Préf. F9 (IV = 0,69)	6,543	37,831	0,996
Préf. F80 (IV=0,72)	10,061	46,725	0,999

Tableau I-4 : Evaluation des coefficients C_1 et C_2 des PET.

Retenons qu'à l'issue de l'injection, c'est-à-dire après injection, nos polymères sont assez proches pour être comparés

I.7. Démarche suivie

Tous les résultats de la littérature illustrent le fait que le scénario de développement de la phase cristalline induite par le procédé de bi-étirage soufflage est complexe à établir et à étudier. Il est pourtant nécessaire de continuer les réflexions déjà entreprises si l'on veut à terme, pouvoir proposer des outils de prédiction des propriétés des bouteilles en PET.

Tout semble indiquer que le bi-étirage soufflage peut être à l'origine d'une phase cristalline mal définie et peu abondante. Mais, dans ce cas, les structures observées sont-elles des mésophases ? Quelle serait leur morphologie ?

Nous adoptons ici une démarche progressive pour contribuer aux réponses à ces questions. Plutôt que l'exhaustivité de la caractérisation, nous allons privilégier le contrôle de tous les paramètres impliqués.

Par exemple, nous savons que nous devons caractériser une texture de trempe et nous contrôlons la thermique de manière très sévère.

Nous utilisons, de plus, principalement un PET bien connu et utilisé classiquement dans l'industrie des bouteilles.

Dans une première étape nous affinons notre caractérisation de l'état microstructural du polymère pendant et après des essais de traction uni-axiaux. Pour que nos résultats soient le moins ambigus possible, nous choisissons des essais à vitesses de déformation constantes et équipés d'un suivi vidéométrique. Les essais sont menés jusqu'à différents niveaux de déformation et conclus soit par des trempes bien contrôlées, soit par un léger recuit. Nous utilisons ici des plaques injectées représentatives de l'état du matériau des préformes pour assurer la continuité de l'étude.

Le même PET est injecté sous forme de préformes et bi-étiré soufflé sur un prototype en surface libre. Ces essais, complètement instrumentés, permettent de connaître les états et les cinématiques locales de déformation des corps creux, de même que les températures des préformes.

Les mêmes préformes sont enfin bi-étirées soufflées sur une machine industrielle, dans des conditions thermiques proches des précédentes, pour juger de la représentativité des soufflages en surface libre.

Nous complétons les analyses mécaniques d'une étude de la microstructure locale sur tous ces échantillons. Nous connaissons donc, dans tous les cas, la température, le mode de sollicitation et la microstructure induite. Pour limiter le nombre de données à traiter, nous utilisons principalement la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra rouge et la DMA pour caractériser notre PET. Les deux premières nous semblent les plus adaptées des techniques à notre disposition pour caractériser la texture, la dernière est la seule mesure indirecte concernant la phase amorphe à portée.

La continuité du matériau et des conditions de mise en œuvre des préformes et des plaques rend possible la mise en parallèle de nos essais de laboratoire et de nos essais semi industriels et industriels.

Nous ajouterons quelques observations sur un autre type de PET et/ou d'autres préformes un peu extérieures à cette stratégie globale mais qui apporte chacune des renseignements supplémentaires.

Dans ce document, après ce rappel du contexte scientifique et industriel de notre étude nous allons dans un second chapitre, brièvement évoquer le principe des différentes techniques d'investigation que nous avons sélectionnées, ainsi que les raisons qui ont motivé leur choix dans le cadre de notre étude.

Puis, dans les chapitres suivants (i.e. troisième, quatrième et cinquième chapitre), nous allons nous placer dans le sillage de Gorlier *et al.*^[5, 6, 7], et poursuivre l'étude microstructurale du PET qu'ils avaient entrepris lors de sollicitations mono-axiale et multi-axiales par bi-étirage soufflage.

Le troisième chapitre sera donc consacré à l'étude microstructurale du PET en cours de sollicitations mono-axiales. Cette approche a pour objectif de mieux comprendre et identifier les micro-mécanismes à l'origine du durcissement structural du matériau. Dans ce chapitre, nous allons également approfondir l'état des connaissances actuelles sur l'influence des

conditions thermiques post-étirage sur les microstructures observées afin de mieux appréhender les mécanismes moléculaires en jeu.

Afin d'être plus clair, l'étude du bi-étirage soufflage du PET fera l'objet de deux chapitres distincts. Au quatrième chapitre, nous allons tout d'abord nous intéresser à l'étude des cinématiques globales et locales de soufflage dans différentes conditions de mise en forme (température, pression, ...), afin de mieux comprendre leurs impacts sur les différents chemins de déformation qu'empreinte le matériau.

Puis, au cinquième chapitre, nous allons étudier les différentes microstructures obtenues lors des essais de bi-étirage soufflage exposés au quatrième chapitre en essayant d'établir leurs liens avec l'histoire thermomécaniques des déformations subies par le matériau lors du soufflage.

Enfin, le sixième et dernier chapitre aura pour but de synthétiser et de corréler les différents résultats obtenus et de présenter les futures pistes de réflexion à l'issue de nos travaux.

Références bibliographiques

- [1] N. Wyeth, *Inventing the PET bottle, research –Technology Management*, July-August 1998, p.53-55.
- [2] J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes et M. Vincent, *La mise en forme des matières plastiques*, Technique et Documentation, 1996.
- [3] E. Deloye, *Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET -étude expérimentale-* Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 124 p.
- [4] F. J. Balta Calleja, M. C. Garcia Gutierrez, D. R. Rueda et S. Picca-Rolo, *Structure development in Poly(ethylene terephthalate) quenched from the melt at high cooling rates : X-Ray scattering and microhardness study*, Polymer 41, 2000, p. 4143-4148.
- [5] E. Gorlier, *Caractérisation multiaxiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : Application au cas du PET*, Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [6] E. Gorlier, J. M. Haudin, N. Billon, *Strain induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading*, Polymer 42, 2001, p. 9541-9549.
- [7] E. Gorlier, J.-M. Haudin, N. Billon, G. Perez, J.-L. Lepage, D. Darras, *Instrumented prototype for stretch-blow moulding of PET : a tool for understanding properties-processing relationships*, 4th ESAFORM Conf. on Material Forming, Liège, Belgique, 23-25 April 2001.
- [8] A. Ajji, J. Guèvremont, K. C. Cole, M. M. Dumoulin, *Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 37, 1996, p. 3707-3714.
- [9] Y. Marco, *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : application au cas du PET*, Thèse de doctorat en Mécanique-Génie Mécanique-Génie Civil, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2003, 139 p.
- [10] F. Chaari, M. Chaouche, J. Doucet, *Crystallization of poly(ethylene terephthalate) under tensile strain : crystalline developpement versus mechanical behaviour*, Polymer 44, 2003, p. 473-479.
- [11] L.V. Todorov, D.S. Teixeira, C.I. Martins, S.S. Funari, J.C. Viana, *In-situ study of the morphology evolution during uniaxial stretching of PET with different initial morphologies*, HASYLAB Synchrotron facilities annual report 2006, Part I, Hamburg, p. 1151-1152.
- [12] M. Picard, N. Billon, *Microstructural evolution of PET under stretching and during stretch blow moulding*, 10th ESAFORM International Conference on Material Forming, Zaragoza, Spain, April 2007.
- [13] D. R. Salem, *Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of strain rate*, Polymer 33, 1992, p. 1382-1388.
- [14] D. R. Salem, *Crystallisation kinetics during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : strain rate/draw-time superposition*, Polymer 33, 1992, p. 1389-1392.

- [15] D. R. Salem, *Crystallisation kinetics during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of temperature and molecular weight on strain-rate/draw ratio-time superposition*, The 9th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, 1993, p. 83-84.
- [16] D. R. Salem, *Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of temperature on strain-rate/draw-time superposition*, Polymer 35, 1994, p. 771-776.
- [17] D. R. Salem, *Crystallisation during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of deformation mode*, Polymer 36, 1995, p. 3605-3608.
- [18] D. R. Salem, *Microstructure development during constant-force drawing of poly(ethylene terephthalate) film*, polymer 39, 1998, p. 7067-7077.
- [19] D. R. Salem, *Orientation and crystallisation in poly(ethylene terephthalate) during drawing at high temperatures and strain rates*, Polymer Engineering and Sciences 39, 1999, p. 2419-2430.
- [20] G. Le Bourvellec, J. Beautemps et J.-P. Jarry, *Stretching of PET films under constant load. I. Kinetics of deformation*, Journal of Applied Polymer Science 39, 1990, p. 319-328.
- [21] G. Le Bourvellec et J. Beautemps, *Stretching of PET films under constant load. II. Structural analysis*, Journal of Applied Polymer Science 39, 1990, p. 329-339.
- [22] D. J. Blundell, D. H. Mackerron, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, R. J. Oldman, R. J. Rule et C. Riekel, *Characterization of strain induced crystallisation of Poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates using synchrotron radiation*, Polymer 37, 1996, p. 3303-3311.
- [23] G. E. Welsh, D.J. Blundell et A. H. Windle, *A transient liquid crystalline phase as a precursor for crystallization in random co-polyester fibers*, Macromolecules 31, 1998, p. 7562-7565.
- [24] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D. J. Blundell, R.J. Oldman, J.L. Harvie, D.H. MacKerron, C.Riekel, P. Engstrom, *Effect of draw ratio and temperature on strain-induced crystallisation of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates*, Polymer 40, 1999, p. 5553-5565.
- [25] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.J. Blundell, R.J. Oldman, D.H. MacKerron, J.L. Harvie, C.Riekel, *Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallisation in poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 41, 2000, pages 1217-1221.
- [26] A. Mahendrasingam, D.J. Blundell, C. Martin, W. Fuller, D.H. MacKerron, J.L. Harvie, R.J. Oldman, C.Riekel, *Influence of température and chain orientation on the crystallisation of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing*, Polymer 41, 2000, pages 7803-7814.
- [27] A. Mahendrasingam, D.J. Blundell, A. K. Wright, V. Urban, T. Narayanan, W. Fuller, *Observation of structure development during crystallisation of oriented poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 44, 2003, p. 5915-5925.

- [28] M. Cakmak, J. E. Spruiell et J. L. White, *A basic study of orientation in poly(ethylene terephthalate) stretch-blow molded bottles*, Polymer Engineering and Science 24, 1984, p. 1390-1395.
- [29] M. Cakmak, J. L. White et J. E Spruiell, *Dynamics of stretch blow molding poly(ethylene terephthalate)*, Antec 84 (New-Orleans, Louisiane), April 1984, p. 920-923.
- [30] M. Cakmak, J. L. White et J. E Spruiell, *Structural characterization of crystallinity and crystalline orientation in simultaneous biaxially stretched and annealed poly(ethylene terephthalate) films*, Journal of Polymer Engineering 6, 1986, p. 291-312.
- [31] M. Cakmak, J. E. Spruiell, J. L. White et J. S. Lin, *small angle and wide X-Ray pole figure studies on simultaneous biaxially stretched Poly(ethylene terephthalate) (PET) films*, Polymer Engineering and Science 27, 1987, p. 893-905.
- [32] L. Chevalier, Y. Marco, G. Régnier, *Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET*, Mécanique & industries 2, 2001, p. 229-248.
- [33] Y. Marco, L. Chevalier, G. Régnier, A. Poitou, *Induced crystallisation and orientation in poly(ethylene terephthalate) during uniaxial and biaxial elongation*, Macromol. Symp., 185, 2002, p. 15-34.
- [34] Y. Marco, L. Chevalier, M. Chaouche, *WAXD study of induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during biaxial elongation*, Polymer 43, 2002, p. 6569–6574.
- [35] Y. Marco, L. Chevalier et M. Chaouche, *Cristallisation et orientation induites du PET sous sollicitations biaxiales*, Mécanique & Industries 5, 2004, p. 497–505.
- [36] Chaari, F., Chaouche, M., Chevalier, L., Doucet, J., *Realtime investigation of the strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) using synchrotron radiation: crystallization state evolution versus mechanical behavior*. In: 6th European Rheology Conference, Erlangen (Allemagne) 2002.
- [37] L. Chevalier , Y. Marco, *Identification of a strain induced crystallisation model for PET under uni- and bi-axial loading: Influence of temperature dispersion*, Mechanics of Materials 39, 2007, p. 596–609.
- [38] C. G'sell, J.-M Hiver, A. Dahouin et A. Souahi, *Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point*, Journal of Material Science 27, 1992, p. 5031-5039.
- [39] C. G'sell, et J. Jonas, *Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate*, Journal of Material Science 14, 1979, p. 583-591.
- [40] M. Vigny, A. Aubert, J. –M Hiver, M. Aboulfaraj et C. G'Sell, *Constitutive viscoplastic behaviour of amorphous PET during plane-strain stretching*, SPE RETEC, Orientation of Polymers (Boucherville, Qc, Canada), IMI, NRC-CNRC, 1998, p. 359-384.
- [41] A. J. Ryan, *Synchrotron radiation and study of polymer structure development*, The 11th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, 1995, p. 331-332.

- [42] K. M. Gupte, H. Motz et J. M. Schultz, *Microstructure rearrangement during the heat-treatment of melt-drawn poly(ethylene terephthalate) fibers*, Journal of Polymer Science : Polymer physics edition 21, 1983, p. 1927-1953.
- [43] P. N. Peszkin et J. M. Schultz, *Kinetics of fibers heat treatment. II. Poly(ethylene terephthalate) fibers*, Journal of Polymer Science : Part B Polymer Physics 24, 1986, p. 2591-2616.
- [44] K. G. Lee et J. M. Schultz, *The development of microstructure and mechanical properties in Poly(ethylene terephthalate) fibres during heat treatment and under stress*, Polymer 34, 1993, p. 4455-4470.
- [45] M. P. W. Wilson, *Shrinkage and chain folding in drawn Poly(ethylene terephthalate) fibres*, Polymer 15, 1974, p. 277-282.
- [46] R. B. Dupaix, M. C. Boyce, *Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG)*, Polymer 46, 2005, p. 4827-4838.
- [47] P. H. Geil, *Crystal Structure, Morphology, and Orientation of Polyester*, Handbook of Thermoplastic Polyesters, Chapter 3, Edited by Stoyko Fakirov, Volume 1, WILEY-VCH 2002.
- [48] R. de P. Daubeny et C.W. Bunn, *The crystal structure of poly(ethylene terephthalate)*, Proc. Roy. Soc., 1954, p. 531-542.
- [49] S. A. Jabarin, *Strain-induced crystallisation of poly(ethylene terephthalate)*, Polymer Engineering and Science : Polymer Physics edition 32, 1992, p. 1341-1349.
- [50] A. Misra, R. S. Stein, *Stress-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate)*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 1979, Volume 17, p. 235 – 257.
- [51] S. A. Jabarin, *Orientation studies of poly(ethylene terephthalate)*, Polymer Engineering and Science 24, 1994, p. 376-384.
- [52] D. Hofmann, U. Goschel, D. Geiss et B. Philipp, *Investigations on supermolecular structure of poly(ethylene terephthalate) samples of higher modulus*, Polymer 30, 1989, p. 242-247.
- [53] U. Goschel, *Two dimensional small-angle X-Ray scattering studies on oriented Poly(ethylene terephthalate) films*, Polymer 36, 1995, p. 1157-1165.
- [54] J. Stockfleth, L. Salamon et G. Hinrichsen, *On the deformation mechanisms of oriented PET and PP films under load*, Colloid and Polymer Science 1993, p. 423-435.
- [55] P. Lapersonne, J.-F Tassin, L. Monnerie et J Beautemps, *Uniaxial planar deformation of Poly(ethylene terephthalate) films : 1. Characterization of crystalline phase*, Polymer 32, 1991, p. 3331-3339.
- [56] M. Vigny, J.-F. Tassin, A. Gibaud et G. Lorentz, *Study of molecular structure of PET films obtained by an inverse stretching process. Part 1: constant speed drawing of amorphous films*, Polymer Engineering and Science 37, 1997, p. 1785-1794.

- [57] T. Asano, Francisco J. Balta Calleja, Araceli Flores, Motonori Tanigaki, Mohammad Forhad Mina, Chie Sawatari, Hideyuki Itagaki, Hiroshi Takahashi, Ichiro Hatta, *Crystallisation of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-Ray diffraction and microhardness*, Polymer 40, 1999, p. 6475-6484.
- [58] Y. Salomeia, G. Menary and C. G. Armstrong, *Experimental Investigation of Process Conditions of Stretch Blow Moulding*, 10th ESAFORM International Conference on Material Forming, Zaragoza, Spain, April 2007.
- [59] Z.-S. Yin, H.-X. Huang, J.-H. Liu, *Effect of sequence of stretch and blowing on preform growth in PET injection stretch blow molding*. In : Conference Proceedings of ANTEC, Boston, Massachusetts, May 2005, p. 36-40.
- [60] R. G. Matthews, A. Ajji, M. M. Dumoulin and R. E. Prud'homme, *The effects of stress relaxation on the structure and orientation of tensile drawn poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 41, 2000, p. 7139-7145.
- [61] K. C. Cole, J. Guèvremont, A. Ajji, et M. M. Dumoulin, *Orientation and conformation in PET : new information from specular reflection FT-IR*, Mikrochim. Acta[Suppl] 14, 1997, p. 403-405.
- [62] N. Everll, D. MacKerron, D. Winter, *Characterization of biaxial gradients in poly(ethylene terephthalate) films and bottles using polarised attenuated total reflection FTIR spectroscopy*, Polymer 43, 2002, p 4217-4223.
- [63] A. Cunningham, I. M. Ward, H. A. Willis et V. Zichy, *An infra-red spectroscopic study of molecular orientation and conformational changes in poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 15, 1974, p. 749-756.
- [64] J. H. Nobbs, D. I. Bower et 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, 1976, p. 25-36.
- [65] P. Lapersonne, J.-F. Tassin, P. Sergot, L. Monnerie et G. Le Bourvellec, *Fluorescence polarization characterization of biaxial orientation*, Polymer 30, 1989, p.1558-1564.
- [66] G. Le Bourvellec, L. Monnerie et J.-P. Jarry, *Amorphous orientation in induced crystallization in uni-axially stretched poly(ethylene terephthalate glycol)*, Polymer 27, 1986, p. 856-860.
- [67] G. Le Bourvellec, L. Monnerie et J.-P. Jarry, *Kinetics and induced crystallization during stretching and annealing of Poly(ethylene terephthalate) films*, Polymer 28, 1987, p. 1712-1716.
- [68] E. A. Lofgren et S. A. Jabarin, *Polarized internal reflectance spectroscopic studies of oriented poly(ethylene terephthalate)*, Journal of Applied Polymer Science 51, 1994, p. 1251-1267.
- [69] Daisuke Kawakami, Bruce X.Fu, Shaofeng Ran, Igors Sics and Benjamin S.Hsiao, *Structural study of amorphous poly(ethylene terephthalate) under uniaxial deformation via synchrotron X-Ray diffraction technique*, Polymer Preprint 44, 2003, p. 1043.

- [70] Ahmed I Abou-Kandil, Alan H Windle, *The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing*, Polymer, 48, 2007, p. 5069-5070.
- [71] J.-B. Faisant de Champchesnel, *Etude et caractérisation microstructurale de films bi-étirés de poly(éthylène téréphthalate) : analyse de l'étirage transversal*, Thèse de doctorat, université Paris VI, 1994.
- [72] A. Ajji, K. C. Cole, M. M. Dumoulin et J. Brisson, *Amorphous orientation of poly(ethylene terephthalate) by X-Ray diffraction in combination with Fourier Transform infra-red spectroscopy*, Polymer 36, 1995, p. 4023-4030.
- [73] A. Cunningham, I. M. Ward, H. A. Willis et V. Zichy, *An infra-red spectroscopy study of molecular orientation and conformational changes in poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 15, 1974, p. 749-756.
- [74] I. M. Ward, *Determination of molecular orientation by spectroscopic techniques*, Advances in Polymer Science 66, 1985, p. 81-115.
- [75] J. Guèvremont, A. Ajji, K.C. Cole, M. M. Dumoulin, *Orientation and conformation in poly(ethylene terephthalate) with low draw ratios as characterized by specular reflection infra-red spectroscopy*, Polymer 36, 1995, p. 3385-3392.
- [76] P. Lapersonne, J.-F Tassin et L. Monnerie, *Uniaxial planar deformation of PET films : 2. Characterization of the orientation from the measurements of refractive indices*, Polymer 35, 1994, p. 2192-2196.
- [77] P. Lapersonne, *Etude et caractérisation structurale de films de Poly(éthylène téréphthalate) étirés à force constante en symétrie uni-axiale planaire*, Thèse de doctorat, université Paris VI, 1991.
- [78] P. Lapersonne, D. I Bower et I. M. Ward, *Molecular orientation and conformational changes due to uniaxial-planar deformation of Poly(ethylene terephthalate) films*, Polymer 33, 1992, p. 1277-1283.
- [79] M. Casey, *Studies of the morphology of one-way drawn Poly(ethylene terephthalate) films by X-Ray diffraction*, Polymer 18, 1977, p. 1219-1226.
- [80] U. Goschel et G. Urban, *Supramolecular structure of oriented and semi-crystalline Poly(ethylene terephthalate) as revealed by electron density correlation function from small-angle X-Ray scattering studies*, Polymer 36, 1995, p. 3633-3639.
- [81] J.-M. Haudin et B. Monasse, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, ch. Cristallisation des polymères, Volume 10, Physico-chimie des polymères, Groupe Français d'Etudes et Applications des Polymères (GFP), Strasbourg, 1996, p. 229-283.
- [82] J.-M Haudin, *Caractérisation qualitative des textures cristallines à l'aide de la méthode de Debye-Scherrer en chambre plane*, Cemef-Ecole Nationale Supérieure des Mines, 1977.

- [83] P. Lapersonne, J.-F Tassin, L. Monnerie et J Beautemps, *Uniaxial planar deformation of Poly(ethylene terephthalate) films : 1. Characterization of crystalline phase*, Polymer 32, 1991, p. 3331-3339.
- [84] Ahmed I Abou-Kandil, Alan H Windle, The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing, Polymer 48, 2007, p. 5069-5070.
- [85] E. Dargent, Evolution de la microstructure de films polyester soumis à un traitement thermomécanique, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1994.
- [86] D. I. Bower, D. A. Jarvis et I. M. Ward, *Molecular orientation in biaxially oriented sheet of poly(ethylene terephthalate). I. Characterization of orientation and comparison with models*, Journal of Polymer Science: Part B : Polymer Physics 24, 1986, p. 1459-1479.
- [87] P. Chandran et 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, 1993, p. 153-165.
- [88] Y. Maruhashi et T. Asada, *Structure and properties of biaxially stretched Poly(ethylene terephthalate) sheets*, Polymer Engineering and Science 36, 1996, p. 483-494.
- [89] J.-F. Tassin, M. Vigny, D. Veyrat et F. Bouquerel, *Structure and orientation development during the inverse sequence of biaxial stretching process of PET films*, the 14th Annual Meeting of Polymer Processing Society (Yokohama, Japan), 1998, p. 741-742.
- [90] R. M. Gohil, *Morphology-property relationships in oriented PET films: a role of in-plane crystalline orientation distribution on the film properties*, Journal of Applied Polymer Science 48, 1993, p. 1635-1648.
- [91] R. M. Gohil et D. R. Salem, *Orientation distribution in the non-crystalline regions of biaxially drawn Poly(ethylene terephthalate) film : a chain-intrinsic fluorescence study*, Journal of Applied Polymer Science 47, 1993, p. 1989-1998.
- [92] J.-B. Faisant de Champchesnel, D. I. Bower, I ; M. Ward, J.-F. Tassin et G. Lorentz, *Developmement of molecular orientation in sequentially drawn PET films*, Polymer 34, 1993, p. 3763-3770.
- [93] J.-F. Tassin, M. Vigny et D. Veyrat, *Biaxial stretching of PET films : a molecular description*, SPE RETEC, Orientation of Polymers (Boucherville, Qc, Canada), IMI, NRC-CNRC, 1998, p. 281-290.
- [94] M. Vigny, J.-F. Tassin, et G. Lorentz, *Study of the molecular structure of PET films obtained by inverse stretching process. Part 2 : crystalline reorganization during longitudinal drawing*, Polymer 40, 1999, p. 397-406.
- [95] Jong Kahk Keum, Jinmo Kim, Sang Man Lee, Hyun Hoon Song, Yang-Kug Son, Jong-In Choi, and Seung Soon Im, *Crystallization and transient Mesophase Structure in Cold-Drawn PET Fibers*, Macromolecules 36, 2003, p. 9873-9878.

[96] Shaofeng Ran, Zhigang Wang, Christian Burger, Benjamin Chu and Benjamin S. Hsiao, *Mesophase as precursor for strain-induced crystallisation in amorphous poly(ethylene terephthalate) film*, *Macromolecules* 35, 2002, p. 10102-10107.

[97] K. C. Cole, H. Ben Daly, B. Sanschagrin , K. T. Nguyen et A. Ajji, *A new approach to the characterization of molecular orientation in uni-axially and biaxially oriented samples of poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer* 40, 1999, p. 3505-3513.

[98] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*, *Journal of the American Society* 77, 1995, p. 3701-3707.

CHAPITRE II

PRESENTATION DES TECHNIQUES D'INVESTIGATION

II.1. Introduction.....	48
II.2. Caractérisation par diffraction des Rayons X.....	48
II.2.1 Analyses WAXS réalisées dans l'étude.....	48
II.2.1.1. Diffraction en chambre plane (Debye-Sherrer) et balayages	49
II.2.1.2. Les figures de pôles	52
II.2.2. Principe du SAXS.....	59
II.3. Caractérisation thermique.....	60
II.3.1. L'analyse thermique différentielle (DSC)	60
II.3.2. La spectroscopie mécanique par DMTA	61
II.4. Caractérisation morphologique.....	65
II.5. Conclusion	69
Références bibliographiques	71

II.1. Introduction

Avant de détailler les principaux résultats obtenus, nous allons décrire brièvement les différents moyens d'observation et de caractérisation qui ont été utilisés dans notre étude.

L'analyse microstructurale a été réalisée en majeure partie, par diffraction des rayons X. Parmi les techniques existantes, les plus couramment utilisées sont la diffraction aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS). Bien que très riche en informations, cette étude a été complétée par d'autres techniques d'investigation. Parmi celles-ci nous distinguons :

- La spectroscopie mécanique par DMTA qui est une trace indirecte de l'état de la phase amorphe, par le déplacement des températures de relaxation, et de la cristallinité, par l'évolution des modules ;
- L'analyse thermique différentielle (DSC), couramment utilisée pour quantifier le taux de cristallinité du matériau, qui, dans notre contexte, a été principalement utilisée pour vérifier que la cristallisation naturelle thermiquement activée ne prendrait pas place pendant la durée de nos essais de traction ;
- L'étude microscopique électronique en balayage et en transmission (MEB et MET) utilisées ici pour une observation des lamelles cristallines et de l'endommagement dans les corps soufflés.

II.2. Caractérisation par diffraction des Rayons X

Les diffractions des rayons X aux grands et aux petits angles sont des techniques complémentaires permettant d'analyser la microstructure cristalline du matériau à deux échelles différentes.

L'étude par WAXS permet d'obtenir des indications à l'échelle de la périodicité du cristal, c'est-à-dire sur la nature et l'orientation de la phase cristalline. En nous appuyant sur la description du système et du motif cristallins, nous utiliserons cette technique pour estimer l'orientation des chaînes polymères constituant la phase cristalline. Pour cela l'indexation des raies de diffraction sera faite en accord avec les paramètres proposés par Daubeny *et al.*^[1] (tableau I-1) qui sont les plus couramment utilisés.

Nous tirons aussi quelques indications sur la taille des cristallites de nos mesures aux grands angles que complète l'étude SAXS. Celle-ci permet, quant à elle, de distinguer une organisation microstructurale ayant une périodicité plus grande, la longue période, c'est-à-dire la taille caractéristique des empilements périodiques cristallites – phase amorphe.

De ces deux techniques résultent des indications concernant la taille, l'orientation et la forme de structures cristallines.

II.2.1 Analyses WAXS réalisées dans l'étude

La détermination complète de l'orientation dans l'espace nécessiterait l'observation selon trois directions de référence. Cependant, la faible épaisseur de nos échantillons (le plus

souvent inférieure à 500 μm) n'autorise que des mesures dans un plan que nous appellerons par convention le plan (DM, DT) de l'éprouvette. DM représente la « direction machine », c'est-à-dire, pour nous, l'axe de traction en sollicitation uni-axiale ou la longueur des corps soufflés. DT (direction transverse) est la direction perpendiculaire à la précédente.

Notre étude s'appuie sur une utilisation de différentes techniques qui permettent progressivement de quantifier l'orientation des cristallites du polymère : diffraction en chambre plane (ou Debye-Scherrer), balayage radial et azimutal et figures de pôles. Nous décrivons dans la suite l'usage que nous faisons de ces techniques.

II.2.1.1. Diffraction en chambre plane (Debye-Scherrer) et balayages

La première observation se fait toujours par diffraction en chambre plane. Dans cette technique, les raies représentatives du système diffractées par un échantillon plan, perpendiculaire au faisceau incident, sont interceptées par un capteur plan. Les raies sont donc organisées sur des cônes et résultent en une figure composée de cercles concentriques (figure II-1). Le capteur ou « plan film » est distant de quelques centimètres de l'échantillon (figure II-1(a)). Par convention nos échantillons sont toujours placés de telle sorte que la direction DM (axe de traction) soit verticale et parallèle à la direction polaire des figures de diffraction.

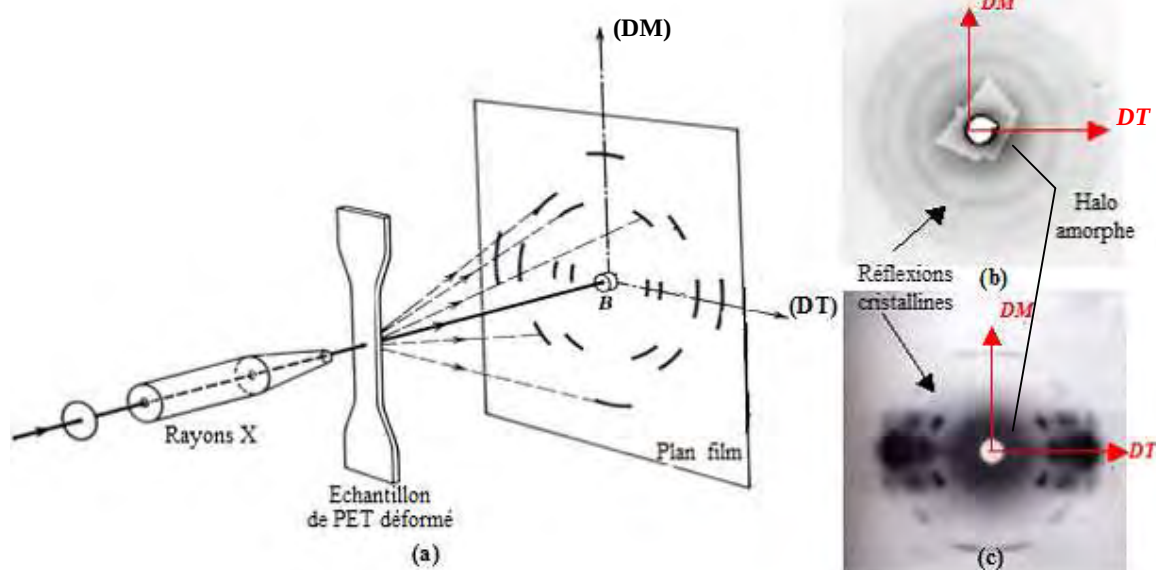


Figure II-1 : (a) Diffraction des rayons X par WAXS-2D : technique Debye-scherrer en chambre plane avec montage en transmission. (b) Plan film associé à la cristallisation statique du PET depuis l'état fondu. (c) Réflexions cristallines représentatives d'une texture de fibre parfaite d'un PET mono-étiré^[2].

Cette technique permet de différencier les phases cristallines isotropes (figure II-1(b)) des phases cristallines présentant des orientations préférentielles (figure II-1(c)). Ainsi, pour une texture de fibre parfaite parallèle à l'axe DM, les normales aux plans cristallins diffractant selon l'équateur (DT) sont quasi perpendiculaires aux axes de chaîne et les normales aux plans cristallins diffractant selon la direction d'étirage (DM) sont quasi parallèles aux axes de chaînes. En accord avec nos conventions, dans ce cas, les taches $(\bar{1}05)$ et $(\bar{1}03)$ sont plutôt polaires et les taches (010) , (110) et (100) sont équatoriales (figure II-2(a) et (b)).

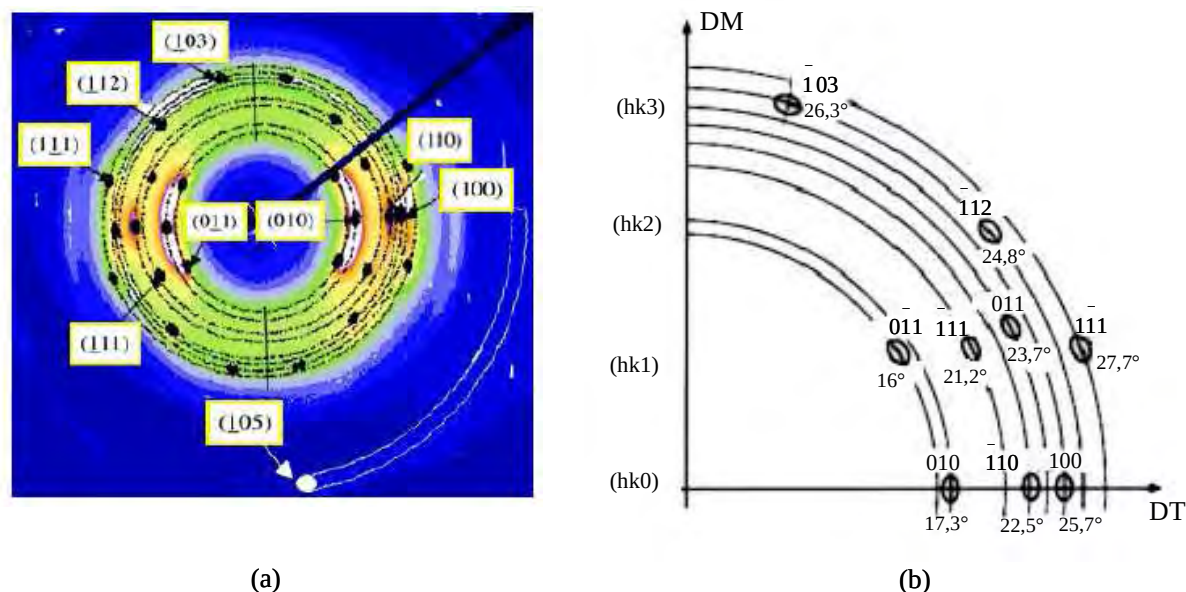


Figure II-2 : (a) Figure de diffraction WAXS-2D d'une texture de fibre parfaite d'un PET mono-étiré obtenue d'après les travaux de Marco *et al.*^[3] (b) Schématisation d'une figure de diffraction WAXS-2D d'une texture de fibre parfaite d'un PET mono-étiré^[4] pour $2\theta < 30^\circ$. Le plan (105) diffractant pour $2\theta \approx 43^\circ$ n'est donc pas visible sur la figure II-2(b).

En général, la technique Debye-Scherrer n'apporte qu'une information qualitative sur le caractère cristallin et sur l'orientation cristalline de l'échantillon. Pour quantifier l'orientation des chaînes polymères constituant les cristallites, ou pour déterminer la taille des cristallites, il faut procéder respectivement, au balayage azimutal et radial du plan film WAXS-2D (figure II-3). Le traitement des clichés WAXS-2D par balayage radial ou azimutal équivaut (au degré de sensibilité près des instruments utilisés) aux mesures par goniométrie permettant d'obtenir directement des diffractogrammes suivant des directions pré-définies ou des profils d'intensité pour différentes familles de plans (hkl) données.

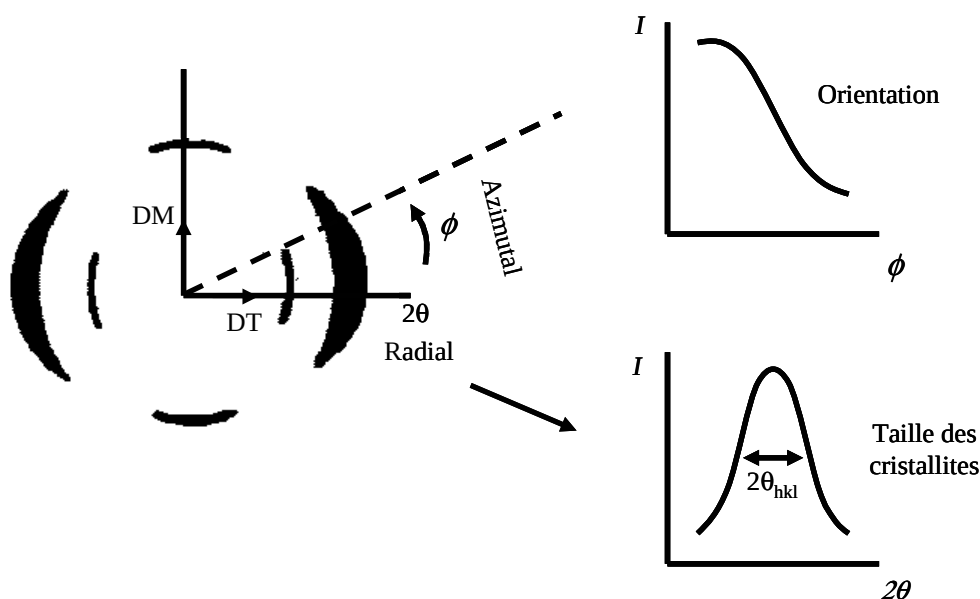


Figure II-3 : Principe d'obtention des profils d'intensité par balayage radial et azimutal à partir d'une figure de diffraction WAXS-2D.

Pour déterminer l'orientation des chaînes cristallines on préfère généralement s'appuyer sur la réflexion associée au plan $(\bar{1}05)$ dont la normale est la plus proche (moins de 10°) de la direction des axes de chaînes (figure II-2(a)). Cette raie, peu intense, est observable pour un angle de Bragg 2θ de l'ordre de 43° [4]. La fonction d'orientation des chaînes de la phase cristalline P_c , ou fonction d'Hermans^[5] (eq. I.3) peut être déduite du balayage azimutal des clichés WAXS-2D à partir de l'orientation moyenne des plans $(\bar{1}05)$ déduite de la valeur $\langle \cos^2 \phi_{(\bar{1}05)} \rangle$ (eq. II.1) :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_c = \frac{3 \langle \cos^2 \phi_{(\bar{1}05)} \rangle - 1}{2} \\ \langle \cos^2 \phi_{(\bar{1}05)} \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \times \sin \phi \times \cos^2 \phi \times d\phi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \times \sin \phi \times d\phi} \end{array} \right. \quad (II.1)$$

où $\phi_{(\bar{1}05)}$ est l'angle azimuthal et $I(\phi)$ l'intensité diffractée sur cet angle pour la position angulaire θ de la diffraction.

Lorsque cette réflexion est indiscernable, certains auteurs^[6] se servent de la réflexion des plans $(\bar{1}03)$ dont la normale est cependant plus éloignée de l'axe des chaînes ou appliquent la méthode de Wilchinski^[7].

Cette dernière méthode relie l'orientation cristalline aux orientations moyennes des plans (010) , $(\bar{1}10)$ et (100) , resp. $\langle \cos^2 \phi_{(hkl)} \rangle$ par (eq. II.2) :

$$\langle \cos^2 \phi_c \rangle = 1 - 0,87 \langle \cos^2 \phi_{(010)} \rangle - 0,77 \langle \cos^2 \phi_{(\bar{1}10)} \rangle - 0,34 \langle \cos^2 \phi_{(100)} \rangle \quad (II.2)$$

La valeur $\langle \cos^2 \phi_c \rangle$ est ensuite utilisée pour calculer P_c suivant la formule (II.1).

Pour finir, un balayage radial (figure II-3) permet d'estimer la taille des cristallites dans une direction normale aux plans cristallins avec la formule de Scherrer^[8] qui, pour la famille (hkl) s'écrit (eq. II.3)

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\cos \theta_{hkl} \times \Delta \theta_{hkl}} \quad (II.3)$$

Avec θ_{hkl} la position angulaire de la réflexion du plan (hkl) et λ la longueur d'onde du faisceau. $\Delta \theta_{hkl}$ est la largeur angulaire de la tache de diffraction (figure II-3). Cette mesure est souvent définie comme la largeur à mi hauteur du pic (hkl) , mais reste délicate à réaliser dans la pratique. En effet, le diffractogramme obtenu est le résultat de la superposition des intensités diffractées par les directions cristallines et diffusées par la phase amorphe. Il est donc nécessaire de pouvoir déconvoluer l'intensité totale pour associer à chaque pic cristallin

sa contribution propre. La déconvolution des pics est généralement réalisée en intégrant les clichés diffractés suivant 2θ pour obtenir le profil global de l'échantillon auquel on retranche le profil de la phase amorphe (figure II.4).

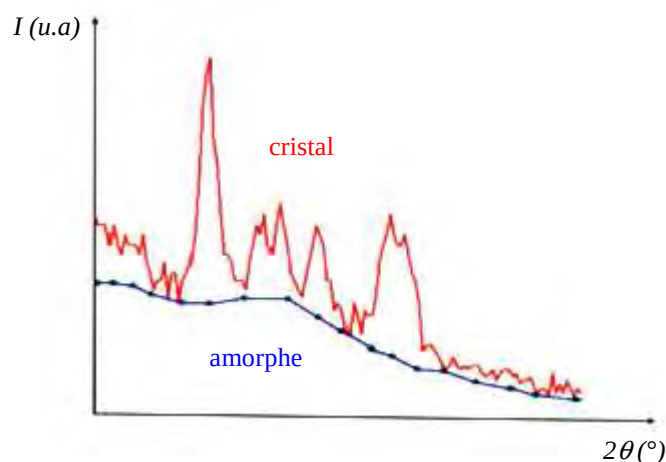


Figure II-4 : Schéma de déconvolution de l'intensité totale d'un diffractogramme.

Dans le cas du PET, certains auteurs^[3] évaluent la taille des cristallites suivant les directions normales aux plans cristallins ($\bar{1}05$), (010) et (100) afin de déterminer leur volume ainsi que leur forme.

Dans notre cas la difficulté de déconvolution des pics, qui pour certains, diffractent avec une faible intensité, voire la disparition de certaines diffractions ne nous permettent pas de calculer de manière suffisamment précise la fonction d'orientation et la taille des cristallites. De plus, le calcul de la taille des cristallites est d'autant plus délicat qu'il doit également prendre en compte des corrections dues à la distorsion du réseau cristallin. Ces paramètres ne seront donc pas discutés dans ce document.

Notre étude de l'orientation sera d'avantage fondée sur une analyse qualitative à partir de la largeur des pics d'intensité des profils obtenus par balayage azimutal et de figures de pôles.

De plus, nous compléterons les analyses 2D par des diffractogrammes permettant de comparer plus précisément les différences microstructurales entre les échantillons à l'issue des divers essais.

II.2.1.2. Les figures de pôles

- Le goniomètre de texture

Les figures de pôles permettent d'étudier de manière plus rigoureuse l'orientation d'une famille de plans cristallins. Ces mesures sont expérimentalement réalisées à l'aide d'un goniomètre de texture (figure II-5). Les échantillons utilisés sont généralement des échantillons plans.

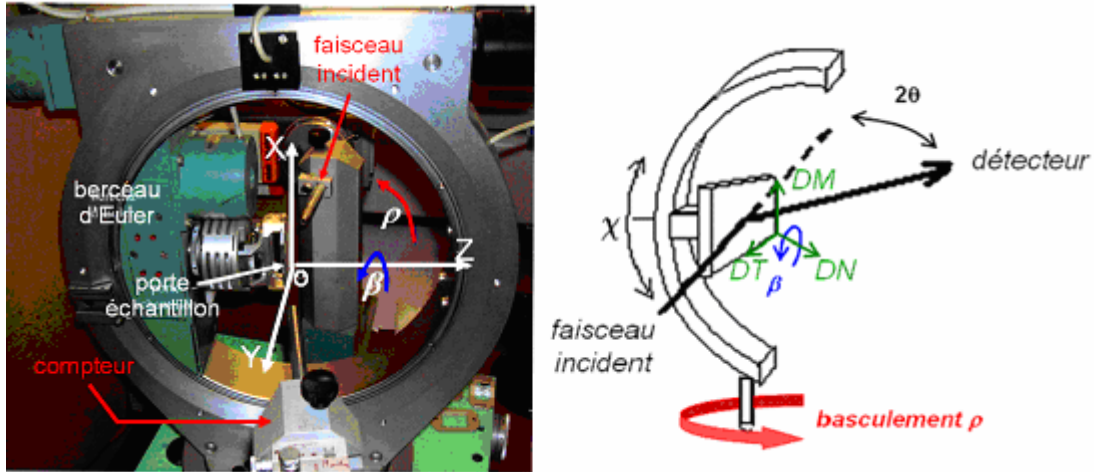


Figure II-5 : Photographie et représentation schématique du goniomètre de texture ainsi que des repères OXYZ et (DM, DT, DN) associés respectivement au goniomètre et à l'échantillon. Schématisation des différents mouvements de l'échantillon dans le goniomètre de texture.

Pour réaliser la mesure, une famille de plans cristallins est choisie en positionnant l'échantillon dans le repère goniométrique avec l'angle de Bragg, θ , associé à cette famille. Un compteur fixe, faisant un angle 2θ avec le faisceau incident analyse le faisceau diffracté par les plans (hkl) qui, pour la position considérée de l'échantillon, sont en position de Bragg. Autrement dit, les plans qui diffractent sont ceux dont la normale $\vec{N}_{hkl}$ (appartenant au plan de diffraction) est la bissectrice de l'angle entre le faisceau incident et diffracté (figure II-6).

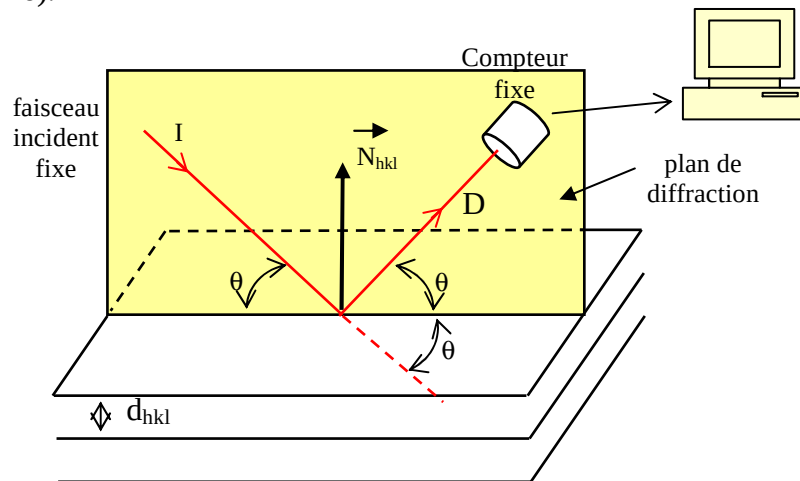


Figure II-6 : Position de Bragg conditionnant la diffraction d'une famille de plans cristallins (hkl)^[9].

La position angulaire $2\theta_{hkl}$ entre le faisceau incident et le compteur est figée pendant toute la mesure. L'intensité recueillie est proportionnelle au nombre de plans qui diffractent.

Initialement, l'échantillon est placé de telle sorte que DM (direction de mise en œuvre) coïncide avec l'axe X du repère goniométrique. DT (direction transverse) contenue dans le plan de l'échantillon et perpendiculaire à DM, est positionné suivant Y et DN (direction normale) au plan de l'échantillon, suivant Z (figure II-5).

Afin d'explorer toutes les orientations possibles d'une famille de plans (hkl) au sein de l'échantillon, celui-ci est animé de deux mouvements de rotation simultanés ou non (figure II-5) :

- Une rotation β autour de la normale DN au plan de la surface de l'échantillon ;
- Une rotation ρ autour d'un axe perpendiculaire à DN ;

Les rotations ρ et β sont découplées : pour chaque incrément de ρ , on fait tourner l'échantillon de 360° par incréments sur β .

Par rapport aux techniques de mesures citées précédemment (cf. II.2.1), la rotation β autour de DN permet, selon une position angulaire ρ donnée, de tracer des profils d'intensité azimutaux des plans (hkl) non seulement en transmission mais aussi en réflexion. La rotation ρ autour d'un axe perpendiculaire à DN, permet à β fixé, d'évaluer l'intensité diffractée par les plans (hkl) selon une direction du plan (DM, DT).

Géométriquement, la position d'une famille de plans (hkl) dans le matériau sera caractérisée par le pôle de sa normale $\vec{N}_{hkl}$ défini par projection stéréographique.

▪ Représentation des orientations cristallines : la projection stéréographique

La projection stéréographique permet de représenter sur une figure plane, les droites et les plans de l'espace passant par une même origine O. Considérons une sphère Σ de centre O et un plan de projection Π . Le pôle d de la droite D passant par O, est obtenu par l'intersection de la droite ΩM avec le plan Π , M étant l'intersection de la droite D avec l'hémisphère supérieur (figure II-7).

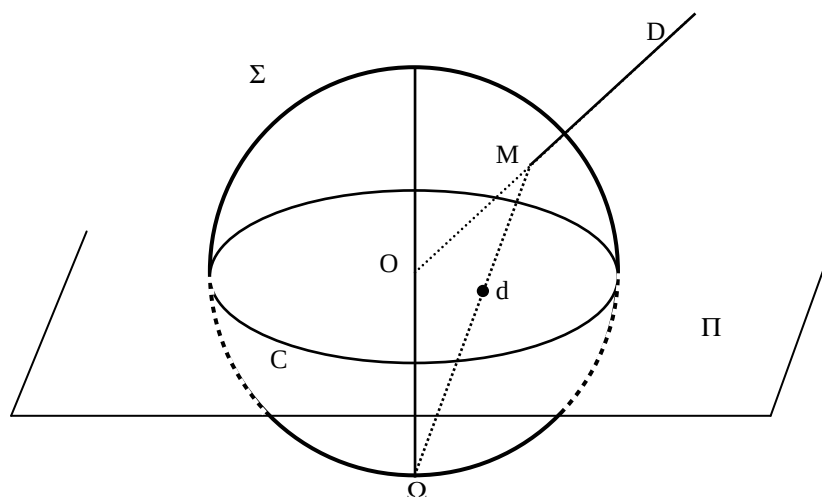


Figure II-7 : Principe de projection stéréographique d'une droite^[9].

Pour que tous les points tels que d soient inclus dans le cercle de base C, il est nécessaire de ne projeter que les points de la demi-sphère supérieure, c'est-à-dire celle qui ne contient pas le pôle de projection Ω . Dans un cristal, le pôle d'un plan (hkl) se définit par le pôle de sa normale $\vec{N}_{hkl}$.

Autrement dit, le pôle de la normale $\vec{N}_{hkl}$ se construit comme indiqué en assimilant la droite D à la droite dirigée par le vecteur normal $\vec{N}_{hkl}$.

Lorsqu'on considère la position initiale de l'échantillon au sein du goniomètre (i.e. $DM = X$, $DT = Y$, $DN = Z$), la projection stéréographique de la normale $\vec{N}_{hkl}$ des plans (hkl) qui diffractent est illustrée par la figure II-8, avec β l'angle entre DM et la projection $\vec{N}_{hkl}$ sur le plan de l'échantillon (DM, DT) et ρ l'angle entre la normale DN et $\vec{N}_{hkl}$.

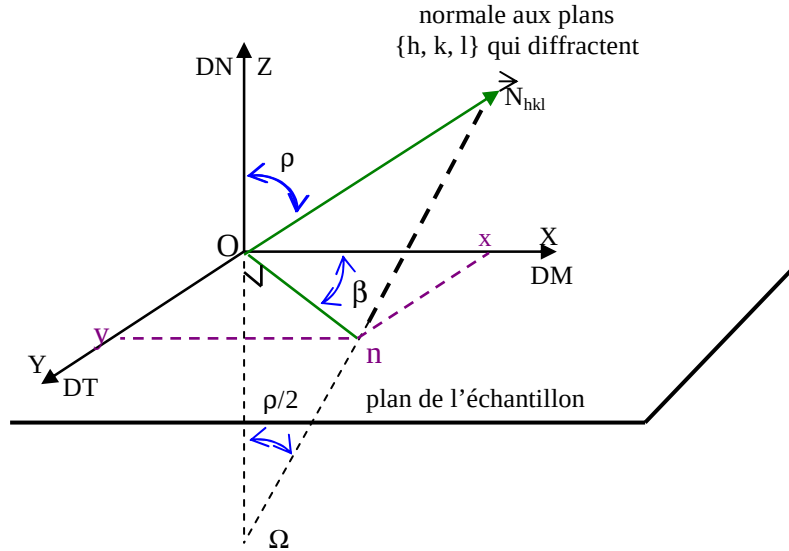


Figure II-8 : Projection stéréographique des plans (hkl) qui diffractent en début de mesure ($DM=X$, $DT=Y$, $DN=Z$)^[9].

Les coordonnées cartésiennes du pôle n de la normale $\vec{N}_{hkl}$ sur la projection stéréographique sont $x = R \tan(\rho/2) \cos \beta$ et $y = R \tan(\rho/2) \sin \beta$, où R représente le rayon $O\Omega$ de la projection stéréographique. Comme indiqué sur la figure II-9, les angles β et ρ permettent de construire le pôle du plan (hkl) sur la projection stéréographique.

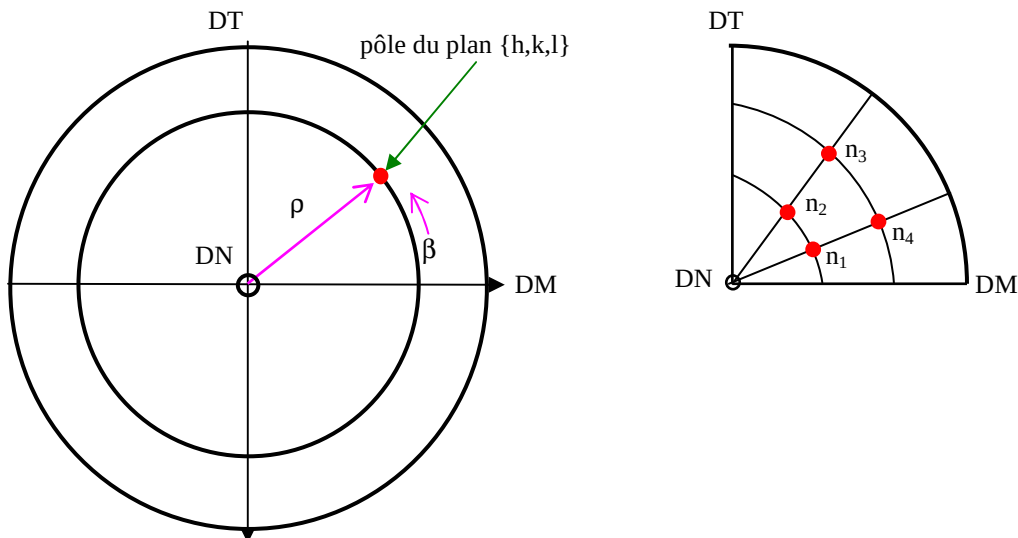


Figure II-9 : Construction du pôle du plan (hkl) et représentation en (ρ, β) des pôles n_1, n_2, n_3, n_4 à la suite de la projection stéréographique.

L'intensité diffractée est enregistrée en fonction des angles β et ρ . En fin de mesure, on obtient un maillage sur la projection dont les nœuds ($n_1, n_2, \dots$) correspondent aux pôles des normales $\vec{N}_{hkl}$. A chaque nœud est associé l'intensité diffractée. A partir de cet enregistrement, il est possible de tracer, sur la projection stéréographique, des lignes d'iso-intensité représentant les lignes d'iso-intensité des pôles (hkl). On obtient ainsi la figure de pôles (hkl) dont on peut voir un exemple sur la figure II-10.

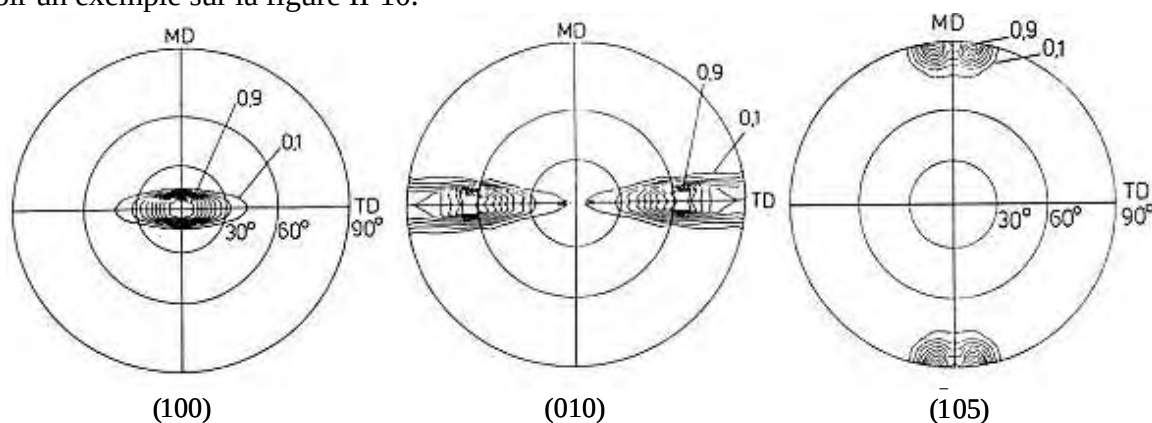


Figure II-10 : Figures de pôles d'un film de PET mono-étiré à une température de 45 °C et cristallisé à l'issue d'un recuit à 240 °C pendant 2 heures^[10].

Lors du tracé des figures de pôles, ce sont généralement les familles de plans (100), (010) et (001) qui sont préférentiellement étudiés en vue de prédire l'orientation de la maille par rapport aux directions de référence du procédé. Dans le cas du PET, la réflexion cristalline associée au plan (001) est difficile à obtenir : c'est donc le plan ($\bar{1}05$) qui est utilisé.

La lecture d'une figure de pôles permet de distinguer plusieurs types d'informations. Pour une famille de plans (hkl) donnée, la localisation des maxima d'intensité diffractés, nous indique les tendances d'orientation des normales aux plans (hkl) par rapport aux axes de référence, tandis que l'étendue des taches, définies par le contour des iso-valeurs, nous renseigne sur le nombre de plans (hkl) orientés dans une direction donnée. Dans le cas d'un film de PET mono-étiré (figure II-10), les plans ($\bar{1}05$) diffractent avec un maximum d'intensité lorsque leur normale est orientée suivant DM. Les plans (100) (parallèles au noyau benzénique de la macromolécule) diffractent avec un maximum d'intensité lorsqu'ils sont parallèles au plan (DM, DT) (cf. figure II-11).

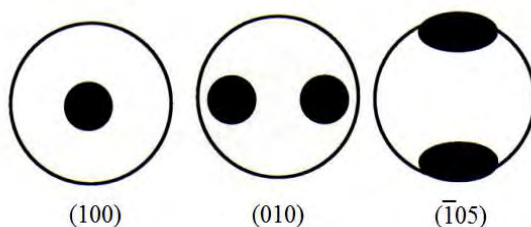


Figure II-11 : Position des maxima d'intensité diffractés obtenus à partir des figures de pôles tracées à la figure II-10.

Lorsque l'on se réfère aux six modes d'orientation élémentaires distingués par Heffelfinger *et al.*^[11], on constate que la distribution des maxima d'intensité d'un film de PET mono-orienté correspond au mode d'orientation schématisé dans la dernière ligne du tableau II-1. Toute

texture réelle peut soit s'identifier à un de ces modes élémentaires, soit, dans le cas d'orientations plus complexes, être considérée comme la combinaison de plusieurs de ces modes.

Cependant, dans certains cas, la fraction de plans (hkl) étudiés diffractant avec l'intensité maximale reste minoritaire, ce qui se traduit sur la projection stéréographique par un domaine réduit à un point. On s'intéresse alors, aux courbes d'iso-valeurs obtenues pour des niveaux d'intensité diffractés plus faibles. Ces courbes définissent le contour de domaines dont la forme et la dimension rendent mieux compte des tendances d'orientation des différents plans cristallins étudiés dans le repère de l'échantillon.

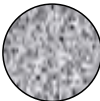
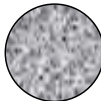
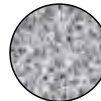
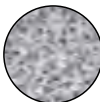
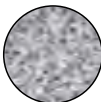
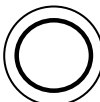
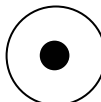
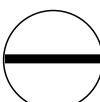
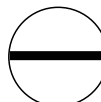
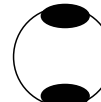
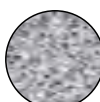
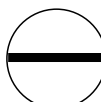
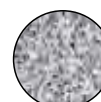
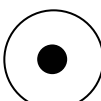
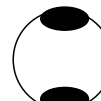
MODE	FIGURES DE PÔLES		
	100	010	001
Isotrope			
$\vec{c} // (DM, DT)$			
$(010) // (DM, DT)$			
$\vec{c} // DM$			
$(010) // DM$			
$\vec{c} // DM$ et $(010) // (DM, DT)$			

Tableau II-1 : Classification des modes d'orientation dans le cas d'une maille monoclinique. Sur les figures de pôles dessinées, DM est vertical, DT est horizontal et DN est perpendiculaire au plan de la feuille^[11].

- Les géométries d'utilisation du goniomètre

Pour obtenir une figure de pôles complète, il faut impérativement coupler diffraction des rayons X en transmission et en réflexion (figure II-12).

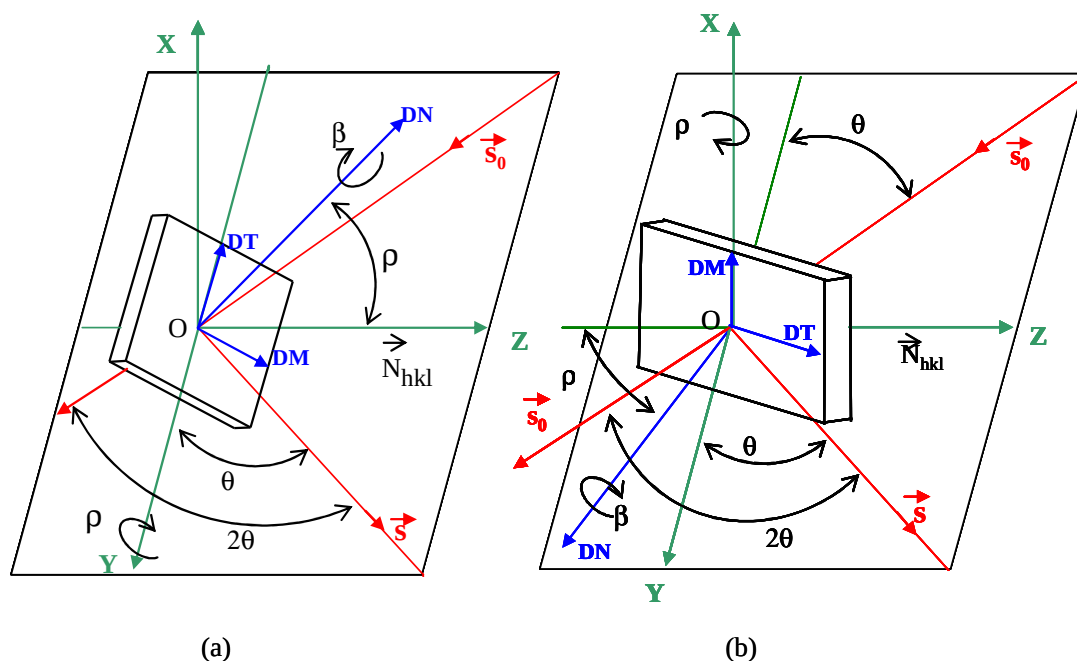


Figure II-12 : Goniomètre de texture^[9] : (a) montage en réflexion. (b) montage en transmission.

En transmission, la figure II-12(b) montre que lorsque ρ est égal à θ , le faisceau diffracté est parallèle à la surface de l'échantillon, cela fournit donc la valeur admissible pour ρ . Théoriquement, la valeur minimale admissible est 20° . Dans la pratique, on n'utilise jamais des valeurs inférieures à 30° , et on se limite souvent à 55° pour des raisons d'appareillage. La méthode de diffraction par transmission est donc utilisée pour des valeurs de ρ comprises entre 55° et 90° .

En réflexion (figure II-12 (a)), les valeurs de ρ doivent varier de 0° à 60° . On doit éviter les valeurs d'angles trop grandes en raison du phénomène de défocalisation, qui a pour conséquence une diminution de l'intensité diffractée, due à l'élargissement du faisceau diffracté par rapport aux dimensions fixes de la cellule sensible du détecteur de rayons X.

A l'issue de l'utilisation de ces deux méthodes, on peut donc tracer leurs domaines d'application respectifs comme illustré en figure II-13. La partie commune va permettre de croiser les deux méthodes.

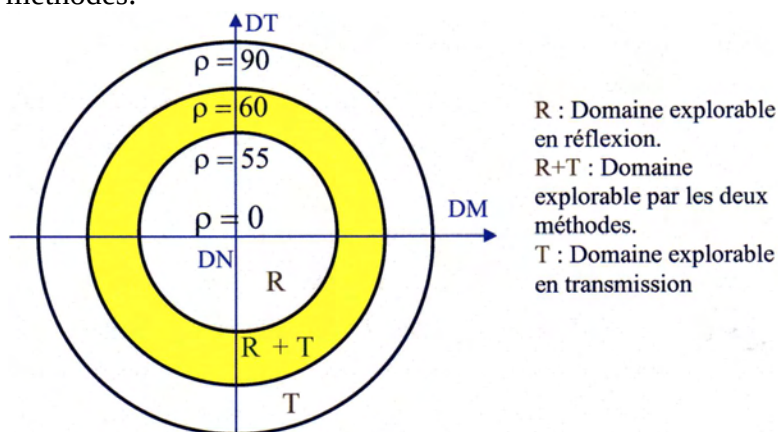


Figure II-13 : Domaine d'exploration de la figure de pôles^[9].

Par ailleurs, l'utilisation de ces deux méthodes s'avère complémentaire pour déceler, dans certains cas, la présence de certaines familles de plans qui diffractent en réflexion et très peu en transmission.

II.2.2. Principe du SAXS

La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) utilise le même dispositif que précédemment avec une distance entre l'échantillon et le plan film de l'ordre du mètre. Lorsque le matériau est irradié, l'interaction entre les rayons X et la matière souligne les fluctuations de densité électronique au sein des matériaux hétérogènes. Par conséquent, pour un matériau semi-cristallin, les différences d'intensité observées en SAXS sont vraisemblablement liées à la différence de densité électronique entre la phase amorphe inter-cristalline et la phase cristalline^[12]. Lorsque les structures qui présentent des différences de densité électronique sont orientées, les maxima d'intensité diffractés sont localisés selon les directions de référence de la sollicitation. La figure II-14 illustre les différents clichés de diffraction associés à un matériau bi-phasique isotrope, mono-orienté et bi-orienté.

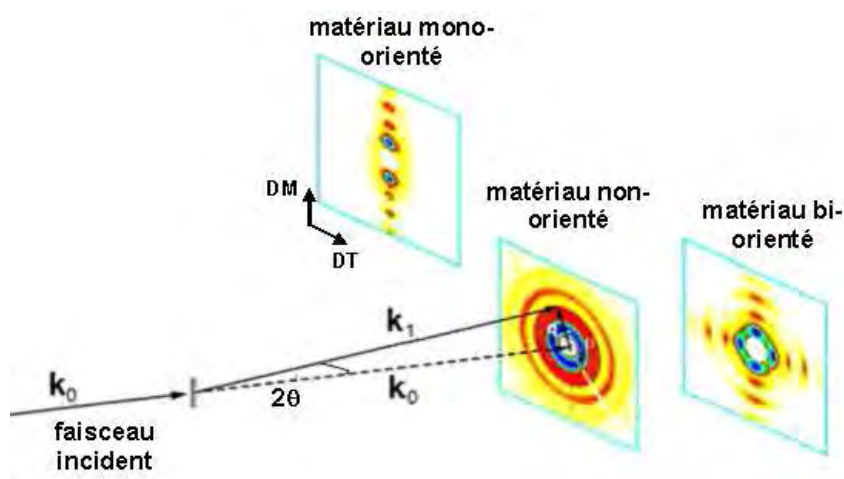


Figure II-14 : Clichés de diffraction SAXS-2D associés à un matériau bi-phasique isotrope, mono-orienté et bi-orienté.

A partir des clichés de diffraction, on peut mettre en évidence la périodicité entre les monocristaux (ou lamelles cristallines) et la phase amorphe-intercristalline. Dans le cas d'un PET mono-étiré, la longue période L sommant les épaisseurs des phases cristalline l_c et amorphe inter-cristalline l_a , se calcule à partir de la largeur radiale des taches diffractées selon l'expression $L = 2\pi h^{[4,13]}$, pour un cliché SAXS à deux taches (figure II-15(a)) et selon l'expression $L' = L \cos \phi^{[4,13]}$, pour un cliché SAXS à quatre taches (figure II-15(b)).

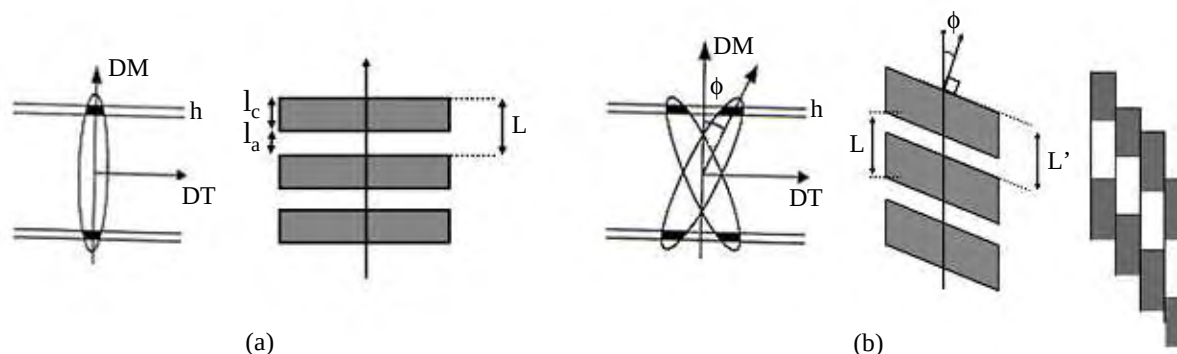


Figure II-15 : (a) Schéma d'une structure lamellaire fortement orientée et figure SAXS à deux taches associée. (b) Schéma d'une structure lamellaire et d'une structure multi-fibrillaire^[14,15] et figure de diffraction SAXS à quatre taches associées.

Tout comme en WAXS, le balayage radial des figures de diffraction SAXS-2D permet de déterminer la position des maxima d'intensité diffractés et de calculer avec plus de précision la longue période L . Le balayage azimuthal permet, quant à lui, d'estimer l'orientation des populations de lamelles cristallines par rapport aux axes de référence du procédé. En dépit de la distance relativement importante (de l'ordre du mètre) séparant l'échantillon du détecteur, il est possible de réaliser des figures de pôles par SAXS. C'est ce qu'ont fait Cakmak *et al.*^[12] au cours de leur étude portant sur l'analyse comparative des morphologies des structures semi-cristallines induites par déformation lors d'étirage uni-axial, bi-axial séquentiel et simultané de films en PET.

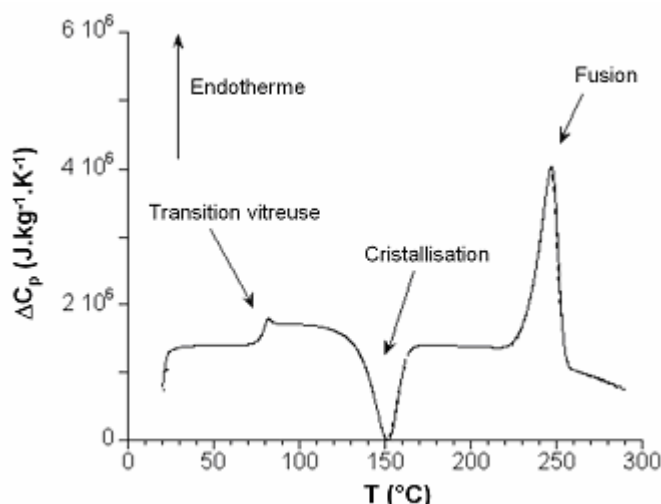
A l'instar de ces auteurs, nous allons donc utiliser la combinaison des techniques WAXS et SAXS en vue de décrire plus précisément les différentes morphologies rencontrées au cours de nos divers essais de traction et bi-étirage soufflage, en restreignant toutefois nos mesures au plan (DM, DT) de mise en forme.

II.3. Caractérisation thermique

II.3.1. L'analyse thermique différentielle (DSC)

La mesure par DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour étudier les transitions thermiques des polymères (figure II-16). Pour un PET chauffé à 10 °C/min entre 25 °C et 290 °C ^[16], ces différentes transitions se manifestent par :

- Le passage de la transition vitreuse du matériau vers 70 °C ;
- Un pic exothermique vers 150 °C correspondant à la cristallisation statique du matériau à partir de l'état vitreux ;
- Un pic endothermique ($T_f = 250\text{ °C}$) associé à la fusion de la phase cristalline développée au cours du chauffage et d'une éventuelle cristallinité initiale.



Figurer II-16 : Thermogramme DSC obtenu lors du chauffage d'un PET F9 à 10 °C/min ^[16].

Les thermogrammes obtenus sont généralement utilisés pour quantifier le pourcentage relatif des zones amorphes et cristallines en comparant la différence d'enthalpie (aire sous les pics) entre cristallisation et fusion (notée ΔH), avec l'enthalpie de fusion d'un PET totalement cristallin caractérisé par une enthalpie de référence $H_{réf} = 100 \text{ J.g}^{-1}$ ^[3] :

$$X_c = \frac{\Delta H}{H_{réf}} \quad (\text{II.5})$$

Cependant, l'évaluation DSC du taux de cristallinité des échantillons en cours ou à l'issue de leur déformation, est délicate. Il est effectivement difficile de distinguer la part de cristallinité induite par le procédé utilisé, de celle attribuée au chauffage inhérent à la méthode de mesure.

Nous aurons donc recours à cette technique que pour choisir les températures d'essai de traction isotherme à l'issue de l'analyse DSC du cycle expérimental comprenant une phase de chauffage, d'étirage isotherme de durée variable et d'une trempe post-étirage. Nous tâcherons particulièrement de nous assurer qu'aucune température d'essai envisagée n'entraîne de cristallisation statique parasite du matériau au cours de la durée complète des essais de traction pilotés par différentes vitesses de déformation constantes imposant la durée de sollicitation.

II.3.2. La spectroscopie mécanique par DMTA

La température de transition α , T_α , est associée à la transition vitreuse du matériau correspondant à l'apparition de changements de conformations par mouvements coopératifs le long de la chaîne polymère. Ces mouvements de segments de chaîne dépendent de l'encombrement stérique et sont donc sensibles à tout changement d'organisation du matériau amorphe résultant de la cristallisation induite ou de l'orientation des chaînes polymères.

L'influence des modifications microstructurales sur la position ainsi que sur la largeur et sur la hauteur du pic de tangente de l'angle de perte, $\tan \delta$, associé à la température de relaxation α a été longuement étudiée dans la littérature ^[17-20]

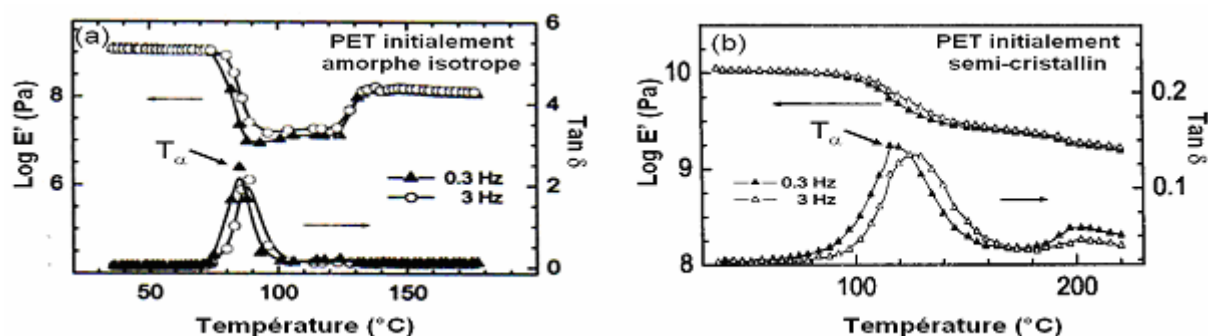


Figure II-17 : Comparaison des comportements thermomécaniques d'un PET initialement amorphe (a) et initialement semi-cristallin (b)^[20]. Mesures DMTA réalisées en flexion, pour des températures comprises entre 25 et 200 °C, une vitesse de chauffe de 2 °C/min, en mode multifréquences 0,3 et 3 Hz.

Par exemple, Bartolatta *et al.*^[20] ont récemment comparé le comportement thermomécanique d'échantillons de PET initialement amorphes isotropes à celui d'échantillons semi-cristallins préparés à partir du même matériau mono-étiré à 25 °C, 2 mm/min avec un taux d'étirage de 4 avant d'être recuits à 180 °C pendant 3 heures (figure II-17). La température de transition α est augmentée de 35 °C dans le polymère cristallisé par rapport à la valeur de 82 °C mesurée pour le PET à l'origine amorphe isotrope. Les auteurs attribuent cette augmentation au fait qu'au sein d'un matériau semi-cristallin, les mouvements de segments de chaînes de la phase amorphe inter-cristalline sont contraints par la présence des lamelles.

De plus, le module élastique E' du PET initialement semi-cristallin ne présente qu'un point d'inflexion au passage de la T_α . Ce point est représentatif de la relaxation moléculaire des chaînes de la phase amorphe inter-cristalline précédant l'étape d'épaississement des lamelles^[20]. Pour le PET amorphe isotrope, le matériau passe d'un état amorphe vitreux à un état viscoélastique précédant la T_α . Puis au passage de la T_α , le module du matériau diminue lorsqu'il devient amorphe caoutchoutique et ré-augmente lorsqu'il cristallise vers 120°C.

Dumbleton *et al.*^[18], quant à eux, comparent (figures II-18 et II-19) :

- Des échantillons cristallisés, à des taux allant de 0 à 49,7 %, à partir de l'état amorphe lors de recuits de 6 heures à des températures comprises entre 85 °C et 245 °C.
- Des échantillons cristallisés entre 0 et 42 % lors d'étirages à 90 °C avec des taux d'étirage compris entre 1 et 5,5.

Dans le cas des échantillons préparés par recuit, le balayage en température est réalisé entre 20 °C et la température de consigne des divers recuits. Dans le cas des échantillons préparés par étirage, les mesures DMTA sont réalisées pour des températures variant de l'ambiante à 160 °C. Ces échantillons sont donc sujets à la cristallisation induite par la montée en température lors de la mesure.

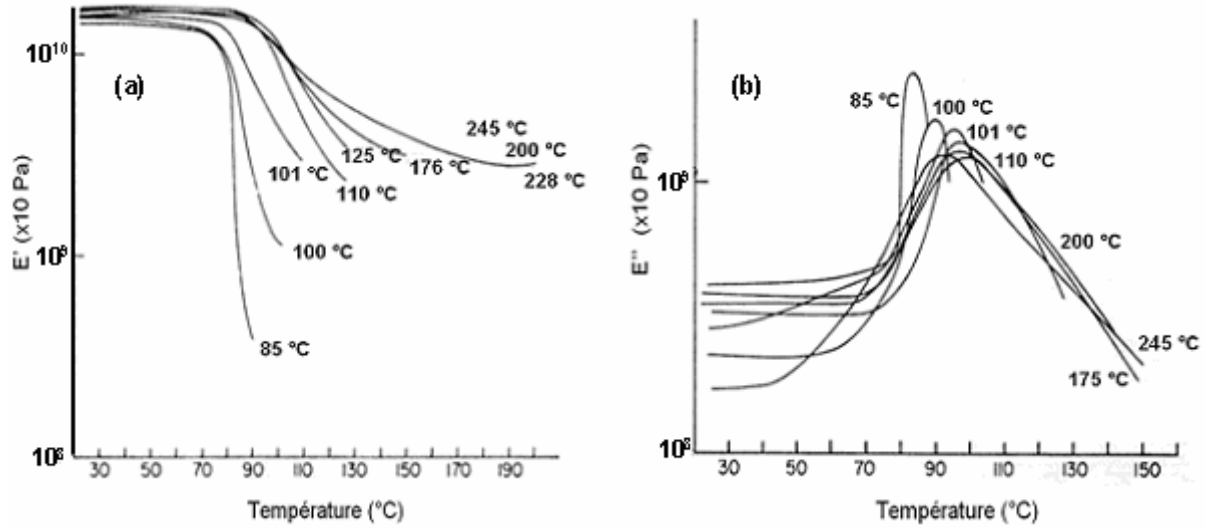


Figure II-18 : Evolution en fonction de la température du module élastique E' (a) et du module de perte E'' (b) des échantillons de PET initialement non-étirés et recuits. Mesures DMTA réalisées en traction, à 11 cycles/s, pour des températures comprises entre 20 °C et T_{recuit} , une vitesse de chauffe de 1 °C/min.

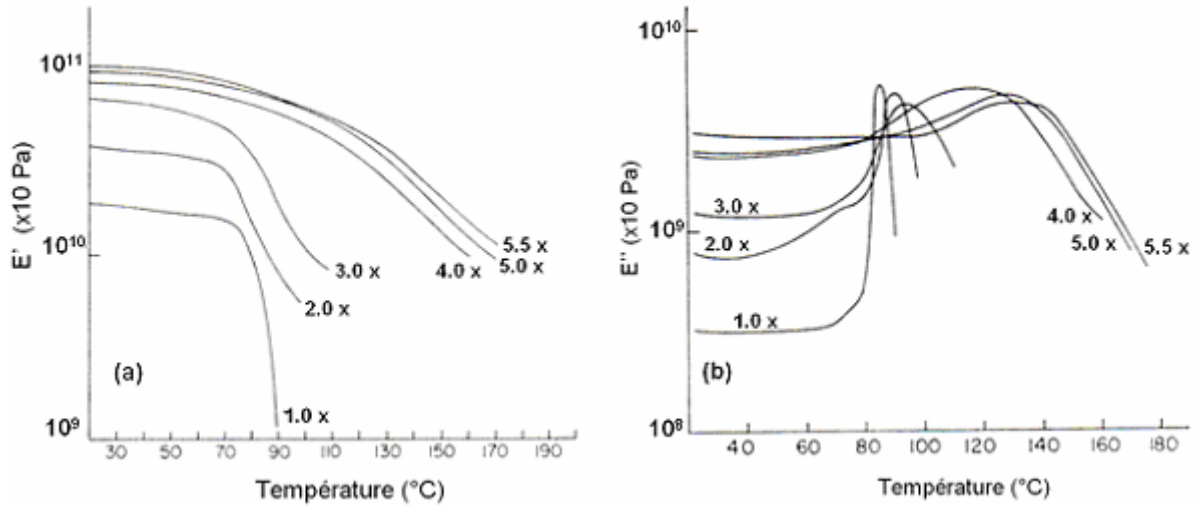


Figure II-19 : Evolution en fonction de la température du module élastique E' (a) et du module de perte E'' (b) des échantillons de PET initialement étirés et non-recuits. Mesures DMTA réalisées en traction, à 11 cycles/s, pour des températures comprises entre 20 °C et 160 °C, une vitesse de chauffe de 1 °C/min.

Les auteurs rapportent que lorsque la température de recuit ou le taux d'étirage augmente, on observe tout comme Bartolatta *et al.*^[20] une augmentation de T_α (pris ici au maximum de module de perte E''). Cette augmentation est, là encore, attribuée à la restriction des mouvements segmentaires des chaînes amorphes lorsque la densité du matériau augmente par orientation progressive et par cristallisation. L'augmentation de T_α s'accompagne également de la diminution de l'amplitude relevée au maximum du module de perte, E''_{max} (figure II-20(a)), ainsi que par l'augmentation de la largeur, ΔT relevée pour la valeur $\frac{E''_{\text{max}}}{\sqrt{2}}$ (figure II-20(b)).

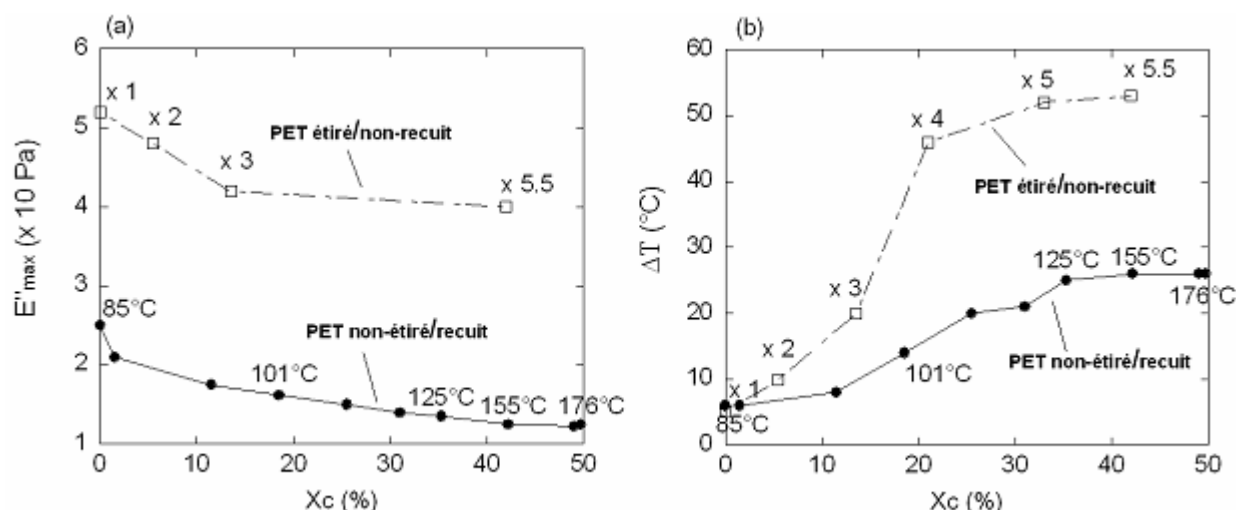


Figure II-20 : (a) Evolution de l'amplitude de E''_{max} en fonction du taux de cristallinité X_c du matériau. (b) Evolution de la largeur à mi-hauteur ΔT du pic E'' en fonction du taux de cristallinité X_c du matériau. Les valeurs présentées sur les courbes rappellent les taux d'étirage et températures de recuit utilisés pour la préparation des échantillons et leur influence sur le taux de cristallinité.

Bien qu'un recuit effectué à diverses températures ou qu'un étirage réalisé à divers taux d'élongation semblent jouer globalement le même rôle sur les tendances de comportements thermomécaniques du PET, il existe toutefois des différences entre les deux familles d'échantillons étudiées.

A taux de cristallinité équivalent, la relaxation α des PET étirés intervient à une température supérieure à celle des PET simplement recuits. Par exemple à 42 % de cristallinité un échantillon étiré (de 5,5) a une transition de l'ordre de 132 °C contre 100 °C pour un PET non-étiré et simplement recuit à 155 °C (figure II-18(b) et II-19(b)). Les auteurs attribuent ces différences, d'une part à l'orientation de la phase amorphe, et, d'autre part à une différence de taille et de densité des cristallites. Ces dernières seraient plus petites et nombreuses dans les échantillons étirés et introduiraient des contraintes supérieures.

Par ailleurs, il semble que le module élastique E' soit davantage sensible aux variations de taux d'étirage qu'à celles de températures de recuit. En outre, les valeurs de E' mesurées pour les échantillons cristallisés par étirage sont plus élevées que celles mesurées pour les échantillons cristallisés par recuit (Figure II-18(a) et II-19(a)). Cependant, les auteurs nuancent les différences observées entre ces deux classes d'échantillons. Ils rappellent que la cristallisation induite thermiquement au cours de la procédure de montée en température lors des mesures DMTA, peuvent influencer les valeurs de T_α et de largeur de pic obtenues en les surestimant.

Cette brève revue bibliographique, nous démontre toutefois le potentiel des techniques de spectroscopie mécanique par DMTA lors d'études de changements microstructuraux au sein du PET. Nous utiliserons donc cette technique en vue de mieux comprendre l'évolution de la microstructure du matériau au cours de nos divers essais d'étirage uni-axiaux et de bi-étirage soufflage.

II.4. Caractérisation morphologique

L'analyse microstructurale par tri-réfringence des échantillons de bouteilles précédemment réalisée par exemple par Gorlier *et al.*^[16] laisse supposer qu'il existe une hétérogénéité microstructurale dans l'épaisseur de leurs enveloppes. Cependant, cette hétérogénéité microstructurale est difficilement décelable lorsque l'analyse WAXS-2D n'est menée que dans le plan (DM, DT) de l'enveloppe. Voilà pourquoi, nous complétons les analyses globales WAXS, SAXS et DMTA sur bouteilles par une analyse MEB et MET visant à caractériser plus précisément la paroi des bouteilles.

Les figures II-21 et II-22 présentent l'étude couplée WAXS-2D/MEB réalisée par Abou-Kandil *et al.*^[21] sur des films extrudés de copolymère 50 % PET/PEN atactique. Cette étude a été menée sur des échantillons de nature différente dont notamment des films amorphes non étirés, des films mésophasés ou semi-cristallins orientés et post-recuits. Ces différents états microstructuraux ont été préparés en utilisant différentes conditions d'étirage uni-axiales ainsi que différents traitements thermiques post-étirage :

- Les structures mésophasées ont été obtenues en étirant des films de copolymère dans un bain d'huile porté à 80 °C jusqu'à un taux d'étirage de 1,5 ;
- Les structures semi-cristallines orientées recuites ont été obtenues pour un taux d'étirage de 3 dans un bain d'huile à 80 °C. En fin d'étirage, les films ont été recuits à 115 °C pendant 24 heures tout en maintenant leurs extrémités.

L'analyse MEB à haute résolution a été conduite sur des échantillons non-marqués (figure II-21) et marqués par du méthylamine pendant 24h (figure II-22). L'observation en mode haute résolution permet notamment de distinguer, selon la tension d'accélération des électrons utilisée, des détails pouvant atteindre 1,2 nm.

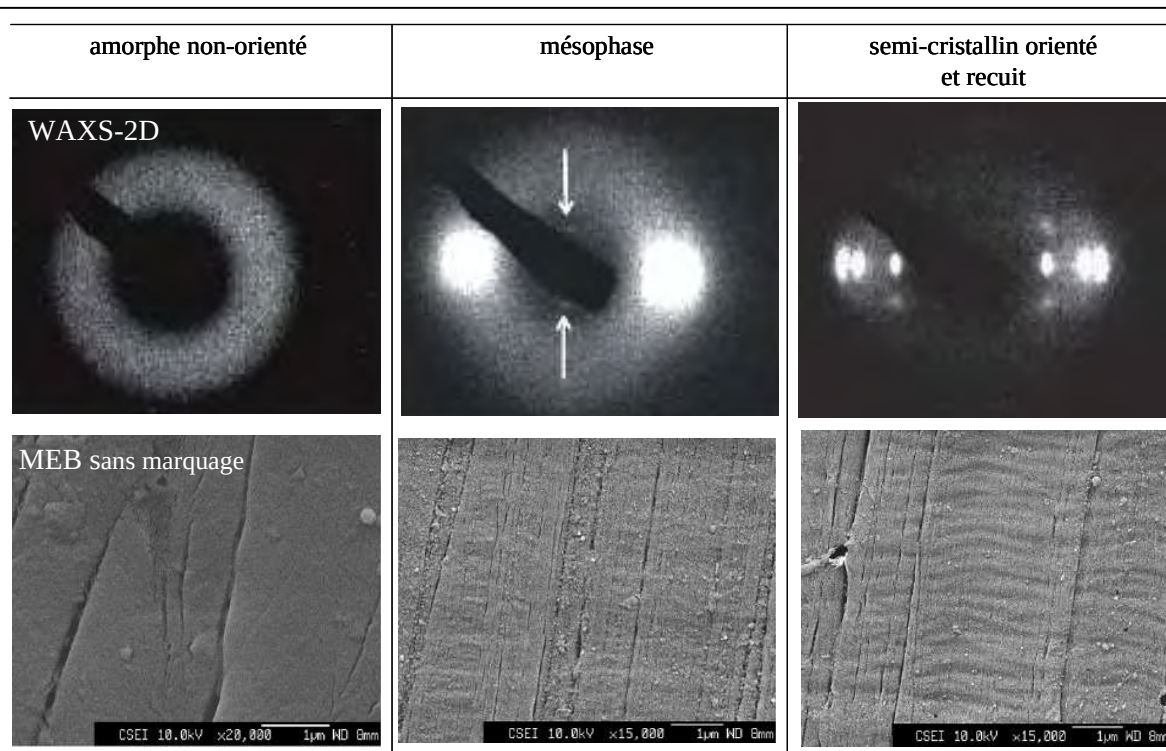


Figure II-21 : Clichés WAXS-2D et micrographies MEB haute résolution (sans marquage) associées aux films de copolymères 50 % PET/PEN atactiques amorphes isotropes, mésophasés ou semi-cristallins orientés post-recuits. La direction d'étirage est verticale. Les flèches blanches signalent la présence des pics de diffraction méridionaux caractérisant la mésophase smectique ^[21].

En observant la figure II-21, on constate que la micrographie MEB (grossissement x20) associée à la structure amorphe non-orientée ne fait apparaître aucune structure particulière. Celle associée à la mésophase est caractérisée par un alignement de fibrilles le long de la direction de référence et est légèrement contrastée par des bandes horizontales laissant penser à un début d'organisation structurale dans la direction transverse à l'étirage. Cette observation est confirmée par l'apparition diffuse des pics de diffraction méridionaux caractérisant les mésophases de type smectique^[21-24]. La structure semi-cristalline orientée et recuite est, quant à elle, parfaitement définie sur les clichés de diffraction WAXS-2D et caractérisée en microscopie électronique (grossissement x15) par une structure organisée dans les deux directions du plan d'observation.

Bien que les micrographies précédentes permettent déjà de différencier les microstructures étudiées, l'observation plus fine des détails microstructuraux nécessite l'utilisation d'un marqueur chimique. Après avoir testés différents marqueurs, Abou-Kandil *et al.*^[21] ont finalement optés pour la méthylamine, qui réagit sélectivement avec la phase amorphe en la dégradant. Cette réaction sélective permet ainsi de contraster lors de l'observation, les autres phases épargnées par la dégradation (figure II-22).

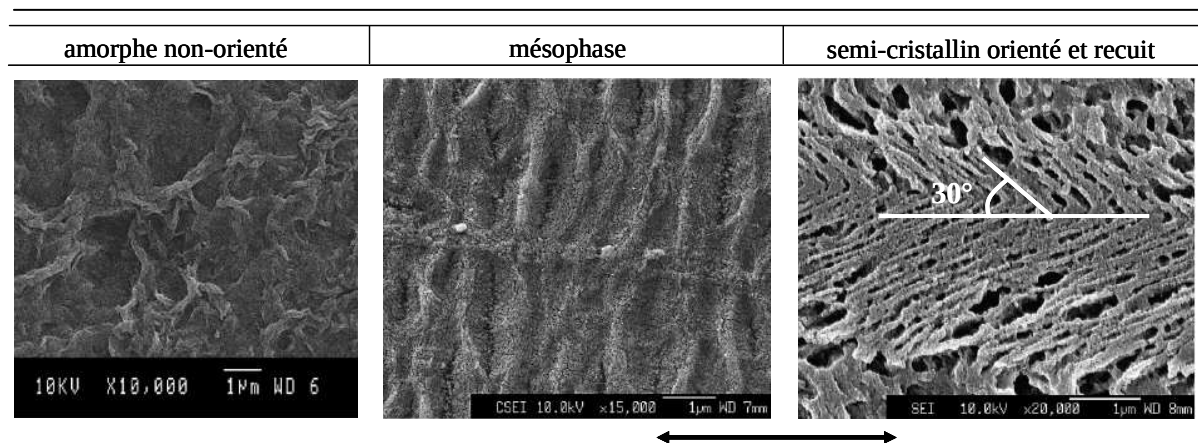


Figure II-22 : Micrographies MEB haute résolution (marquage au méthylamine pendant 24h) associées aux films de copolymères 50 % PET/PEN atactiques (amorphes isotropes, mésophasés ou semi-cristallins orientés post-recuits). La double flèche indique la direction d'étirage ^[21].

La micrographie associée à l'échantillon amorphe non-orienté marqué (grossissement x10) est caractérisée par la présence de trous aléatoirement répartis au sein de la matrice polymère. Ces trous sont représentatifs de la réaction chimique de dégradation provoquée par le marqueur.

Lorsque la mésophase est présente (grossissement x15), le marquage permet de mieux observer la structure fibrillaire pontée par la structure de bandes transversales que l'on devinait sur la micrographie de la figure II-21.

Dans le cas de la structure semi-cristalline orientée et recuite, les cavités représentatives de l'attaque chimique de la phase amorphe par le marqueur, laisse apparaître une structure lamellaire inclinée par rapport à l'axe d'étirage, proche d'une structure d'*herringbone*.

L'autre technique couramment utilisée pour observer plus finement la microstructure du PET consiste à utiliser la microscopie électronique par transmission (MET). Là encore, l'obtention d'une image avec un bon contraste entre les phases du matériau, nécessite l'emploi d'un marqueur chimique. Dans le cas du PET, le marquage est réalisé par la vaporisation du tétra-oxide de ruthénium (RuO_4) dont la synthèse chimique est rappelée dans les travaux de Trent *et al.* ^[25]. Après marquage, on obtient des micrographies telles que celle illustrée à la figure II-23(a).

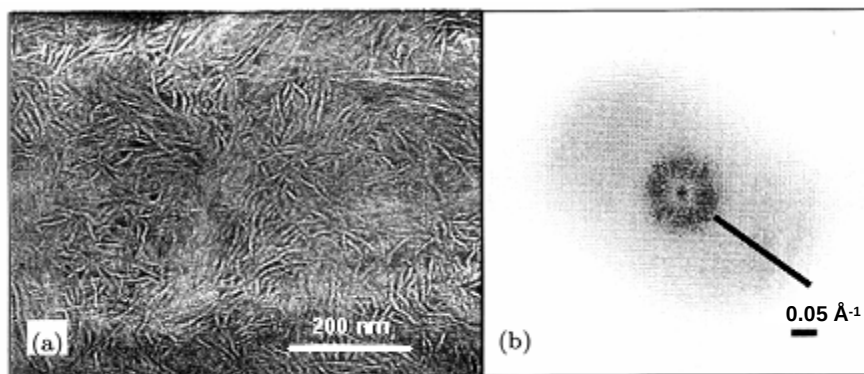


Figure II-23 : (a) Micrographie obtenue par analyse MET d'un échantillon de PET marqué avec RuO_4 . (b) Transformée de Fourier 2D d'une image MET ^[26].

Sur cette micrographie, le contraste introduit par le marqueur laisse apparaître les lamelles cristallines en blanc. La transformée de Fourier bidimensionnelle des images MET permet d'obtenir des figures proches de celles obtenues en SAXS-2D (figure II-23(b)) à partir desquelles on peut tracer des profils d'intensité radiaux (figure II-24(a)).

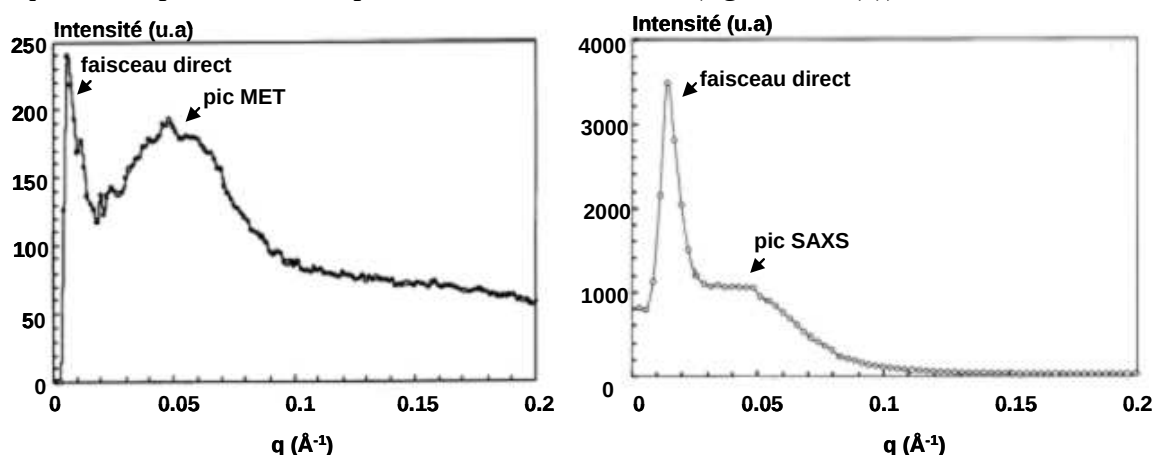


Figure II-24 : (a) Profil d'intensité -1D obtenu à partir de l'intégration radiale de la figure II-23(b). (b) Profil d'intensité -1D obtenu en SAXS pour le même échantillon de PET semi-cristallin ^[26].

En effectuant ces différentes caractérisations, Xia *et al.* ^[26] ont pu ainsi corrélérer la longue période ($L = 2\pi/q_{max}$) mesurée à partir d'observations MET (soit $L = 12,9$ nm, figure II-24(a)) à celle mesurée à partir de diffraction SAXS (soit $L = 12,8$ nm, figure II-24(b)). L'analyse de la micrographie leur a également permis de tracer le profil de distribution des épaisseurs des lamelles cristallines de la zone observée (figure II-25).

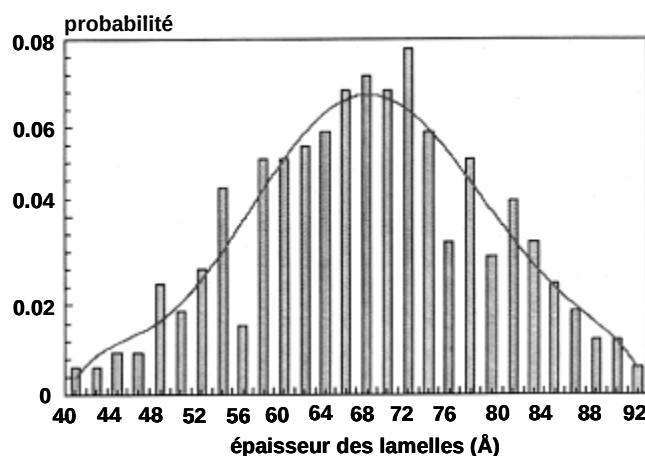


Figure II-25 : Distribution des épaisseurs de lamelles cristallines observées sur la micrographie MET du PET ^[26].

L'épaisseur moyenne l_c , mesurée par cette technique, a été évaluée à 68,4 Å avec un écart type de 22,6 Å, conforme à la largeur à mi-hauteur du pic MET de la figure II-24(a).

Ces différents travaux soulignent donc la pertinence des techniques de balayages électronique quant à l'analyse plus détaillée des microstructures du PET. Notre intérêt pour ces techniques d'analyses est par ailleurs motivé par l'épaisseur des échantillons qui peut être analysée. Typiquement, l'analyse MET peut être menée sur des échantillons ultra-minces d'une centaine de nanomètres d'épaisseur contre une épaisseur d'une centaine de micromètres pour l'analyse MEB. Sachant que l'épaisseur des parois des bouteilles est de l'ordre de quelques centaines de micromètres, l'analyse MET permettrait donc d'observer des coupes ultraminces

préférentiellement prélevées au voisinage de la paroi interne ou externe des bouteilles (figure II-26(a)) alors que l'analyse MEB pourrait servir à analyser les caractéristiques microstructurales dans l'épaisseur (figure II-26(b)).

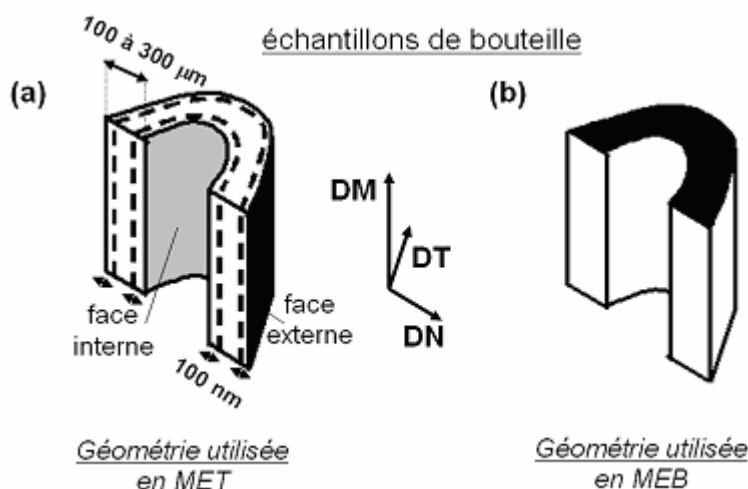


Figure II-26 : (a) Analyse surfacique de la microstructure en paroi interne/externe des bouteilles par imagerie MET. (b) Analyse volumique de l'épaisseur des bouteilles par imagerie MEB. DM représente l'axe de la bouteille, DT le diamètre et DN la normale à l'enveloppe de la bouteille.

II.5. Conclusion

L'étude de l'évolution microstructurale du PET au cours des essais de traction et de bi-étirage sera donc menée selon une approche combinant les techniques de diffraction des rayons X, de microscopie électronique et de spectroscopie mécanique par DMTA. Ces techniques ont été sélectionnées afin de mieux comprendre les liens entre les propriétés microscopiques, mésoscopiques et macroscopiques du matériau au cours et à l'issue du procédé de mise en forme.

Au cours de notre exposé, la caractérisation du matériau procédera par analyse qualitative voire semi-quantitative des différents profils de courbes obtenus. Autrement dit, les paramètres tels que le taux de cristallinité X_c , la fonction d'orientation des axes de chaînes polymères f_c ainsi que la tailles des cristallites ne seront pas directement évalués mais appréciés en comparant les différents profils d'intensité tracés en diffraction des rayons X. En effet, comme évoqué plus haut, les difficultés rencontrées pour déconvoluer certains pics de diffraction de faible intensité ou parfois même, l'absence de certaines familles de plans (hkl) ne nous permettent pas de calculer de manière précise ces paramètres.

En outre, parmi les paramètres cités, le taux de cristallinité X_c est l'un des plus délicats à évaluer. En dépit des différentes techniques dont nous disposons (DSC, diffraction des rayons X), aucune ne permet réellement de le calculer rigoureusement. En effet, le calcul de X_c à partir des diffractogrammes est non seulement limité par les difficultés liées à la déconvolution précise des phases amorphe et cristalline mais aussi, par la difficulté à estimer l'aire des pics relatifs à toutes les réflexions cristallines lorsque le matériau est orienté.

Par ailleurs, la détermination de X_c par DSC est gênée par la cristallisation excédentaire du matériau intervenant lors de la montée en température du matériau au cours de la mesure.

Etant donné les difficultés rencontrées pour quantifier certains paramètres clés de la microstructure, nous avons donc opté pour la combinaison de multiples techniques de caractérisation afin de compenser le manque de quantification.

Références bibliographiques

- [1] R. de P. Daubeny, C.W. Bunn, C. J. Brown, *The crystal structure of poly(ethylene terephthalate)*, Proc. Roy. Soc. 1954, p 531-542.
- [2] Leroy E. Alexander, *X-Ray diffraction methods in polymer science*, Wiley-interscience 1969.
- [3] Y. Marco, *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : application au cas du PET*, Thèse de doctorat en Mécanique-Génie Mécanique-Génie Civil, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2003, 139 p.
- [4] U. Goschel, *Structure Development and Mechanical Behavior During Uniaxial Drawing of PET*, Handbook of Thermoplastic Polyesters, Chapter 6, Edited by Stoyko Fakirov, Volume 1, WILEY-VCH 2002.
- [5] J.-M. Haudin et B. Monasse, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, Physico-chimie des polymères, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères (GFP), ch. Cristallisation des polymères 10, Strasbourg, 1996, p. 229-283.
- [6] F. Chaari, M. Chaouche, J. Doucet, *Crystallization of poly(ethylene terephthalate) under tensile strain : crystalline developpement versus mechanical behaviour*, Polymer 44, 2003, pages 473-479.
- [7] Z. W. Wilchinski, *Recent developments in the measurements of orientation in polymers by X-ray diffraction*, Advances in X-ray Analysis 6, p. 231-241, Plenum Press, New York, 1963.
- [8] M. Vigny, J.F. Tassin, A. Gibaud, G. Lorentz, *Study of molecular structure of PET films obtained by inverse stretching process. Part I : constant speed drawing of amorphous films*, Polymer Engineering and Science 37, 1997, p. 1785-1794.
- [9] G. Monge, *Caractérisation des fonctions d'orientation cristalline et application aux procédés d'extrusion soufflage et extrusion étirage*, VAE Master de Recherche en physique des matériaux, Université de Sophia-Antipolis, 2007, 126 p.
- [10] S. Rôber and H. G. Zachmann, *Determination of molecular orientation in poly(ethylene terephthalate) by means of ^2H nuclear magnetic resonance*, Polymer 33, 1992, p. 2061-2075.
- [11] C. J. Heffelfinger and R.L. Burton, *X-Ray determination of the crystallite orientation distributions of polyethylene terephthalate films*, Journal of Polymer Science 47, 1960, p. 289-306.
- [12] Mukerrem Cakmak, Joseph E. Spruiell, James L. White, J. S. Lin, *SAXS angle and wide angle X-Ray pole figure studies on simultaneous biaxially stretched poly(ethylene terephthalate) (PET) films*, Polymer Engineering and Science 27, 1987, p. 893-905.
- [13] J. Stockfleth, L. Salamon et G. Hinrichsen, *On the deformation mechanisms of oriented PET and PP films under load*, Colloid and Polymer Science 1993, p. 423-435.

-
- [14] Ahmed I. Abou-Kandil, Alan H. Windle, *The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing*, Polymer 48, 2007, p. 5069-5079.
- [15] P. Lapersonne, J.-F Tassin, L. Monnerie et J Beutemps, *Uniaxial planar deformation of Poly(ethylene terephthalate) films : 1. Characterization of crystalline phase*, Polymer 32, 1991, p. 3331-3339.
- [16] E. Gorlier, *Caractérisation multiaxiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : Application au cas du PET*, Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [17] K. H. Illers and H. Breuer, *Molecular motions in Polyethylene terephthalate*, Journal of Colloid Science 18, 1963, p. 1-31.
- [18] J. H. Dumbleton and T. Murayama, *Temperature Dependence of the Dynamic Mechanical Behaviour of poly(ethylene Terephthalate) fibers*, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift fur polymere 220, 1967, p.41-48.
- [19] G. Groeninckx, H. Berghmans, G. Smets, *Morphology and Modulus-Temperature Behaviour of Semi-cristalline Poly(ethylene Terephthalate) PET*, Journal of Polymer Science 14, 1976, p. 591-602.
- [20] A. Bartolatta, G. Di Marco, F. Farsaci, M. Lanza, M. Pieruccini, *DSC and DMTA study of annealed cold-drawn PET: a three phase model interpretation*, Polymer 44, 2003, p. 5771-5777.
- [21] Ahmed I. Abou-Kandil, Alan H. Windle, *The morphology of 50% PET/PEN random copolymer as revealed by high resolution scanning electron microscopy and X-ray diffraction*, Polymer 48, 2007, p. 5069-5079.
- [22] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.J. Blundell, R.J. Oldman, D.H. MacKerron, J.L. Harvie, C. Riekel, *Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallisation in poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 41, 2000, pages 1217-1221.
- [23] Ahmed I Abou-Kandil, Alan H Windle, *The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing*, Polymer 48, 2007, p. 5069-5070.
- [24] T. Asano, Francisco J. Balta Calleja, Araceli Flores, Motonori Tanigaki, Mohammad Forhad Mina, Chie Sawatari, Hideyuki Itagaki, Hiroshi Takahashi, Ichiro Hatta, *Crystallisation of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-Ray diffraction and microhardness*, Polymer 40, 1999, p. 6475-6484.
- [25] Trent John S., *Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers: New Preparative Methods for Electron Microscopy*, Macromolecules 17, 1984, p. 2930-2931.
- [26] Z. Xia, H-J. Sue, Z. Wang, C. A. Avila-Orta and B. S. Hsiao, *Determination of crystalline lamellar thickness in poly(ethylene terephthalate) using SAXS and TEM*, J. Macromol. Sci. Phys., 2001, p. 625-638.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT MECANIQUE ET MICROSTRUCTURAL DU PET AU COURS D'ESSAIS DE LABORATOIRE

III.1. Description du dispositif et du protocole expérimental.....	74
III.1.1. Détermination des conditions d'essai.....	75
III.1.2. Protocole expérimental.....	78
III.1.2.1. Protocole et dispositif d'étirage.....	78
III.1.2.2. Protocole de trempe.....	81
III.2. Evolution microstructurale du PET en cours d'étirage uni-axial.....	82
III.2.1. Tendence générale.....	82
III.2.1.1. Analyse WAXS.....	82
III.2.1.2. Analyse SAXS.....	86
III.2.1.3. Analyse DMTA.....	89
III.2.1.4. Bilan.....	92
III.2.2. Influence de la température et de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique et microstructural du PET.....	93
III.2.2.1 Observations expérimentales.....	93
III.2.2.2 Conclusion.....	96
III.2.3. Influence d'un traitement thermique post-étirage.....	99
III.2.4 Biétirage de films.....	103
III.3. Discussion et comparaison à la littérature.....	107
Références bibliographiques.....	115

Comme nous l'avons vu en introduction, le procédé de bi-étirage soufflage est un procédé de mise en forme complexe qui combine différentes phases de déformation hétérogène du matériau. De plus, l'enchaînement de ces étapes de déformation varie en fonction de l'action conjuguée des paramètres procédés. Dans un tel contexte, où tous les phénomènes à étudier sont couplés, il devient délicat de prime abord de comprendre les fondamentaux de l'évolution de la microstructure en cours de sollicitation mécanique. Afin d'y parvenir, nous allons donc nous placer dans le cas d'une sollicitation mécanique plus simple basée sur des essais de traction uni-axiaux. Ce chapitre décrit donc le comportement mécanique et microstructural du matériau lors d'essais de traction uni-axiaux réalisés pour divers taux d'étirage ainsi que pour différentes vitesses de déformation et températures de sollicitation. Il présente également l'effet de divers traitements thermiques post-étirage sur la microstructure. Les données obtenues permettent de compléter les études précédentes^[1-11] et nous renseignent sur l'apparition de la cristallisation et l'influence des paramètres de l'étirage sur la morphologie cristalline.

Afin, d'enrichir notre base expérimentale nous comparerons nos essais à quelques résultats obtenus lors de sollicitations bi-axiales : traction à largeur constante, traction bi-axiale séquentielle et simultanée. Pour des raisons techniques, ces derniers essais, réalisés dans le cadre du projet par la Queens' University of Belfast, sont faits sur des films extrudés (extrusion de films à plat entre 260 et 290 °C après un séchage de 16 heures à 130 °C) d'épaisseur de 265 à 290 µm. L'indice de viscosité de ces films a chuté jusqu'à 0,68 dl/g, ce qui reste proche des 0,69 de nos plaques. Ils sont amorphes et isotropes. Leur transition α à 1 Hz est de 86,7 °C. Par contre, à l'issue de l'essai le polymère est refroidi rapidement sans que le protocole de trempe ne soit contrôlé. Ces essais n'assurent pas la continuité de transformation et de protocole. Ils ne s'intègrent donc pas complètement dans notre étude. Nous les utiliserons à titre qualitatif.

III.1. Description du dispositif et du protocole expérimental

D'un point de vue expérimental, les essais uni-axiaux font intervenir quatre étapes successives :

- Une étape de chauffage de l'échantillon (par convection dans une chambre d'ambiance) jusqu'à atteindre dans son épaisseur, une température homogène comprise entre les températures de transition vitreuse et celle de cristallisation thermique du matériau ;
- Une étape d'étirage uni-axial « isotherme » à vitesses de déformation constantes conduite sur machine hydraulique Instron, modèle 1341 équipé d'un système vidéo-métrique Vidéotraction© ;
- Une étape de refroidissement rapide afin de limiter l'évolution de la microstructure post-étirage. Une trempe efficace est ici recherchée dans le but de réaliser des analyses microstructurales aussi proches que possibles que celles pouvant être réalisées in-situ.
- L'analyse post-mortem de la microstructure de l'échantillon combinant les techniques de diffraction par rayons X (WAXS, SAXS, et figures de pôles) et les mesures par DMTA.

Avant de discuter les divers résultats obtenus, la première partie de ce chapitre fera donc l'objet d'une description de la façon dont nous construisons notre protocole d'essais et des différentes étapes citées.

III.1.1. Détermination des conditions d'essai

Pour être représentatif du procédé, les gammes de vitesses de déformation et de températures utilisées doivent respecter celles communément employées lors du bi-étirage soufflage. Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre I, la plage de température du procédé est comprise entre les températures de transition vitreuse et de cristallisation froide du matériau. La température minimale est imposée par la température de transition α , qui varie avec la vitesse de déformation. La température maximale est, quant à elle, reliée à la cristallisation thermiquement activée. Les températures choisies dépendent donc de la performance de nos moyens de chauffage ainsi que de la durée des essais et donc indirectement de la vitesse de déformation imposée.

En ce qui concerne les vitesses, nos moyens ne permettent pas de faire d'essais rapides. Quand bien même le pourraient-ils nous risquerions d'être confrontés à des effets de dissipation mécanique réduisant notre contrôle des températures. Nous resterons donc dans le cadre d'essais de traction pilotés par un système vidéo-métrique qui asservit la vitesse de traverse de la machine de traction et permet de maintenir une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ constante au cours de la sollicitation. Sur le plan technologique, ce système permet d'imposer des vitesses comprises entre $0,00001 \text{ s}^{-1}$ et $0,01 \text{ s}^{-1}$. Pour des raisons de durée, nous limiterons nos études à la plage $0,001 \text{ s}^{-1}$ et $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Dans ces cas, les durées d'étirage sont respectivement de 30 min à 1 min environ, pour un taux d'étirage réel voisin de 5,5. Ces durées ne sont pas négligeables à hautes températures au regard des cinétiques de cristallisation statique. Ceci, combiné aux temps nécessaires au chauffage par convection, nous restreint aux températures les plus basses de notre gamme, 86 °C, 90 °C, 95 °C, 100 °C et 110 °C.

On pourrait argumenter que nous nous éloignons ici des conditions de mise en œuvre. Toutefois, il a été démontré par ailleurs^[7,12] que ce qui contrôle le comportement du polymère est l'écart à la transition α telle que définie par le couple vitesse - température. Nous espérons donc tester le matériau dans un état similaire au procédé en privilégiant des essais lents à froid équivalents à la sollicitation rapide à chaud du procédé.

Afin de garantir qu'aucune condition d'essai n'entraîne de cristallisation statique parasite du matériau, les différentes étapes du cycle expérimental ont été analysées par DSC sur des échantillons initialement amorphes non-étirés (figure III-1). L'appareille utilisé est une DSC de la marque Perkin Elmer de model DCS 7. Des capsules de type « aluminium plate » contenant une masse de matière de l'ordre de 13 mg ont été utilisées pour les différentes analyses. Les échantillons utilisés ont été prélevés dans des barreaux de matière usinés directement dans les plaques en PET F80. D'après des études DSC antérieures^[13], menées sur des échantillons usinés et des résines de plaques réduites en poudre par broyage cryogénique, l'usinage des barreaux n'entraîne aucune cristallisation de la matière. Les mesures ont été calibrées en utilisant deux corps purs (l'indium et l'étain) et une vitesse de montée en température de 10 °C/min. Par conséquent, lorsque les vitesses de chauffe diffèrent de 10 °C/min ou lors de refroidissements, des corrections doivent être apportées aux températures mesurées. Un calibrage de notre appareil nous permet de dire que (eq.III.1) :

$$T_{réelle} (°C) = T_{mesurée} (°C) + (10 - \dot{T}) \times 0,173 \quad (III.1)$$

La figure III-1 reprend les étapes du protocole expérimental d'étirage à chaud introduit précédemment. Le chauffage initial (1) à 3 °C/min simule une phase de montée lente en température, représentative de la réalité. Le palier (2) de 30 min simule l'essai isotherme pour lequel T_{essai} testé a été respectivement fixé à 86 °C, 90 °C, 95 °C, 100 °C et 110 °C. Le polymère est ensuite figé dans son état par le refroidissement (3) à 50 °C/min qui par contre est inférieure à notre vitesse de trempe. Nous maximisons donc ici l'éventuelle cristallisation du PET. Celle-ci est analysée lors du second chauffage (4) à 10 °C/min, ce qui permet de détecter une éventuelle cristallisation du matériau au cours du cycle (1),(2),(3) qui précède.

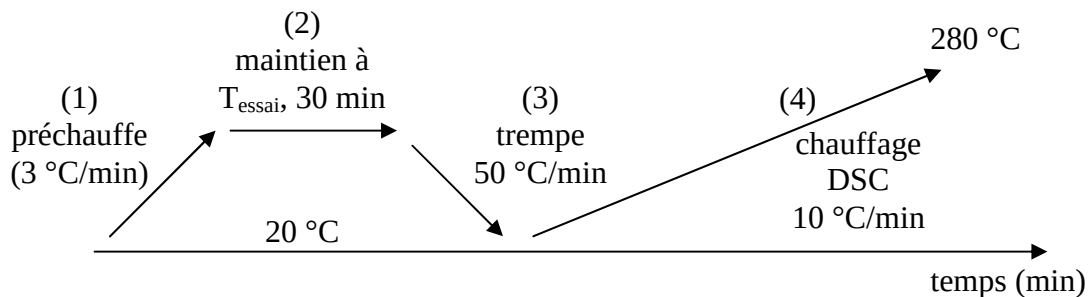


Figure III-1 : Etude DSC du cycle expérimental. Les étapes (1), (2) et (3) correspondent aux diverses étapes du protocole d'étirage à chaud du PET. L'étape (4) correspond à l'étude DSC de la microstructure induite en sortie du cycle.

La figure III-2 représente les thermogrammes obtenus à l'issue de l'analyse DSC du matériau en sortie du cycle. Ces thermogrammes comportent une cristallisation froide (aux alentours de 133 °C) et une fusion à 249 °C. L'état amorphe du PET est jugé par la différence d'enthalpies associées à ces deux pics : égales si le matériau est resté amorphe au cours des étapes précédentes.

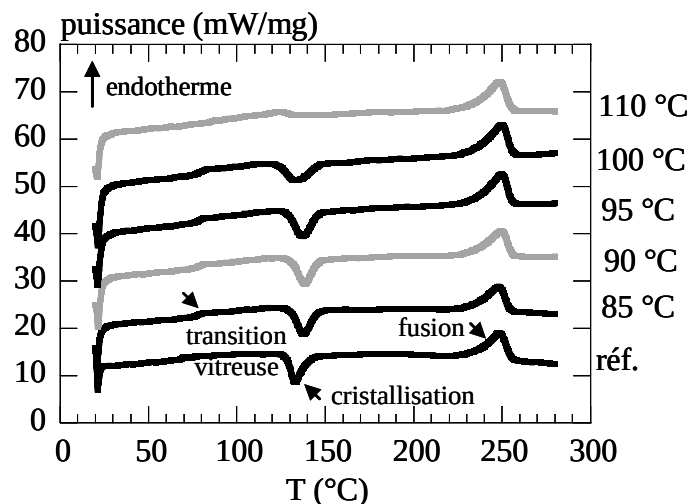


Figure III-2 : Analyse DSC du matériau en sortie du cycle (1), (2), (3). La courbe réf. correspond à une mesure effectuée sur un échantillon initialement amorphe non traité par le cycle thermique (1), (2), (3). Les températures de 85 °C à 110 °C, correspondent aux températures d'essais de traction isothermes figure III-1.

En dessous de 110 °C, l'analyse DSC finale met en évidence un pic de cristallisation froide de surface équivalente à celle du pic de fusion. Par contre à 110 °C, le matériau cristallise par voie thermique en 30 min puisque la cristallisation froide disparaît. Autrement dit, ces

résultats garantissent que la cristallisation purement thermoactivée reste négligeable dans nos conditions à 86 °C, 90 °C et 95 °C, températures que nous retiendrons.

Afin de valider complètement les températures et vitesses de déformation retenues, il est utile d'exprimer ces conditions expérimentales par rapport à une même température de référence. Selon Gorlier ^[7-9], dans la gamme de vitesse de bi-étirage soufflage (i.e. 30 s⁻¹ et 85 s⁻¹), la transition α du matériau vaut 88 °C en moyenne, ce qui est aussi notre cas (figure III-3).

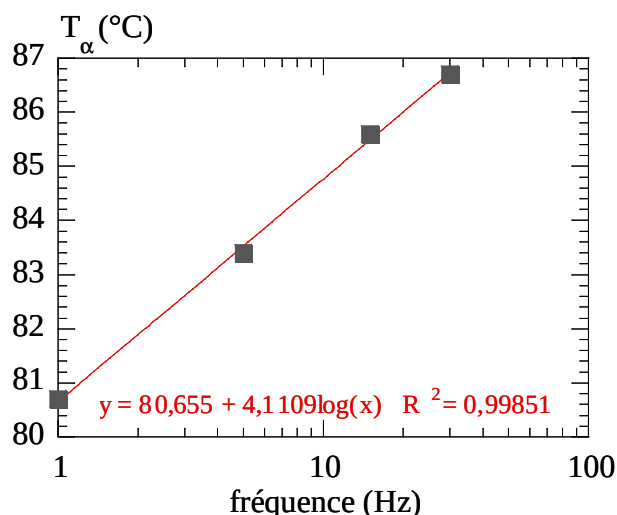


Figure III-3 : Détermination de la température de transition α du procédé de bi-étirage soufflage à partir de la sensibilité de T_{α} mesurée par spectroscopie mécanique. Mesures DTMA réalisées sur plaque PET F80, en mode traction sinusoïdale multifréquence (1, 5, 15 et 30 Hz).

Compte tenu de cette valeur, pour une température moyenne de mise en forme des bouteilles en PET comprise entre 100 et 110 °C, le bon déroulement d'un essai de bi-étirage soufflage implique donc un écart moyen à la température de transition α de l'ordre de 12 à 22 °C^[7-9].

Le tableau III-1 exprime, pour chaque essai de traction, l'appréciation du comportement qu'il met en évidence par rapport à l'écart à la température α recalculée en fonction de la vitesse de déformation par extrapolation linéaire (figure III-3).

T(°C)	T_{α} (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	T - T_{α} (°C)	Comportement
86	68	0,001	18	caoutchoutique
86	71	0,005	15	caoutchoutique
86	72	0,01	14	caoutchoutique
90	68	0,001	22	caoutchoutique
90	71	0,005	19	caoutchoutique
90	72	0,01	18	caoutchoutique
95	72	0,01	23	écoulement

Tableau III-1 : Positionnement des essais de traction sur éprouvettes PET F80 sablier plat amorphes au dessus de T_g par type de comportement en fonction de l'écart à la température de T_{α} recalculée en fonction de la vitesse de déformation de chaque essai.

Si l'écart à T_{α} n'est pas respecté, la composante vitreuse de la déformation devient trop manifeste, pour un écart inférieur à 12 °C. A l'inverse, pour un écart à T_{α} trop important, supérieur à 22 °C, le PET présente un comportement plus proche du fluide pour lequel, le durcissement est repoussé aux très grandes déformations ou inexistant. Compte tenu des vitesses, les températures choisies pour nos essais placent le matériau entre 14 et 23 °C de la

température de transition α . Selon Gorlier ^[7-9], cela nous place dans la partie haute température (ou basse vitesse) de la gamme de soufflage.

Une autre façon de voir les choses est de s'appuyer sur l'équivalence temps-température qui est vérifiée pour notre matériau (cf. Chapitre I). Nous pouvons déterminer des vitesses de déformation équivalentes à une même température de référence, ici 85 °C (tableau III-2).

T (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	$a_T \times \dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)
86	0,001	$7 \cdot 10^{-4}$
86	0,005	$3 \cdot 10^{-3}$
86	0,01	$7 \cdot 10^{-3}$
90	0,001	$2 \cdot 10^{-4}$
90	0,005	$9 \cdot 10^{-4}$
90	0,01	$2 \cdot 10^{-3}$
95	0,01	$4 \cdot 10^{-4}$

Tableau III-2 : Equivalence entre les conditions d'essai et les vitesses de déformation à $T_{\text{réf}} = 85$ °C.

La figure III-4 reprend les différents résultats ci-dessus en terme de conditions d'essais de bi-étirage soufflage et de mono-étirage équivalentes à une température de référence. Les essais de soufflage réalisés par Gorlier *et al.* ^[7] entre 100 et 110 °C, pour des vitesses de déformation entre 30 et 85 s⁻¹ seraient équivalents à des essais réalisés entre 0,075 s⁻¹ et 1,2 s⁻¹ à 85 °C. Les essais de traction, seraient, quant à eux, équivalents à des essais réalisés entre $2 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹ et $2 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹. Ces deux domaines sont tous deux caractéristiques du comportement caoutchoutique du matériau sans être pour autant totalement équivalents.

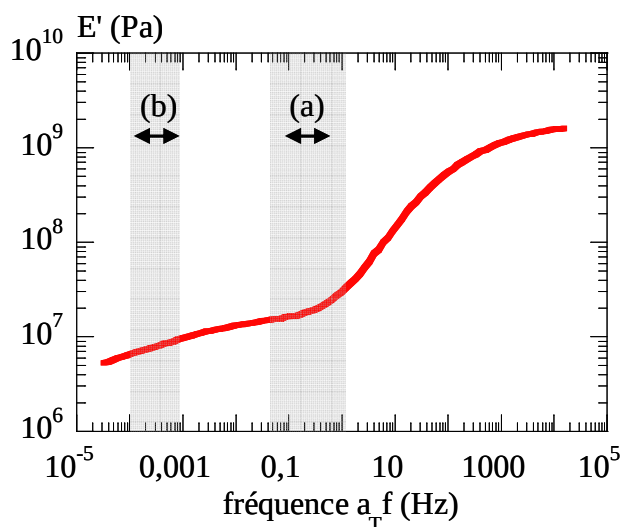


Figure III-4 : Détermination des conditions de bi-étirage soufflage mise en évidence par Gorlier *et al.* ^[7] (a) et des conditions expérimentales d'étirage uniaxiale (b) par rapport à la courbe maîtresse du PET F80, $T_{\text{réf}} = 85$ °C.

III.1.2. Protocole expérimental

III.1.2.1. Protocole et dispositif d'étirage

La machine de traction est munie d'une étuve qui permet de chauffer le matériau par convection. Tous les protocoles de régulation thermique, ont été validés en plaçant des thermocouples en surface et au cœur d'une éprouvette.

Les essais sont pratiqués sur des éprouvettes du type sablier plat (figure III-5) prélevées dans les plaques en PET F80 de 2,5 mm d'épaisseur. La forme des éprouvettes a été choisie pour garantir la localisation de la déformation tout en limitant les effets triaxiaux, tandis que le choix de leur épaisseur repose sur la volonté d'être le plus représentatif possible des préformes. Les éprouvettes sont prélevées par usinage dans les plaques dans la direction transverse à l'écoulement.

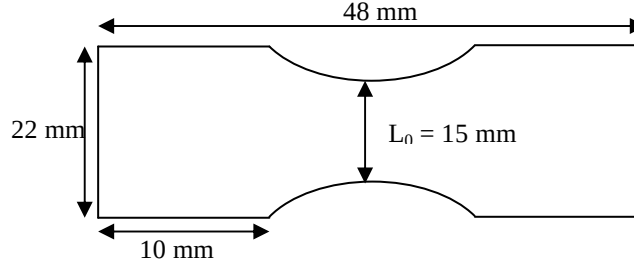


Figure III-5 : Dimensions des éprouvettes de traction.

Lors de la sollicitation, un suivi vidéo-métrique, sur la base d'un marquage à 4 taches (figure III-6), permet d'évaluer les déformations longitudinale, ϵ_{xx} , et transverse, ϵ_{yy} , moyennant une hypothèse d'homogénéité de la déformation entre les marqueurs.

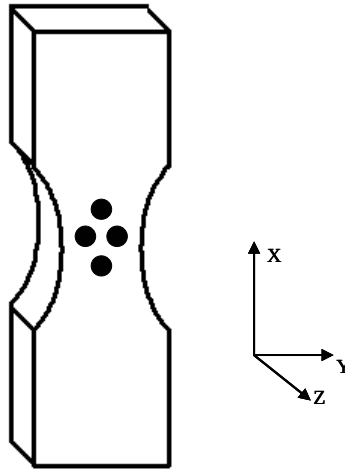


Figure III-6 : Marquage utilisé lors du suivi vidéo-métrique des déformations locales réelles de l'éprouvette en cours d'étirage.

Nous choisissons les déformations de Henky (ou logarithmique) éq. (III.2) :

$$\epsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (\text{III.2})$$

où l représente la distance entre deux taches prises deux à deux horizontalement ou verticalement ; et l_0 la valeur initiale de cette distance. Une fois les déformations vraies calculées, la contrainte vraie de Cauchy est évaluée en utilisant l'expression (III.3) :

$$\sigma_{xx \text{ vraie}} = \frac{F}{S_{yz}(t)} = \frac{F}{e_0 L_0 \exp(2\epsilon_{yy}(t))} \quad (\text{III.3})$$

où F représente l'effort ressenti par le matériau au cours de l'étirage et $S_{yz}(t)$, la section courante de l'échantillon, calculée en fonction de la section initiale, $e_0 \times L_0$, et de la déformation sous hypothèse d'isotropie transverse ($\varepsilon_{yy}(t) = \varepsilon_{zz}(t)$).

Le dispositif vidéo-métrique utilisé joue non seulement, le rôle d'extensomètre vidéo mais permet également d'ajuster la vitesse du vérin à chaque incrément de temps de manière à assurer une vitesse de déformation locale constante tout au long de l'essai, soit pour nous : $0,001 \text{ s}^{-1}$, $0,005 \text{ s}^{-1}$ et $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Le très fort durcissement structural du PET fait qu'en cours de traction la déformation, d'abord localisée en une striction centrale, se déplace vers les têtes de l'éprouvette qui sont maintenues à l'état amorphe caoutchoutique. Leur résistance mécanique est inférieure à celle du reste de l'éprouvette et très vite ces têtes glissent d'entre les mors. L'essai est donc interrompu prématurément et la mesure ne dépasse pas le début du durcissement structural si on ne met pas en place un protocole spécifique.

Pour remédier à ce problème, un dispositif de mors régulés en température a été conçu par Gorlier *et al.* ^[7-9]. Notre objectif étant de contrôler la température et de mesurer la déformation localement au centre de l'éprouvette, il est concevable de refroidir le matériau retenu dans les mors et d'autoriser, par conséquent, la présence d'un gradient thermique le long de l'éprouvette sous condition de contrôler précisément la température dans la zone de localisation de la déformation où les mesures sont effectuées. Le dispositif utilisé (figure III-7) permet donc de maintenir les pinces de préhension à une température inférieure à la température de transition vitreuse du matériau de sorte que la matière en amont et en aval de la zone utile soit rigidifiée thermiquement.

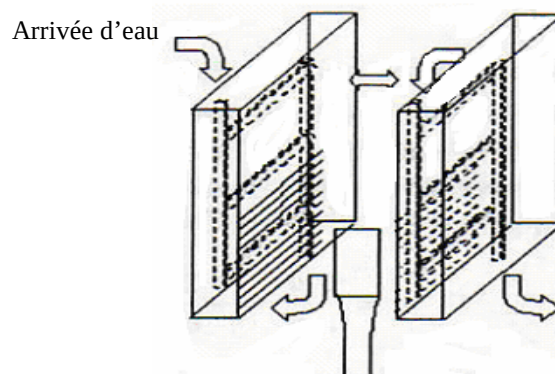


Figure III-7 : Représentation schématique du dispositif de mors conçu pour le refroidissement des têtes des éprouvettes de traction. La température de l'eau des circuits de régulation est contrôlée par une électrovanne pilotée par un boîtier Eurotherm.

Cependant, l'utilisation d'un tel dispositif nécessite des précautions d'emploi pour pouvoir contrôler convenablement la température de la zone centrale de l'éprouvette et garantir l'isothermie des essais de traction. Si le refroidissement des mors est amorcé trop tôt, i.e. lorsque les mors sont trop proches, l'équilibre thermique de l'air autour de la zone utile est perturbé de telle sorte qu'un écart de température de plus de 5°C peut exister entre la peau et le cœur de l'éprouvette. Il faut donc attendre que les mors s'éloignent d'une distance de 42 mm avant de déclencher leur refroidissement (soit une distance de $42+28=70$ mm). Une fois mis en route, le refroidissement des têtes est effectif au bout de 15 s. Son efficacité doit être significative avant l'occurrence du durcissement structural du matériau. La distance séparant

les deux pinces avant la mise en route du refroidissement, doit donc respecter ces différents critères : suffisamment précoce pour pallier l'effet du durcissement et suffisamment tardif pour ne pas perturber la température dans la zone de mesure. La conduction dans l'éprouvette reste, quant à elle, toujours assez lente pour que le front froid amorcé sur les têtes ne gagne pas le centre de l'éprouvette.

III.1.2.2. Protocole de trempe

Dans la littérature, la grande majorité des études microstructurales du PET en cours de déformation se base sur des mesures réalisées après sollicitation ^[14-17]. Cependant, la microstructure du PET continue d'évoluer après étirage et les cinétiques de cristallisation augmentent très fortement avec l'orientation des chaînes. De fait, ces études basées sur des mesures ex-situ nécessitent un protocole de trempe très efficace de manière à passer aussi tôt que possible en dessous de la température de transition vitreuse pour figer les chaînes et obtenir une microstructure modifiée uniquement par étirage. Hormis, les études réalisées par Gorlier *et al.* en 2001 ^[9], ce protocole est rarement décrit dans la littérature et reste un point délicat.

Dans notre cas, à l'issue de l'étirage, la porte de l'étuve est ouverte et l'échantillon est immédiatement trempé en pulvérisant un jet froid (figure III-8). Durant la trempe, l'échantillon est maintenu fixé dans les mors afin de limiter la contraction du matériau dans la direction de l'étirage. La trempe frontale entraîne un refroidissement non homogène dans l'épaisseur de l'éprouvette qui a été suivi avec des thermocouples implantés dans une éprouvette d'épaisseur équivalente à la zone déformée. Comme le montre le thermogramme de la figure III-8, la cinétique de refroidissement de la face avant (TC1), directement en contact avec le jet, est plus rapide qu'à cœur (TC3) et qu'en face arrière (TC2). Malgré cette dissymétrie, la vitesse de refroidissement mesurée au sein du matériau (TC3) est d'environ 770 °C/min. Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur obtenu, sur le prototype de soufflage libre, lors de la phase de refroidissement par air comprimé ^[7]. Ce protocole de trempe nous impose d'ouvrir la porte de l'étuve, ce qui induit un délai incompressible de l'ordre de 3 s, durant lequel le matériau subit un recuit sous contrainte entre le moment où l'essai est interrompu et le moment où la trempe devient effective.

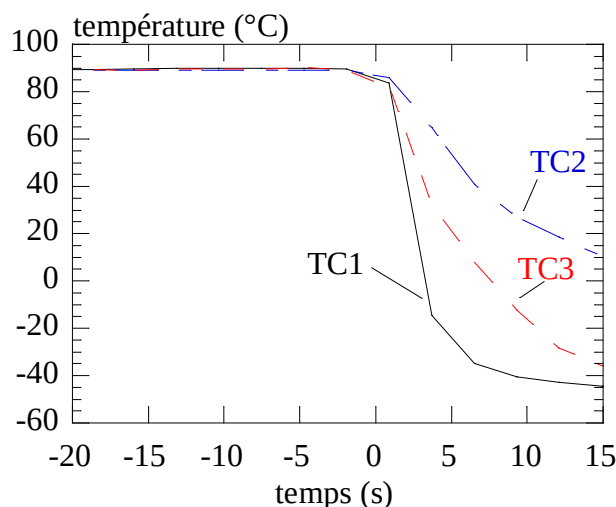


Figure III-8 : Evolution des températures d'une éprouvette trempée (1 mm) ; Comparaison entre les deux surfaces (1 et 2) et à cœur (3).

Après trempe des prélèvements dans la zone de localisation de la déformation sont faits par polissage mécanique manuel afin de réduire leur épaisseur à 0,45 mm +/- 0,05 mm. Ce polissage ne concerne que la face arrière de l'échantillon car le but est d'analyser la microstructure de la fraction du matériau qui a été la mieux trempée. Les découpes sont ensuite caractérisées par le biais de diverses techniques définies au chapitre II. Ce protocole est reproduit sur des échantillons pour lesquels les taux d'élongation sont représentatifs de la phase de durcissement structural du matériau.

III.2. Evolution microstructurale du PET en cours d'étirage uni-axial

La seconde partie de ce chapitre a pour double objet de constituer une base de données représentative du comportement du PET sous sollicitation uni-axiale et de mettre en parallèle le comportement mécanique avec les modifications microstructurales du matériau. Les principaux résultats obtenus seront discutés dans les paragraphes suivants.

III.2.1. Tendances générales

III.2.1.1. Analyse WAXS

Pour illustrer nos observations nous ne détaillerons complètement que les essais à une température de 86 °C et pour une vitesse de déformation de 0,01 s⁻¹, conditions pour lesquelles le durcissement structural du matériau est le plus manifeste. Notons également, qu'à cette vitesse de déformation la durée de l'essai de moins de 1 min permet d'éviter toute cristallisation activée par voie thermique.

Compte tenu de notre sollicitation, lors de nos analyses par diffraction des rayons X, nous prêterons particulièrement attention au repérage équatorial (suivant DT) des plans (010), (100), $\bar{1}10$ et au repérage méridional (suivant DM) des plans $\bar{1}03$ et $\bar{1}05$, les plus couramment utilisés pour décrire l'orientation des échantillons ayant une texture de fibre (cf. figure I-19). Les plans sont indexés en accord avec la maille triclinique de Daubeny^[18]. Rappelons que le plan (010) est parallèle à l'axe de la chaîne qui est aussi presque perpendiculaire au plan $\bar{1}05$. Le plan (100), quant à lui, contient le plan du cycle C6 du monomère.

- Analyse Debye Sherrer en chambre plane

La figure III-9 met en parallèle la courbe de traction et les différents clichés de diffraction. Ces clichés sont plus précisément pris à l'issue d'essais interrompus au début, en fin et en cours du durcissement mécanique. L'indexation des plans se retrouve sur la figure I-19.

Sur le plan technique, la puissance du générateur est de 45 kV sous 35 mA et la distance entre l'échantillon et le plan film est de 70 mm. Par ailleurs, l'analyse a été conduite sous vide afin de limiter le signal du fond continu et donc d'améliorer la lisibilité des plans films.

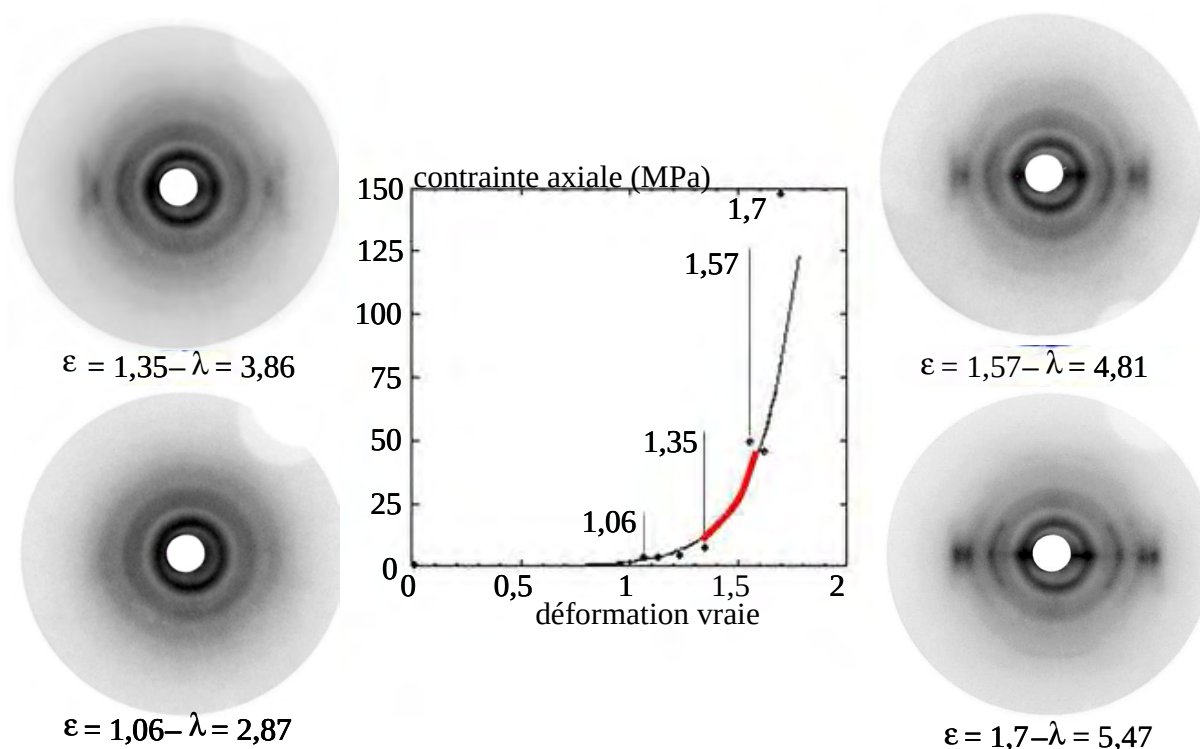


Figure III-9 : Cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors d'un essai de traction uni-axiale réalisé sur éprouvette du type sablier plat en PET F80 initialement amorphe. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

Sur le premier cliché obtenu pour une déformation de Henky, ϵ , de 1,06 (soit un taux d'élongation, λ , de 2,87), juste avant que le durcissement mécanique ne soit significatif, le PET apparaît amorphe et isotrope. Le pouvoir de résolution de notre appareil ne permet donc pas de déceler, à ce stade de la déformation, le début de l'organisation locale des segments de chaînes amorphes commençant à progressivement s'orienter selon la direction d'étirage. D'après la littérature ^[1, 20-22], l'orientation progressive des chaînes amorphes est généralement mise en évidence par l'intensification progressive du halo amorphe suivant DT pour des déformations inférieures ou égales à 0,8 (soit $\lambda = 2,2$).

Le début du durcissement mécanique s'accompagne d'une modification des figures de diffraction : les taches du réseau cristallin commencent à apparaître autour du plan équatorial (i.e. autour de DT) et s'intensifient jusqu'à la fin de la traction. Les taches diffuses observées semblent imputables aux diffractions des plans (010), (0 $\bar{1}$ 1) et ($\bar{1}$ 10). Les familles de plans repérés contiennent l'axe de la chaîne moléculaire (figure I-19), ce qui signifie que leur positionnement équatorial correspond à une orientation préférentielle des axes de chaînes suivant la direction d'étirage. Elles traduisent donc l'apparition d'une structure ordonnée et relativement orientée suivant l'axe de traction. L'impossibilité de dissocier les taches (010) et (0 $\bar{1}$ 1) est certainement due à l'existence d'une orientation encore trop faible à ce stade de la déformation ^[7]. En début de durcissement structural, la microstructure observée ne correspond donc pas à la signature qu'aurait un cristal bien formé.

Lorsque le durcissement devient significatif ($\epsilon = 1,57$, soit $\lambda = 4,81$), l'orientation des chaînes polymères suivant la direction d'étirage ainsi que l'intensification des taches de diffraction se poursuivent. La croissance du réseau est marquée par l'apparition de la diffraction associée au

plan (100) dans la direction équatoriale. Cela dit, à ce stade de la déformation, la microstructure observée demeure inachevée et continue d'évoluer jusqu'à devenir proche d'une texture de fibre parfaite en fin d'étirage pour $\varepsilon = 1,7$ (soit $\lambda = 5,47$).

Notons cependant que, si la présence de taches de diffraction équatoriales (suivant DT) traduit la périodicité des plans réticulaires parallèles à la direction d'étirage, aucune trace de périodicité des plans orthogonaux à cette direction n'est décelée. L'absence de trace d'empilement est déduite de l'absence de taches de diffraction méridionales (suivant DM) relatives aux plans réticulaires (103) ou (105) dont la normale est représentative de l'axe de chaîne. Bien que l'examen des plans films obtenus par Debye Sherrer confirme les résultats précédemment obtenus par Gorlier *et al.* ^[7, 9], il faut cependant garder à l'esprit que cette analyse reste purement qualitative et que les plans cristallins (103) et (105) , connus pour diffracter avec une faible intensité, sont plus difficilement détectables avec cette technique. Voilà pourquoi, en vue de caractériser plus finement la microstructure du matériau, nous utilisons les techniques de balayage par mesures goniométriques.

▪ Analyse par balayage radial

Le balayage radial consiste à analyser les profils d'intensité diffractés selon des directions pré-définies du plan de sollicitation (DM, DT). Dans le cas présent, les profils d'intensité ont été réalisés selon les directions d'étirage (DM, $\phi = 0^\circ$) et transverse (DT, $\phi = 90^\circ$) pour des angles de diffraction, 2θ , compris entre 6° et 60° . Cette analyse a été menée en utilisant une puissance de générateur de 40 kV sous 30 mA et un temps d'exposition de 45 min. Les résultats obtenus pour des déformations croissantes sont présentés à la figure III-10.

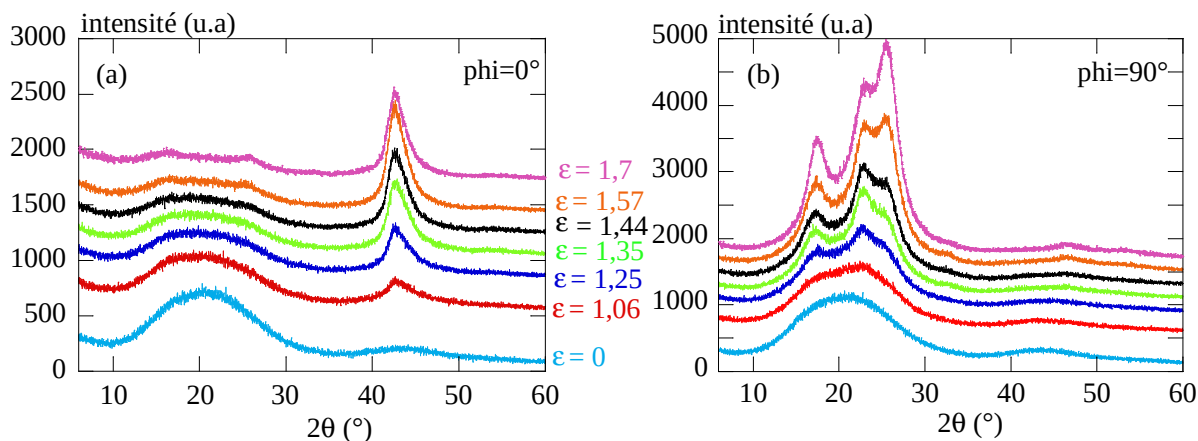


Figure III-10 : Profils d'intensité obtenus en balayage radial selon les directions d'étirage (a) et transverse (b) par goniométrie en transmission à partir des différents interrompus.

Ces profils permettent de mieux distinguer les différentes étapes microstructurales. En outre, grâce à cette technique, on parvient à observer l'évolution du pic de diffraction relatif aux plans (105) jusqu'alors indétectables par analyse 2D. D'après les résultats, ce pic apparaît clairement dans la direction d'étirage alors qu'il est complètement absent dans la direction transverse. On constate également qu'il est présent avant et tout au long du processus de durcissement structural. En particulier, pour $\varepsilon = 1,06$, il apparaît distinctement suivant DM (figure III-10 (a)) alors qu'aucun plan parallèle à l'axe des chaînes (i.e. $(h00)$ ou $(0k0)$) n'a

commencé à diffracter suivant DT (figure III-10 (b)). Cette observation est conforme au fait que le durcissement structural survient à la suite de l'orientation progressive des chaînes de l'amorphe suivant la direction d'étirage. Nous observons ici que très vite la périodicité de cet empilement dans le cristal est respectée. Reste toutefois un doute quant au moment exact où cette périodicité apparaît : pendant l'étirage ou pendant le refroidissement. En tout état de cause, nos essais ne permettent jamais de voir la mésophase rapportée dans la littérature ^[1] et dont le plan (001') devrait diffracter pour un angle 2θ de $8,65^\circ$.

Lorsque le durcissement structural débute, l'amplitude du halo amorphe dans la direction DM décroît au profit du pic (105) illustrant ainsi l'orientation progressive des chaînes suivant la direction d'étirage et l'évolution de l'organisation et de la périodicité latérale des plans réticulaires perpendiculaires à DM. Au cours du durcissement structural, l'évolution de l'amplitude du plan (105) selon DM s'accompagne de l'évolution de l'amplitude des plans (010) , (100) et (110) suivant DT.

Sur les profils obtenus, l'amplitude de l'intensité diffractée selon les directions d'étirage et transverse semble sensiblement différente pour un angle 2θ donné. Clairement mise en évidence dans le cas de l'éprouvette amorphe non-orientée (figure III-10(a) et III-10(b)), cette distinction provient des différences relatives des surfaces d'échantillon analysées par le faisceau incident. Celui-ci est parallèle et de 20 mm^2 dans chacune des directions (figure III-11) mais la configuration géométrique et le balayage utilisé entraînent des valeurs d'intensité de pics plus importante dans la direction équatoriale DT que méridionale DM.

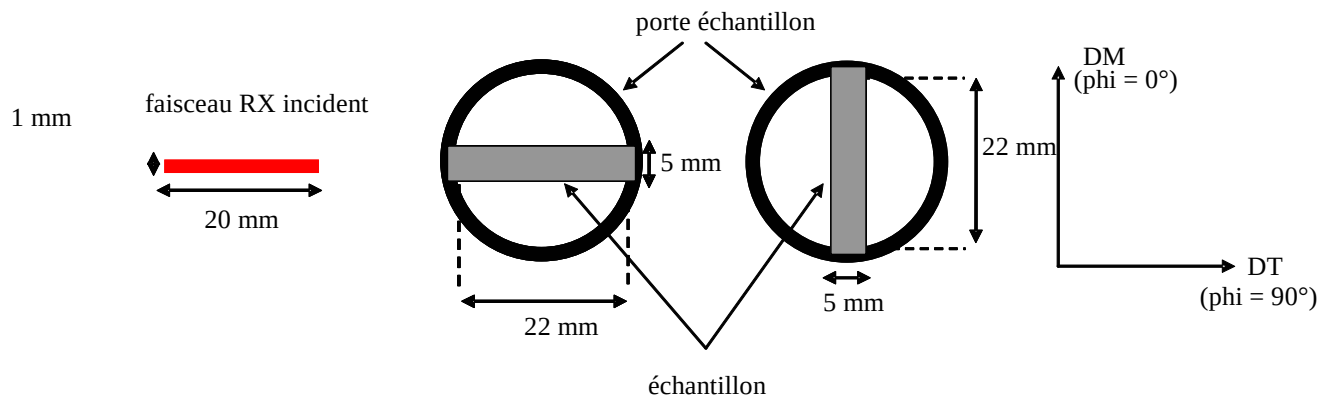


Figure III-11 : Comparaison relative des dimensions du faisceau parallèle incident et de l'échantillon selon la direction analysée.

On ne peut donc pas raisonnablement comparer l'amplitude de l'intensité diffractée par une famille de plans donnée suivant ces deux directions, pour un niveau de déformation appliqué. D'un point de vue purement qualitatif, on remarque cependant que le durcissement du matériau pour $\epsilon > 1,57$, s'accompagne d'une légère décroissance méridionale de l'amplitude du pic (105) au profit de celle du pic équatorial (100) (figures III-10(a) et III-10(b)).

En dévoilant la présence méridionale des plans (105) , les observations menées par balayage radial ont donc enrichi notre analyse en soulignant l'évolution de la périodicité latérale et

l'état d'orientation des chaînes du matériau selon la direction d'étirage en cours de sollicitation.

III.2.1.2. Analyse SAXS

L'analyse par diffraction des Rayons X aux petits angles (SAXS) a été réalisée en transmission sur la raie K_α du cuivre (1,54 Å), avec une puissance de faisceau ponctuel de 1500 W et une durée d'exposition de 25 min. Les données ont été collectées par un détecteur unidirectionnel placé à 850 mm de l'échantillon. Les analyses ont été menées sur des échantillons déformés à 1,06, 1,57 et 1,7 ; soit en début de durcissement du matériau et après qu'il ait commencé à devenir significatif (figure III-12). Les profils SAXS des échantillons déformés ont également été comparés au profil d'un échantillon non-étiré ayant cristallisé par voie thermique pendant 1 heure à 120 °C (courbe réf. de la figure III-12). Les mesures ont été réalisées suivant les deux directions de références DM et DT. Seuls les résultats obtenus selon la direction d'étirage (DM) sont présentés puisque dans la direction perpendiculaire (DT), aucune diffraction n'a été détectée.

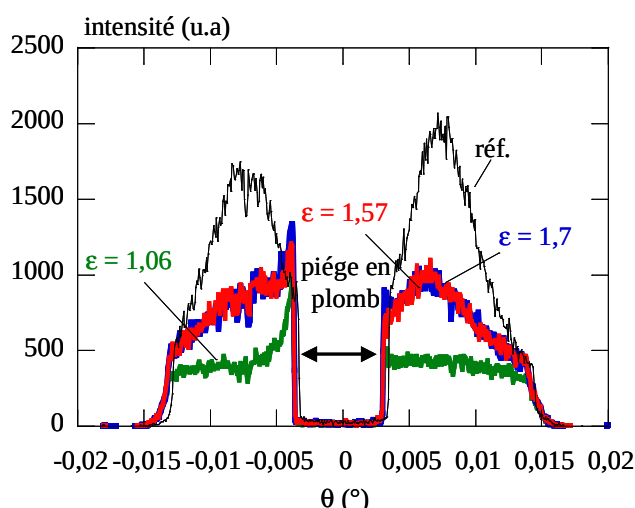


Figure III-12 : Profils d'intensité obtenus par analyse SAXS selon la direction d'étirage, des échantillons déformés à 1,06, 1,57 et 1,7. La distance entre l'échantillon et le détecteur a été calibrée par l'échantillon de référence réf., non-étiré et cristallisé après recuit à 120 °C pendant 1 heure.

Les profils obtenus sont relativement symétriques en terme d'intensité diffractée autour du piège en plomb de 11,2 mm utilisé pour capter et atténuer l'intensité du faisceau direct.

En début de durcissement structural (i.e. pour $\epsilon = 1,06$), le profil est parfaitement homogène en intensité sans qu'aucune amplitude maximale ne soit détectée, signe qu'il n'existe aucune phase lamellaire cristalline au sein du matériau bien que les chaînes polymères aient commencé à s'orienter progressivement selon la direction d'étirage (figure III-10(a)). Ce résultat contraste avec celui observé pour un durcissement structural significatif du matériau atteint pour $\epsilon = 1,57$ et $\epsilon = 1,7$. Les profils correspondant à ces niveaux de déformation, sont clairement caractérisés par deux maxima d'intensité situés de part et d'autre de la direction transverse DT, perpendiculaire au plan de représentation graphique des profils.

Pour ces valeurs de déformation, les résultats aux petits angles sont corrélés à l'intensification des taches de diffraction selon les directions transverse et axiale de l'étirage (figure III-10(a) et (b)) avec pour $\epsilon = 1,7$, l'apparition d'une texture proche de celle d'une texture de fibre (figure III-9). A ce stade de la déformation, les chaînes polymères sont vraisemblablement

organisées (ou commencent à s'organiser) au sein de lamelles cristallines en pleine croissance. Il est toutefois dangereux de tenter de déduire l'orientation des lamelles d'une analyse SAXS unidirectionnelle.

Des profils obtenus, on serait tenté d'extrapoler et de dire qu'ils sont finalement représentatifs d'un cliché SAXS bidimensionnel comportant deux taches suivant DM (cf. par exemple figure I-20(a)). Cependant, s'il s'avérait qu'à ce stade de la déformation, le cliché SAXS-2D réel soit représenté par 4 taches diffuses et proches de l'axe d'étirage DM (figure III-13(a) et (b)), alors les profils d'intensité qu'on obtiendrait selon DM seraient identiques à ceux de la figure III-12. D'où, l'importance de coupler les techniques d'analyse bi et unidirectionnelles, pour obtenir une information la plus complète possible sur la microstructure et sa morphologie.

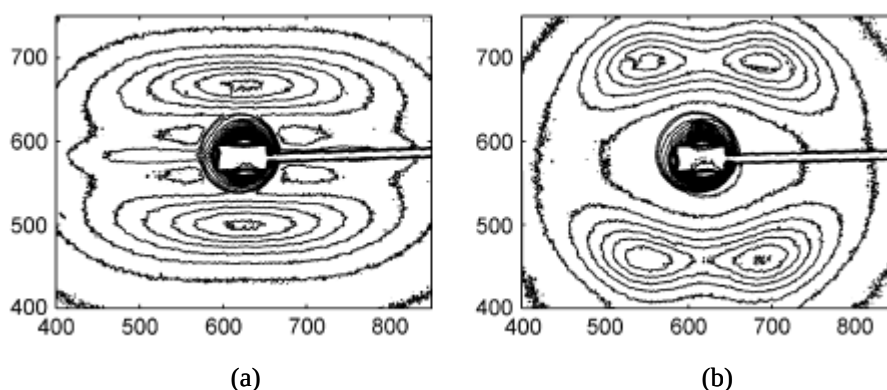


Figure III-13 : Cas où des clichés SAXS-2D à deux (a) et quatre taches (b) peuvent conduire à des profils d'intensité présentant des maxima d'amplitude dans la direction d'étirage DM. Sur la figure, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

Toutefois, dans l'hypothèse où les clichés SAXS-2D réels de nos échantillons seraient constitués de deux taches, nous pouvons déduire des profils obtenus, un ordre de grandeur de la longue période L des empilements des zones cristallines et amorphes inter-cristallines. En utilisant la loi de Bragg classique (i.e. $L = \lambda / 2 \sin \theta$), la longue période des échantillons déformés à 1,57 et 1,7 est de l'ordre de 12,0 nm contre 10,5 nm pour les échantillons semi-cristallins non-orientés. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature ^[23].

Par ailleurs, comme tous les échantillons analysés sont de même épaisseur (i.e. 450 μm) et ont tous été exposés 25 min, nous pouvons comparer qualitativement les aires sous les pics des maxima d'intensité. Sachant que ces aires sont en partie reliées à la densité de lamelles cristallines qui diffractent, il semblerait que le réseau lamellaire soit plus dense dans le cas des échantillons cristallins non-étirés.

En raison de problèmes techniques, nous ne disposons pas des profils SAXS pour les échantillons déformés entre les valeurs 1,06 et 1,57. Les résultats présentés ci-dessus sont donc des résultats préliminaires d'une étude qu'il convient de poursuivre. Il est néanmoins raisonnable de penser que le développement d'un réseau lamellaire est postérieur au début du durcissement, lent et progressif.

Toutefois, d'après les travaux de Chang, Schultz et Gohil ^[24] ainsi que ceux de Cakmak White et Spruiell ^[25], le réseau lamellaire semble davantage se développer au cours de traitements de recuit appliqués après étirage. C'est ce qu'illustre la figure III-14, qui compare les différents clichés WAXS et SAXS obtenus sur des films de PET mono-étirés recuits et non recuits après étirage. Etirés à 90 °C, à un taux d'étirage de 3,5 et une vitesse de déformation constante de 1,5 s⁻¹, l'échantillon représenté sur les clichés (b) et (d) a été post-recuit pendant 12 min à 200° C. En revanche, pour l'échantillon non-recuit (figure III-14(a) et (c)), les auteurs ^[24] ne décrivent pas les conditions de refroidissement post-étirage qu'ils utilisent avant analyse microstructurale.

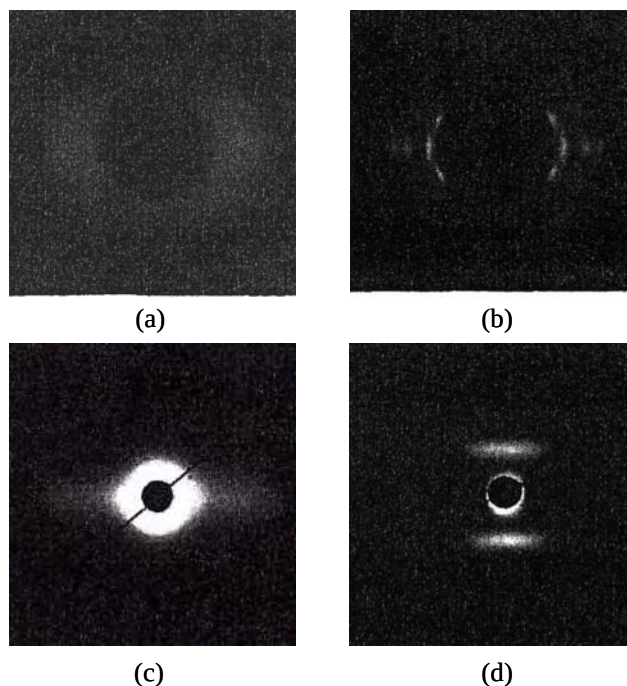


Figure III-14 : Analyse WAXS ((a) et (b)) et SAXS ((c) et (d)) bidimensionnelle réalisée sur des films en PET mono-étirés à largeur constante à 90 °C, à un taux d'étirage de 3,5 et une vitesse de déformation constante à 1,5 s⁻¹. Les clichés (a) et (c) correspondent aux analyses menées sur des échantillons étirés non recuits. Les clichés (b) et (d) correspondent aux analyses menées sur des échantillons étirés et recuits à 200 °C pendant 12 min. Sur la figure, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale^[24].

Bien que les figures soient un peu sombres, on remarque qu'en WAXS, l'échantillon non recuit est relativement amorphe et marqué par le début de l'orientation des chaînes selon la direction d'étirage (figure III-14(a)). Ce résultat se traduit par l'absence de diffraction sur le cliché SAXS. En revanche, pour le même taux d'étirage, lorsque l'échantillon est recuit, on constate l'apparition en WAXS de taches cristallines (figure III-14(b)) corrélées à l'apparition en SAXS de deux maxima d'intensité selon DM (figure III-14(d)), signe de l'arrangement lamellaire des cristallites vraisemblablement formés lors du recuit. Ces résultats ont également été confirmés pour des taux d'étirage plus élevés (tableau III-3). C'est ce que démontre l'analyse comparative des clichés SAXS-2D réalisés sur des films de PET trempés et recuits après avoir été étirés jusqu'à des taux d'élongation de 5 ^[25].

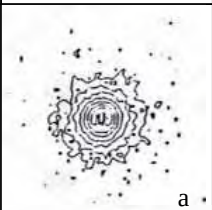
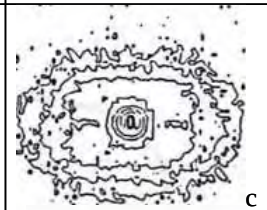
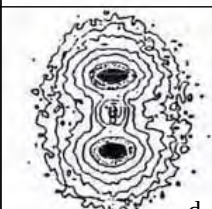
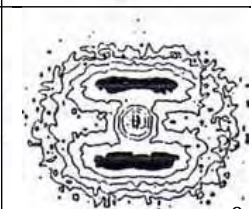
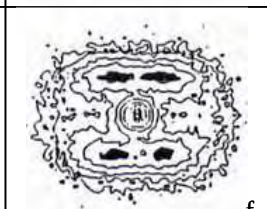
	x 2	x 3	x 5
Films mono-étirés non recuits			
Films mono-étirés recuits			

Tableau III-3 : Evolution des clichés SAXS-2D au cours de l'étirage uni-axial de films en PET de 0,508 mm. Echantillons mono-étirés à 100 °C, 800%/min (i.e. $1,3 \text{ s}^{-1}$), avec des taux d'étirage de 2, 3 et 5. Comparaison entre les échantillons recuits pendant 10 min à 150 °C (d, e, f) et trempés dans un bain d'eau à 0 °C (a, b, c) après étirage ^[25].

III.2.1.3. Analyse DMTA

L'analyse jusqu'alors menée par diffraction des rayons X sur les divers interrompus, nous renseigne sur les phases du matériau qui sont les mieux organisées et dont la périodicité au cours de l'étirage devient suffisante pour être détectée par diffraction. Cependant, l'évolution de la structure propre à la phase amorphe reste difficilement analysable avec cette technique. Voilà pourquoi, nous avons cherché à compléter notre analyse en pratiquant des mesures DMTA selon la direction d'étirage de nos divers interrompus (figures III-15 et III-16).

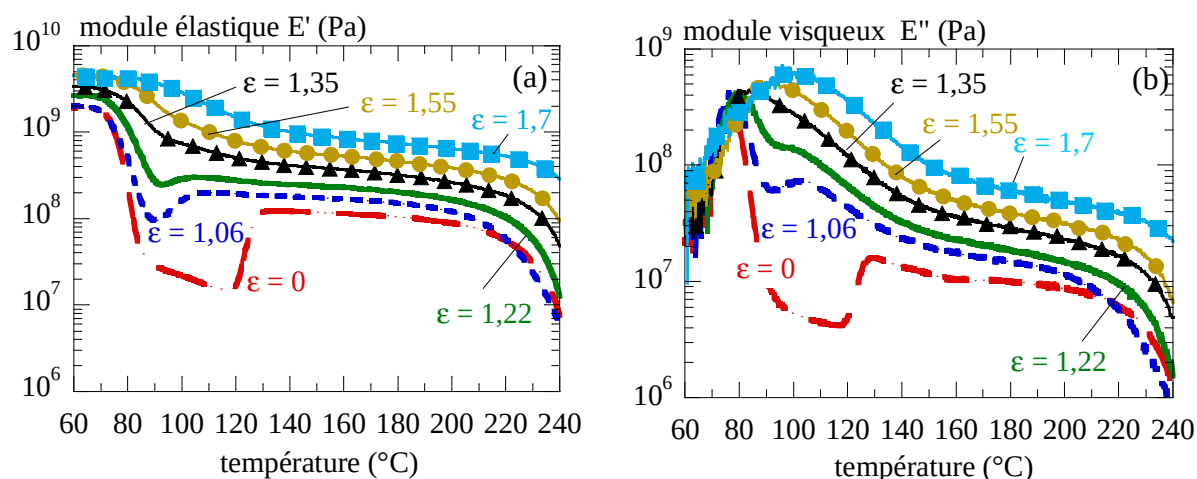


Figure III-15 : Evolution des modules E' , E'' au cours des mesures DMTA réalisées sur les divers interrompus mono-étirés à 86 °C, $0,01 \text{ s}^{-1}$ et post-trempés. Mesures réalisées en mode traction sinusoïdale à 1Hz, avec une vitesse de montée en température de 2 °C/min.

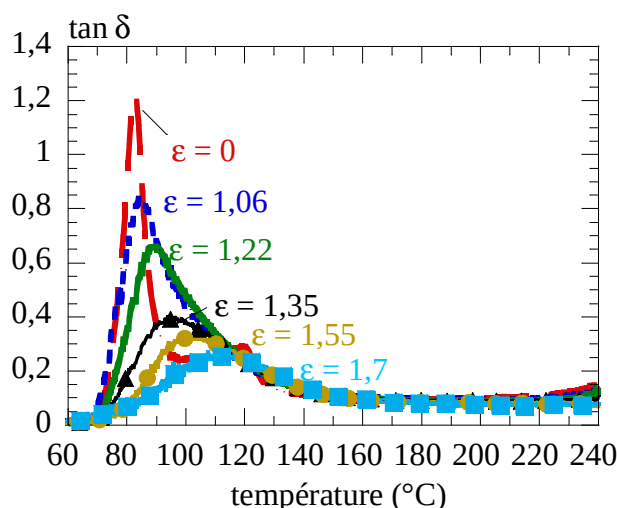


Figure III-16 : Evolution du coefficient $\tan \delta$ au cours des mesures DMTA réalisées sur les divers interrompus mono-étirés à 86 °C, 0,01 s⁻¹ et post-trempés. Mesures réalisées en mode traction sinusoïdale à 1Hz, avec une vitesse de montée en température de 2 °C/min.

On constate que la trace DMTA est fonction de la déformation de l'échantillon. A faible déformation (1,06) le module au plateau vitreux (soit tel qu'il est figé à l'issue de nos essais) évolue peu ou pas par rapport à l'amorphe initial. Par contre, la cristallisation est clairement accélérée en cours d'essai, sans doute par l'orientation des chaînes ou par l'existence de germes proches du cristal (puisque nous pouvons identifier quelques diffractions). Dès lors, le plateau caoutchoutique amorphe disparaît. La valeur du module caoutchoutique après cristallisation est quant à lui plus élevé que pour le polymère initial. Le matériau garde donc, en cours de cristallisation, une mémoire de la déformation soit au travers de l'orientation et/ou de l'extension des chaînes amorphes soit par l'augmentation du taux de cristallinité.

Dès une déformation de 1,22, le module vitreux augmente preuve que les petites modifications de microstructure observées ont déjà un impact sur les propriétés du polymère. La cristallisation au-delà de la relaxation α peut encore être discernée mais moins facilement. Dès une déformation de 1,35, il est impossible de différencier les processus de relaxation α et de cristallisation par voie thermique.

Le module d'élasticité vitreux, c'est-à-dire tel que figé par la déformation, augmenterait au cours de l'établissement du durcissement (entre 1,06 et 1,57) pour cesser d'augmenter après. Ceci irait dans le sens d'une microstructure qui aurait atteint son optimum de renforcement (orientation et/ou cristallisation). Par contre au-delà de la relaxation α le module augmente continûment avec le niveau de déformation, preuve que les possibilités d'évolution de microstructure à la relaxation sont différentes ou que l'amorphe n'est pas contraint de manière identique lors de la déformation.

Il résulte macroscopiquement que l'amplitude du pic de $\tan \delta$ décroît parallèlement à l'augmentation de la température de son maximum, à l'élargissement de sa base et à l'augmentation du module élastique (figure III-16 et III-15(a)). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Dumbleton *et al.*^[26] et Dargent^[27]. Ces auteurs associent ces observations à l'orientation progressive des chaînes amorphes en cours d'étirage et à leur perte de mobilité lorsqu'elles se retrouvent peu à peu piégées entre des germes cristallins en cours de développement.

Cette analyse peut être complétée par les courbes de la figure III-17 qui nous montrent comment évolue la température de transition α , T_α , au cours de l'étirage et corrélient ce résultat au comportement mécanique en charge-décharge du matériau pour différentes déformées ϵ comprises entre 0,44 et 1,52. On voit nettement une brusque augmentation du module de décharge initial entre 1,06 et 1,5 de déformation, c'est-à-dire quand le durcissement prend place.

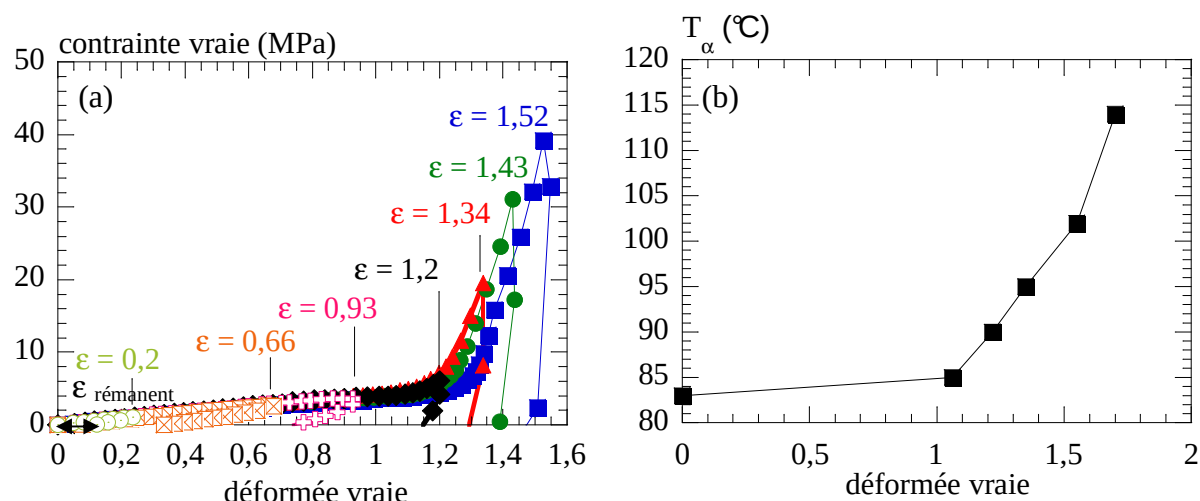


Figure III-17 : (a) Courbes mécaniques en charge-décharge (86 °C, 0,01 s⁻¹) du matériau pour différentes déformées ϵ comprises entre 0,44 et 1,52. (b) Evolution de la température de transition T_α au cours de l'étirage (86 °C, 0,01 s⁻¹).

De plus, le matériau ne recouvre pas son état initial lors des décharges complètes et ce en début de sollicitation ainsi qu'avant, et au cours du durcissement structural. Par contre si on compare qualitativement des résultats à ceux obtenus sur des polymères amorphes qui ne sont pas le siège de cristallisation (figure III-18) on voit nettement que l'évolution de la déformation rémanente, $\epsilon_{\text{rémanent}}$, n'obéit pas à la même cinétique.

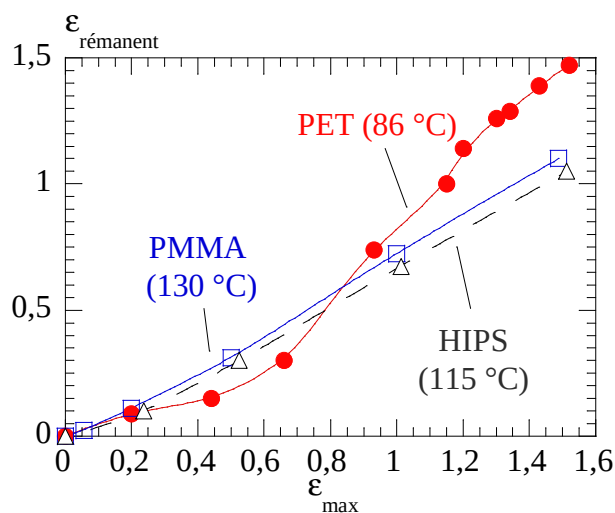


Figure III-18 : Evolution des déformations rémanentes $\epsilon_{\text{rémanent}}$ au cours des essais de traction charge-décharge réalisés pour différentes niveaux de déformation ϵ_{max} du matériau. Etude comparative réalisée le PET et sur deux polymères en permanence amorphes au cours de l'essai (PMMA et HIPS). Essais réalisés à 0,01 s⁻¹, aux températures pour lesquelles les différents matériaux sont caoutchoutiques.

Autrement dit, la déformation du PET en cours d'étirage uni-axiale n'est pas réversible. Cette irréversibilité est vraisemblablement liée aux modifications microstructurales que connaît le

matériau en cours de sollicitation. L'irréversibilité de la déformation avant durcissement structural est vraisemblablement due au désenchevêtrement.

Dès une déformation de 1,15, l'orientation des chaînes et les interactions que l'on aura générées entre les chaînes permet la cristallisation du polymère pendant la décharge qui se fait ici, à la même vitesse et la même température que la charge. La DMTA prouve que la cristallisation est très rapide. C'est cette cristallisation à la décharge qui explique l'accroissement de l'irréversibilité.

Les zones localement orientées schématiquement représentées par des micelles à franges (figure III-19) seraient alors le siège de la germination cristalline évoquée^[28].

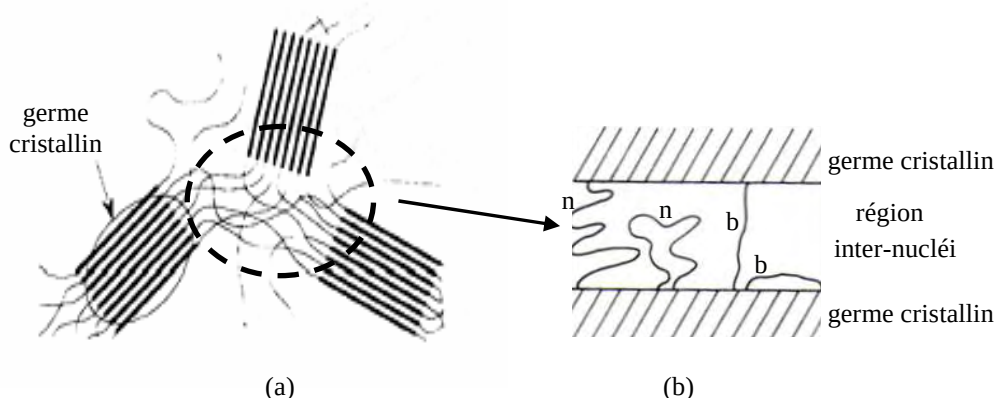


Figure III-19 : (a) Représentation des structures micellaires à franges^[7]. (b) Morphologie détaillée des chaînes amorphes entre les germes^[28].

D'après Biangardi *et al.*^[28], les chaînes amorphes localisées entre les germes cristallins peuvent être divisées en deux populations :

- Les chaînes du type b, directement connectées aux germes, constituant la fraction de l'amorphe interstitiel la plus rigide. Elles se distinguent par un écart bout à bout proche de celui de la chaîne étendue, rendant compte de la rigidité de la chaîne ;
- Les chaînes du type n, constituant les chaînes amorphes interstitielles de plus grande mobilité. Elles se distinguent donc par une conformation plus proche de la pelote statistique.

Lorsque la sollicitation du matériau se poursuit, les chaînes amorphes entre les germes continueraient à s'orienter et perdraient de leur mobilité. Cette perte de mobilité contribuerait à augmenter la fraction des chaînes du type b au détriment des chaînes du type n. C'est ainsi que se développeraient les germes qui à partir d'une certaine taille donneraient naissance aux premiers cristaux^{[28][29]}. Ceci expliquerait pourquoi l'étape de croissance cristalline ne débute que lorsque le durcissement structural devient réellement significatif (i.e. $\epsilon > 1,57$).

III.2.1.4. Bilan

Les différentes techniques d'analyse employées nous ont permis d'observer des résultats concordant avec ceux jusqu'ici décrits dans la littérature^[6, 7, 9, 11].

Le début du durcissement structural semble être contemporain des premiers stades de la cristallisation au cours duquel apparaissent les premiers germes cristallins (micelles à franges)

mais ne coïncide pas, dans les conditions d'étirage évoquées ici ($T = 86\text{ °C}$, $\dot{\epsilon} = 0,01\text{ s}^{-1}$), avec la formation d'un réseau cristallin parfaitement défini. L'étape de croissance cristalline ne débute vraisemblablement que lorsque le durcissement structural du matériau devient significatif, c'est-à-dire pour une taille et une organisation suffisante des germes cristallins.

L'effet mécanique de « durcissement » combinerait donc, l'effet d'un réseau moléculaire de plus en plus serré (majoritaire au début) et l'effet de renforcement par une phase organisée qui pourrait être de plus en plus sensible au fil de la déformation.

D'après la littérature ^[1, 3, 6, 11], ce scénario peut cependant varier selon la température et de la vitesse employées. Voyons donc à présent comment évolue la microstructure lorsque les conditions expérimentales de sollicitation varient.

III.2.2. Influence de la température et de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique et microstructural du PET

III.2.2.1 Observations expérimentales

De manière tout à fait attendue le comportement mécanique du PET dépend fortement du couple vitesse température de traction (figure III-20).

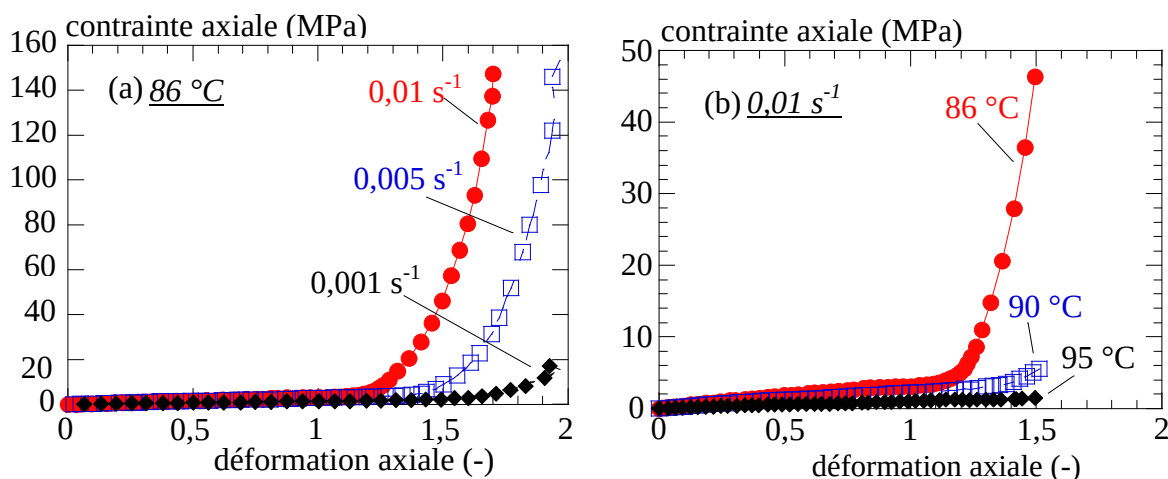


Figure III-20 : Influence de la vitesse de déformation et de la température d'étirage sur le comportement mécanique du PET.

Le durcissement mécanique est d'autant plus marqué et précoce que la température d'étirage est faible ou que la vitesse de déformation est élevée. Pour les températures les plus élevées, ainsi que pour les vitesses les plus faibles employées, l'effet durcissant devient même négligeable, voire inexistant en dessous d'une déformation de 2.

La figure III-21 résume les tendances observées en diffraction X pour les différents couples de paramètres utilisés pour la déformation maximale de 1,7. L'ensemble des autres résultats sont regroupés en annexe A.

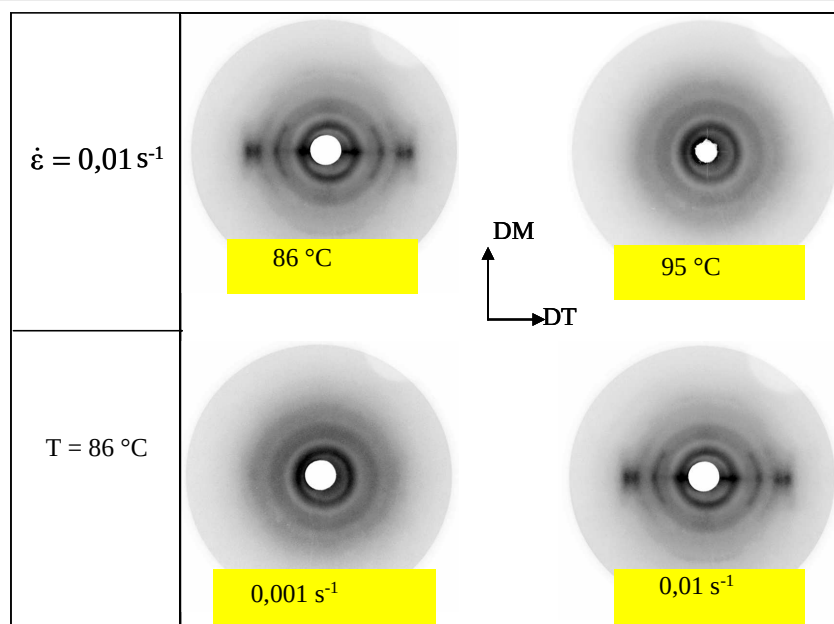


Figure III-21 : Etude Debye-Scherrer (WAXS-2D) de l'action conjuguée de la température et vitesse de déformation sur la microstructure d'un échantillon en PET mono-étiré à $\epsilon = 1,7$.

La microstructure du matériau n'est pas uniquement influencée que par le niveau de déformation atteint en cours d'étirage mais aussi par la façon dont la déformation est appliquée. En effet, pour une vitesse de déformation de $0,01 \text{ s}^{-1}$, lorsqu'on augmente la température d'étirage, le matériau apparaît moins organisé et moins texturé. De même, lorsqu'on diminue la vitesse de déformation, pour une température d'étirage donnée. Ainsi, un même état d'orientation des chaînes polymères peut être atteint pour différentes valeurs convenablement ajustées du couple $(T, \dot{\epsilon})$ ^[21]. Ces observations sont plus finement étudiées et confirmées avec les balayages radiaux (figure III-22 et III-23).

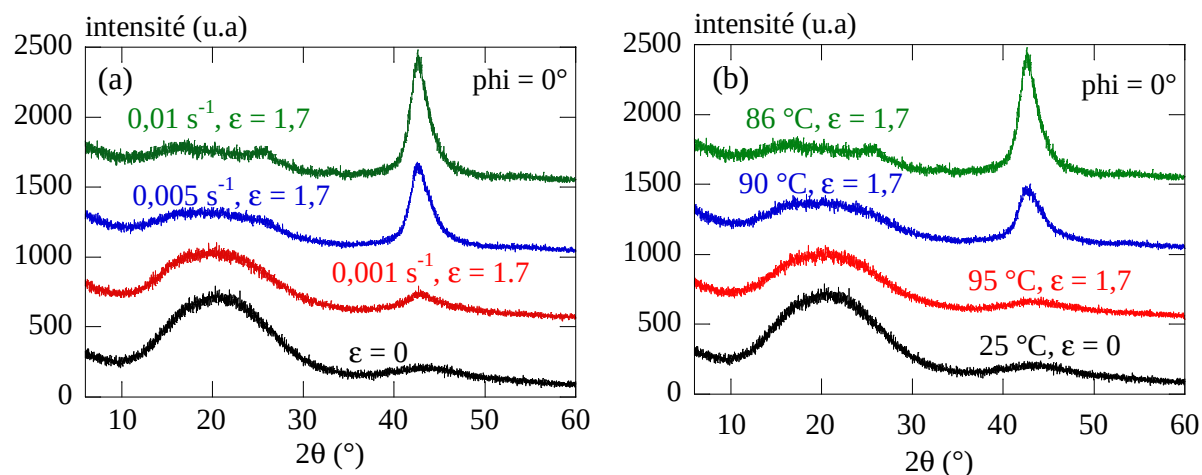


Figure III-22 : Profils d'intensité comparant l'effet de la vitesse de déformation à $86 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) et de la température d'étirage sous $0,01 \text{ s}^{-1}$ (b) sur la microstructure suivant la direction d'étirage DM (i.e. $\phi = 0^{\circ}$).

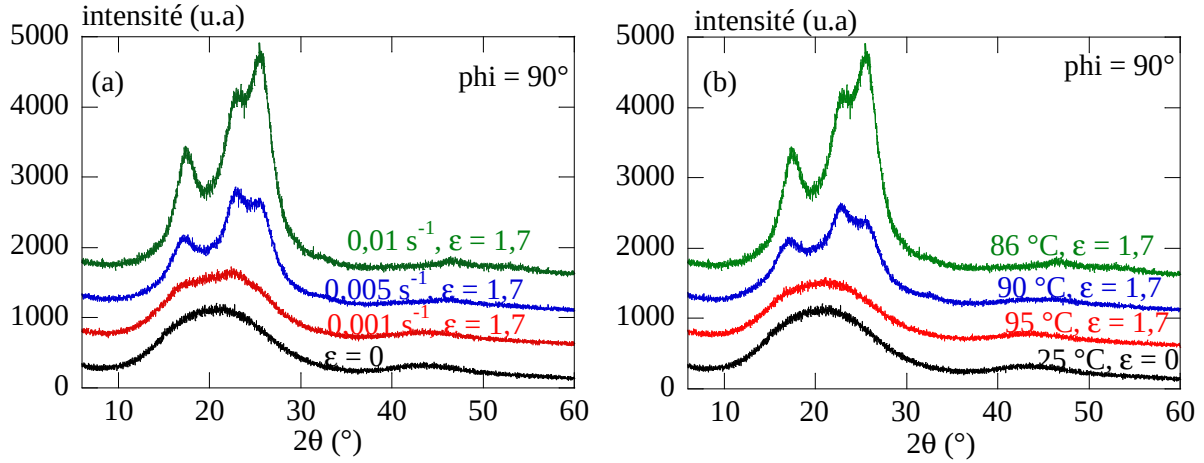


Figure III-23 : Profils d'intensité comparant l'effet de la vitesse de déformation à 86 °C (a) et de la température d'étirage pour 0,01 s⁻¹ (b) sur la microstructure suivant la direction perpendiculaire à l'étirage DT (i.e. phi = 90°).

On peut remarquer que nos courbes mécaniques peuvent s'ordonner, quelles que soient les conditions d'obtention, en terme de vitesse équivalente à la température de référence (figure III-24), $\dot{\epsilon}_{\text{eq}} / T_{\text{ref}}$.

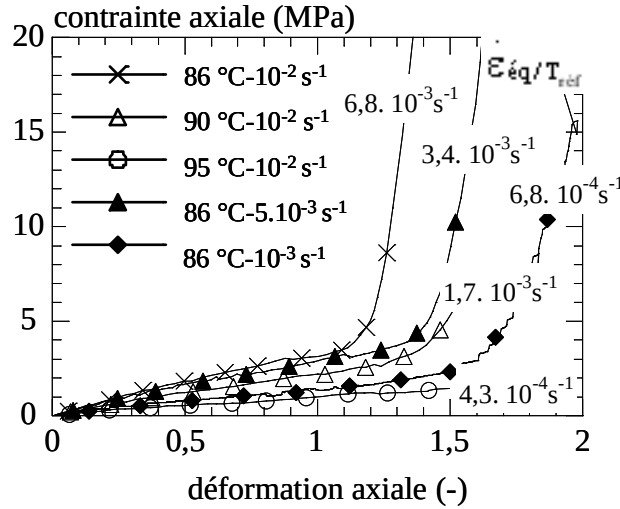


Figure III-24 : Comportement mécanique équivalent à $T_{\text{ref}} = 85 \text{ °C}$ et $a_T \dot{\epsilon}$.

Pour cela une courbe maîtresse et un facteur de glissement, a_T , ont été identifiés pour une température de référence de 85 °C à partir d'analyses DMTA eq.(III.4)

$$\lg(a_T) = \frac{-6,543(T - T_{\text{ref}})}{37,831 + T - T_{\text{ref}}} \quad (\text{III.4})$$

Si nous superposons qualitativement les clichés de diffraction X et ces courbes mécaniques nous voyons que, quelles que soient les conditions, la progression est la même : début d'organisation à la base du durcissement, évolution continue durant le durcissement et perfectionnement après le durcissement (figure III-25).

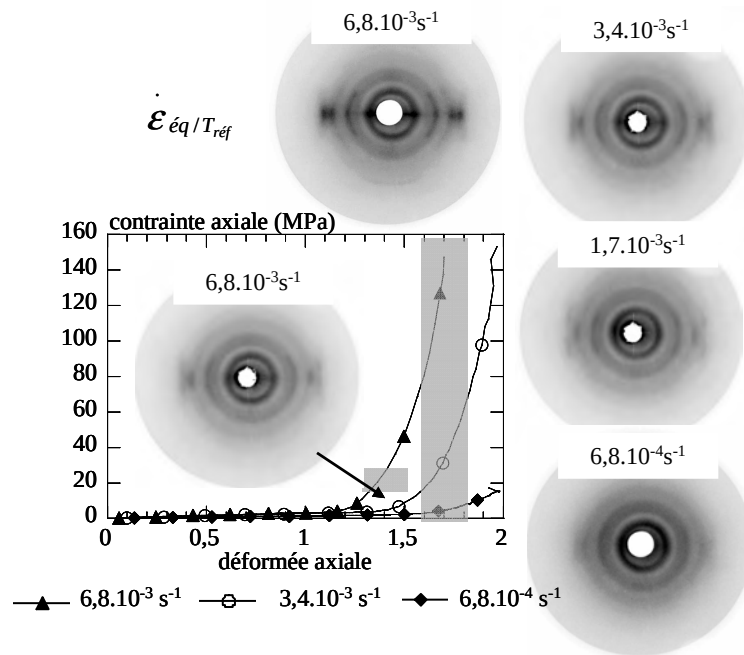


Figure III-25 : Corrélation entre l'évolution des figures de diffraction X et le comportement mécanique équivalents du matériau à $T_{\text{ref}} = 85 \text{ °C}$ et $a_T \dot{\epsilon}$. Les zones hachurées représentent les déformations des interrompus.

A l'observation de ces figures viennent deux conclusions :

- Le comportement du PET est gouverné par l'écart à la transition α et non indépendamment par la vitesse et la température de l'essai ;
- Le critère d'apparition de la microstructure ou encore TNE (taux naturel d'étirage) devrait plutôt s'exprimer en contrainte ou en énergie de déformation qu'en déformation cumulée.

III.2.2.2 Conclusion

Blundell *et al.* ^[5] et Mahendrasingam *et al.* ^[3], ont étudié cette double sensibilité à la température et de la vitesse de déformation qui s'explique par une compétition entre l'orientation et la relaxation de l'orientation des chaînes polymères en cours d'étirage. Ils s'appuient pour cela sur le modèle de Doi Edwards ^[30] (figure III-26).

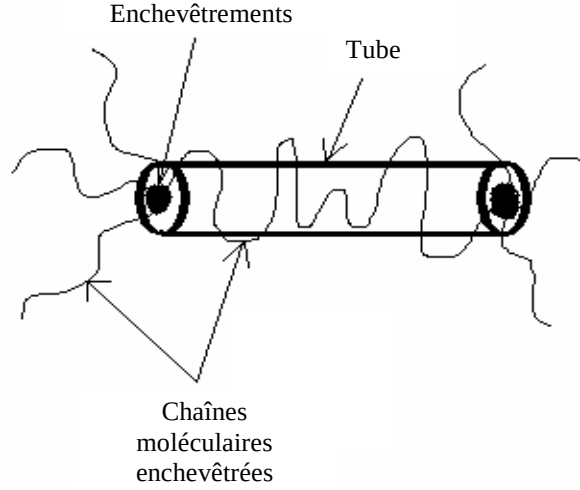


Figure III-26 : Modèle de Doi Edwards.

Ce modèle décrit le comportement moléculaire de polymères enchevêtrés en utilisant le concept du tube de reptation introduit par de Gennes. Disposé entre deux points d'enchevêtrement, ce tube modélise les contraintes topologiques dues à la présence des autres chaînes et contraint la chaîne qu'il renferme à diffuser uniquement le long de son propre contour. Le modèle postule que la relaxation du polymère déformé résulte de la contribution de trois effets caractérisés par les trois temps de relaxation τ_a , τ_b , et τ_c ^{[5][3][30]}.

Désignant le temps caractéristique de Rouse, τ_a est associé aux mouvements de relaxation locaux entre enchevêtrements. Ce temps caractéristique est fonction du nombre d'unités monomères entre enchevêtrements n_e comme l'indique l'équation (III.5) :

$$\tau_a = \frac{a^2 \cdot \xi \cdot (M_e / M_0)^2}{6 \cdot \pi^2 \cdot k \cdot T} \quad (\text{III.5})$$

où, M_e est la masse molaire en poids entre enchevêtrements, M_0 la masse d'un monomère, n_e est le rapport M_e/M_0 , a la longueur caractéristique d'un monomère, ξ un coefficient de friction, k la constante de Boltzmann et T la température.

τ_b est lié aux mouvements de relaxation coopératifs des segments de chaîne et traduit la rétraction de la chaîne à l'intérieur du tube :

$$\tau_b = 2\tau_a (n/n_e)^2 \quad (\text{III.6})$$

où, n est le nombre d'unités monomères par chaîne défini par M_n/M_0 si M_n est la masse molaire du polymère.

Enfin, τ_c définit le temps associé à la relaxation du tube parmi le réseau de chaînes enchevêtrées :

$$\tau_c = 6\tau_a (n/n_e)^3 \quad (\text{III.7})$$

S'appuyant sur les valeurs de temps caractéristiques estimés par Lapersonne *et al.* ^[31] (tableau III-4), Blundell *et al.*, Mahendrasingam *et al.* mettent en perspective la microstructure induite par déformation du PET en cours d'étirage et les temps de relaxation des chaînes enchevêtrées (figure III-27).

Température (°C)	τ_b (s)	τ_c (s)	$1/\tau_b$ (s ⁻¹)	$1/\tau_c$ (s ⁻¹)
80	190	19000	0.005	5×10^{-5}
90	2.2	220	0.45	0.0045
100	0.12	12	8.4	0.0833
110	0.015	1.5	66	0.66
120	0.003	0.32	310	3.1
130	0.001	0.10	1000	10

Tableau III-4 : Estimation des temps de relaxation des chaînes polymères d'après les travaux de Lapersonne *et al.* ^[31] pour un PET caractérisé par $M = 40\,000 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_e = 1200 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\tau_a = 0,001 \text{ s}$ à 90°C .

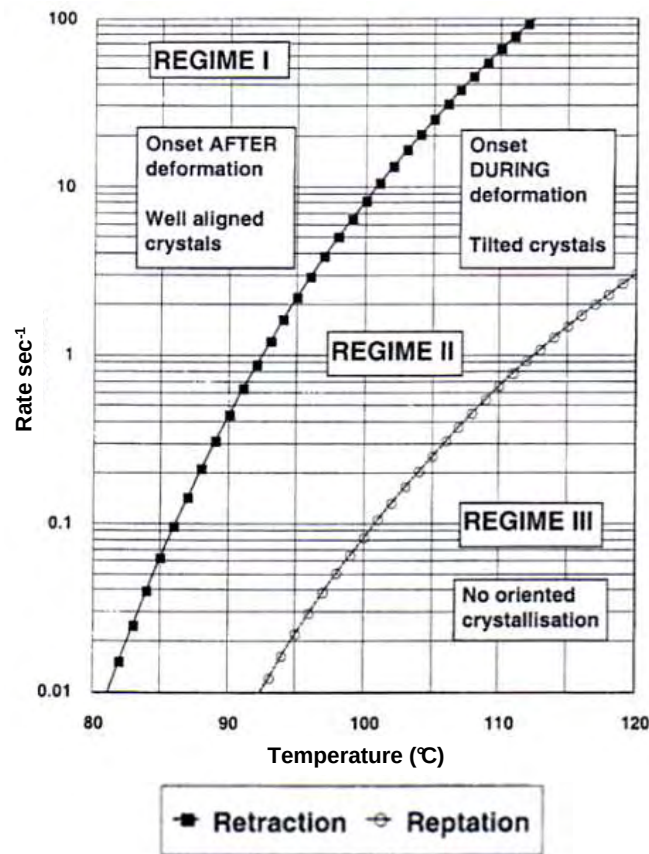


Figure III-27: Diagramme de phases du PET mono-étiré en fonction du couple de variables ($T, \dot{\epsilon}$) appliqué^[3].

Pour des valeurs de vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ supérieures à la vitesse de rétraction des chaînes $1/\tau_b$, aucune structure cristalline induite parfaitement définie n'est détectable avant la fin de l'étirage. Pour une vitesse inférieure à la vitesse de reptation $1/\tau_c$, la cristallisation induite n'est jamais obtenue non plus. Pour des valeurs comprises entre $1/\tau_c$ et $1/\tau_b$, la cristallisation induite peut avoir lieu en même temps que l'étirage. D'après les auteurs, l'existence de ce domaine, où la cristallisation débute en cours d'étirage pour se poursuivre après sollicitation, souligne le rôle non négligeable des phénomènes de relaxations lors de la cristallisation induite par déformation. Ainsi, l'utilisation de vitesses élevées ($\sim 10 \text{ s}^{-1}$ et plus) entraînerait

probablement la frustration des mobilités des segments de chaînes au sein du réseau déformé les empêchant ainsi, pendant l'étirage, de se réunir et de s'organiser sous forme de cristal. En revanche, pour des vitesses plus modérées, les segments de chaînes auraient le temps, au cours de la déformation, d'effectuer des petits mouvements nécessaires à la formation du réseau cristallin.

III.2.3. Influence d'un traitement thermique post-étirage

Au total deux protocoles de traitement thermique ont été appliqués après étirage. Le premier est celui que nous avons utilisé ci-dessus. Dans le second cas (figure III-28(a)), l'éprouvette maintenue à allongement constant, relaxe à la température de l'essai (soit 86 °C) pendant 5 à 6 min jusqu'à ce que la force atteigne un palier (figure III-28(a)). Pour comparaison nous portons figure III-28(b), les évolutions de force mesurée lors de la trempe. La petite relaxation de 3 s avant ouverture de l'enceinte y est très visible suivie d'une augmentation trace de la contraction thermique ou d'une post-cristallisation. On peut ainsi voir que cette relaxation n'est pas totale si on la compare à celle de la figure III-28(a) ce qui valide en partie notre protocole de trempe.

Lors de la trempe post-recuit, bien que nous l'ayons pas représentée ici, l'effort en fonction du temps ré-augmente jusqu'à se stabiliser lorsque l'équilibre thermique à température ambiante est atteint.

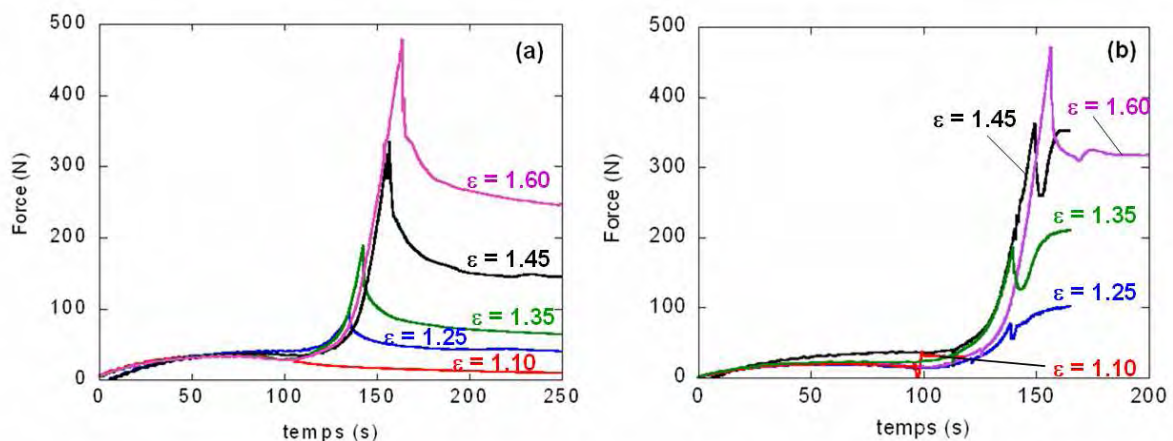


Figure III-28 : Courbes effort-temps des échantillons mono-étirés (86 °C, 0,01 s⁻¹) et post-recuits sous contraintes à 86 °C pendant 5 min (a). Courbes effort-temps des échantillons mono-étirés (86 °C, 0,01 s⁻¹) et post-trempés à 770 °C/min (b).

D'autre part, lorsqu'on observe plus attentivement les résultats, on remarque aussi qu'il existe des différences entre les interrompus trempés pour des déformées ϵ supérieures à 1,45 et en deçà. Alors que l'effort ressenti par le matériau en fin d'étirage est moins élevé que l'effort ressenti en fin de trempe pour les interrompus en deçà de $\epsilon = 1,45$, on observe le contraire pour des déformées supérieures.

Si on suppose que l'évolution microstructurale lors de la trempe est négligeable, on peut imaginer que les échantillons déformés en dessous de 1,45 conservent un grand potentiel de contraction thermique, par exemple une part plus grande de l'extension des chaînes amorphes et que les autres sont plus contraints dans une microstructure proche du cristal.

Quoi qu'il en soit les échantillons non trempés immédiatement que nous nommerons recuits ne présentent pas la même microstructure que les autres (figure III-29).

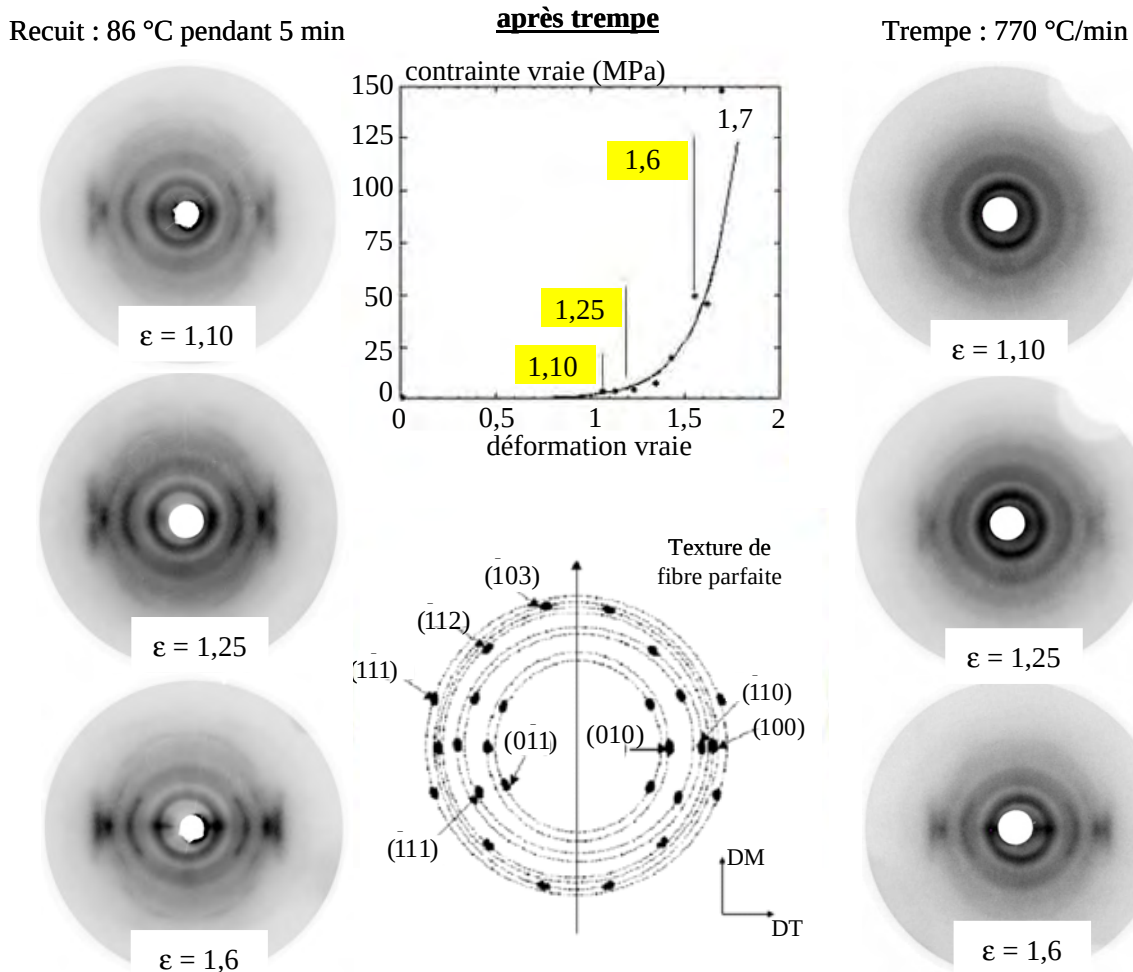


Figure III-29 : Comparaison des diffractions obtenues à l'issue d'une trempe ou d'un recuit pratiqué après étirage interrompu pour différentes valeurs de déformation ϵ .

Ainsi après le recuit, on observe clairement davantage de familles de plans qui diffractent suivant DT et ce même avant que le durcissement structural ne débute (i.e. pour $\epsilon = 1,10$). Par conséquent, ces observations confirment une fois de plus l'efficacité de notre protocole de trempe et souligne le fait que la microstructure recuite après étirage tend non seulement à se perfectionner (visible par une meilleure déconvolution des taches existantes aussi après une trempe) mais aussi à croître (visible par la diffraction de nouvelles familles de plans).

L'orientation globale est très peu modifiée durant la phase de relaxation des contraintes. C'est ce que montrent les clichés WAXS-2D réalisés sur les échantillons trempés et recuits après étirage à $\epsilon = 1,6$. Au cours du recuit, seule une légère désorientation est toutefois détectée par un léger « tilt » des raies équatoriales^[7]. C'est par exemple le cas de la famille des plans (100) à partir d'une déformation de 1,25. Comme le montre la figure III-30, la désorientation de certains plans induite par recuit dépend notamment de la température de recuit. Pour des températures de recuit inférieures à la température d'essai (ici, 86 °C) et à T_α (ici, de l'ordre de 95 °C pour $\epsilon = 1,45$), l'orientation des chaînes est très peu affectée par le recuit. A 75 °C, on observe une simple intensification des taches de diffraction déjà visibles avant recuit. En revanche, à 150 °C, le perfectionnement du réseau s'accompagne de l'apparition de nouvelles

taches de diffraction et la tache de diffraction associée aux plans (100) est scindée en deux, de part et d'autre de l'axe équatorial DT.

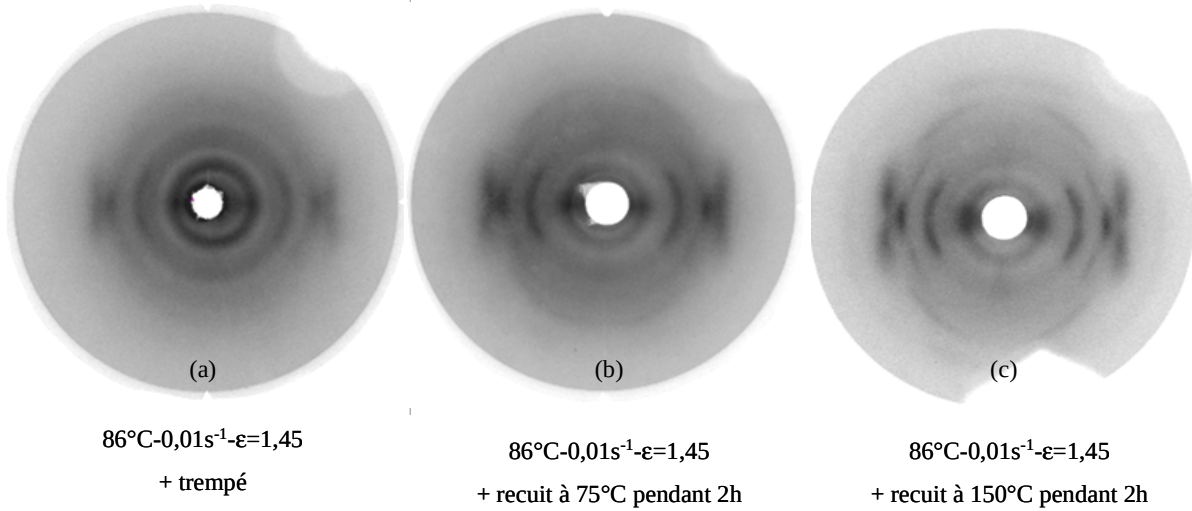


Figure III-30 : Comparaison des diffractions obtenues à l'issue de différents traitements thermiques appliqués après étirage à 86 °C, 0,01 s⁻¹, ε=1,45. (a) Echantillon uniquement trempé après étirage. (b) Echantillon recuit à 75 °C pendant 2h après avoir été étiré puis trempé. (c) Echantillon recuit à 150 °C pendant 2h après avoir été étiré puis trempé. DM : axe vertical, DT : axe horizontal.

Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par Biangardi *et al.* ^[28] à l'issue d'essais de traction uni-axiaux (T = 90 °C, λ_{nominal} = 4,4) et de recuits post-étirage isothermes (5 heures à 240 °C) menés sur des films en PET initialement amorphes de 200 μm (figure III-31).

	$\dot{\epsilon} = 0,3 \text{ \%}/\text{min}$	$\dot{\epsilon} = 3 \text{ \%}/\text{min}$	$\dot{\epsilon} = 16 \text{ \%}/\text{min}$
après étirage à 90 °C λ _{nominal} = 4,4			
	$\Delta n_0 = 3.10^{-3}$ $\rho_0 = 1,339 \text{ g}/\text{cm}^3$	$\Delta n_0 = 20.10^{-3}$ $\rho_0 = 1,342 \text{ g}/\text{cm}^3$	$\Delta n_0 = 40.10^{-3}$ $\rho_0 = 1,345 \text{ g}/\text{cm}^3$
après recuit (5h à 240 °C)			
	$\Delta n_1 = -12.10^{-3}$ $\rho_1 = 1,395 \text{ g}/\text{cm}^3$	$\Delta n_1 = 120.10^{-3}$ $\rho_1 = 1,3954 \text{ g}/\text{cm}^3$	$\Delta n_1 = 160.10^{-3}$ $\rho_1 = 1,396 \text{ g}/\text{cm}^3$

Figure III-31 : Analyse microstructurale réalisée par Biangardi *et al.* ^[28] à l'issue d'essais de traction et de recuits post-étirage. DM : axe vertical, DT : axe horizontal.

A l'issue des essais pratiqués par ces auteurs, on constate que plus la vitesse de déformation est élevée, plus l'orientation des chaînes polymères mesurée par biréfringence en fin d'étirage Δn_0 est importante. Cette progression de l'orientation des chaînes avec la vitesse utilisée entraîne une densification et l'organisation du matériau à l'origine de l'apparition de taches de diffraction diffuses et peu déconvoluées dans la direction transverse à l'étirage. Après recuit post-étirage appliqué sur chacun des échantillons, ces auteurs montrent que le matériau apparaît davantage cristallin et orienté surtout dans le cas des échantillons ayant été suffisamment pré-étirés. Ces tendances de comportement du matériau sont donc cohérentes avec les nôtres. Cependant, contrairement à notre étude, ces auteurs ne précisent pas s'ils appliquent le recuit directement après les essais de traction ou après avoir trempé ou refroidit les échantillons. Auquel cas, la technique de refroidissement utilisée n'est pas décrite. En outre, on ne sait pas exactement, pour les conditions expérimentales ($T, \dot{\epsilon}$) utilisées, si mécaniquement, le matériau manifeste un durcissement structural significatif en cours d'étirage. Notre étude apporte donc une meilleure transparence des protocoles utilisés et un meilleur contrôle des conditions expérimentales. Elle permet, entre autre, de coupler les figures de diffraction X des interrompus trempés ou recuits après étirage au comportement mécanique du matériau.

Une fois de plus les balayages dans les directions d'étirage DM (figure III-32(a) et (b)) et transverse DT (figure III-32(c) et (d)) permettent de mieux différencier les échantillons en terme d'intensité diffractée.

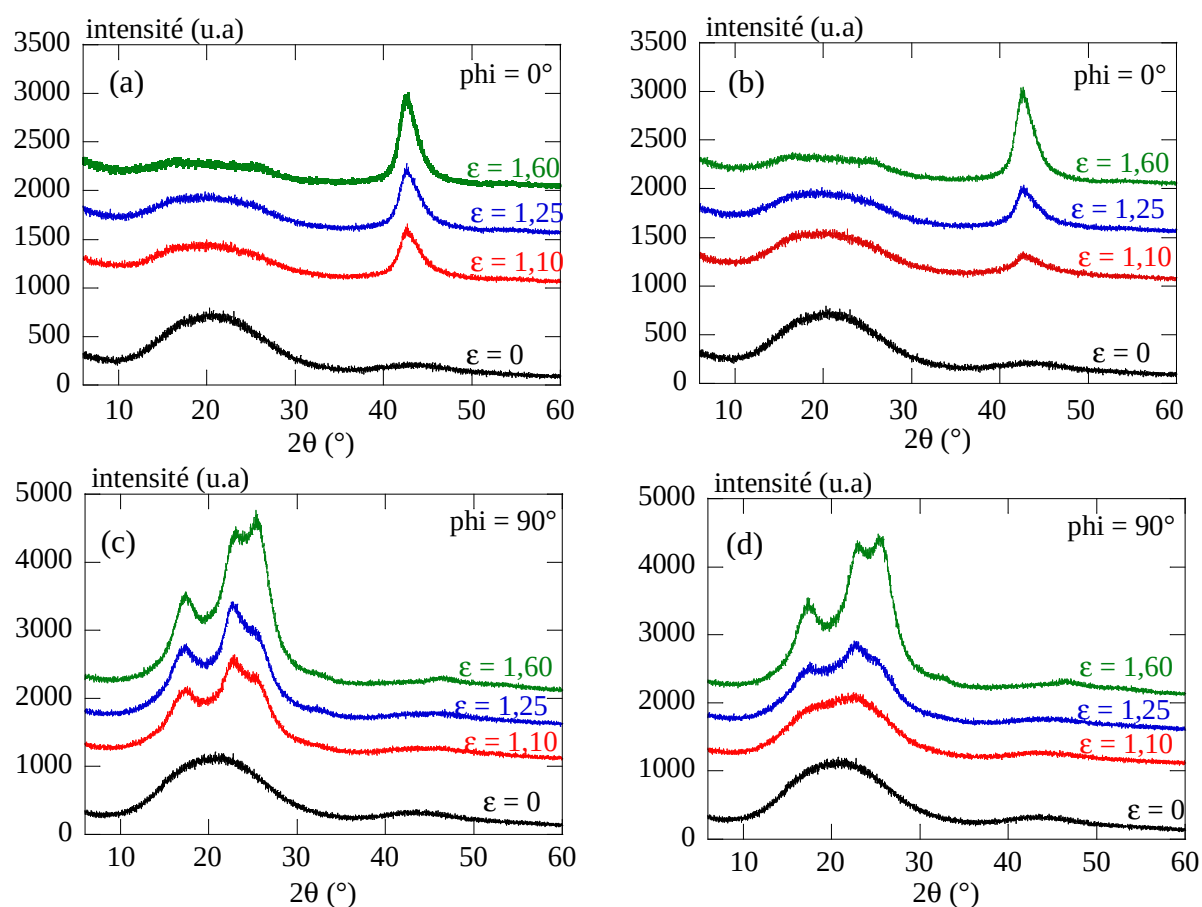


Figure III-32 : Profils d'intensité suivant DM ($\phi = 0^\circ$), des échantillons post-recuits (a) et post-trempés (b). Profils d'intensité suivant DT ($\phi = 90^\circ$), des échantillons post-recuits (c) et post-trempés (d).

Lorsque l'on regarde attentivement ces diffractions, on constate que pour une déformation de 1,10 (i.e. avant durcissement mécanique), le matériau cristallise principalement au cours du recuit post-étirage (figure III-32(c)). Ainsi, lorsque le matériau est trempé après étirage dans ce cas, son profil d'intensité selon DT est quasi amorphe isotrope, ce qui confirme l'absence de cristal (figure III-32(d)). Pour une déformation de 1,25, on voit clairement apparaître les diffractions cristallines équatoriales associées aux familles de plans (010) et $(\bar{1}10)$ sur les deux figures III-32(c) et (d). Cependant, la diffraction de ces plans est plus intense et plus distincte sur le profil d'intensité de l'échantillon recuit que sur celui de l'échantillon trempé. De même, pour une déformation de 1,60, les familles de plans (010), $(\bar{1}10)$ et surtout (100) apparaissent plus distinctement et intensément pour les échantillons ayant subi un recuit.

Enfin, lorsque l'on observe les profils d'intensité suivant DM (i.e. $\phi = 0^\circ$), le plan $(\bar{1}05)$ diffracte avec quasiment la même amplitude pour les trois valeurs de déformées étudiées dans le cas des échantillons recuits (figure III-32(a)). Cela signifie que le matériau apparaît très orienté suivant la direction d'étirage DM et organisé suivant la direction perpendiculaire DT.

En revanche, le plan $(\bar{1}05)$ diffracte avec une amplitude beaucoup plus progressive lorsque les échantillons sont trempés après étirage. Par conséquent, le matériau apparaît beaucoup moins orienté suivant la direction d'étirage et le réseau beaucoup moins structuré perpendiculairement à l'étirage pour ces échantillons. Ces résultats démontrent que la cristallisation n'est pas achevée durant l'étirage et que, sans précaution particulière, elle peut prendre place après l'étirage pendant le refroidissement tout en gardant la mémoire de l'orientation moléculaire.

Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Gorlier *et al.* ^[7, 9] et Marco *et al.* ^[11]. Ces derniers ont même relevés des tailles de cristallites suivant les directions normales aux plans (010), (100) et $(\bar{1}05)$ plutôt faibles et homogènes après trempe. En revanche, lorsque le matériau relaxe à température ambiante, la dimension suivant l'axe des chaînes donné par la normale au plan $(\bar{1}05)$ (i.e. axe d'étirage) apparaissait plus élevée suggérant que la croissance cristalline durant la phase de durcissement restait modérée. Ces auteurs soulignent que l'analyse dimensionnelle des cristallites rapportée à l'évolution du taux de cristallinité pour différents essais, tend également à montrer que la cristallisation durant l'étirage serait davantage liée à une augmentation du nombre de cristaux (i.e. une germination) plutôt qu'à une croissance des cristaux existants.

Ces résultats soulignent l'influence non négligeable que peuvent avoir divers traitements thermiques sur la microstructure induite par déformation après étirage. Cette observation justifie la nécessité d'effectuer une trempe rapide et efficace du matériau limitant les effets de relaxation, lorsque l'on cherche à étudier la microstructure et les propriétés purement induites par la sollicitation.

III.2.4 Bi-étirage de films

Afin d'étudier la sollicitation bi-axiale nous devons utiliser des films. Compte tenu des différences entre les mises en œuvre et les dégradations, la première étape est de comparer nos éprouvettes et ce film. Pour ce faire, des échantillons de même géométrie que nos précédentes éprouvettes ont été prélevés à l'emporte pièce dans les films extrudés. Les

prélèvements ont été effectués perpendiculairement au sens d'extrusion. Ces échantillons ont été ensuite soumis au même protocole que celui décrit en III.1. Ces essais ont été réalisés après que nous ayons vérifié qu'aucune cristallisation ne perturbe les mesures au cours du cycle expérimental (figure III-1). Le film semble effectivement plus propice au durcissement structural (figure III-33) que la plaque.

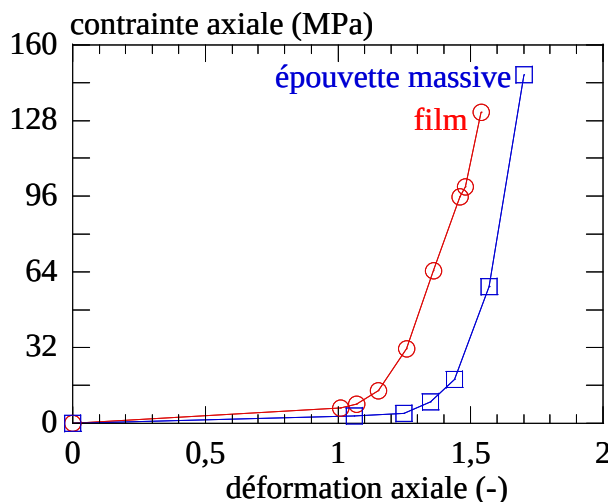


Figure III-33 : Analyse comparative du comportement mécanique des films et éprouvettes massives mono-étirés à 86 °C et 0,01 s⁻¹. Etirage piloté par vidéo-traction.

Par conséquent, pour des conditions équivalentes, il apparaît plus « cristallin » et orienté (figure III-34).

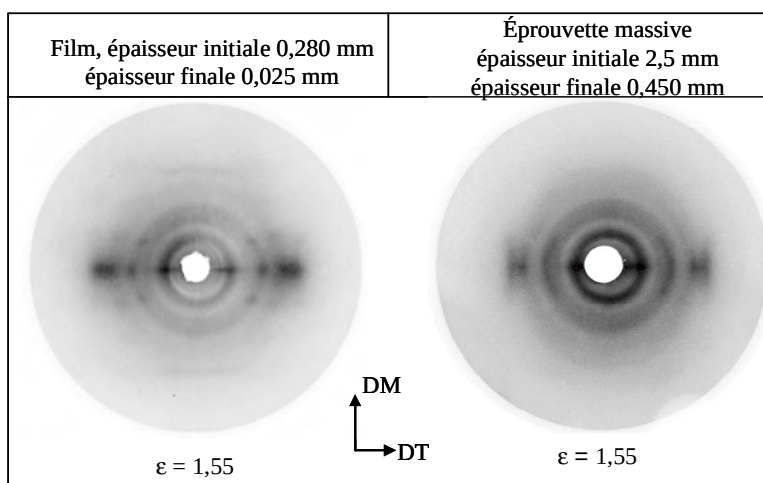


Figure III-34 : Analyse comparative des diffractions WAXS-2D obtenues sur les films et éprouvettes massives mono-étirées à $\epsilon = 1,55$. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

En dépit de leur plus grande aptitude au durcissement structural et à la cristallisation (cf. aussi annexe B), les clichés de diffraction d'échantillons de films équibi-étirés simultanément et mono-étirés à largeur constante dans des conditions équivalentes, restent relativement diffus et de faible intensité. Pour les deux modes de sollicitation, les essais ont été pratiqués à 90 °C, avec un taux d'étirage de 2,8 et une vitesse de déformation de 8 s⁻¹. Dans le cas du bi-étirage, les mêmes vitesses de déformation et taux d'étirage nominaux ont été appliqués dans les deux directions. A cette vitesse, la température de transition α du matériau, calculée selon la méthodologie de Gorlier^[7-9] est de 84 °C, ce qui correspond à un écart T-T _{α} de 6 °C ce qui le place à la limite inférieure de la gamme de soufflage.

Après sollicitation, les films d'une épaisseur finale de l'ordre de 85 μm (échantillons mono-étirés) et de 25 μm (échantillons bi-étirés), ont été lentement refroidis à l'ambiante tout en les maintenant fixés dans les mors. Les échantillons utilisés, ont été préalablement marqués au feutre par un maillage dont les éléments font 5x5 mm², afin de mesurer l'allongement réel des différentes cellules en fin d'étirage (taux réel d'étirage unidirectionnel compris entre 2,5 et 3). Les analyses microstructurales ont été réalisées sur des prélèvements situés au centre des films bi-étirés et mono-étirés (figure III-35(a) et III-(c)) ainsi qu'en périphérie de l'échantillon bi-étiré (figure III-35(b)).

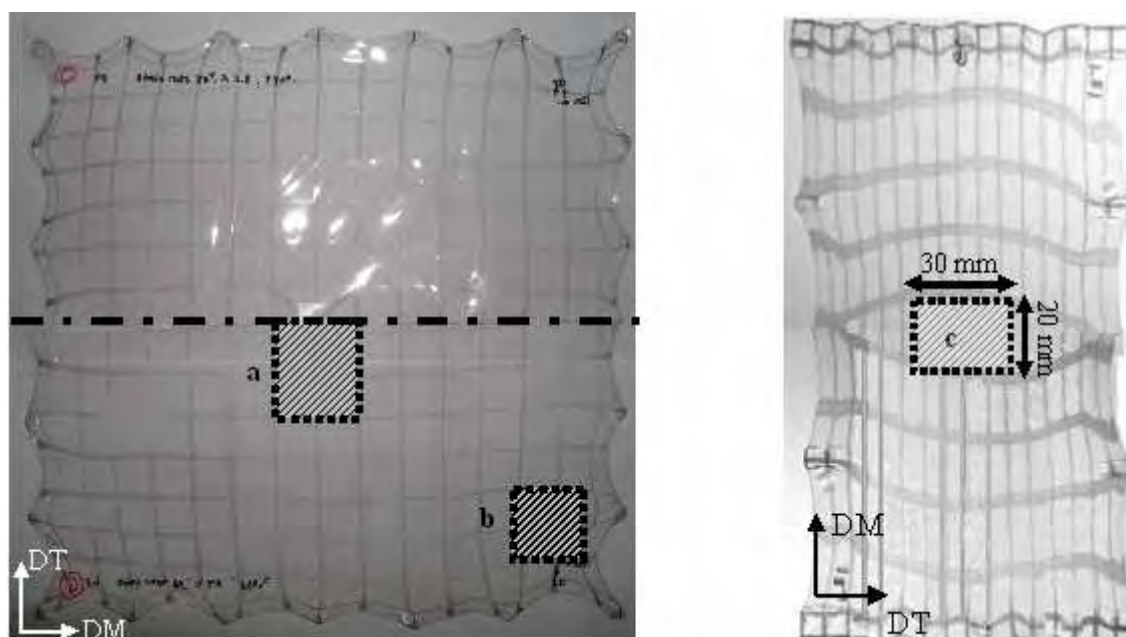


Figure III-35 : Localisation des zones de prélèvements utilisés pour l'analyse microstructurale.

Les échantillons ont tout d'abord été analysés par diffraction des rayons X aux grands angles en utilisant les réglages décrits précédemment (figure III-36).

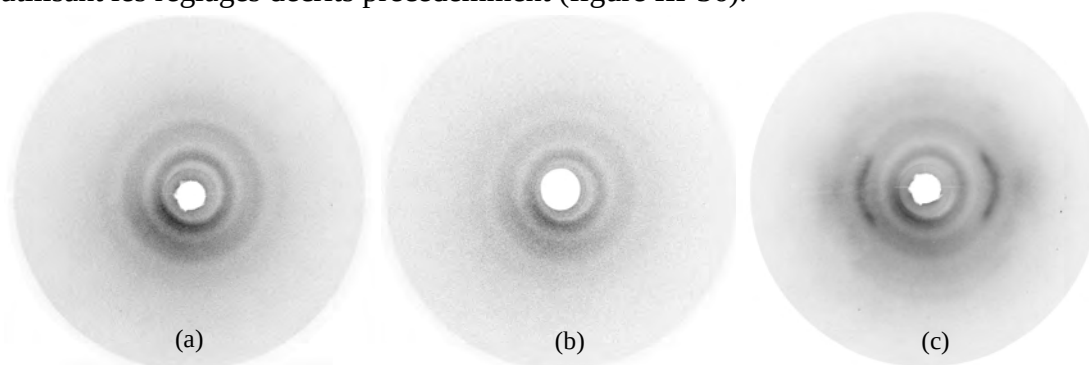


Figure III-36 : Figures de diffraction WAXS-2D obtenues sur les échantillons bi-étirés (a) et (b) et mono-étirés (c). Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

Bien que dans des conditions de sollicitation identiques l'échantillon mono-étiré apparaisse plus texturé et organisé que l'échantillon bi-étiré, les clichés de diffraction apparaissent diffus et de faible intensité dans l'ensemble du plan d'observation (DM, DT). Les échantillons étudiés sont donc très peu cristallins voire globalement amorphes dans le cas des échantillons bi-étirés pourtant avec un taux de bi-étirage relativement important de 7,84 (= 2,8x2,8).

Ces observations sont confirmées par l'analyse radiale menée par goniométrie (figure III-37(a)-(b) et figure III-38(a)-(b)). Sur les profils relatifs à l'échantillon mono-étiré, on ne discerne que les plans (010), $\bar{1}10$ (suivant DT soit $\phi = 0^\circ$) et $\bar{1}05$ (suivant DM soit $\phi = 90^\circ$). L'allure du profil obtenu dans la direction perpendiculaire à l'étirage est d'ailleurs différente de celle caractérisant la texture de fibre observée sur l'éprouvette massive précédemment déformée à $\epsilon = 1,7$ (figure III-10). Comme les dimensions du prélèvement autorise ici, la comparaison des intensités diffractées suivant les deux directions, on peut notamment constater que l'échantillon semble très orienté suivant la direction d'étirage, si l'on se réfère à l'amplitude du plan $\bar{1}05$.

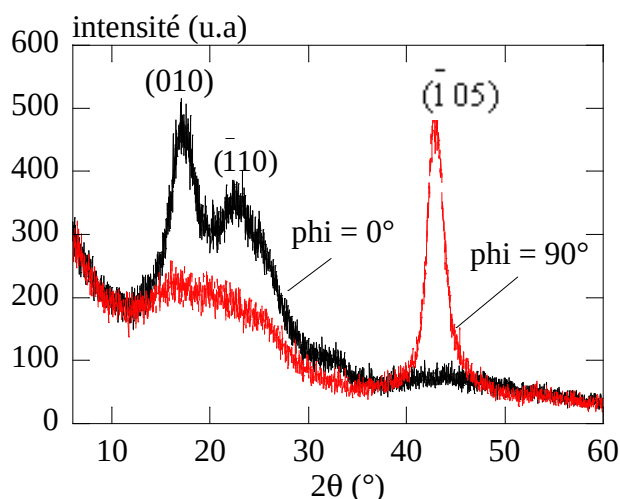


Figure III-37 : Profils d'intensité obtenus suivant les directions DM ($\phi=90^\circ$) et DT ($\phi=0^\circ$) après analyse des échantillons prélevés au centre des films mono-étirés à 90°C , 8 s^{-1} et à un taux d'étirage de 2,8.

Pour ce qui est des échantillons bi-étirés on soupçonne la présence des plans $\bar{1}05$ et (010) qui diffractent respectivement pour les angles de Bragg 2θ de 42° et $16,5^\circ$ sur les profils d'intensité tracés selon des directions DM ($\phi = 90^\circ$) et DT ($\phi = 0^\circ$) (figure III-38(a) et (b)).

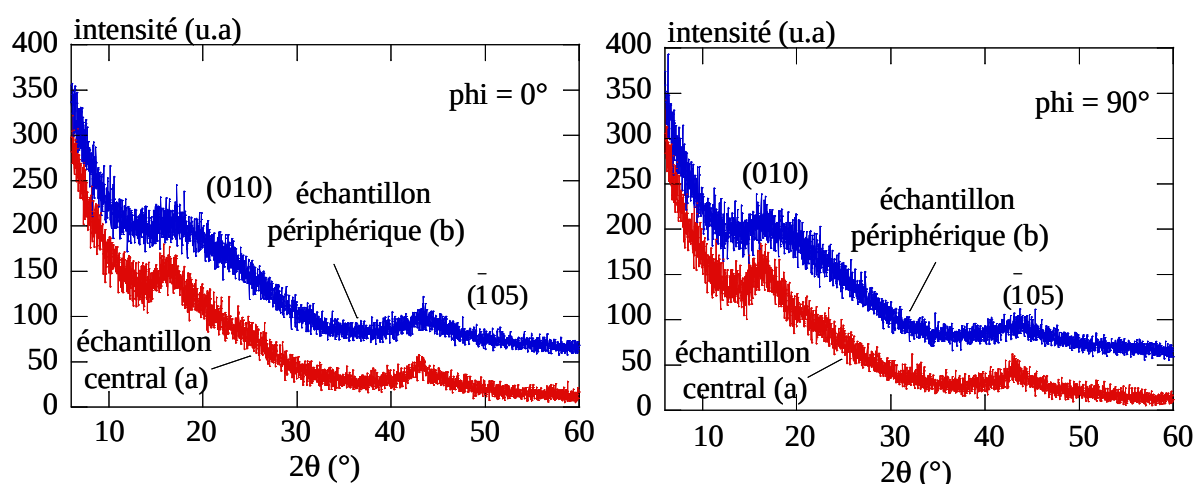


Figure III-38 : Profils d'intensité obtenus suivant les directions DM ($\phi=90^\circ$) et DT ($\phi=0^\circ$) après analyse des échantillons prélevés au centre (a) et en périphérie (b) des films équibi-étirés simultanément suivant DM et DT, à 90°C , 8 s^{-1} et un taux de bi-étirage de 7,84. Courbes arbitrairement décalées suivant l'axe des ordonnées.

Cependant, l'amplitude avec laquelle diffractent ces deux familles de plans reste relativement faible et les profils résultants globalement proches du profil d'un matériau amorphe. Les diffractions discernables sont donc représentatives d'un début d'organisation du polymère résultant de l'interaction des chaînes amorphes bi-orientées par la sollicitation. Le croisement des techniques d'analyses uni et bidirectionnelle semble démontrer une équi-répartition des chaînes polymère suivant les directions du plan (DM, DT) puisque les plans films apparaissent globalement isotropes. C'est ce que confirme le profil d'intensité obtenu par balayage azimutal sur la famille de plan $(\bar{1}05)$ (figure III-39).

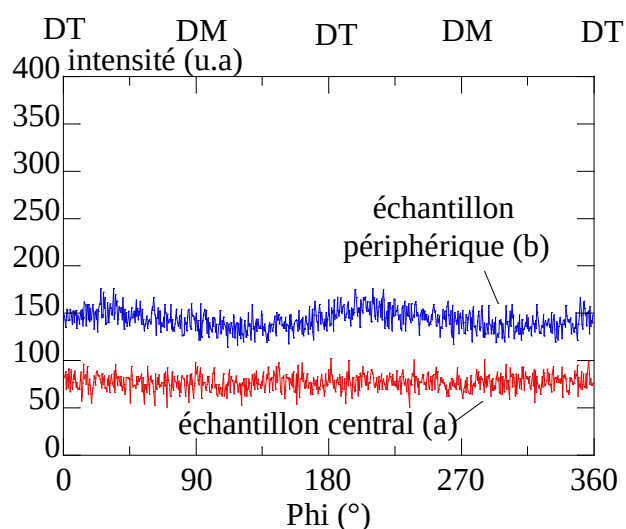


Figure III-39 : Profils d'intensité obtenus par balayage azimutal sur la famille de plans $(\bar{1}05)$ après analyse des échantillons prélevés au centre (a) et en périphérie (b) des films équi-bi-étirés simultanément suivant DM et DT, à 90 °C, 8 s⁻¹ et à un taux de bi-étirage de 7,84. Sur les profils obtenus, la direction d'étirage DM coïncide avec l'angle $\phi = 90^\circ$ et la direction perpendiculaire DT avec $\phi = 0^\circ$. Courbes arbitrairement décalées suivant l'axe des ordonnées.

Ce résultat n'a rien d'étonnant si l'on regarde l'allure finale du marquage qui apparaît avoir été sollicité de manière quasi-homogène et équilibrée suivant les deux directions au cours du bi-étirage, et ce même en périphérie du film (figure III-36 (b)).

III.3. Discussion et comparaison à la littérature

Au cours de ce chapitre, nous avons cherché à relier le comportement mécanique du matériau à l'évolution de sa microstructure en cours de sollicitation, en croisant le potentiel de plusieurs techniques de caractérisation utilisées à l'issue de la trempe des éprouvettes.

D'après les résultats obtenus, un taux d'étirage minimal apparaît nécessaire pour induire une modification nette de la microstructure. Une fois ce seuil de déformation atteint, la poursuite de l'étirage modifie l'intensité des taches de diffraction mais aussi l'orientation des chaînes polymères. Les évolutions constatées démontrent que le début du durcissement structural du matériau est corrélé à l'apparition d'une phase intermédiaire induite par germination pouvant être à l'origine de la cristallisation (figure III-40).

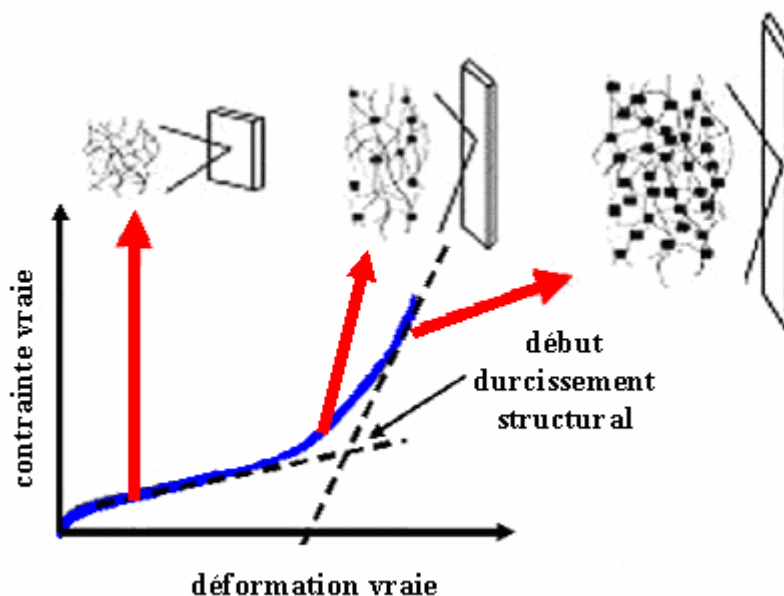


Figure III-40 : Mécanisme de cristallisation induite par déformation reconstruit à partir des résultats obtenus lors des essais de mono-étirage à 86 °C et 0,01 s⁻¹ suivi d'une trempe des éprouvettes.

Lorsque la sollicitation du matériau se poursuit, les chaînes amorphes entre les germes constituent un réseau et continuent à s'étirer, s'orienter et à s'organiser entre elles. De ce fait les premières étapes de durcissement mécanique ne sont pas dues au cristal à proprement parler mais à la formation d'un réseau moléculaire et est donc de nature entropique. Au-delà d'un deuxième seuil (figure III-40), lorsque le réseau de germes atteint une périodicité suffisante et les germes une certaine taille, peut apparaître une étape de croissance cristalline. D'un point de vue mécanique, cette seconde étape ne commence que pour un niveau de durcissement structural réellement significatif du matériau. On ne peut pas non plus exclure que la phase cristalline n'apparaisse qu'au refroidissement et nécessiterait une certaine relaxation pour se développer.

Le mécanisme de cristallisation induite par déformation fait donc intervenir deux étapes dont la germination (au cours du durcissement structural) et la croissance cristalline (en fin de durcissement). Ce scénario a été mis au point à partir d'un protocole de trempe qui, après validation, nous a permis de figer partiellement la microstructure générée en fin de traction. Cependant, les conditions expérimentales ($T, \dot{\epsilon}$) ainsi que les modes de caractérisation ex-situ utilisés, ne nous ont pas permis de constater l'apparition et l'évolution en cours d'étirage, d'une mésophase de type smectique.

Dans la littérature, l'observation d'une telle structure n'a été rapportée que pour certaines conditions expérimentales et modes d'observation bien définis [2, 4, 10, 20, 32] comme lors d'analyses microstructurales in-situ de recuits par paliers d'échantillons préalablement étirés à l'ambiante.

La figure III-41 représente une sélection de clichés de diffraction WAXS-2D obtenus lors de l'une de ces études réalisée par Mahendrasingam *et al.* [4] Cette étude a été en particulier conduite sur un film en PET initialement amorphe pré-étiré à 30 °C, 0,001 s⁻¹ et jusqu'à des elongations de 3,5, ayant ensuite été recuit tous les 5 °C entre 30 °C et 100 °C. Les différents plans films ont été obtenus avec des temps de pose de 10 s en utilisant un rayonnement synchrotron [4].

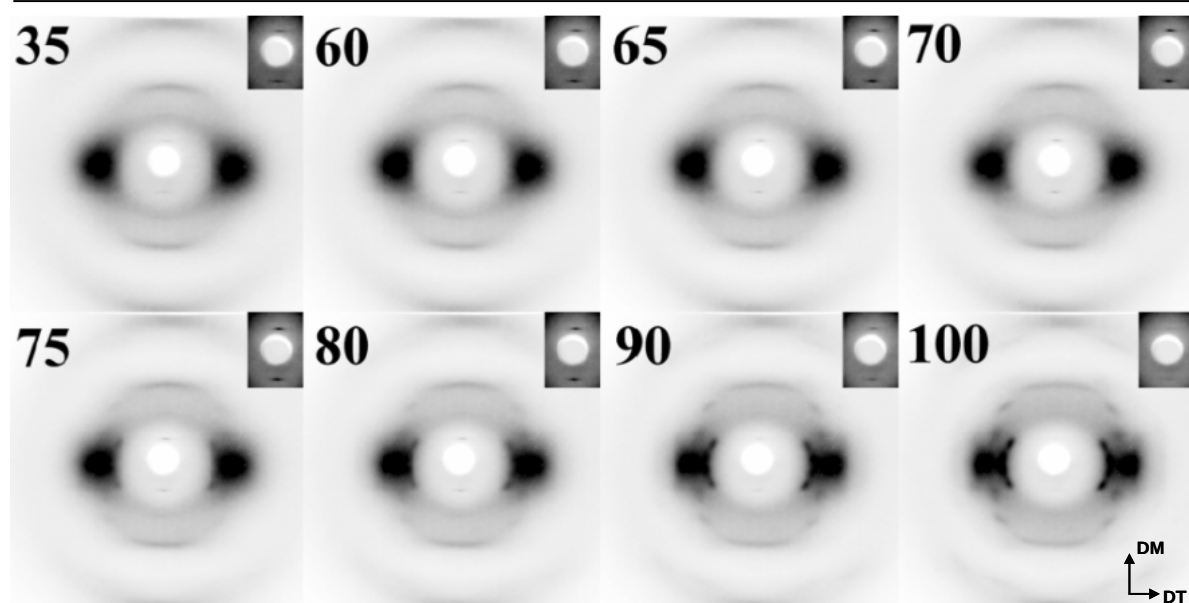


Figure III-41 : Clichés de diffraction in-situ d'échantillons recuits par paliers à différentes températures après avoir été étirés à l'ambiante ^[4]. Les icônes insérées dans les coins supérieurs droits représentent un agrandissement des taches méridionales (001') diffractant au centre des clichés.

Entre 35 °C et 70 °C, les clichés de diffraction sont caractérisés par la présence de deux maxima d'intensité diffus localisés suivant la direction transverse DT. Lorsqu'on observe plus attentivement les figures obtenues, on constate également la présence de deux petites taches méridionales dont l'intensité évolue en croissant avec la température de recuit appliquée. Ces taches diffractent avec un maximum d'intensité lorsque la température de recuit atteint 70 °C. Puis, lorsque les taches de diffraction représentatives des plans réticulaires de la structure cristalline triclinique du PET font leur apparition dans la direction transverse DT, ces petites taches méridionales deviennent peu à peu moins nettes jusqu'à disparaître pour des températures de recuit supérieures à 100 °C.

Ces taches méridionales diffractent pour un angle de Bragg relativement faible de $2\theta = 8,8^\circ$. Cette valeur d'angle correspond à une distance inter-réticulaire de 10,4 Å, très proche de la distance caractéristique d'un monomère de 10,75 Å, séparant les plans cristallins (001) du réseau triclinique ^[32-35]. Ces taches sont donc désignées par les indices de Miller (001'). Leur aspect quasi ponctuel suggère l'existence d'un degré de corrélation entre les segments de chaînes adjacents et donc d'un début d'empilement des chaînes suivant DM ^[4]. Lorsqu'elles sont détectées sur des clichés caractérisés par la présence de deux maxima d'intensité diffus localisés suivant DT, elles désignent la présence d'une mésophase smectique au sein du matériau. Cette structure est décrite par :

- L'alignement des noyaux benzéniques dans des plans perpendiculaires à la direction d'étirage (matérialisée par l'axe Z sur la figure III-42) ;
- La légère inclinaison par rapport à Z, des chaînes moléculaires entre ces plans.

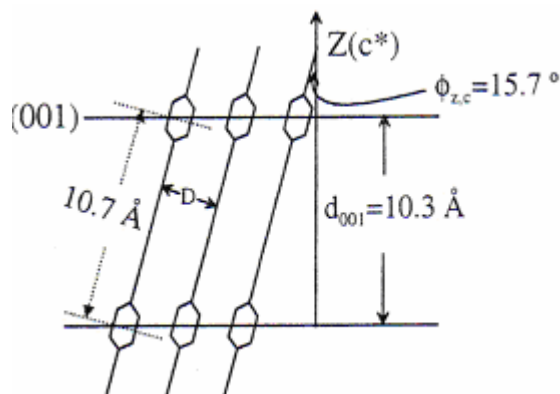


Figure III-42 : Modélisation de la mésophase smectique d'après Ran *et al.* Sur le schéma, l'axe Z désigne la direction d'étirage DM.^[36]

Les résultats obtenus par d'autres auteurs ^{[32][33][34]}, dans le cadre d'études similaires, corroborent ceux présentés par Mahendrasingam *et al.* ^[4]. Les légères différences parfois observées, sont principalement dues au fait que ces différents auteurs n'utilisent pas exactement la même résine polymère, les mêmes modes opératoires de recuits et les mêmes conditions de pré-étirage en terme de vitesse et de température ambiante. Ceci explique pourquoi par exemple, Asano *et al.* ^[32] ne sont pas en mesure d'observer les réflexions $(001')$ liées à la mésophase pour des températures de recuit inférieures à 60°C ou supérieures à 80°C alors que Mahendrasingam *et al.* ^[4] ainsi que Abou-Kandil *et al.* ^[34] le sont. En dépit de ces divergences, tous s'accordent sur le fait que la mésophase de type smectique devient le siège de la cristallisation au cours des différents recuits post-étirage sous vitreux réalisés.

Ayant relevé, à partir des études précédentes, la température moyenne de recuit pour laquelle, la structure smectique diffracte avec un maximum d'intensité (i.e. $T_{\text{recuit}} = 70^\circ\text{C}$), Kawakami *et al.* ^[36] ont cherché à coupler l'évolution in-situ de cette mésophase au comportement mécanique du matériau sollicité à 70°C . En dessous de la température vitreuse du matériau, ils ont dû nécessairement utiliser une vitesse de déformation faible (i.e. $20\%/\text{min}$) afin de pouvoir suffisamment déformer le matériau avant rupture. La figure III-43 présente les profils d'intensité relevés en chaque point de la courbe de traction obtenue, dans les directions d'étirage et transverse.

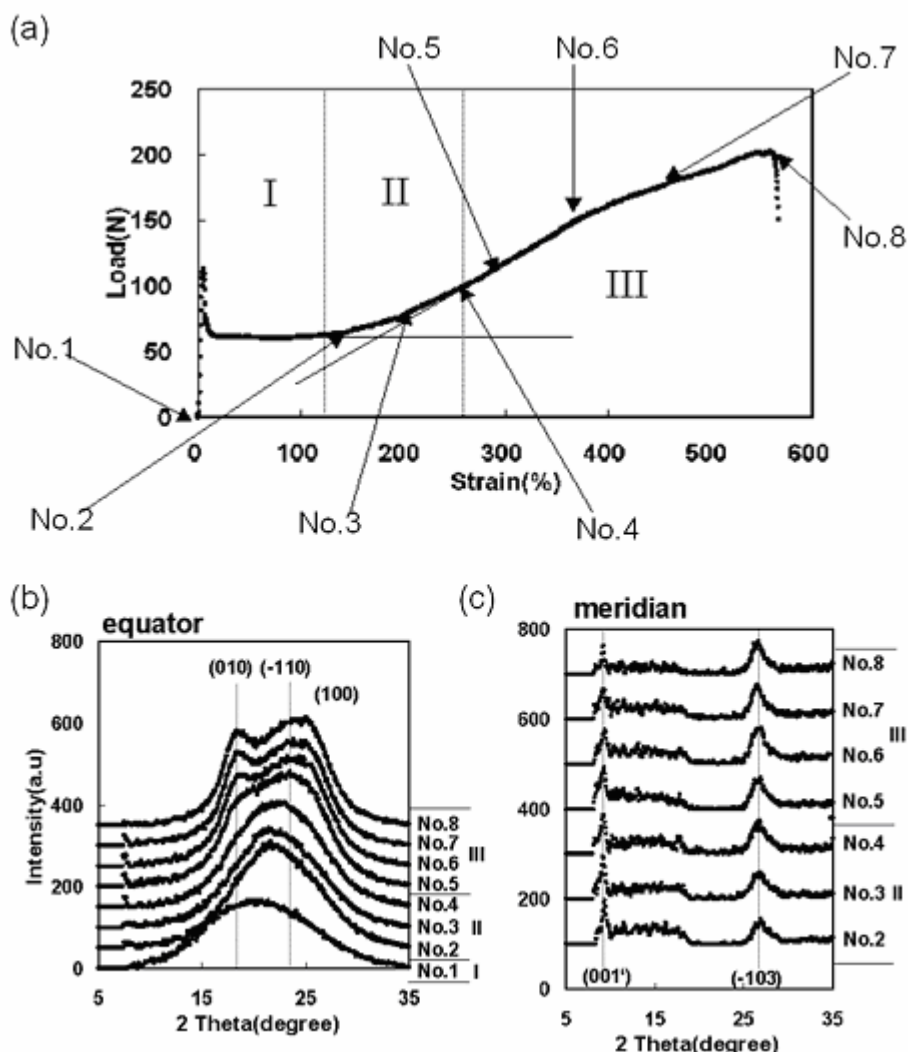


Figure III- 43 : Corrélation in-situ du comportement mécanique (a) et des diffractogrammes (b) et (c) d'un PET étiré à 70 °C et 20% /min. (b) Profils d'intensité enregistrés dans la direction transverse DT. (c) Profils d'intensité enregistrés dans la direction d'étirage DM. Durée d'acquisition d'un profil = 20 s.

Les résultats observés permettent de décomposer le mécanisme d'évolution microstructural au cours de sollicitation en 3 étapes. Dans la zone I, le matériau initialement amorphe isotrope se déforme par striction et s'oriente peu à peu, après que la limite élastique du matériau soit franchie. La zone II est mécaniquement marquée par le début du durcissement structural du matériau. Dans cette zone, aucun pic de diffraction équatorial n'est visible alors que les profils d'intensité suivant la direction d'étirage soulignent la présence des pics (001') et $\bar{1}03$. Le pic (001') coïncide avec la formation d'une mésophase de type smectique au sein du matériau. La présence du pic $\bar{1}03$, à ce stade de la déformation, n'a pas encore été bien comprise mais souligne le lien étroit entre l'actuelle structure smectique en formation et le réseau cristallin triclinique du PET ^[36]. Le durcissement progressif du matériau au cours de cette étape suggère le développement du réseau smectique. Dans la zone III, le matériau poursuit son durcissement structural alors qu'apparaissent les premières réflexions cristallines équatoriales (i.e. (010)). Suivent le perfectionnement et la croissance des premiers cristaux caractérisés par l'intensification de la réflexion (010) et l'apparition plutôt discrète des réflexions $\bar{1}10$ et (100) jusqu'à ce que l'éprouvette se rompe. Dans cette étude, la phase

smectique joue effectivement le rôle de précurseur dans le mécanisme de cristallisation induite par déformation.

Par la suite, cette étude fut complétée en analysant l'évolution microstructurale du matériau en cours de sollicitation pour une température de sollicitation de 90 °C, donc supérieure à la température de transition vitreuse^[21] (figure III-44).

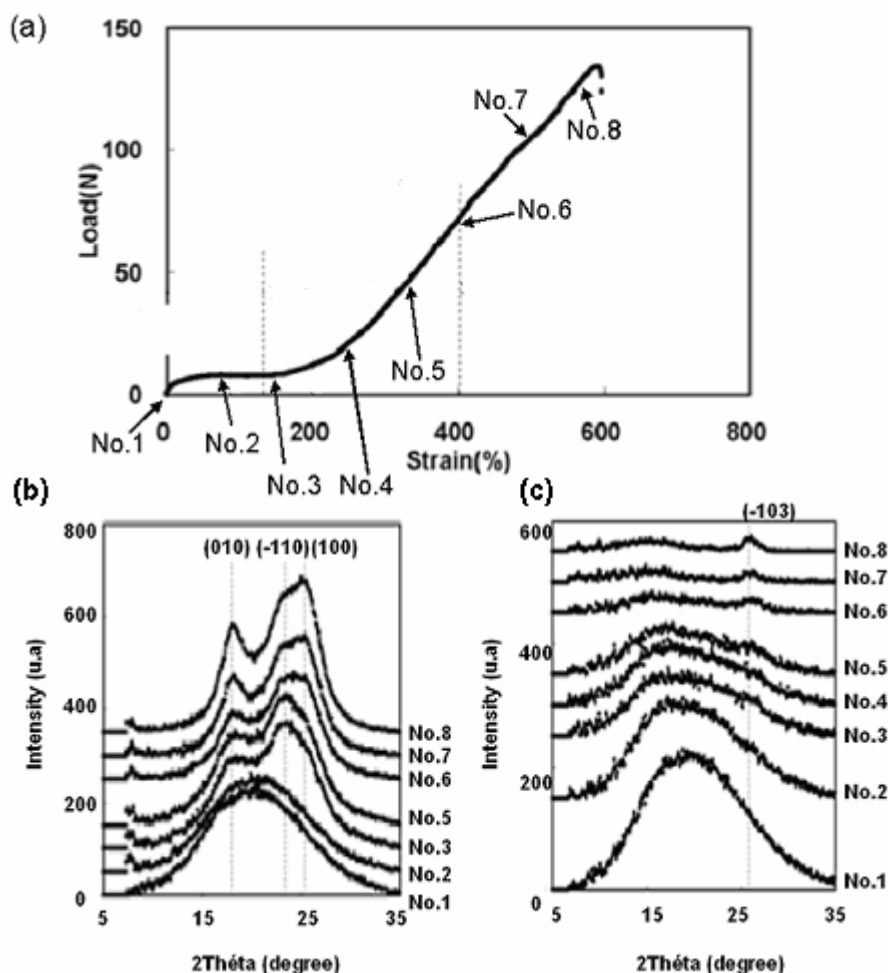


Figure III-44 : Corrélation in-situ du comportement mécanique (a) et des diffractogrammes (b) et (c) d'un PET étiré à 90 °C et 20% /min. (b) Profils d'intensité enregistrés dans la direction transverse DT. (c) Profils d'intensité enregistrés dans la direction d'étirage DM. Durée d'acquisition d'un profil = 20 s.

Cette fois encore, le scénario microstructural est constitué de trois étapes. Cependant, ces trois étapes font intervenir des mécanismes moléculaires qui paraissent très différents de ceux impliqués dans l'évolution microstructurale d'un matériau étiré à 70 °C. En zone I, le matériau initialement amorphe isotrope commence à s'orienter dès le début de la sollicitation, puisqu'il se présente sous son état caoutchoutique. En zone II, le début du durcissement structural du matériau coïncide avec l'apparition de premières réflexions cristallines équatoriales (i.e. (010)). Cela signifie que les premiers germes cristallins commencent à apparaître alors qu'à 70 °C, l'amorce du durcissement mécanique était lié à l'émergence de la mésophase smectique. En zone III, le durcissement se poursuit avec l'intensification équatoriale de (010) s'accompagnant de l'émergence des pics $\bar{1}10$ et (100). Les profils d'intensité méridionaux, sont pour leur part, caractérisés par l'apparition du pic $\bar{1}03$.

L'émergence de ces réflexions caractérise la croissance des cristaux à partir des germes cristallins développés lors de l'étape II. Au cours de ces différentes étapes, la réflexion (001') n'apparaît pas en cours d'étirage, laissant penser que la phase smectique n'apparaît plus dans ces conditions expérimentales. Ce résultat se rapproche des nôtres où sur les différents profils d'intensité méridionaux enregistrés en cours d'étirage, aucun pic d'intensité (001') diffractant pour $2\theta = 8,8^\circ$ n'est détecté.

Jusqu'à présent, seul Mahendrasingam *et al.* ^[2] sont parvenus à mettre en évidence une mésophase smectique en cours d'étirage pour une température supérieure à la transition vitreuse, lors d'analyse microstructurale in-situ. Sur l'ensemble des couples (T, $\dot{\epsilon}$) testés, les auteurs affirment cependant n'avoir pu la visualiser que pour des essais conduits à 90 °C et 10 s⁻¹, ce qui place le matériau en dessous de sa température de transition α . Pour des températures supérieures ou une vitesse de déformation inférieure, ils n'y sont pas parvenus.

Malheureusement, non couplée aux courbes de comportements mécaniques du matériau, leur analyse microstructurale ne permet pas de savoir si cette mésophase smectique apparaît en début de durcissement structural et quand débute réellement la cristallisation induite par déformation.

Cependant, leur étude nous informe sur le caractère métastable de la structure smectique dont ils ont réussi à évaluer la durée de vie à environ 0,2 s⁻¹. On comprend donc pourquoi, nous ne sommes pas parvenus à la visualiser au cours de nos travaux, soit à cause de la température choisie (au dessus de la transition α) soit à cause de la durée de vie. En effet, d'après cette valeur, il faudrait pratiquer des essais de traction à plus de 5 s⁻¹, pour être en mesure d'apercevoir la phase smectique. De ce fait, l'analyse couplée de la mésophase et du comportement mécanique devrait impérativement se faire in-situ sous faisceau synchrotron.

L'existence et la détection de la mésophase smectique en cours d'essai mécanique dépendent donc des temps caractéristiques de relaxation moléculaire du matériau. Il semble en être de même pour la phase cristalline induite par déformation. C'est ce que confirme la comparaison des microstructures trempées et recuites à l'issue d'étirage interrompu pour différents niveaux de déformation. D'après ces résultats, la croissance cristalline débute en cours d'étirage pour un durcissement significatif du matériau, se poursuit et est favorisée par recuit post-étirage (figure III-45). Les mouvements de relaxations moléculaires à courtes échelles sont donc un facteur moteur du perfectionnement et de la croissance cristalline ^[37].

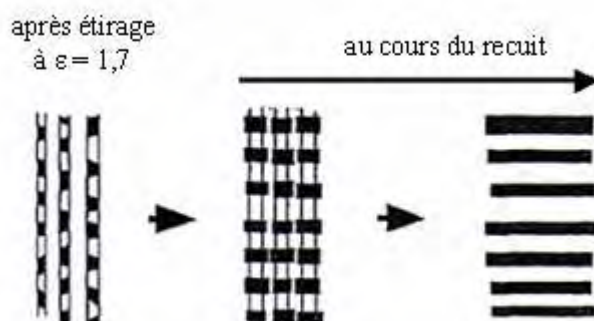


Figure III-45 : Modélisation du réseau cristallin en fin d'étirage réalisé à 86 °C, 0,01 s⁻¹, pour $\epsilon = 1,7$ et au cours du recuit.

Par conséquent, la confrontation des cinétiques de cristallisation à l'issue d'une trempe partielle et d'un recuit permet de conclure que la cristallisation à proprement parler survient essentiellement au cours de la phase de recuit après étirage (figure III-45).

Références bibliographiques

- [1] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D. J. Blundell, R.J. Oldman, J.L. Harvie, D.H. MacKerron, C.Riekel, P. Engstrom, *Effect of draw ratio and temperature on strain-induced crystallisation of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates*, Polymer 40, 1999, p. 5553-5565.
- [2] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.J. Blundell, R.J. Oldman, D.H. MacKerron, J.L. Harvie, C.Riekel, *Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallisation in poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 41, 2000, pages 1217-1221.
- [3] A. Mahendrasingam, D.J. Blundell, C. Martin, W. Fuller, D.H. MacKerron, J.L. Harvie, R.J. Oldman, C.Riekel, *Influence of temperature and chain orientation on the crystallisation of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing*, Polymer 41, 2000, pages 7803-7814.
- [4] A. Mahendrasingam, D.J. Blundell, A. K. Wright, V. Urban, T. Narayanan, W. Fuller, *Observation of structure development during crystallisation of oriented poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 44, 2003, p. 5915-5925.
- [5] D. J. Blundell, A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.H. MacKerron, J. L. Harvie, R. J. Oldman, C. Riekel, *Orientation prior to crystallisation during drawing of poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 41, 2000, p. 7793-7802.
- [6] F. Chaari, M. Chaouche, J. Doucet, *Crystallization of poly(ethylene terephthalate) under tensile strain : crystalline developpement versus mechanical behaviour*, Polymer 44, 2003, p. 473-479.
- [7] E. Gorlier, *Caractérisation multiaxiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : Application au cas du PET*, Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [8] E. Gorlier, J-F. Agassant, J-M. Haudin, N. Billon, *Experimental and theoretical study of uniaxial deformation of amorphous poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature* Plastics, Rubber and Composites 30, 2001, p. 48-55.
- [9] E. Gorlier, J-M. Haudin, N. Billon, *Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading*, Polymer 42, 2001, p. 9541-9549.
- [10] Daisuke Kawakami, Benjamin S. Hsiao, Shaofeng Ran, Christian Burger and Igors Sics, *Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above and below glass temperature*, ANTEC 2004, p. 1974-1978.
- [11] Y. Marco, *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : application au cas du PET*, Thèse de doctorat en Mécanique-Génie Mécanique-Génie Civil, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2003, 139 p.
- [12] E. Deloye, *Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET -étude expérimentale-* Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 124 p.

- [13] C. Babin, *Recherche d'une gamme de soufflage pour une nouvelle résine PET : LACPET®*, Mastère Formation Spécialisée en Matériaux et Mise en Forme, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 47 p.
- [14] D.R. Salem, Development of crystalline order during hot-drawing of PET film: influence of strain rate, *Polymer* 33, 1992, p. 3183-3188.
- [15] D.R. Salem, *Microstructure development during constant force drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of strain rate*, *Polymer* 39, 1998, p. 7067-7077.
- [16] A. Ajji, J. Guèvremont, K. C. Cole, M. M. Dumoulin, *Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate)*, *Polymer* 37, 1996, p. 3707-3714.
- [17] R. Pearce, K. C. Cole, A. Ajji, M. M. Dumoulin, *Studies of post drawing relaxation phenomena in poly(ethylene terephthalate) by infra-red spectroscopy*, *J. Polymer Engineering and Science* 37, 1997, p. 1795-1800.
- [18] R. de P. Daubeney, C.W. Bunn, C. J. Brown, *The crystal structure of poly(ethylene terephthalate)*, *Proc. Roy. Soc.* 1954, p. 531-542.
- [19] K. M. Gupte, H. Motz et J. M. Schultz, *Microstructure rearrangement during the heat-treatment of melt-drawn Poly(ethylene terephthalate) fibers*, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* 21, 1983, p. 1927-1953.
- [20] Yigang Fu, William R. Busing, Yimin Jin, Kathleen A. Affholter, Bernhard Wunderlich, *Structure analysis of non-crystalline material in poly(ethylene terephthalate) fibers*, *Macromol. Chem. Phys.* 195, 1994 , p. 803-822.
- [21] Daisuke Kawakami, Bruce X.Fu, Shaofeng Ran, Igors Sics and Benjamin S.Hsiao, *Structural study of amorphous poly(ethylene terephthalate) under uniaxial deformation via synchrotron X-Ray diffraction technique*, *Polymer Preprint* 44, 2003, pa. 1043.
- [22] C. J. Heffelfinger and R.L. Burton, *X-Ray determination of the crystallite orientation distributions of polyethylene terephthalate films*, *Journal of Polymer Science*, Vol. 47, 1960, p. 289-306.
- [23] U. Goschel et G. Urban, *Supermolecular structure of oriented and semi-crystalline Poly(ethylene terephthalate) as revealed by electron density correlation function from small-angle X-Ray scattering studies*, *Polymer* 36, 1995, p. 3633-3639.
- [24] H. Chang, J. M. Shultz, R. M. Gohil, *Morphology of Biaxially Stretched Poly(ethylene terephthalate) Films*, *J. Macromol. Sci. Phys.* 32, 1993, p. 99-123.
- [25] M.Cakmak, J. E. Spruiell, J. L. White et J. S. Lin, *Small angle and wide X-Ray pole figure studies on simultaneous biaxially stretched Poly(ethylene terephthalate) (PET) films*, *Polymer Engineering and Science* 27, 1987, p. 893-905.
- [26] J. H. Dumbleton and T. Murayama, *Temperature Dependence of the Dynamic Mechanical Behaviour of poly(ethylene terephthalate) fibers*, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift fur polymere* 220, 1967, p. 41-48.

- [27] E. Dargent, *Evolution de la microstructure de films polyester soumis à un traitement thermomécanique*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1994, 201 p.
- [28] H. J. Biangardi and H. G. Zachmann, *Influence of the arrangement of the crystals and the structure of the noncrystalline regions on the mechanical properties of polyethylene terephthalate*, Journal of Polymer Science, Polymer Symposium 58, 1977, p. 169-183.
- [29] J.-M. Haudin et B. Monasse, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, Physico-chimie des polymères, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères (GFP), ch. Cristallisation des polymères, Vol. 10, Strasbourg, 1996, p. 229-283.
- [30] A. Karim Oultache, Xiaohua Kong, Christian Pellerin, Josée Brisson, Michel Pézolet, Robert E. Prud'homme, *Orientation and relaxation of orientation of amorphous poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 42, 2001, p. 9051-9058.
- [31] Lapersonne. PhD, Thesis Doct Ing, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1991.
- [32] T. Asano, Francisco J. Balta Calleja, Araceli Flores, Motonori Tanigaki, Mohammad Forhad Mina, Chie Sawatari, Hideyuki Itagaki, Hiroshi Takahashi, Ichiro Hatta, *Crystallisation of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-Ray diffraction and microhardness*, Polymer 40, 1999, p. 6475-6484.
- [33] Jong Kahk Keum, Jinmo Kim, Sang Man Lee, Hyun Hoon Song, Yang-Kug Son, Jong-In Choi, and Seung Soon Im, *Crystallization and transient Mesophase Structure in Cold-Drawn PET Fibers*, Macromolecules 36, 2003, p. 9873-9878.
- [34] Ahmed I Abou-Kandil, Alan H Windle, *The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing*, Polymer 48, 2007, p. 5069-5070.
- [35] Shaofeng Ran, Zhigang Wang, Christian Burger, Benjamin Chu and Benjamin S. Hsiao, *Mesophase as precursor for strain-induced crystallisation in amorphous poly(ethylene terephthalate) film*, Macromolecules 35, 2002, p. 10102-10107.
- [36] Daisuke Kawakami, Shaofeng Ran, Igors Sics, Carlos Avila-Orta, Benjamin Chu and Benjamin S. Hsiao, *The structural study of amorphous poly(ethylene terephthalate) under extensional deformation by X-ray and Raman Spectroscopy*, Polymeric Materials : Science&Engineering 89, 2003, p. 712.
- [37] C. Martins and M. Cakmak, *Role of relaxation on strain Crystallization of Uniaxially Stretched poly(ethylene naphthalate) Films: A Mechanooptical Study*, Macromolecules 39, 2006, p. 4824-4833.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT MECANIQUE DU PET LORS DU BI-ETIRAGE SOUFFLAGE EN SURFACE LIBRE

IV.1. Description du prototype de soufflage libre.....	119
IV.2. Les cinématiques de soufflage libre.....	121
IV.2.1. Détermination des conditions d'essais	123
IV.2.1.1. Description des conditions thermiques	123
IV.2.1.2. Description des conditions mécaniques	126
IV.2.2. Etude cinématique globale	127
IV.2.3. Déformations locales.....	131
IV.3. Conclusion	134
Références bibliographiques	135

Les essais de traction réalisés au chapitre III, ont été conduits de sorte à contrôler au mieux les conditions expérimentales (température, vitesse de déformation et taux d'étirage) afin de faciliter la compréhension de leurs effets sur la microstructure du PET en cours et en fin d'étirage. Entre autre, nous avons réalisé ces essais dans des conditions isothermes, à vitesses de déformation faibles, pour lesquelles la dissipation au sein de l'échantillon est négligeable. Cependant, il a été démontré lors des travaux précédents que la déformation lors du procédé de bi-étirage soufflage est bien plus rapide et multiaxiale^[1-3]. Ainsi, les vitesses de déformation mesurées évoluent en cours de procédé, atteignant sur certaines zones de la bouteille en formation des valeurs de 80 s^{-1} , ce qui rend le réchauffement du matériau par dissipation visqueuse non négligeable^[1].

Au regard de ces multiples différences, il est donc légitime de se demander dans quelle mesure, les structures mono-étirées sont représentatives des microstructures bi-étirées soufflées. Afin d'obtenir des éléments de réponse, nous avons réalisé des essais de bi-étirage soufflage sur un prototype en soufflage libre instrumenté développé au CEMEF^[1]. Ce prototype permet de reproduire fidèlement les principales conditions et étapes du pré-soufflage du procédé de mise en forme industriel.

IV.1. Description du prototype de soufflage libre.

Le prototype utilisé est partiellement équivalent à une souffleuse industrielle et reproduit les différentes phases du pré-soufflage que sont le chauffage, l'étirage et le soufflage à faible pression (i.e. inférieure à 1 MPa soit 10 bar). Il permet le libre séquençage de ces phases, i.e. le retard au pré-soufflage (RPS). Cette installation antérieurement développée par le CEMEF^[1] (figure IV-1(b)), est pourvue d'un four IR (figure IV-1(a)). La mise en forme des corps creux peut donc être paramétrée par la température (et ses gradients), la durée et la pression nominale de pré-soufflage ainsi que la longueur de la tige d'élongation.

Le système permet, de plus, les mesures simultanées des différents paramètres : déplacement de la canne, force d'étirage, pression effective dans l'enveloppe, température (avec des pyromètres IR) et cinématique de déformation (grâce à une caméra rapide) de la paroi externe.

Enfin, un système de trempe à l'air permet de reproduire le figeage de la bouteille sur le moule froid et de « produire » des corps soufflés que nous analyserons par la suite. D'après des mesures réalisées par Gorlier *et al.*^[1], ce système conduit à une vitesse de refroidissement de 600 °C/min qui garantit l'efficacité de la trempe microstructurale du matériau. Tout ceci permet de mettre en place une stratégie d'étude complète intégrant conditions de soufflage, cinématique de déformation et analyse du corps soufflé.

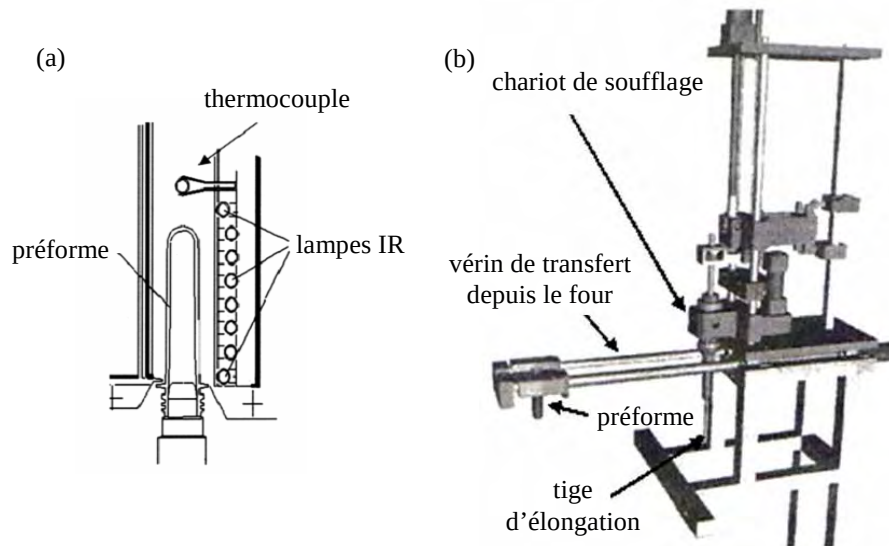


Figure IV-1 : (a) Représentation schématique d'une préforme dans un four IR. (b) Module de bi-étirage soufflage du prototype^[1].

Le four utilisé avant l'étape de pré-soufflage est constitué d'une série verticale de 8 lampes IR (figure IV-1(a)), couvrant toute la longueur de la préforme. La température de consigne de la préforme est indirectement fixée en réglant la puissance individuelle reçue par les lampes ainsi que la puissance globale du four. Techniquement, la puissance individuelle délivrée à chacune des lampes représente un pourcentage de la puissance globale du four. Les puissances effectives ne sont pas accessibles. Aussi utiliserons nous la variable de réglage (exprimée en %) pour référencer nos conditions de chauffage. Nous aurons par contre à cœur de mesurer les températures pour notre étude. Sur prototype, les préformes défilent une à une devant les lampes IR ; le goulot, déjà formé, est protégé par un système de refroidissement par circulation d'eau. Au cours de son séjour dans le four, la préforme est animée d'un mouvement rotatif dont le but est d'homogénéiser la température sur toute la circonférence. Une ventilation permet, quant à elle, d'éviter une surchauffe de la matière en surface. Ainsi le polymère atteint une centaine de degrés en quelques dizaines de secondes. Tout comme sur souffleuse industrielle, le temps de passage dans le four fait également partie des paramètres ajustables. Dans notre cas il est de 26 s.

Une fois chauffée, la préforme est acheminée vers le module de soufflage en 8 à 10 s. Toutefois, il est important de souligner que la préforme préchauffée n'est pas homogène d'un point de vue thermique. Un gradient longitudinal est imposé dans le but de contrôler le lieu d'amorçage de la déformation, un gradient dans l'épaisseur est subi du fait de l'absorbance et de la conductivité du polymère.

Une fois disposée sous le module de soufflage, la préforme est déformée.

Du fait de l'absence de moule, l'étape de soufflage à 4 MPa (i.e. 40 bar) généralement consécutive au pré-soufflage n'est pas reproduite sur ce prototype. Cette différence n'est toutefois pas grave car, comme l'ont démontré Gorlier *et al.*^[1] et Deloye^[2], la phase de pré-soufflage suffit à assurer la formation d'un volume équivalent voire supérieur à celui de la bouteille (cf. chapitre I) et donc induit des niveaux de déformation représentatifs. De plus le moule peut induire des effets dans l'épaisseur de la paroi^[2] sur la toute fin du soufflage rendant les essais encore plus hétérogènes.

En outre, l'absence de moule qui contraint toujours la déformation, permet d'étudier le potentiel de déformation du polymère et l'instrumentation complète permet d'établir l'influence des divers paramètres de réglage sur cette aptitude à la déformation. En particulier, nous verrons dans le prochain chapitre qu'en fonction des conditions de soufflage, pour une matière donnée, les volumes et géométries définitifs obtenus en fin de mise en oeuvre peuvent considérablement varier.

IV.2. Les cinématiques de soufflage libre.

Les études microstructurales mettent en jeu deux types de préformes formées de deux résines très proches : le PET F80, qui une fois injecté, a un IV de 0,72 dl/g et un PET F9 qui, une fois injecté a un IV de 0,69 dl/g. La première permettra d'illustrer les relations entre la cinématique de soufflage et la microstructure sur la base de diffraction aux grands angles. Sur la deuxième nous avons pu combiner des analyses RX aux grands (WAXS) et aux petits angles (SAXS).

Nous présentons ici les résultats mécaniques relatifs à la première préforme, soit une préforme injectée de 18,5 g (figure IV-2) d'épaisseur initiale de 2,75 mm proche de celle des plaques utilisées précédemment pour les essais de traction uni-axiale.

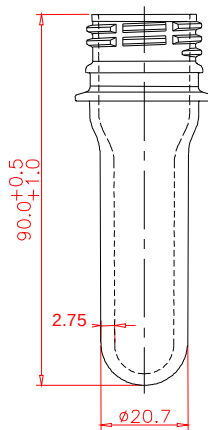


Figure IV-2 : Présentation de la préforme utilisée. Les dimensions sont données en mm.

La caractérisation de la déformation en différents points de la préforme nécessite l'utilisation d'un marquage. Réalisé par gravage mécanique, il est constitué de cellules de $6 \times 6 \text{ mm}^2$, appliqué sur 48 mm le long du corps cylindrique des préformes à partir de 15 mm sous le goulot, (figure IV-3). Le marquage est continu sur la circonférence. Les stries d'une largeur de 0,1 à 0,2 mm pour une profondeur de 0,1 mm, ont été usinées à l'aide d'une fraiseuse à commande numérique et d'un tour.

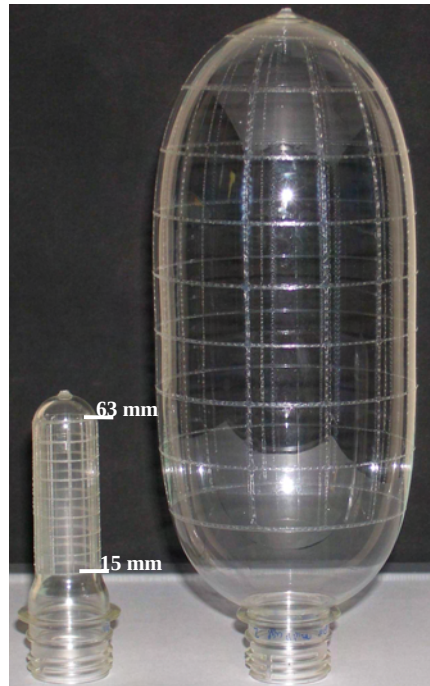


Figure IV-3 : Présentation d'une préforme gravée et des géométries de bouteilles obtenues.

Des études antérieures ^{[1][2]} que nous avons cherché par ailleurs à vérifier, démontrent que le marquage préserve les conditions de chauffage et qu'aucune trace nette d'accroissement des cinétiques de cristallisation liée à l'usinage des stries n'est perceptible. En outre, le soufflage de la bouteille s'effectue sans endommagement notable, ni incident. Enfin, les évolutions de force et de pression mesurées en cours de sollicitation, témoignent d'une altération très modérée de la mise en œuvre. Par conséquent, le bi-étirage soufflage d'une préforme gravée est représentatif de celui d'une préforme vierge ^{[1][2]}. Lors de la sollicitation, on admettra l'homogénéité de la déformation de chacune des cellules élémentaires composant le marquage. Enfin, des essais avec gravage interne et externe ^[2] ne laisse pas apparaître de différence de déplacement de la matière sur ces deux parois. Notons toutefois que compte tenu de la géométrie, les déformations ne sont pas homogènes pour autant.

Avant de déformer la préforme, le chauffage du matériau doit être optimisé selon deux critères :

- Etre le plus représentatif possible du gradient thermique externe mesuré le long des préformes sur site industriel ;
- Obtenir une bouteille « correcte » définie par un degré de transparence convenable, une bonne tenue mécanique impliquant une bonne répartition des épaisseurs, tout en réduisant la quantité de matériau non déformé au fond du corps creux que nous souhaitons le plus cylindrique possible.

IV.2.1. Détermination des conditions d'essais

IV.2.1.1. Description des conditions thermiques

▪ Profils de température le long de la préforme

Les conditions thermiques ont été déterminées à partir d'essais de soufflage réalisés sans tige d'élongation. Dans un premier temps, nous avons essayé d'obtenir un volume respectant les différents critères mentionnés en adoptant les paramètres thermiques « standards » définis précédemment par Deloye *et al.*^[2]. Autrement dit, les préformes ont été préchauffées en utilisant 5 lampes et un temps de séjour de 26 s dans un four fonctionnant à 60 % de sa puissance générale maximale (figure IV-4(a)). Elles ont ensuite été déformées en utilisant une pression nominale de 0,7 MPa pendant 265 +/- 10 ms.

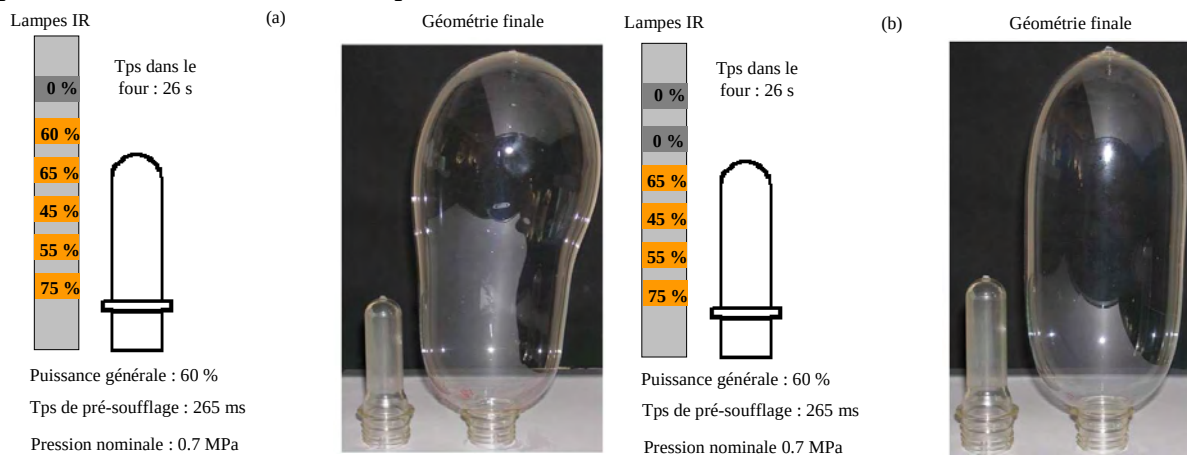


Figure IV-4 : Détermination des conditions thermiques. (a) Géométrie finale obtenue en utilisant 5 lampes. (b) Géométrie finale obtenue en utilisant 4.

Notre préforme étant plus courte que celle utilisée par Deloye *et al.*^[2] (i.e. 69 mm sous goulot contre 77 mm), l'usage de 5 lampes conduit à un surgonfflage du matériau en fond de préforme et donc à une forme inappropriée (figure IV-4(a)). Nous avons donc opté pour un protocole de chauffe faisant intervenir 4 lampes qui d'après la figure IV-4(b), conduit à un volume beaucoup plus satisfaisant tout en conservant la transparence du matériau.

Ayant fixé le nombre de lampes à utiliser ainsi que leur puissance relative individuelle, nous avons cherché à obtenir un profil de températures le long des préformes voisin de celui utilisé par nos partenaires industriels sur la même géométrie de préforme. Ces derniers ont utilisé une caméra IR. Pour notre part les températures ont été relevées tous les 5 mm par deux pyromètres préalablement étalonnés. Le premier pyromètre a été positionné en sortie de four et le second au niveau de la position atteinte par la préforme juste avant d'être soufflée. Compte tenu de la configuration des pièces servant à maintenir la préforme lors du soufflage, nous n'avons pu commencer les mesures de températures qu'à partir de 15 mm du goulot. La figure IV-5 présente les différents profils de températures obtenus en surface des préformes, pour différents pourcentages de puissance générale maximum (Wg) du four. Sur la figure l'abscisse Z représente la distance sous goulot. Compte tenu de notre système de mesure, il est clair que nous parlons ici des températures de la surface externe des préformes.

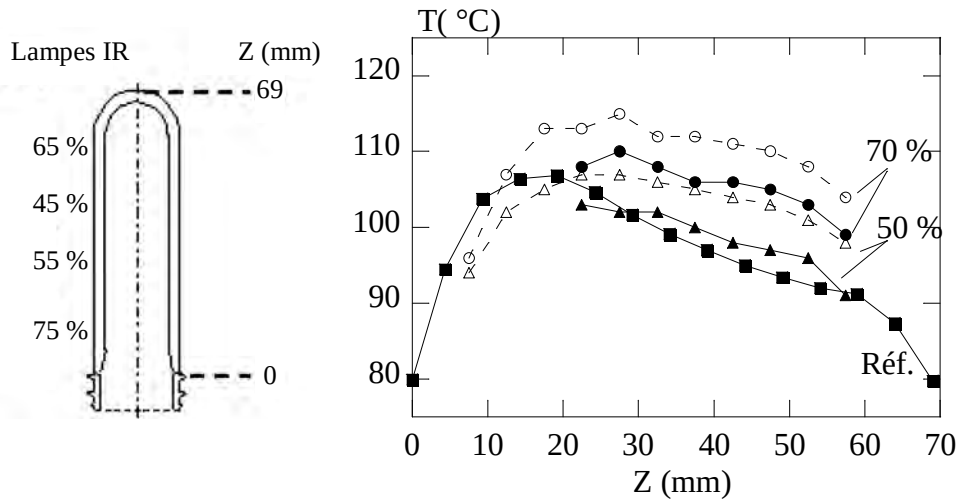


Figure IV-5 : Profils de températures obtenus le long des préformes pour différentes puissances de fonctionnement W_g du four sur prototype. Comparaison avec le profil de températures industriel (Réf.)
 Les symboles vides représentent les profils enregistrés en sortie de four. Les symboles pleins représentent les profils enregistrés juste avant soufflage.

Lorsque l'on compare les températures relevées par les deux pyromètres, on constate que les profils de températures en sortie de four et avant sollicitation sont globalement de même allure. Cependant, lorsque la préforme est transférée du four vers le module de soufflage, la température en chaque point du matériau chute de 5 °C environ.

Par ailleurs, les résultats démontrent que nous sommes en mesure de reproduire, sur le prototype, le profil de températures longitudinal externe obtenu sur site industriel avant soufflage (courbe Réf. de la figure IV-5) moyennant une puissance générale de 50 % (i.e. une température moyenne de 99 °C). Cependant, suite à ce réglage, le matériau en fond de préforme ne parvient pas à se déformer suffisamment (bouteille 1 de la figure IV-6) s'il est sollicité avec une pression nominale de 0,7 MPa pendant 265 +/- 10 ms. Une simple augmentation du temps de soufflage à 365 +/- 10 ms avec une pression nominale de 0,7 MPa, réduit cette perte de matière mais le corps de la bouteille perd alors sa transparence, signe d'un endommagement mécanique (bouteille 2 de la figure IV-6). Cette turbidité résulte probablement d'une température trop faible ou d'une vitesse trop élevée lors du soufflage (i.e. T trop proche de T_α). La solution pour remplir tous nos critères est de chauffer légèrement plus nos préformes (bouteille 3 de la figure IV-6, 106 °C). Sur prototype, il n'est donc pas possible de mettre en forme une bouteille correcte (au sens où nous l'avons définie) avec le même gradient de températures à l'extérieur de la préforme que celui résultant du chauffage industriel. Ce constat a déjà été fait dans d'autres circonstances^[2]. Très probablement, les différences entre les fours utilisés en termes de ventilation, de nombre, de nature et de vieillesse des lampes ainsi qu'en termes de temps de transfert four – soufflage voire de taux de remplissage du four (toujours plein en conditions industrielles à la différence du prototype) rendent illusoire d'extrapoler un réglage d'une machine à l'autre. Il se peut que la similitude des profils de températures externes, n'implique pas l'équivalence des gradients dans l'épaisseur. Ce point souligne la grande complexité du problème thermique soulevé par le chauffage des préformes.

Suite à ces observations, nous avons donc opté pour un protocole utilisant un W_g de 70 % (i.e. une température longitudinale moyenne de 106 °C), qui après déformation à 0,7 MPa durant 265 ms, conduit à une géométrie respectant les critères de qualité que nous nous sommes fixés (bouteille 3 de la figure IV-6).

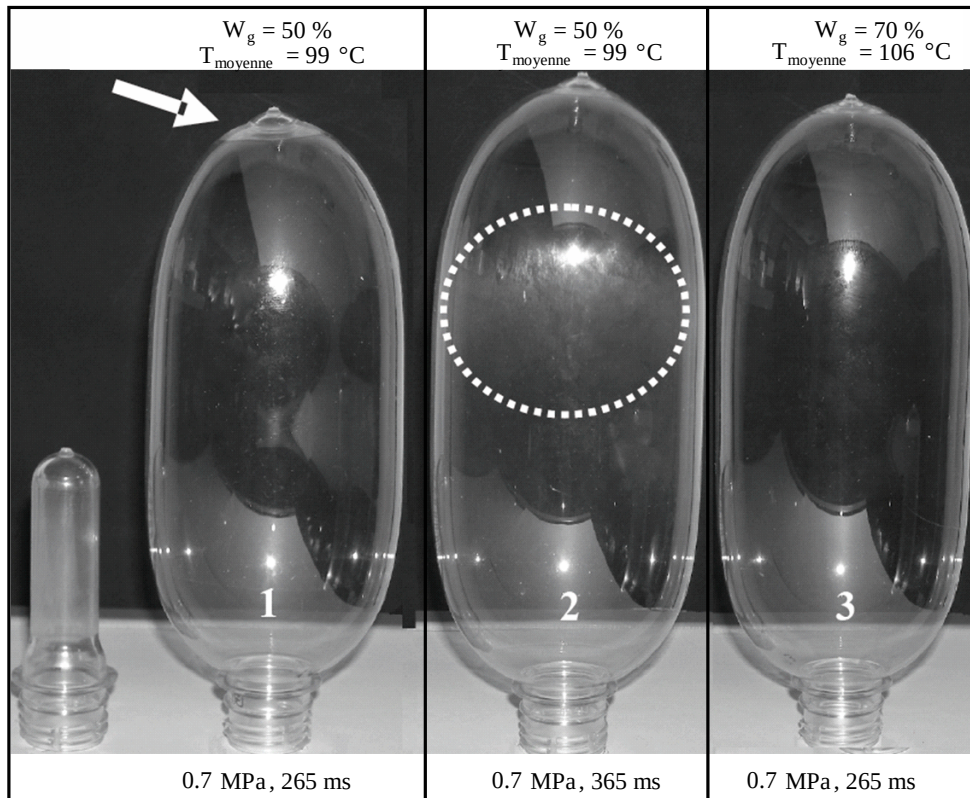


Figure IV-6 : Illustration des différents tests effectués pour parvenir à la « bonne bouteille » 3.

▪ Gradient thermique dans l'épaisseur

Après avoir défini les paramètres thermiques satisfaisants d'un point de vue macroscopique, nous avons complété notre étude thermique par des mesures de températures en paroi interne et externe, relevées pour une position sous goulot Z de 47,5 mm. La figure IV-7 illustre le protocole utilisé lors de ces mesures.

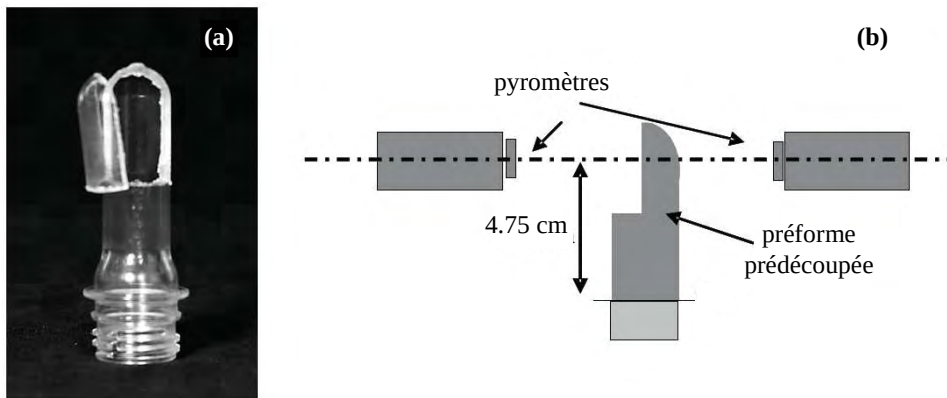


Figure IV-7 : (a) Pré-découpe des préformes. (b) Description du protocole utilisé pour mesurer les gradients thermiques dans l'épaisseur des préformes.

Mis au point par Deloye *et al.*^[2], ce protocole utilise une préforme prédécoupée suivant un plan médian (figure IV-7(a)). Lors du passage dans le four, la partie découpée (i.e. la coiffe) est maintenue par de la graisse thermique afin de se rapprocher au mieux des conditions de chauffage réelles. Dès sa sortie de four, la préforme est extraite du cycle de soufflage, décoiffée et placée entre deux pyromètres identiques positionnés en vis-à-vis (figure IV-7(b)). La durée nécessaire pour extraire manuellement la préforme du cycle technologique est

d'environ 4 s. Une fois disposée entre les deux pyromètres, les mesures des températures interne et externe en fonction du temps débutent. Le soufflage démarre quant à lui 4 à 5 s après le début des mesures de températures (figure IV-8).

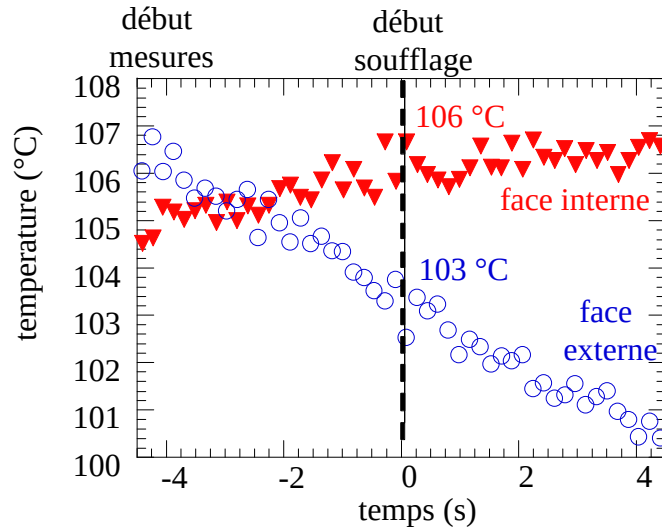


Figure IV-8 : Profil des températures des parois interne et externe en $Z = 4,75$ cm.

La Figure IV-8 décrit l'évolution locale (i.e. pour $Z = 47,5$ mm) au cours du temps des températures mesurées en parois interne et externe de la préforme. Dans le temps de la mesure, on constate que la température des deux faces évolue de façon monotone mais opposée. Initialement plus chaude que la paroi interne, la face externe tend à refroidir par convection alors que la face interne est réchauffée par conduction, un équilibre thermique entre les parois chaudes et froides tendant à s'établir^{[2][4]}. Il convient également de constater qu'en ce point de la préforme, le gradient thermique s'inverse avant que ne débute le soufflage, ce qui peut influencer le comportement du matériau au cours de formation de la bouteille. En début de soufflage, la température de la face interne apparaît supérieure de 3 °C à celle de la face externe. Ces résultats démontrent clairement que les températures de la préforme sont sujettes à des variations non négligeables durant la courte durée (i.e. 8 à 10 s) de son transfert du four au module de soufflage. Toutefois, d'après Deloye *et al.*^[2], l'inversion de gradient peut parfois se produire après le début du soufflage. Cette différence de résultat n'est pas choquante car très dépendante des conditions thermiques ainsi que de la géométrie dont l'épaisseur des préformes utilisées.

Retenons ici, que tout gradient confondu, la température du matériau au moment du soufflage peut varier de 97 °C à 106 °C environ.

IV.2.1.2. Description des conditions mécaniques

Après avoir mis au point le protocole de chauffage, les préformes vont être bi-étirées soufflées en gardant les paramètres de pression nominale et durée de pré-soufflage constants respectivement à 0,7 MPa et 265 ± 10 ms. Notre étude va porter sur deux types de mise en forme pour lesquelles, la préforme sera simplement soufflée ou soufflée après avoir été étirée avec un RPS de 0 % et 22 % (figure IV-9). Sans doute aurait-il été utile d'augmenter encore les températures car ces essais révèlent une légère opalescence de sur-étirage (endommagement du polymère). Toutefois notre objectif n'étant pas la production de bouteille nous tolérerons ce défaut.

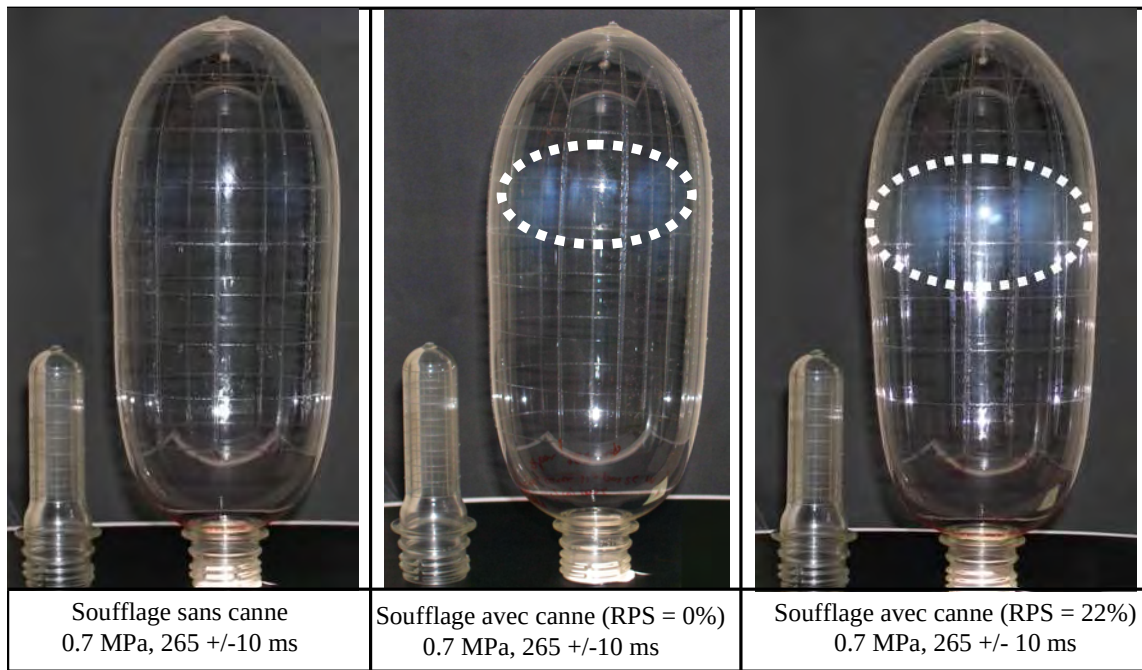


Figure IV-9 : Définition des conditions mécaniques utilisées lors du procédé.

IV.2.2. Etude cinématique globale

Au cours du procédé, le suivi des cinématiques globales est réalisé en corrélant des mesures de force et de pression avec un suivi vidéo-métrique rapide (i.e. 1000 images/s) (figure IV-10).

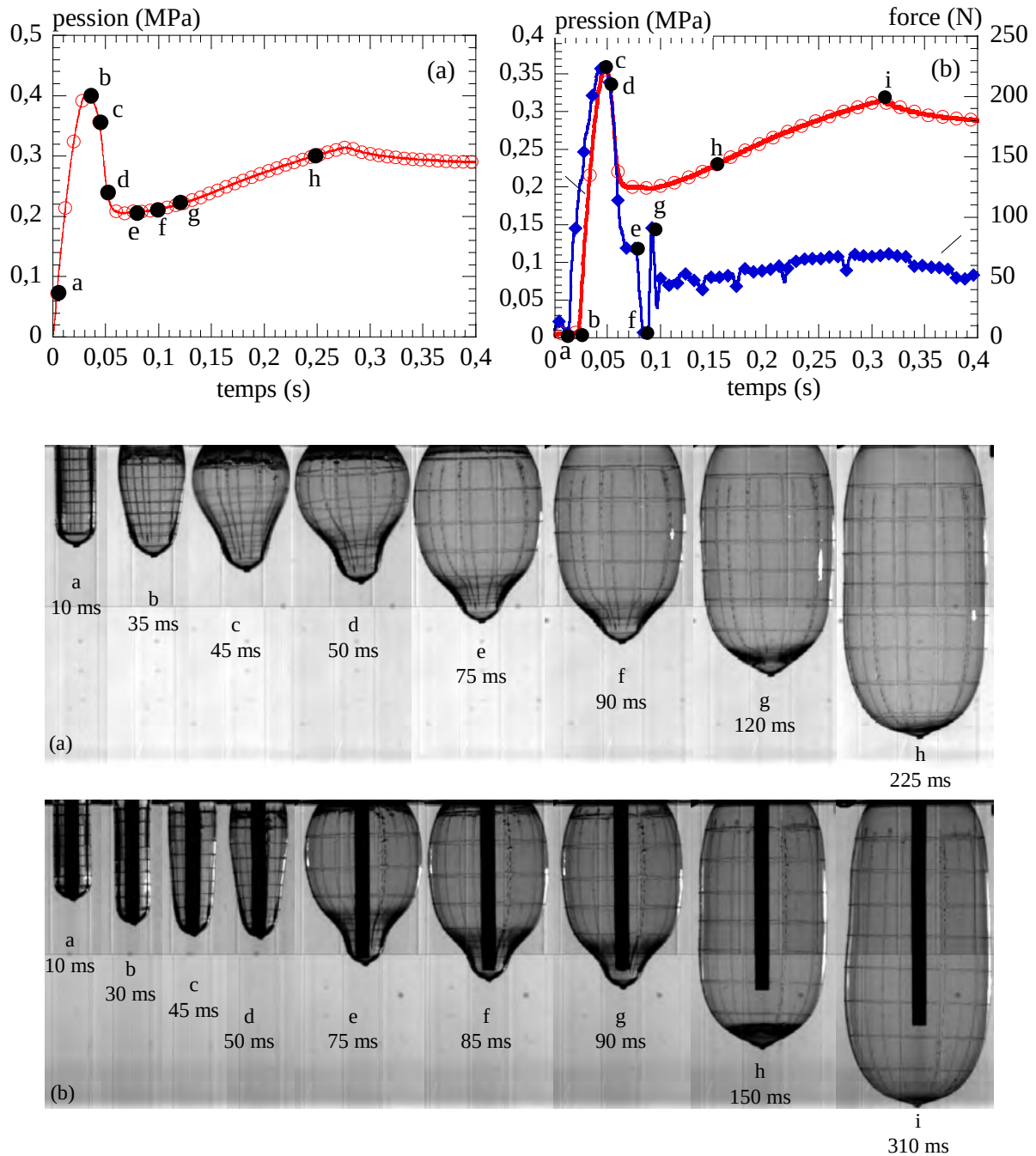


Figure IV-10 : Corrélation des séquences vidéo-métriques et des courbes d'effort et de pression interne. (a) Soufflage pur sans tige d'élongation. (b) Soufflage avec tige d'élongation (RPS = 22 %).

Le déroulement de la mise en forme suit le schéma classique (cf. chapitre I) :

- Le matériau est d'abord soumis à une phase d'étirage pure liée au RPS dans le cas où la tige d'élongation est utilisée ;
- Le matériau se déforme ensuite principalement suivant le diamètre de la préforme lors du développement d'une bulle sous le goulot ;
- Le matériau poursuit sa déformation par bi-étirage lors de la propagation de la bulle le long de la préforme avant d'être refroidi en fin de sollicitation ;

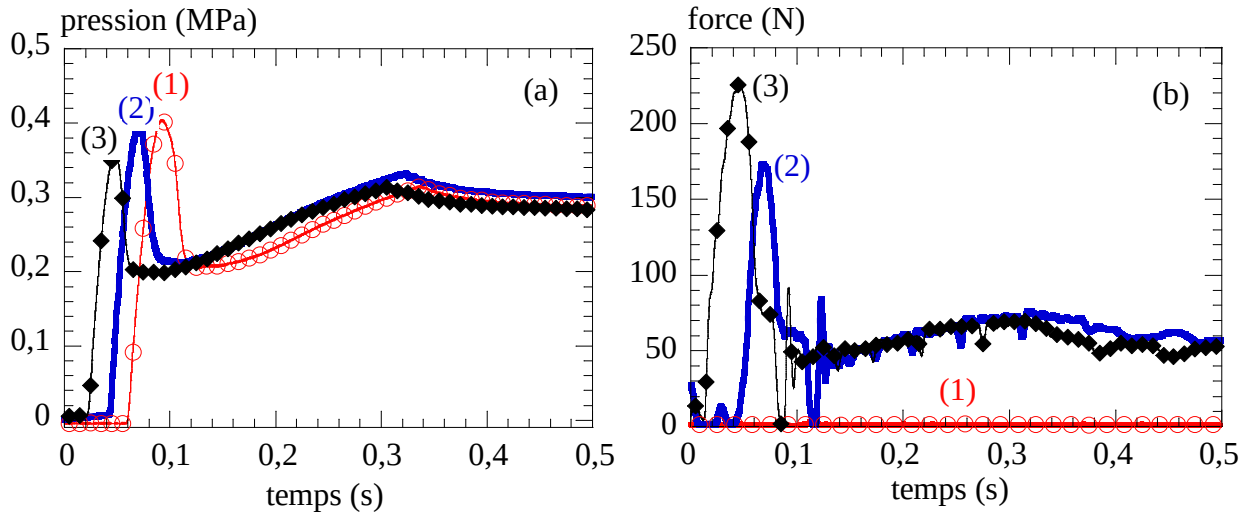


Figure IV-11 : Comparaison des profils de pression interne (a) et d'efforts (b) pour différentes conditions de soufflage : (1) soufflage pur sans tige d'élongation, (2) soufflage avec tige d'élongation (RPS = 0 %), (3) soufflage avec tige d'élongation (RPS = 22 %).

La pression à l'intérieur de la préforme au moment où la bulle est amorcée est d'autant plus élevée que le RPS est faible (figure IV-11). La valeur maximale de la pression interne (i.e. 0,41 MPa) est d'ailleurs atteinte dans le cas où le matériau est soufflé sans tige d'élongation. L'étirage, en réduisant l'épaisseur, rend le soufflage plus aisé.

Au-delà de ce maximum, la pression décroît brutalement, parallèlement à l'augmentation de volume puis réaugmente modérément. Ces observations démontrent que la pression interne n'est pas un paramètre que l'on impose mais une variable intimement liée à la cinématique de déformation du matériau qui, pour sa part, dépend de la température, du RPS et de la pression nominale employés. En outre, d'après les maxima de pression relevés dans chacun des cas de figure, la valeur nominale initialement fixée par l'opérateur n'est jamais atteinte.

Ces tendances semblent confirmées par les courbes d'effort. Cette fois, plus le RPS est élevé, plus les maxima d'effort relevés sont importants. Cependant, ces maxima ne dépendent pas strictement du RPS utilisé car ici, les maxima d'effort correspondent au moment où le soufflage devient effectif, atténuant par conséquent, les efforts exercés sur la tige.

Il est également important de souligner que lors du soufflage avec tige, les séquences filmées décrivent un développement et une propagation très rapide de la bulle si bien que le contact entre la tige et le fond de la préforme est rompu avant même que la tige n'atteigne sa position finale (figure IV-10 (b) point e à g). Ce résultat signifie que la longueur réelle d'étirage L_e n'est pas nécessairement imposée par le déplacement de la tige d'étirage. Par conséquent, le RPS qui s'exprime comme un pourcentage de la longueur réelle d'étirage, ne l'est pas non plus. Autrement dit, la longueur d'étirage L_e et le RPS ne peuvent être déduits qu'à l'issue des mesures (figure IV-12) et se distinguent des paramètres que l'on peut initialement imposer.

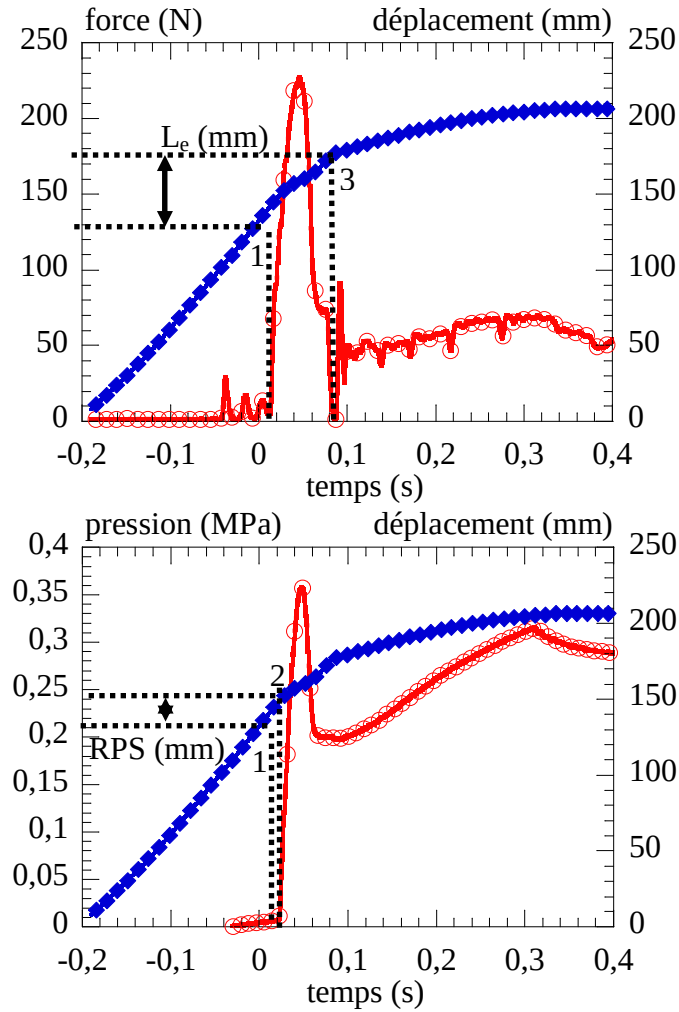


Figure IV-12 : Méthode de calcul du RPS en fonction des profils de déplacement, de pression et d'effort internes enregistrés en cours de sollicitation.

A l'issue de l'acquisition des données, la longueur d'étirage réelle L_e est déduite de la distance parcourue par la tige entre le moment où elle entre en contact avec la préforme (augmentation de la force) et celui où le contact est rompu (décroissance de la force). Le RPS en mm est la distance parcourue entre le moment de premier contact et l'admission de l'air (augmentation de la pression). La valeur du RPS en % est donnée par eq. (IV.1) :

$$RPS(\%) = \frac{RPS(mm)}{L_e(mm)} \times 100 \quad (IV.1)$$

Ces différents résultats illustrent clairement le couplage significatif qui existe entre les différents paramètres impliqués lors du procédé de bi-étirage soufflage au cours duquel, les cinématiques de déformation sont dictées par la rhéologie du matériau, et de fait, par les distributions de températures dans la préforme.

IV.2.3. Déformations locales

L'étude des cinématiques locales a été réalisée, au moyen du logiciel Visilog 6.4, en traitant successivement les images filmées lors du procédé. Cette analyse d'images nous a permis d'obtenir l'évolution des déformations (ou taux d'étirage) axiales et orthoradiales. (figure IV-13).

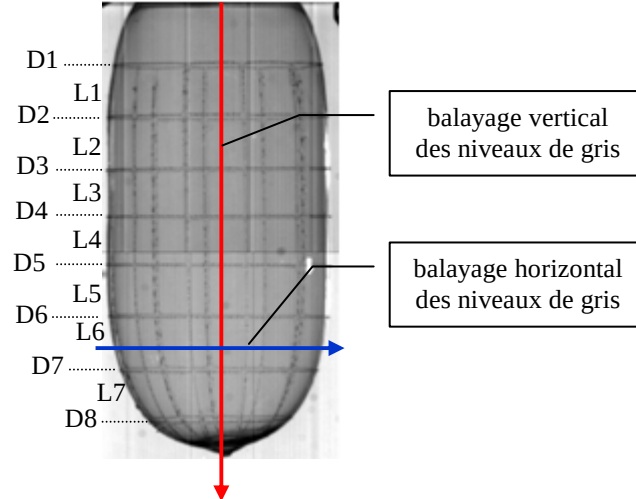


Figure IV-13 : Désignation des éléments de matière utilisés pour l'étude des cinématiques locales. Description des méthodes de balayage de niveaux de gris employée pour évaluer les longueurs L des éléments du marquage et les diamètres locaux D de la bouteille.

Les positions retenues pour cette étude sont illustrées à la figure IV-13 et correspondent aux éléments (2), (4) et (7) du marquage pour lesquels les longueurs L2, L4 et L7 ainsi que les diamètres D2, D5 et D8 ont été systématiquement mesurés en relevant sur chaque image, les profils de niveaux de gris (a) et (b) (figure IV-14).

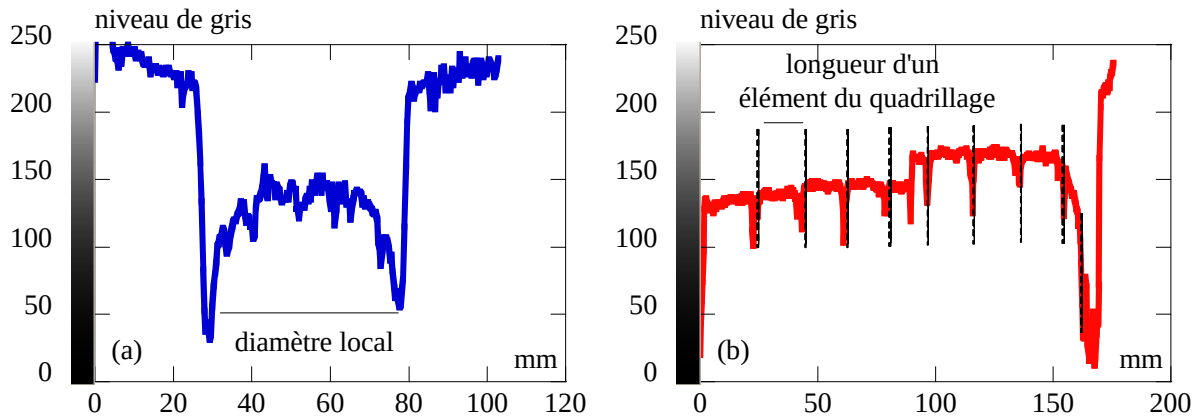


Figure IV-14 : (a) Balayage horizontal des niveaux de gris réalisé pour évaluer les déformations orthoradiales. (b) Balayage vertical des niveaux de gris réalisé pour évaluer les déformations axiales.

Après traitement, on peut donc tracer, en fonction du temps et des conditions de sollicitation, les taux d'étirage et les vitesses de déformation suivant les directions axiales (figure IV-15) et orthoradiales de la bouteille (figure IV-16).

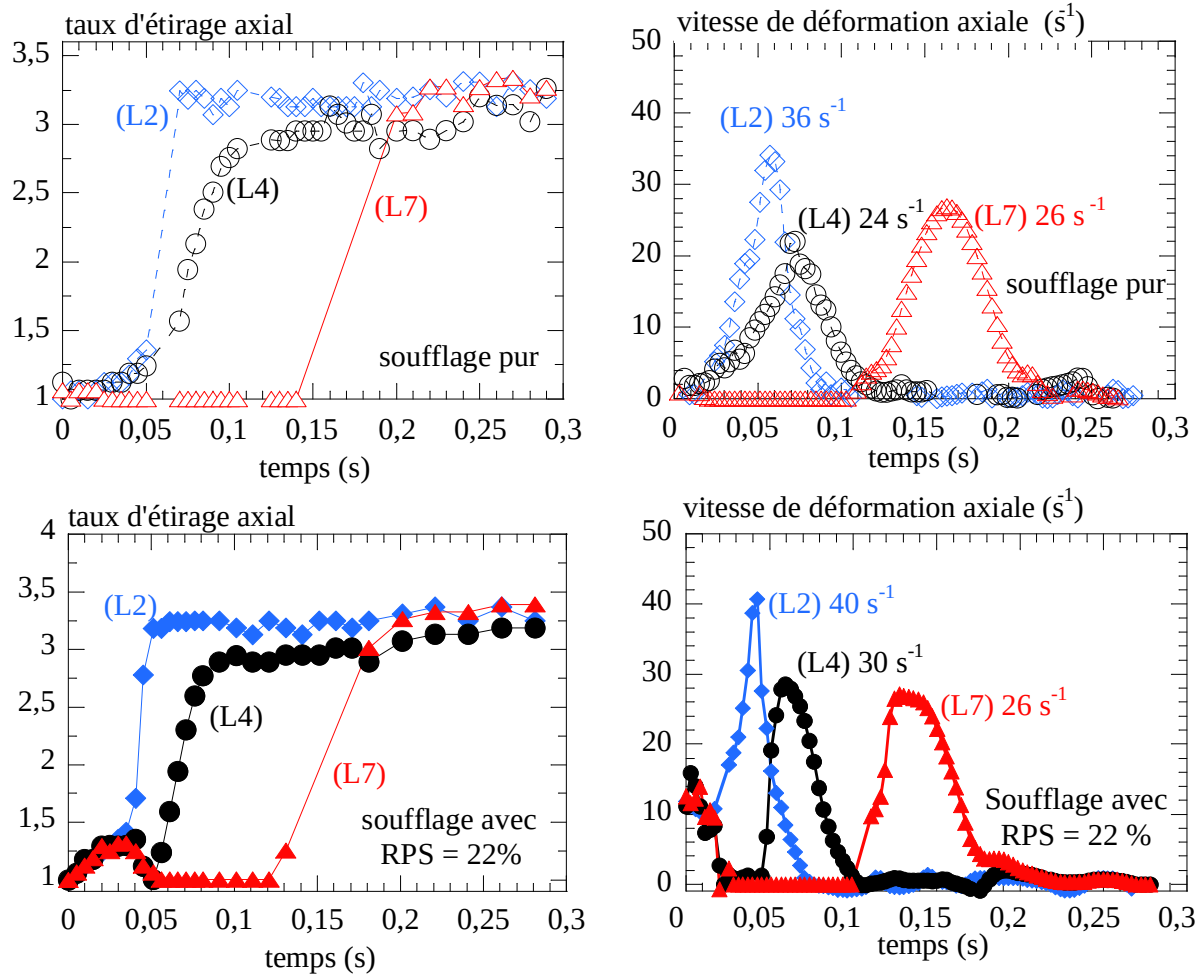


Figure IV-15: Evolution suivant la direction axiale des bouteilles, des taux d'étirage et des vitesses de déformation lors des soufflages sans et avec tige d'élongation (RPS = 22 %).

Du fait de la perte rapide du contact, la tige n'agit que peu sur nos soufflages (figure IV-10), Ainsi, les mécanismes de soufflage avec un RPS de 22 % s'apparentent à ceux du soufflage pur. Pourtant, en dépit des similitudes relevées il est important d'indiquer que l'utilisation de la tige d'élongation avec un RPS de 22 % entraîne des différences de cinétique de soufflage (figure IV-15 et 16).

La tige induit une légère accélération de l'étirage axial dans la partie haute de la bouteille (L2 et L4) où le matériau est déformé avec une vitesse de déformation axiale moyenne de 10 s^{-1} durant la phase de RPS (soit les premières 35 ms). Localisé au voisinage du fond de la préforme, l'élément (L7) est lui aussi influencé par la présence de la tige mais dans une moindre mesure (environ pendant 20 ms). De même l'étirage orthoradial (D2) est légèrement augmenté en soufflage pur. Ceci se traduit par une forme un peu plus allongée de la bouteille étirée soufflée.

Il convient également de constater que pour chacune des positions, le taux d'étirage longitudinal atteint une valeur limite moyenne de $3,2 \pm 0,2$ en fin de sollicitation. Pour la direction transverse ce taux atteint une limite de l'ordre de 3,4 à l'exception du bas de la bouteille. La stabilisation du taux d'étirage avant la fin du soufflage, alors qu'aucun moule n'est utilisé, nous indique que les éléments de matière 1 à 7 ont connu un durcissement structural significatif au cours du procédé.

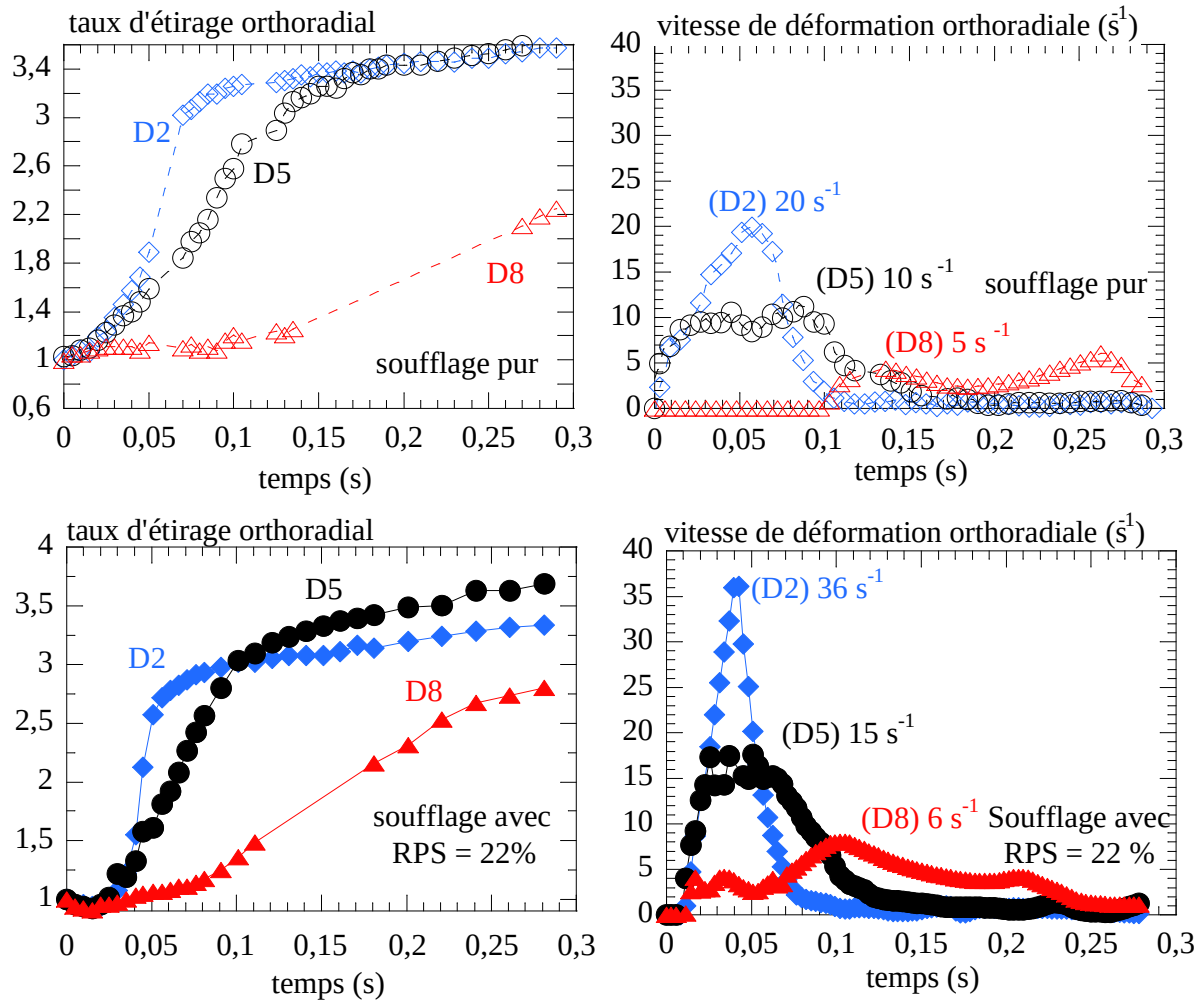


Figure IV-16 : Evolution suivant le diamètre des bouteilles, des taux d'étirage et des vitesses de déformation lors des soufflages sans et avec tige d'elongation (RPS = 22 %).

Enfin, lorsqu'on compare l'allure des courbes de vitesse et/ou de taux d'étirage suivant les deux directions de référence du procédé, on se rend compte de la forte anisotropie et hétérogénéité des déformations du matériau lorsque la bouteille se forme.

Si nous réunissons nos observations en termes de températures (97 à 106 °C) et de vitesses (5 à 40 s^{-1}), en négligeant tout échauffement éventuel et en tenant compte de notre courbe maîtresse (eq. III.4) les vitesses équivalentes à la température de référence s'échelonnaient de 0,02 à 1 s^{-1} dans le procédé. Ceci place le matériau dans la zone de la gamme de mise en œuvre la plus proche de la relaxation α (figure III-4). Cette proximité explique la facilité avec laquelle nous avons provoqué les opalescences^[2] car nous sommes là à la limite de la gamme de mise en œuvre comme la définit Deloye. Cela n'est donc pas surprenant que les zones les plus opalescentes soient proches des zones sollicitées rapidement en présence de tige. Les essais de traction ont, quant à eux, pris place dans la partie basse vitesse de la gamme de formage (figure III-4). Pour différentes qu'elles soient, ces deux gammes sont toutes deux représentatives du PET caoutchoutique et intéressent donc « le même matériau ».

Si on néglige le caractère bi-axial, on pourrait donc s'attendre à ce que le taux d'étirage limite soit plus faible lors du soufflage, ce qui est le cas (figure IV-17 ci-dessous où les traits sont les limites observées sur le prototype). Les taux limites observés sur le prototype sont donc assez

cohérents avec nos mesures en traction et ce que nous avons compris des effets de vitesse et de température.

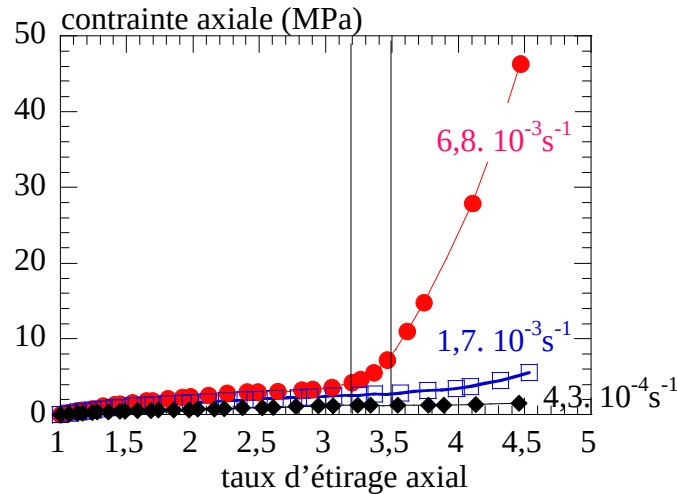


Figure IV-17 : Positionnement des taux d'étirage atteints en bi-étirage soufflage sur les courbes de comportement mécanique équivalentes $\dot{\epsilon}_{\text{eq}}/T_{\text{réf}}$, obtenues à l'issue des essais de mono-étirage.

IV.3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, la recherche des paramètres thermiques appropriés à la fabrication d'une bouteille dite correcte, nous a enseigné le rôle essentiel de la phase de chauffage sur la faisabilité d'une bouteille et sur les répartitions de matière.

Puis, nous nous sommes attachés à décrire pour le mieux les cinématiques de soufflage afin d'améliorer notre compréhension du comportement mécanique du matériau dont dépendent les microstructures et propriétés induites des bouteilles.

En particulier, lorsqu'il est non géométriquement contraint par la présence d'un moule, le matériau semble connaître un durcissement structural relativement significatif. Autrement dit, les microstructures que nous allons étudier, par la suite, sur les bouteilles à l'issue du procédé sont directement représentatives d'un état de durcissement mécanique non négligeable du matériau.

La comparaison entre les microstructures bi-étirées soufflées sans moule et mono-étirées est légitime puisque pour des échantillons mono-étirés, les modifications nettes de la microstructure n'ont été observées qu'au cours du durcissement structural. De plus, les gammes de vitesse et de température apparemment très différentes mettent le matériau dans des états équivalents lors des tractions et lors du soufflage.

Références bibliographiques

- [1] E. Gorlier, *Caractérisation multiaxiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : Application au cas du PET*, Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [2] E. Deloye, *Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET -étude expérimentale-* Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 124 p.
- [3] Mukerrem Cakmak, James L. White, and Joseph E. Spruiell, *An Investigation of the Kinematics of Stretch Blow Molding Poly(ethylene Terephthalate) Bottles*, Journal of Applied Polymer Science 30, 1985, p. 3679-3695.
- [4] S. Monteix, *Modélisation du chauffage convecto-radiatif de préformes en P.E.T. pour la réalisation de corps creux*. Thèse de Doctorat Sciences et Génie de Matériaux, Ecole National Supérieure des Mines de Paris, 2001, 224 p.

CHAPITRE V

EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DU PET LORS DU BI-ETIRAGE SOUFFLAGE

V.1. Textures induites par un soufflage en surface libre.....	137
V.1.1. Caractérisation globale par diffraction des rayons X.	137
V.1.1.1 Prélèvement des échantillons	137
V.1.1.2. Description des textures	138
V.1.2. Caractérisation de l'orientation des chaînes polymères	140
V.2. Microstructures induites par un soufflage en surface libre.	148
V.2.1. Description des conditions d'essais.....	148
V.2.2. Analyse microstructurale ; Caractérisation SAXS	150
V.2.3. Modélisation morphologique	154
V.2.4. Etude complémentaire par analyse MEB	155
V.3. Etude comparative des échantillons soufflés sur prototype et souffleuse industrielle ...	157
V.3.1. Protocole expérimental	157
V.3.2. Etude comparative des microstructures.....	159
V.3.3. Quelques éléments sur les propriétés mécaniques induites.....	161
V.4. Discussion et conclusion	165
Références bibliographiques	169

Cette partie est consacrée à l'analyse microstructurale des bouteilles soufflées en surface libre. Dans un premier temps, nous allons analyser la microstructure à l'issue des essais de soufflage réalisés dans les conditions (i.e. 106 °C) précédentes. Puis, nous présenterons les microstructures observées en combinant WAXS et SAXS. Pour finir, nous exposerons les résultats préliminaires relatifs à l'étude comparative des microstructures et propriétés induites des bouteilles soufflées sur prototype et sur machine industrielle.

V.1. Textures induites par un soufflage en surface libre.

V.1.1. Caractérisation globale par diffraction des rayons X.

V.1.1.1 Prélèvement des échantillons

Intéressons nous d'abord aux préformes en PET F80 de 18,5 g et aux deux modes opératoires avec et sans tige d'élongation décrits au chapitre IV. Le tableau V-1 rappelle les principaux paramètres utilisés lors de ces essais.

	T (°C)	RPS (%)	P _{nominale} (MPa)	Tps de pré-soufflage
Soufflage sans canne	106 °C	néant	0,7 MPa	265 ms
Soufflage avec canne	106 °C	22 %	0,7 MPa	265 ms

Tableau V-1 : Paramètres technologiques employés lors des soufflages avec et sans tige d'élongation.

A l'issue du soufflage, les échantillons ont été prélevés dans les positions (2), (4) et (7) du marquage précédemment étudié par vidéométrie. D'autres échantillons (désignés par (0) et (8)) situés respectivement dans les zones hémisphériques sous goulot et en fond de bouteilles ont également été étudiés (figure V-1).

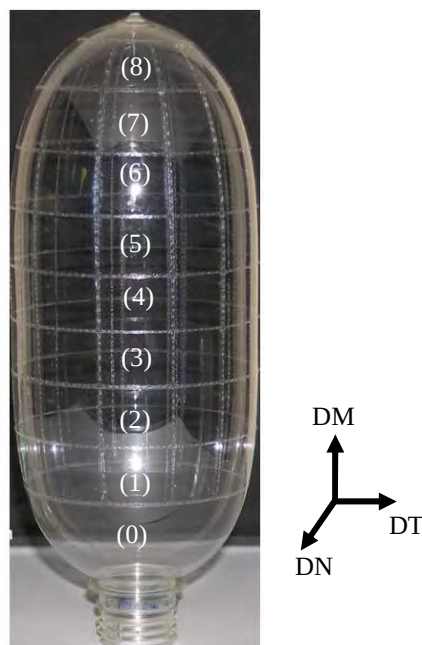


Figure V-1 : Localisation des différents échantillons prélevés pour analyse microstructurale.

Les échantillons retenus sont représentatifs de l'hétérogénéité de la distribution des épaisseurs le long de la bouteille (figure V-2).

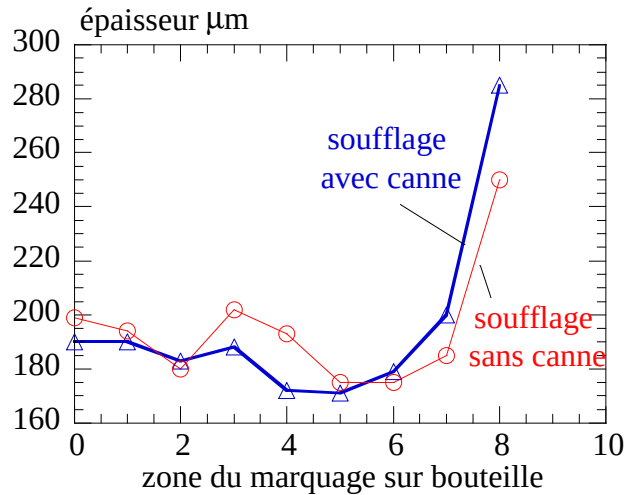


Figure V-2 : Profil des épaisseurs mesurées le long des bouteilles soufflées avec et sans tige d'élongation. Epaisseurs données à $\pm 20 \mu\text{m}$ près.

Nous caractérisons leur microstructure de façon équivalente aux essais traction par analyse des diffractions des rayons X. Pour compléter l'étude nous confronterons nos résultats à des mesures par spectroscopie infra rouge réalisées par d'autres partenaires du projet (Queens University de Belfast^[1]).

V.1.1.2. Description des textures

Nous reproduisons le mode de caractérisation présenté au chapitre III. La figure V-3 présente l'allure générale des clichés de diffraction observés dans le plan de référence (DM, DT) de la bouteille pour toutes positions et modes de sollicitation confondus. Dans ce cas DM est la direction longitudinale et DT la direction transverse. Comme très peu de différences ont été constatées entre les échantillons soufflés avec et sans canne nous décrirons uniquement les résultats obtenus que suivant l'un des deux modes opératoires.

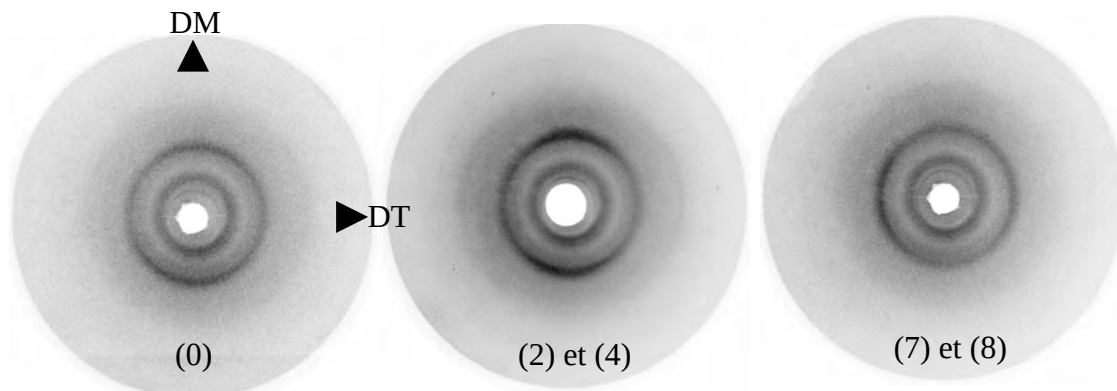


Figure V-3 : Cliché de diffraction WAXS-2D observés sur les éléments de matière (0), (2), (4), (7) et (8) du marquage des bouteilles. DM = axe de la bouteille, DT = diamètre de la bouteille.

Au vu de ces clichés de diffraction, les corps soufflés semblent très peu cristallins et isotropes, ce qui corrobore les observations antérieures faites par Gorlier *et al.*^[2]. Toutefois, l'étude plus attentive des différents profils d'intensité diffractée en transmission (figure V-4(a)) et en réflexion (figure V-4(b)) suivant les directions axiale ($\phi = 0^\circ$) et orthoradiale ($\phi = 90^\circ$) de la bouteille, précise la nature de l'organisation structurale au sein du matériau.

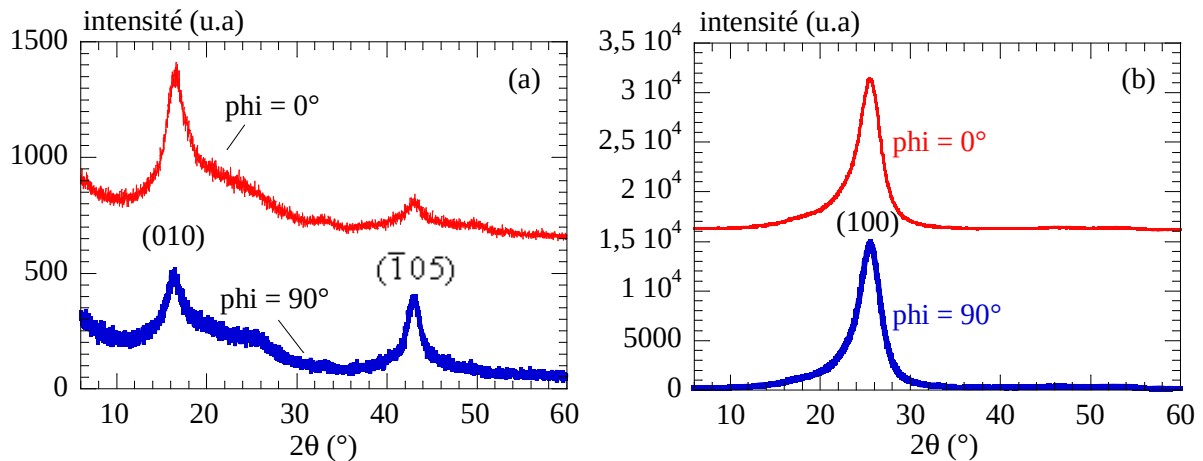


Figure V-4 (a) Diffraction des familles (010) et $(\bar{1}05)$ en mode transmission (b) Diffraction des familles (100) en mode réflexion. $\Phi = 0^\circ$: direction axiale de la bouteille, $\Phi = 90^\circ$: direction orthoradiale de la bouteille. Courbes arbitrairement décalées suivant l'axe des ordonnées.

En effet, sur le balayage radial en transmission (figure V-4(a)), on peut nettement distinguer les diffractions des familles de plans (010) et $(\bar{1}05)$, respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe des chaînes polymères^[3]. Suivant la position étudiée sur la bouteille, ces familles de plans diffractent avec des intensités relatives qui varient selon la direction de référence étudiée. Ce résultat, très important, n'est volontairement pas détaillé sur les profils radiaux mais le sera avec plus de pertinence, sur les figures de pôles et surtout sur les profils azimuthaux, dans la suite de cet exposé.

En outre, en mode réflexion et quelle que soit la direction de référence (figure V-4(b)), le balayage radial démontre la présence des plans (100), connus pour être coplanaires aux noyaux benzéniques de la macromolécule^[3].

Une fois de plus, l'approche unidimensionnelle permet d'affiner les caractéristiques microstructurales du matériau. Dans le cas présent, le matériau qui paraît très peu cristallin voit toutefois sa microstructure modifiée soit en cours de bi-étirage soufflage soit lors de l'étape de refroidissement qui a suivi. En particulier, nous mettons clairement en évidence l'existence des réflexions $(\bar{1}05)$ invisibles sur les clichés 2D.

Quoi qu'il en soit, dans les conditions utilisées ici, la cristallisation du matériau n'est de toute évidence pas terminée, à l'issue du processus complet de fabrication de la bouteille, alors que d'évidence, il a atteint sa limite d'extensibilité (durcissement). Cette observation est confirmée par les essais de recuit qui ont été ici réalisés au cours de mesures DMTA, sur l'échantillon (4) du marquage (figure V-5(c)).

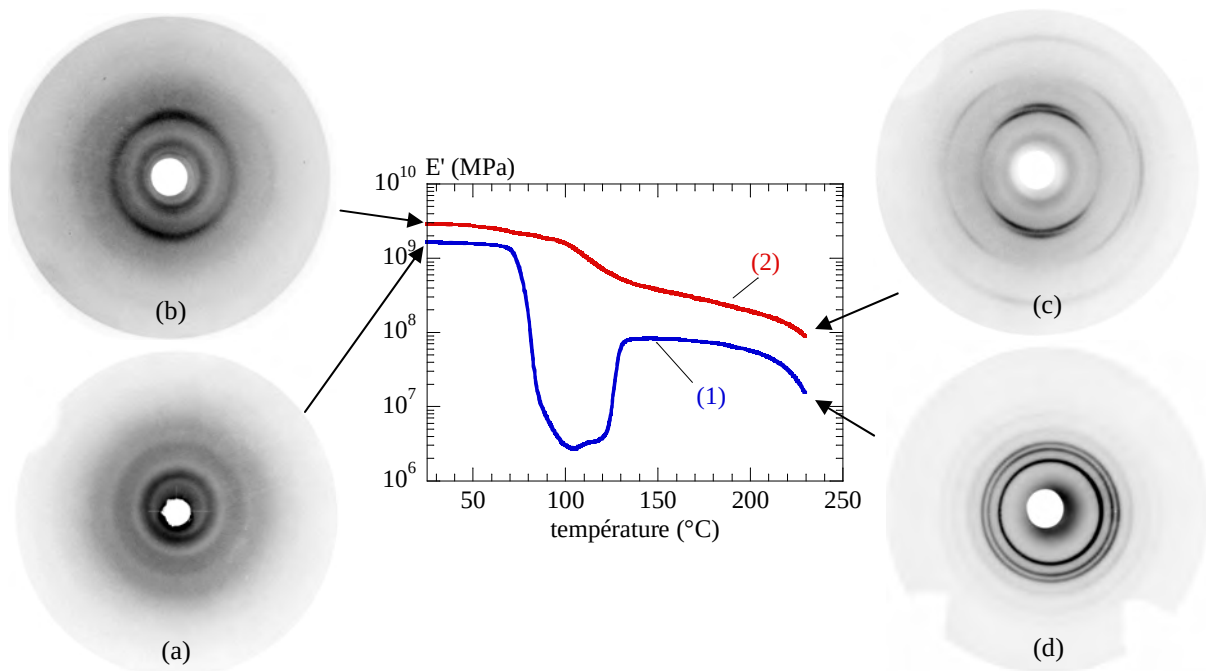


Figure V-5 : Clichés WAXS-2D obtenus avant ((a) et (b)) et après ((c) et (d)) mesures DMTA sur des échantillons initialement amorphes non-étirés (1) et des prélèvements (2) en milieu de bouteille (zone 4 de la figure V-1). Mesures DMTA réalisées en mode traction sinusoïdale à 1 Hz lors de balayages en température à 2 °C/min. Sur les clichés de diffraction, l'axe DM de la bouteille est vertical, et l'axe orthoradial DT de la bouteille est horizontal.

Le cliché Debye-Scherrer réalisé, après analyse DMTA, sur l'échantillon prélevé au centre de la bouteille ((figure V-5(c)) met en évidence, en effet, une intensification significative des taches de diffraction associées aux plans cristallins (010) et (0 $\bar{1}$ 1), qui commencent à être déconvolués. Ceci laisse penser que, durant le recuit induit par les mesures DMTA, la fraction amorphe orientée par bi-étirage soufflage cristallise perfectionnant ainsi la microstructure issue du soufflage.

Par ailleurs, la température de transition α de cet échantillon reste plus élevée que celle caractérisant le matériau initial (i.e. 115 °C contre 80 °C). D'un point de vue moléculaire, cela signifie que la phase amorphe des échantillons bi-étirés soufflés, même recuits, diffère de celle des préformes.

Autrement dit, tout comme pour les microstructures mono-orientées, le recuit joue un rôle sur le perfectionnement et la croissance cristalline dans les bouteilles sans pour autant relaxer la totalité des orientations.

V.1.2. Caractérisation de l'orientation des chaînes polymères

L'orientation des structures est révélée par les figures de pôles tracées pour les plans (010), (100) et ($\bar{1}$ 05) précédemment détectés sur les profils radiaux. La figure V-6 illustre les différents réseaux de courbes d'iso-intensité diffractée dans le plan de référence (DM, DT) en haut et au milieu du corps cylindriques des bouteilles (échantillons (2) et (4)) du marquage). Une fois de plus les observations sont identiques pour des bouteilles ayant été soufflées avec ou sans tige d'élongation.

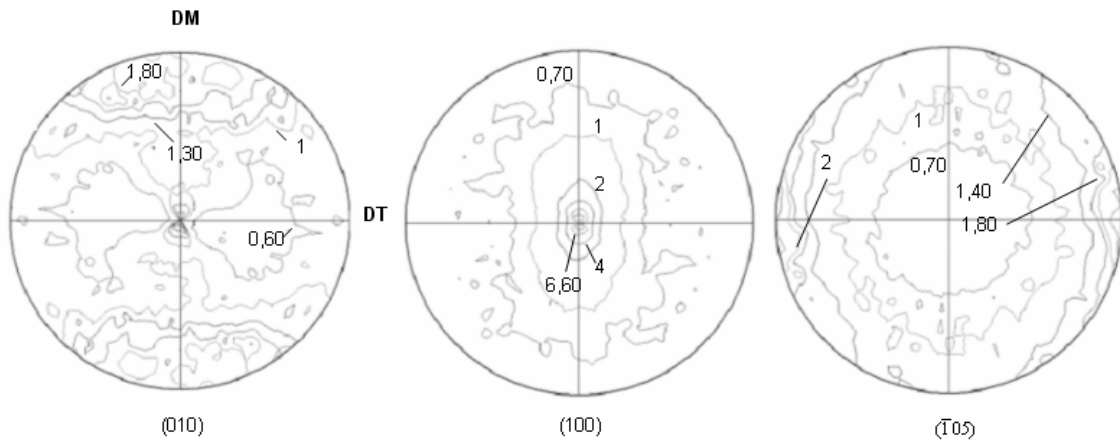


Figure V-6 : Figures de pôles des plans (010), (100) et $(\bar{1}05)$ relevées sur les échantillons (2) et (4) des bouteilles soufflées avec ou sans tige d'élongation. DM : axe de la bouteille, DT : diamètre de la bouteille.

Lorsque l'on observe les lignes iso-intensité pour des valeurs comprises entre 1,50 et 2,00 pour chacune de ces trois familles, on relève que :

- La normale aux plans (010) est préférentiellement parallèle à l'axe DM de la bouteille ;
- La normale aux plans $(\bar{1}05)$, associée à l'axe des chaînes polymères, est préférentiellement orientée suivant le diamètre DT de la bouteille ;
- Les plans (100), coplanaires aux noyaux benzéniques du PET, sont parfaitement parallèles au plan de l'enveloppe de la bouteille avec leurs normales suivant l'épaisseur des parois.

Ainsi, sur le haut du corps des bouteilles, les chaînes polymères sont majoritairement orientées orthoradialement. Par ailleurs, on observe ici que les noyaux benzéniques de la macromolécule sont préférentiellement organisés dans le plan de l'enveloppe des bouteilles. Ce basculement n'est pas visible à l'issue de traction uni-axiale non planaire (figure V-7).

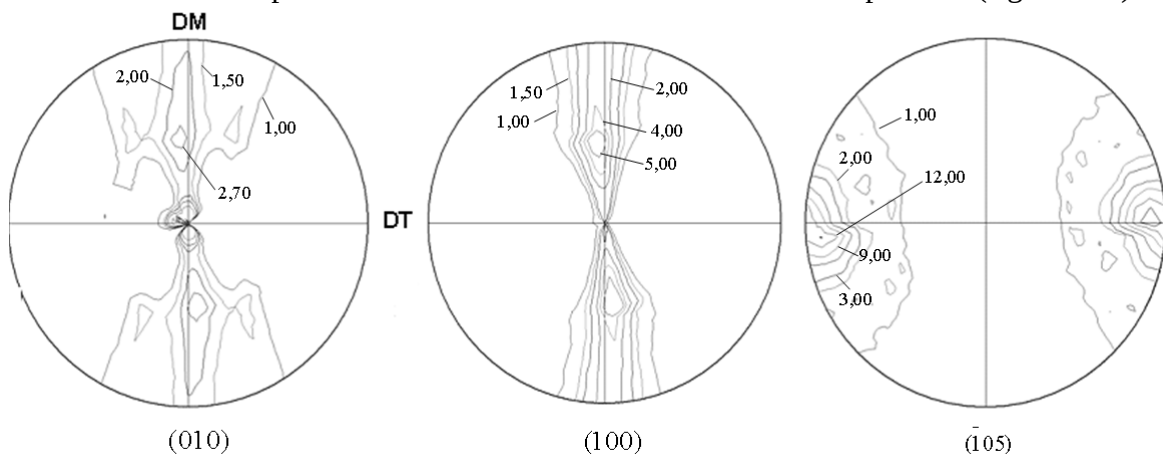


Figure V-7 : Figures de pôles obtenues à l'issue d'une trempe d'un échantillon mono-étiré à $\epsilon = 1,7$, à $T = 86^\circ\text{C}$ et $0,01\text{ s}^{-1}$.

Ceci est cohérent avec ce que l'on sait des déformations planaires et bi-axiales (cf. la revue bibliographique de Gorlier^[2, 4]) dans le cas d'étirage de films. Des observations équivalentes,

par figures de pôles, ont aussi été rapportées par Cakmack *et al.*^[5] sur des bouteilles soufflées en laboratoire à 100 °C et 100 PSI (i.e. 6,9 bar) (figure V-8) en 1984 puis sur des films bi-étirés de manière séquentielle^[6]. Nous l'observons ici sur une microstructure « embryonnaire » ce qui suggère que l'orientation, basculement des noyaux et orientations des chaînes, sont bien le premier stade de transformation et que la microstructure croît à partir de cette orientation.

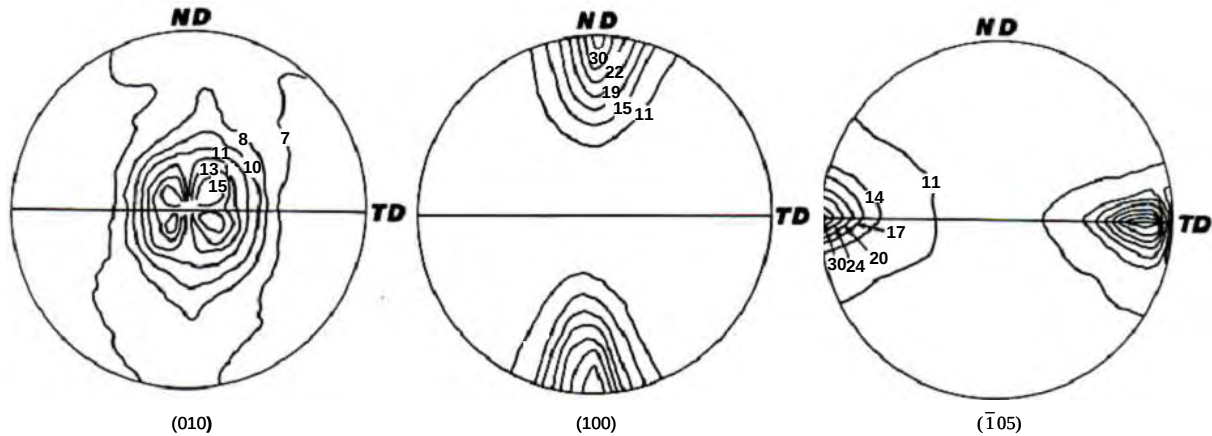


Figure V-8 : Figures de pôles des plans (010), (100) et $\bar{1}05$ relevées sur les échantillons de bouteilles soufflées à 100 °C et 6,9 bar^[5]. ND : épaisseur de la bouteille, TD : diamètre de la bouteille, MD : axe de la bouteille (perpendiculaire au plan de la feuille).

Donc, si l'on admet que les noyaux sont « tous coplanaires » à l'enveloppe, nos échantillons ne se distinguent que par l'orientation relative des axes de chaînes dans le plan d'observation. Comme l'obtention des figures de pôles nécessite des durées de pose importantes au regard du nombre d'échantillons à analyser, nous allons donc comparer l'orientation locale des chaînes polymères, en nous basant sur l'analyse azimutale en transmission des profils d'intensité diffractée par la famille de plans $\bar{1}05$ (figure V-9). L'étude de l'orientation des chaînes polymères ne peut être menée sur les autres familles de plans par cette technique car, d'après les figures de pôles, ces plans diffractent aussi bien en mode transmission qu'en mode réflexion (figure V-4 et V-6). Par conséquent, l'analyse azimutale en transmission de ces plans mènerait qu'à une partie incomplète de l'information.

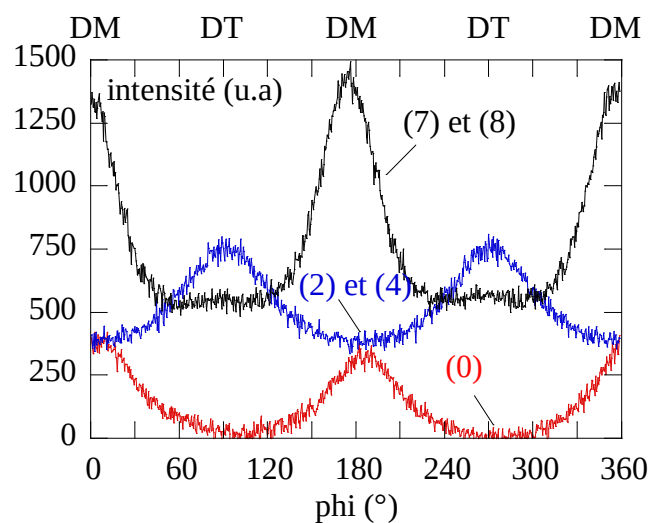


Figure V-9 : Profils d'intensité azimutaux des plans $\bar{1}05$ pour les différents prélèvements de bouteille.

On peut conclure, d'après les courbes figures V-9, que l'orientation des chaînes polymères est très contrastée d'une position sur la bouteille à une autre.

Alors que le haut sous goulot et le bas hémisphérique de la bouteille (positions (0), (7) et (8) du marquage) présentent une orientation préférentielle longitudinale, les zones médianes ou corps cylindrique (zones (2) et (4) du marquage) sont d'avantage caractérisées par une orientation orthoradiale des axes de chaînes.

On retrouve ici le léger déséquilibre entre les élongations longitudinales (3,25) et orthoradiales (3,7) dans les zones (2) et (4) ou (5) mises en évidence figures IV-15 et IV-16. La déformation orthoradiale, plus longue et plus lente, perdure sur la fin du soufflage et dépasse la précédente. Pour le fond de la bouteille la figure IV-16 illustre aussi une élongation transverse maximale de 2,2 ou 2,5 plus faible que l'élongation axiale (3,25). Nos mesures de cinématiques et de microstructures moyennes sont donc, au moins qualitativement, cohérentes.

On peut tenter une explication géométrique à ces évolutions. Situés dans des zones où l'expansion de la bulle est contrainte par la géométrie de la préforme (goulot non déformable pour le premier et axe de symétrie passant par le fond pour les deux autres), les éléments (0), (7) et (8) n'ont d'autres choix que de se déformer préférentiellement suivant la direction axiale de la bouteille. En revanche, les éléments (2) et (4), situés sur le corps cylindrique des préformes sont plus libres de se déformer sous l'action du développement de la bulle.

Si l'analyse par diffraction des rayons X s'avère être efficace pour caractériser l'hétérogénéité de l'orientation des chaînes polymères pour différentes positions de la bouteille, elle reste cependant limitée lorsqu'il s'agit de caractériser l'hétérogénéité de l'orientation suivant l'épaisseur des parois^[1]. Comme les échantillons ont été analysés par transmission, tous les résultats présentés sont en effet des moyennes sur l'épaisseur des échantillons. Lorsque l'on essaye d'analyser les faces internes et externes des échantillons par réflexion des rayons X, les échantillons apparaissent trop minces par rapport à la profondeur de pénétration du faisceau incident pour qu'on puisse réellement distinguer des différences entre les deux faces.

Par conséquent, la distribution d'orientation des chaînes polymères sur les parois internes et externes des zones (0) à (8) a été étudiée par spectroscopie Infra-Rouge (ATR-FTIR)^[1] qui permet de sonder le matériau sur 0,7 μm de profondeur et sur une section de 38 mm^2 . Ces mesures ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared) ont été tour à tour effectuées suivant les directions axiale « DM » et orthoradiale « DT » (figure V-2) par un faisceau IR incident tour à tour polarisé selon les modes TM et TE (figure V-10).

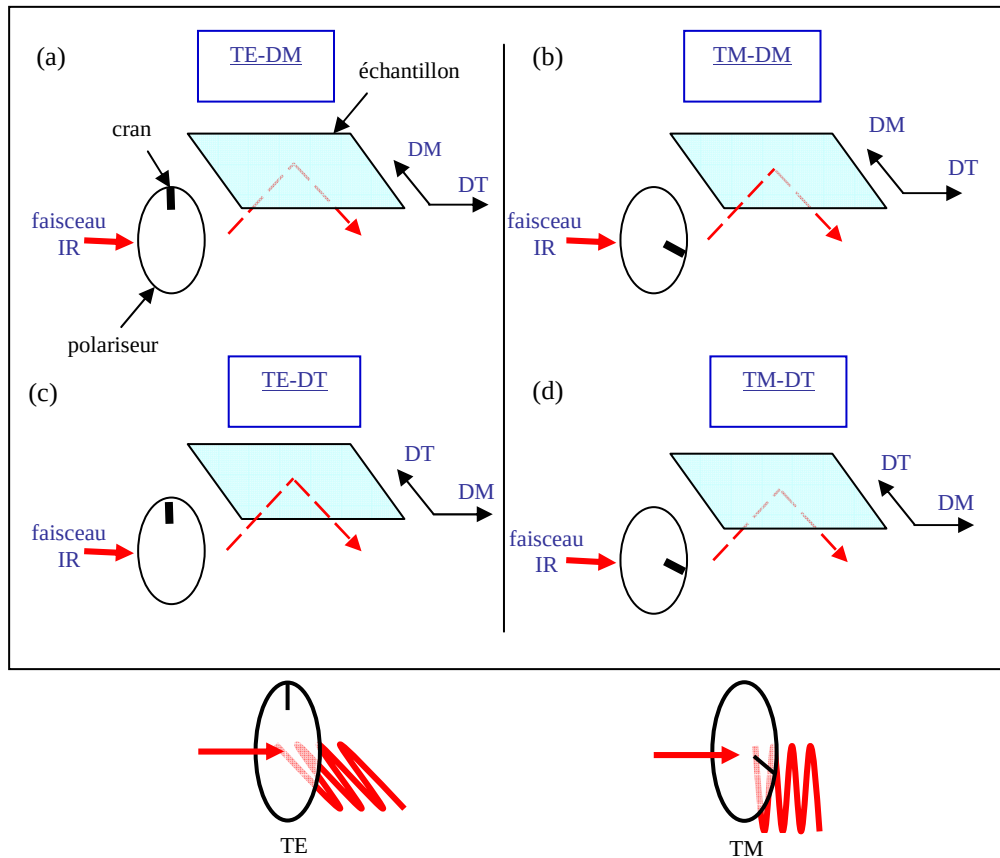


Figure V-10 : Illustration des deux modes de polarisation TE et TM du faisceau IR incident. (a) Analyse de l'échantillon suivant la direction axiale DM en mode TE. (b) Analyse de l'échantillon suivant la direction axiale DM en mode TM. (c) Analyse de l'échantillon suivant la direction orthoradiale DT en mode TE. (d) Analyse de l'échantillon suivant la direction orthoradiale DT en mode TM^[1].

La figure V-11 présente un exemple des spectres d'absorbance Infra-Rouge obtenus dans chacune de ces configurations.

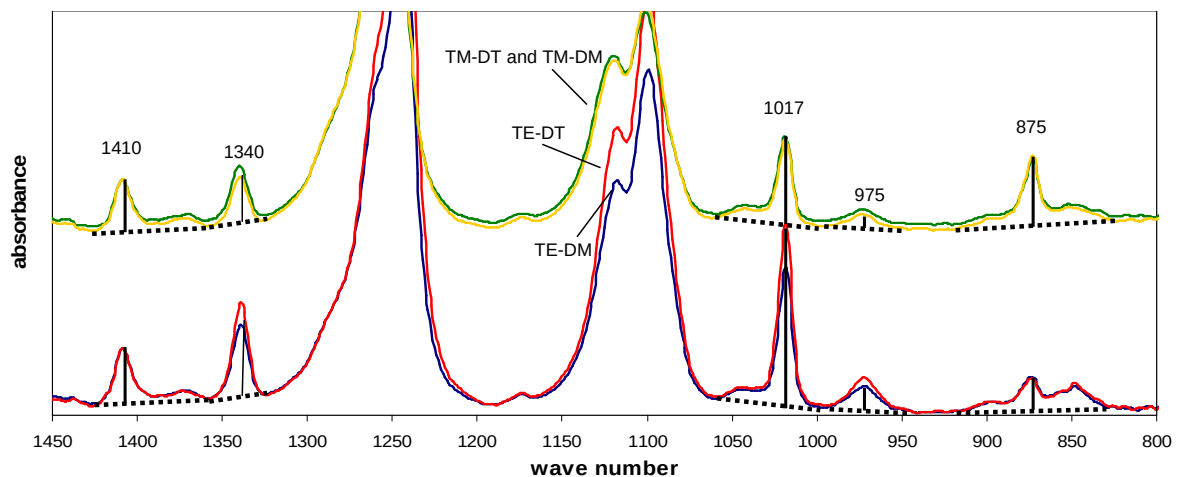


Figure V-11 : Exemple de spectres d'absorbance obtenus par spectrométrie ATR-FTIR sur un échantillon de bouteille^[1] placé dans les configuration de mesures décrites à la figure V-10.

Pour cet échantillon, les profils obtenus selon les divers modes d'observation diffèrent assez peu. On y distingue clairement les raies à 1340 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} et 875 cm^{-1} respectivement associées aux modes de vibration caractérisant les conformères *trans* CH₂ glycol (figure V-12), l'orientation globale de l'axe des chaînes et l'orientation des noyaux benzéniques^[1]. La raie 1410 cm^{-1} , connue pour être insensible à l'orientation et à la cristallisation, est utilisée

pour normaliser les mesures^[7]. Dans la littérature, certains auteurs^[8] utilisent d'autres raies comme celles situées à 962 cm^{-1} , 972 cm^{-1} et 979 cm^{-1} , également associées aux modes de vibration des conformères *trans* CH_2 glycol ou encore, celles situées à 891 cm^{-1} , 899 cm^{-1} et 906 cm^{-1} . Ici, ces raies ne peuvent être observées avec une bonne résolution, raison pour laquelle, elles n'ont pas été utilisées.

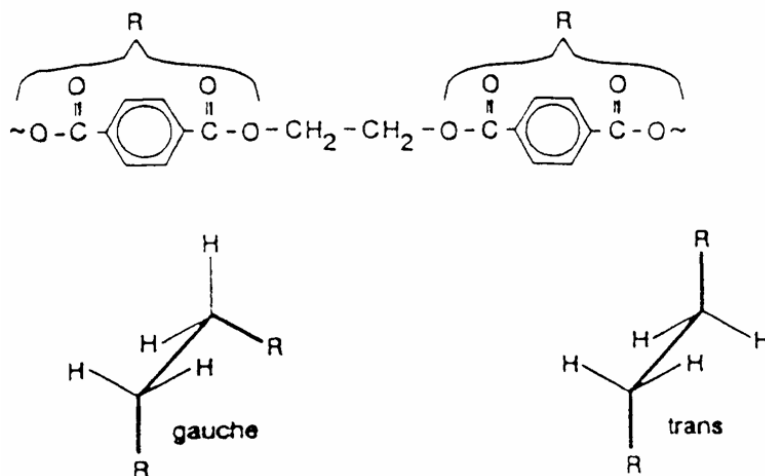


Figure V-12 : Illustration des conformations *trans* et *gauche* des groupements CH_2 en fonction de la chimie de la chaîne.

Le traitement des mesures donne accès aux moyennes quadratiques des cosinus directeurs relatifs à l'orientation des axes « y » et « z », respectivement associés aux chaînes polymères et aux normales des noyaux benzéniques, par rapport à l'une des directions J (= DT, DM, DN) de référence du procédé (figure V-13 et V-14), e.g. $\langle \cos^2 y_{\text{DT}} \rangle$ est la moyenne quadratique du cosinus de l'angle entre les directions y et DT. Les composantes hors plans sont déduites des composantes dans le plan (DT, DM).

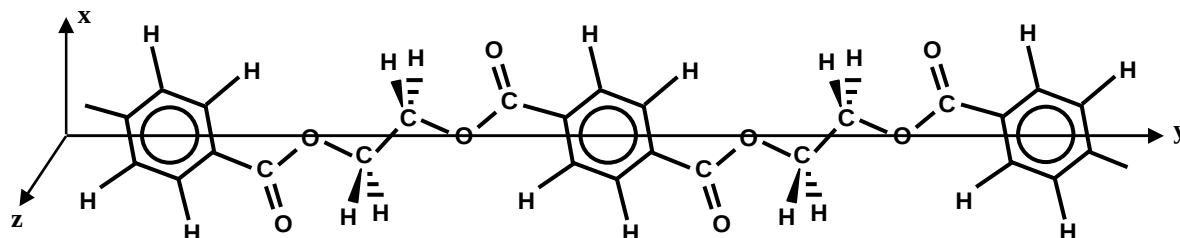


Figure V-13 : Référentiel (x, y, z) associé à la molécule de PET.

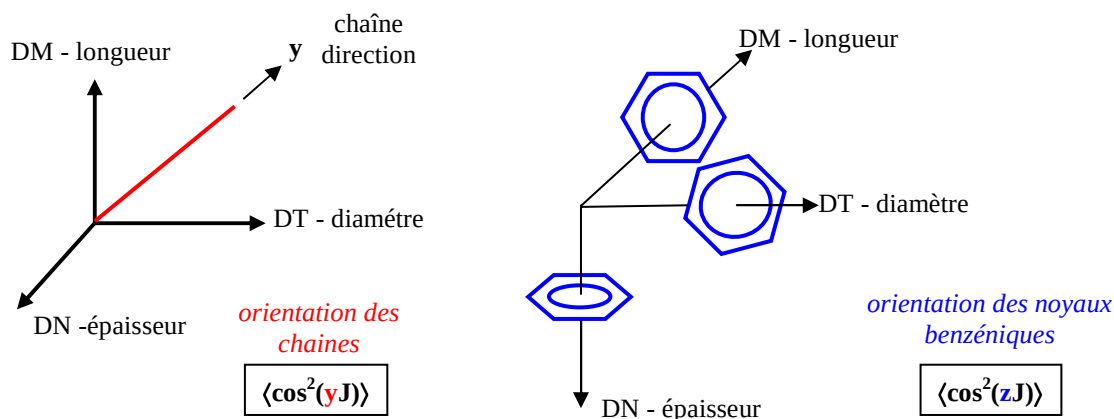


Figure V-14 : Schématisation des distributions d'orientation moyenne des chaînes polymère $\langle \cos^2(yJ) \rangle$ et des noyaux benzéniques $\langle \cos^2(zJ) \rangle$ par rapport aux axes de référence J (DT, DM, DN).

Le tableau V-2 rappelle les valeurs les plus couramment rencontrées dans les cas d'isotropie ou d'anisotropie uni-axiale et bi-axiale équilibré.

désignation	isotrope	anisotrope uni-axial suivant DM	anisotrope uni-axial suivant DT	bi-axial équilibré
$\langle \cos^2(y_{DM}) \rangle$	1/3	1	0	1/2
$\langle \cos^2(y_{DT}) \rangle$	1/3	0	1	1/2
$\langle \cos^2(y_{DN}) \rangle$	1/3	0	0	0

Tableau V-2 : Valeurs classiquement rencontrées dans les cas d'isotropie, d'anisotropie uni-axiale et bi-axiale.

Les courbes de la figure V-15 représentent la distribution de l'orientation des chaînes polymères par rapport aux différentes directions de référence J (= DT, DM, DN), en face interne et externe.

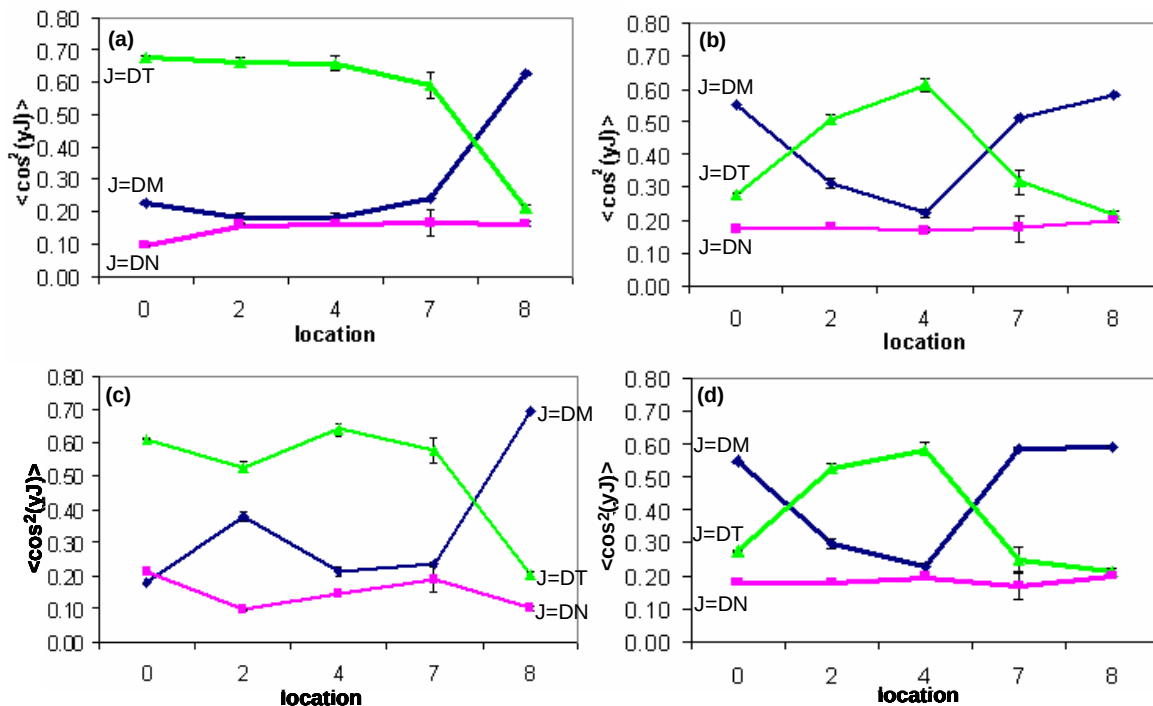


Figure V-15 : Orientation moléculaire en paroi interne (a), (c) et externe (b), (d) par rapport aux différentes directions de référence J (= DT, DM, DN), pour différentes positions du marquage^[1]. (a), (b) : bouteilles soufflées sans tige d'élongation. (c) et (d) : bouteilles soufflées avec tige d'élongation.

Il existe bien des différences significatives entre les parois internes et externes de la bouteille. Le tout fond de la bouteille (position (8)) et son centre en position (4)) apparaissent presque homogènes dans l'épaisseur, orientés plutôt axialement pour le premier et orthoradialement pour le deuxième. Les autres zones sont des zones de transition, sièges d'une grande hétérogénéité.

Du haut vers le bas de la bouteille, la face externe passe d'une orientation longitudinale à une orientation transversale pour revenir à une orientation longitudinale en passant par des zones bi-axiales. La face interne est toujours orientée orthoradialement, à l'exception du fond.

L'orientation moyenne longitudinale du haut (position (0)) est donc plutôt portée par la face externe que par la face interne. L'orientation longitudinale du bas et transversale du milieu (position (4)) sont globales, les autres résultent d'une moyenne dans l'épaisseur.

L'effet, certes limité, de la tige ne se voit qu'en face interne en haut du corps cylindrique (position (2)) qui se rapproche de la bi-axialité en présence d'un pré-étirage avant soufflage, ce qui accroît l'homogénéité de la position (2) et donc du corps de la bouteille dans son épaisseur. Ceci est à mettre en parallèle avec une elongation macroscopique orthoradiale plus faible (3,25 contre 3,6, figure IV-16) en ce point en présence d'étirage.

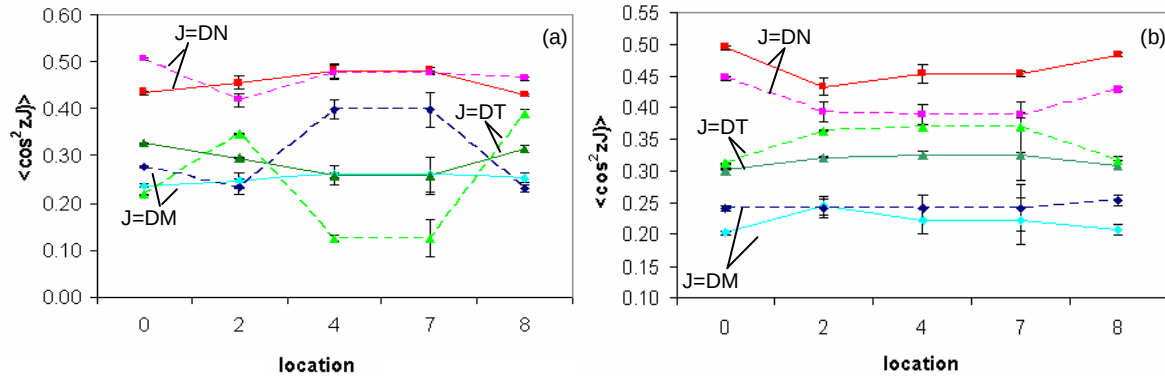


Figure V-16 : Distribution d'orientation des noyaux benzéniques $\langle \cos^2(zJ) \rangle$ selon les directions de référence J (= DT, DM, DN) du procédé^[1]. (a) Distribution en paroi interne. (b) Distribution en paroi externe. Traits pointillés : soufflage avec tige d'elongation. Traits pleins : soufflage sans tige d'elongation.

De plus, l'étirage induit quelques modifications de détails sur l'alignement des noyaux dans le plan de l'enveloppe (figure V-16).

Ces résultats confirment la forte hétérogénéité des distributions d'orientation des axes de chaînes et des noyaux benzéniques, observé par triréfringence par Gorlier *et al.*^[2] à travers l'épaisseur des parois. Ces différences observées entre parois interne et externe vont, de toute évidence, influencer les propriétés barrières de la bouteille en service.

Alors que les tendances relevées par Infra-rouge en paroi interne divergent des tendances moyennées obtenues par rayons X, des similitudes sont observées entre les résultats relevés en paroi externe et ceux moyennés par diffraction des rayons X. Il se peut donc que le point de basculement des orientations au travers de l'épaisseur soit proche de la paroi interne (cf. Gorlier).

Il serait toutefois dangereux de vouloir comparer d'avantage les résultats issus de ces deux différentes techniques. En effet, rappelons que la diffraction des rayons X nous renseigne sur l'orientation des chaînes polymères constituant des phases du matériau suffisamment ordonnées pour diffracter alors que l'information IR est d'avantage liée à l'orientation globale des chaînes, qu'elles soient amorphes ou constitutives d'une phase plus ordonnée.

Les bouteilles produites dans des conditions standard de température sont donc fortement hétérogènes tant au niveau des microstructures observées le long des bouteilles que suivant leur épaisseur. La phase ordonnée pour proche qu'elle soit du cristal n'est pas un cristal parfait.

Voyons à présent, comment différentes températures de mise en forme agissent sur cette hétérogénéité microstructurale.

V.2. Microstructures induites par un soufflage en surface libre.

V.2.1. Description des conditions d'essais.

Cette partie de l'étude utilise un matériau et une préforme différente de celle présentée précédemment, mais la proximité des résines autorisent certaines comparaisons. Les essais ont donc été réalisés sur du PET F9 initialement amorphe présenté sous la forme d'une préforme de 26 g utilisé par ailleurs par Deloye *et al.*^[9] (figure V-17).

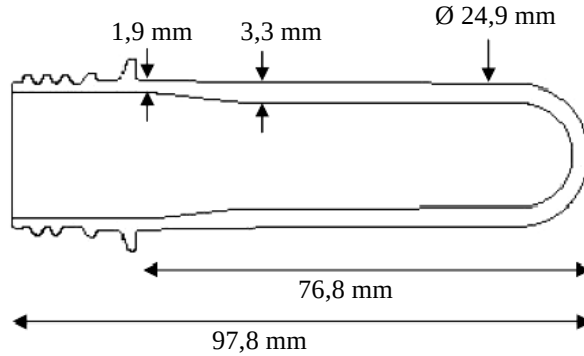


Figure V-17 : Dimensions en mm de la préforme utilisée.

Les indices de viscosité IV relevés sur les préformes pour les deux résines, indiquait un IV de 0,72 dl.g⁻¹ pour le PET F9 après injection. Nous avons reproduit la mesure après quelques mois de stockage et avons relevé 0,69 dl.g⁻¹ avant nos essais.

En fin de mise en oeuvre, les bouteilles « standards » (i.e. soufflées à une température moyenne de 106 °C) obtenues à partir de ces deux résines et géométries de préforme, se distinguent par leur volume, longueur, et diamètre (tableau V-3), mais ont sensiblement la même épaisseur moyenne de $200 \pm 20 \mu\text{m}$ pour une géométrie et un degré de transparence finaux similaires.

Désignation	Bouteille F9 (26 g)	Bouteille F80 (18,5 g)
Diamètre final (mm)	91	80
Longueur totale (mm)	236	215
Volume (mL)	1203	800

Tableau V-3 : Dimensions finales des bouteilles standards soufflées à partir des préformes F9 de 26 g et F80 de 18,5 g.

Du point de vue mise en œuvre, ces nouvelles préformes ont été déformées avec une pression nominale de pré-soufflage de 7 bar (0,7 MPa), une durée de pré-soufflage de 274 ± 10 ms, une longueur d'étirage nominale de 110 mm et un RPS négligeable, ce qui entraîne la quasi simultanéité des étapes d'étirage et de soufflage. Au cours des essais, ces différents paramètres ont été maintenus constants. Le seul degré de liberté retenu a été la température. Différents gradients de températures externes ont ainsi été appliqués le long des préformes. Après mesures pyrométriques, trois températures moyennes du matériau (i.e. 90 °C, 108 °C et 125 °C) ont été relevées avant soufflage (figure V-18). Nous n'avons pour cela modifié que la puissance globale du four.

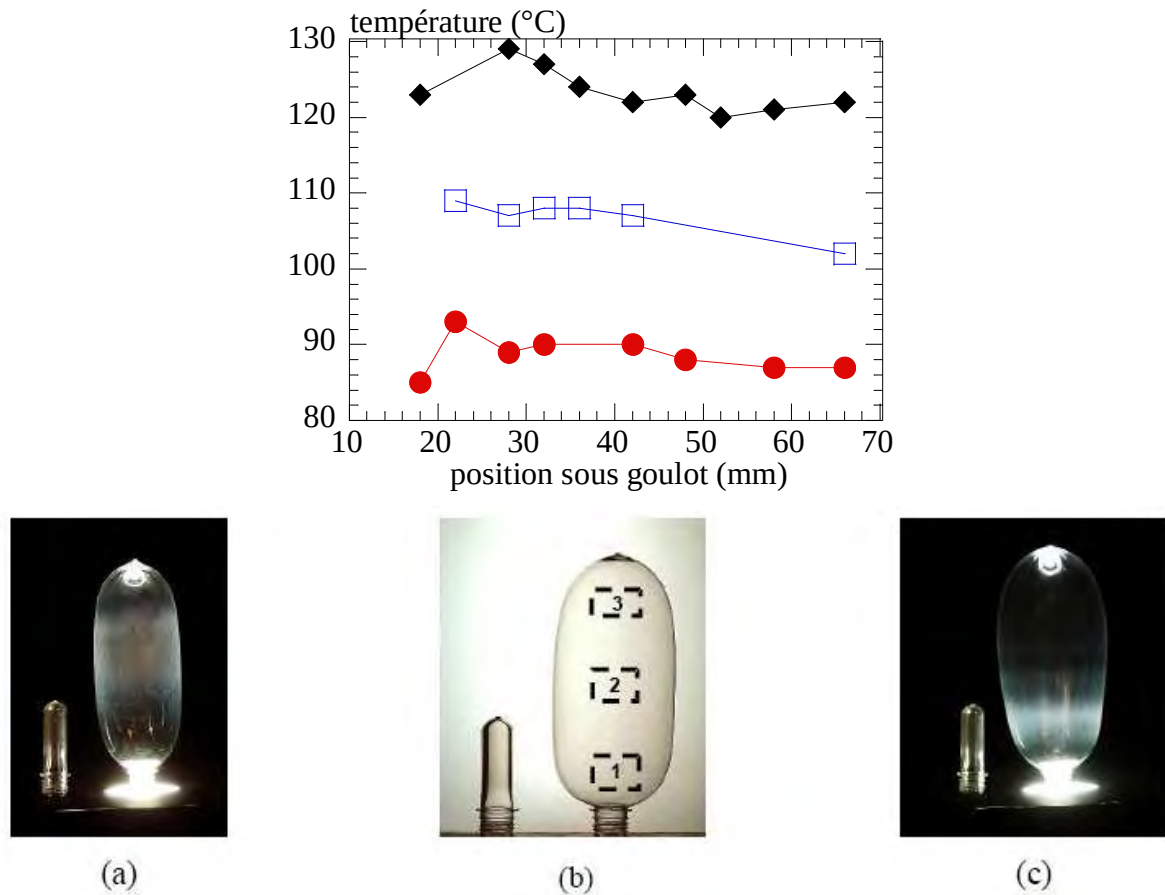


Figure V-18 : Températures de surface le long des préformes avant soufflage et corps soufflés correspondants : à (a) 90 °C, (b) 108 °C et (c) 125 °C.

Les températures étudiées ici se situent aux frontières des gammes de températures de formabilité du PET, comprises généralement entre 90 °C et 110 °C. Les différences de comportement mécanique liées à la température sont illustrées à travers le suivi des efforts (figure V-19(a)) et pressions internes de soufflage (figure V-19(b)).

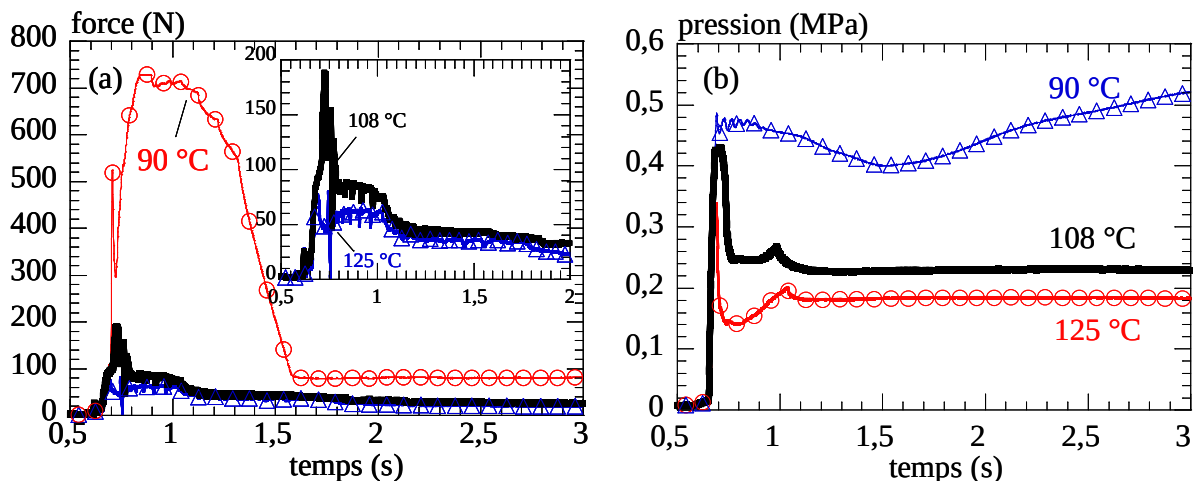


Figure V-19 : (a) Profils d'effort exercé sur la canne pour les bouteilles soufflées à 90 °C, 108 °C et 125 °C. (b) Profils de pression interne mesurée au sein de la bouteille lors des soufflages à 90 °C, 108 °C et 125 °C.

Malgré l'apparente simplicité du protocole utilisé, ces courbes démontrent que le simple fait de faire varier la température peut entraîner des cinématiques de soufflage complètement

différentes pour le matériau. Sur le domaine de températures explorées, la rigidité du matériau et, par conséquent, son aptitude à se déformer varient significativement.

Cela se traduit par des valeurs maximales de pression interne sensiblement différentes, lors du soufflage, soit 0,49, 0,44 et 0,34 MPa pour les températures de 90, 108 et 125 °C respectivement. Le développement ainsi que la progression plus aisée de la bulle pour des températures plus élevées sont marqués par une largeur plus étroite du pic de pression.

Par ailleurs, pour les températures les plus élevées, les vitesses de propagation de la bulle peuvent être telles que la vitesse, constante, de la tige d'élongation (i.e. 800 mm/min) soit insuffisante pour maintenir un contact prolongé avec le fond de la préforme et ainsi garantir l'efficacité de l'étirage pur. Par conséquent, à 90 °C, on constate que l'effort exercé par le matériau sur la canne demeure important après la mise sous pression de la préforme, ce qui signifie que la tige d'élongation participe à la déformation tout au long du procédé. A 108 °C, l'action de la canne sur le fond de la préforme se fait sentir sur 20 mm alors qu'à 125 °C, la tige d'élongation n'est plus d'aucune utilité puisque le matériau est soufflé avant que celle-ci n'atteigne le fond de la préforme. Ces résultats démontrent donc le fort degré de couplage qui existe entre les paramètres d'un tel procédé de mise en forme.

Outre les différences de comportement mécanique observées, les différences liées à la température employée se manifestent également d'un point de vue aspect géométrique des bouteilles obtenues (figure V-18). Dans les trois cas, le profil géométrique obtenu, en l'absence d'un moule, représente l'expression du durcissement structural atteint par le matériau en chaque point des différentes bouteilles avant que celles-ci ne soient refroidies par trempe en fin de sollicitation. L'opalescence plus ou moins marquée sur les parois est la signature visuelle d'un changement microstructural du matériau qu'il convient d'identifier.

V.2.2. Analyse microstructurale ; Caractérisation SAXS

L'analyse microstructurale a été réalisée, ex situ, sur le synchrotron HASYLAB à Hambourg, en combinant les techniques de diffraction aux petits et grands angles (i.e. SAXS et WAXS). Les échantillons prélevés respectivement suivant les positions (1), (2) et (3) (figure V-18) des différentes bouteilles ont été analysés en mode transmission, par un faisceau de rayons X de $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ et de longueur d'onde 1,5 Å. L'acquisition des données a été réalisée par un détecteur MarCCD bi-dimensionnel, avec un temps de pose de 10 s pour les clichés WAXS et compris entre 10 s et 120 s pour les clichés SAXS. Les mesures par SAXS ont été calibrées en utilisant les multiples raies de diffraction du collagène tandis que les mesures WAXS ont été calibrées par du PET. Les distances entre échantillon et détecteur utilisées en SAXS et en WAXS sont respectivement de 1765 mm et de 135 mm. En SAXS, seuls des demi-plans films ont été acquis afin d'augmenter le champ d'analyse des longues périodes du détecteur (figure V-20).

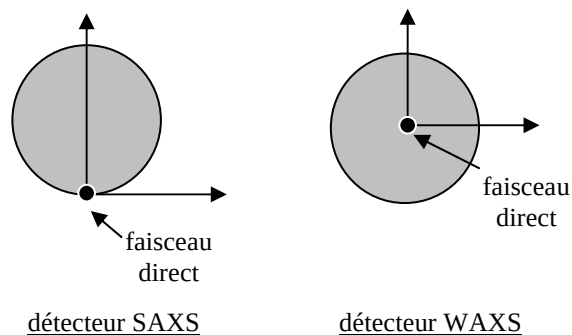


Figure V-20 : Configurations géométriques du détecteur en SAXS et WAXS.

Les différents clichés Debye-Scherrer obtenus à l'issue des mesures sont aussi bien utilisés pour déterminer l'orientation des chaînes polymères que la morphologie cristalline du matériau toujours selon les paramètres de maille de Daubeny *et al.*^[3].

La figure V-21 représente les différents clichés de diffraction WAXS obtenus sur ces nouvelles bouteilles.

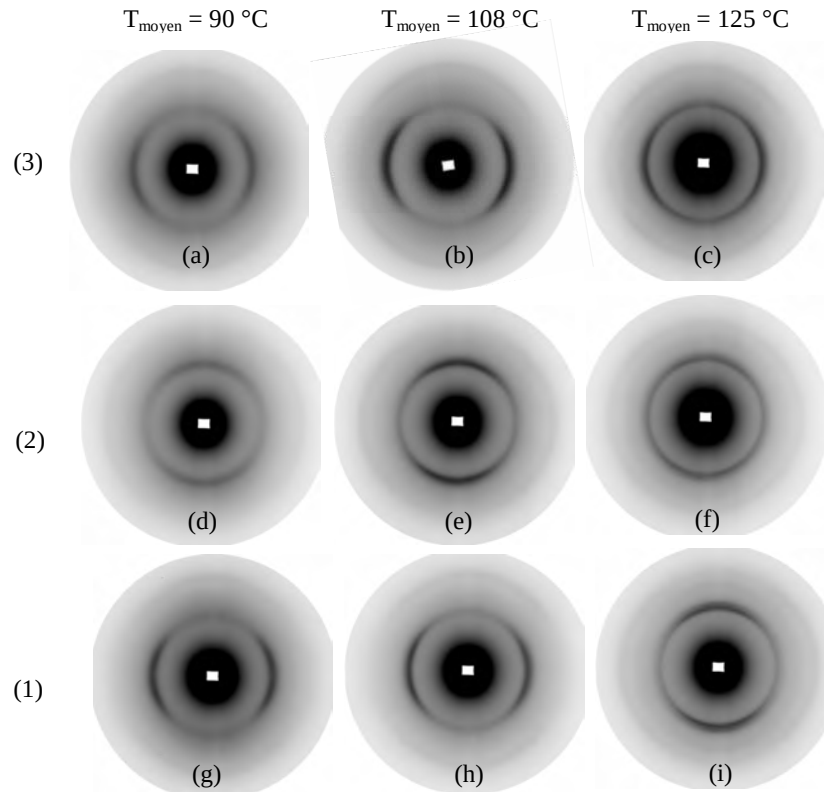


Figure V-21 : Clichés WAXS-2D obtenus suite à l'analyse des trois zones (1, 2 et 3) des bouteilles soufflées à 90 °C, 108 °C et 125 °C. L'axe (DM) des bouteilles est orienté verticalement, et l'axe orthoradiale (DT) horizontalement.

Dans les différents cas présentés, les niveaux d'intensité ont été augmentés volontairement afin de mettre en perspective les différentes taches de diffraction. C'est ce qui explique qu'au centre des plans films, le faisceau direct soit si intense. Mais en réalité, les clichés de diffraction obtenus sont plus diffus et de faibles intensités. Ils ne mettent en évidence que les familles (010) et (0 $\bar{1}$ 1), toutes deux parallèles à l'axe des chaînes polymères, sans toutefois les déconvoluer. Donc, comme dans les cas précédents, les bouteilles présentent un certain degré d'organisation, proche du cristal, qui n'est pas pour autant un cristal « parfait ». On observe également que ces plans cristallins sont différemment orientés selon les bouteilles et les zones de prélèvement (tableau V-4).

Désignation	Zone1	Zone2	Zone3
Bouteille soufflée à 90 °C	chaînes polymères // axe bouteille DM	chaînes polymères // direction orthoradiale DT	chaînes polymères // axe bouteille DM
Bouteille soufflée à 108 °C	chaînes polymères // axe bouteille DM	chaînes polymères // direction orthoradiale DT	chaînes polymères // axe bouteille DM
Bouteille soufflée à 125 °C	chaînes polymères // direction orthoradiale DT	chaînes polymères // direction orthoradiale DT	chaînes polymères // axe bouteille DM

Tableau V-4 : Orientation des chaînes polymères en fonction de la localisation des échantillons prélevés et des conditions thermiques de mise en forme des bouteilles.

L'organisation schématique des bouteilles est assez proche des cas précédents : chaînes plutôt organisées orthoradialement en milieu de bouteille et axialement en haut et bas de bouteille. Une différence, toutefois, le haut de la bouteille soufflée à chaud (125 °C) où les chaînes sont aussi orthoradiales. Une fois de plus en conditions de soufflages étirage libre, le haut de la bouteille ressent les variations de conditions de mise en œuvre très fortement.

L'hétérogénéité des microstructures observées est néanmoins plus flagrante lorsque le matériau est analysé aux petits angles (figure V-22).

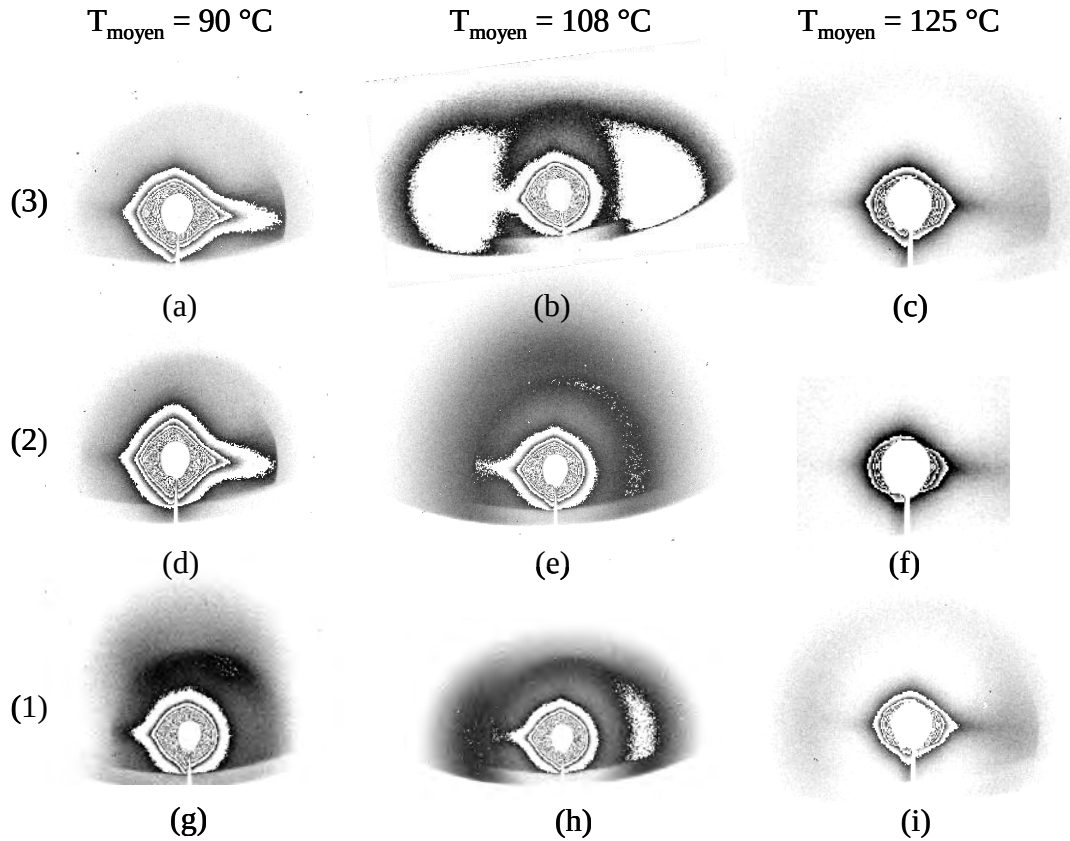


Figure V-22 : Clichés SAXS-2D obtenus suite à l'analyse des bouteilles soufflées à 90 °C, 108 °C et 125 °C. L'axe (DM) des bouteilles est vertical, et l'axe orthoradiale (DT) horizontal.

L'analyse unidimensionnelle des profils d'intensité diffractés selon l'angle azimutal ϕ (figure V-23), permet d'observer plus finement la nature des taches diffractées dans le demi-plan de 180° étudié. Sur ces profils, on peut donc distinguer plusieurs types de diffraction aux petits angles dont :

- Des profils d'intensité admettant un maximum d'amplitude suivant l'axe de la bouteille DM (figure V-22(e), figure V-23(I)). Dans ce cas, la présence d'une tache de diffraction discrète dans le demi-plan étudié signifie que la figure de diffraction aux petits angles comporte, en réalité, 2 taches discrètes, par symétrie axiale autour de DT ;
- Des profils d'intensité admettant deux maxima d'amplitude suivant la direction orthoradiale DT (figure V-22(b), (h), (c), (i) et figure V-23(II)).
- Des profils d'intensité admettant deux maxima d'amplitude situés de part et d'autre de la direction axiale de la bouteille (figure V-22(g) et figure V-23(III)). Dans ce cas, les

deux taches de diffraction du demi-plan étudié correspondent, par symétrie, à un cliché SAXS à quatre taches discrètes ;

- Des profils d'intensité complètement isotropes (figure V-22(a), (d) et (f) et figure V-23(IV)).

Dans les cas I, II et III, les taches de diffraction observées dérivent vraisemblablement de microstructures présentant des différences de densité électronique entre les lamelles cristallines et la phase amorphe inter-lamellaire^[6]. A contrario, en l'absence de ces taches discrètes (cas IV), les chaînes moléculaires sont probablement très peu organisées sous forme de structures lamellaires cristallines à ce stade de la déformation.

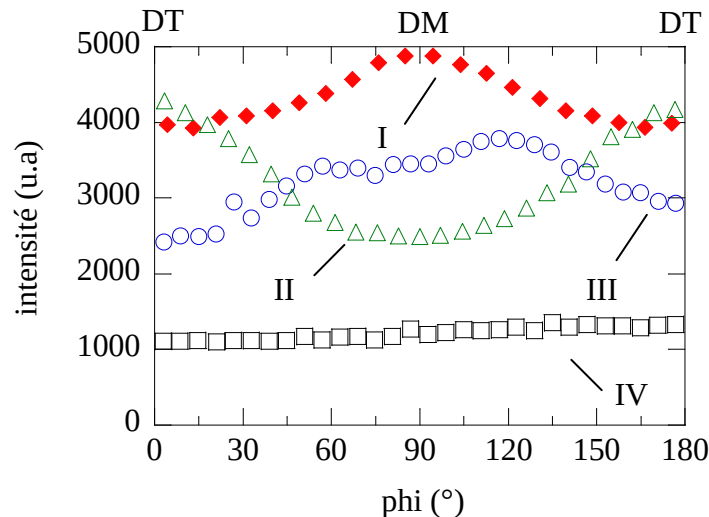


Figure V-23 : Balayage azimuthal des clichés SAXS-2D des échantillons de la Figure V-23. Phi = 90° : axe de la bouteille. Phi = 0° : direction orthoradiale.

Lorsqu'on croise les résultats SAXS et WAXS, on constate que pour la bouteille soufflée à 90 °C, seul l'échantillon prélevé sous goulot (zone 1) est caractérisé par un cliché SAXS avec des taches de diffraction discrètes. Pour cette position, la périodicité L des lamelles cristallines a été évaluée à 11 nm. Pour les autres positions (zone 2 et zone 3), aucune organisation périodique n'est détectée en SAXS, bien que les diffractions WAXS suggèrent la présence d'une structure organisée.

Pour la bouteille soufflée dans les conditions de températures intermédiaires (i.e. 108 °C), il semble que le détecteur ait été saturé en intensité durant l'acquisition des données. Toutefois, il est possible de déduire, des figures obtenues, la façon dont les lamelles tendent à s'orienter ainsi qu'un ordre de grandeur de leurs périodicités. Ainsi, après balayage radial des clichés SAXS-2D et traitement des profils d'intensité, les longues périodes L en zone 1 et 2 ont été respectivement évaluées à 9,5 nm et 8,5 nm. En zone 3, il ne nous a pas été possible d'évaluer la valeur de la longue période du fait de la saturation trop importante du cliché. Néanmoins, il semble que ce cliché SAXS-2D soit qualitativement caractérisé par la diffraction de deux taches discrètes, tout comme ceux observés en zone 1 et 2.

Pour la bouteille soufflée à 125 °C, les résultats SAXS sont également contrastés en fonction de la zone étudiée. Pour les zones (1) et (3), les clichés sont similaires et caractérisés par la présence de deux taches discrètes de diffraction selon la direction DT. En revanche, en zone (2), aucune organisation périodique n'est détectée en SAXS, bien que certaines diffractions cristallines commencent à apparaître en WAXS.

V.2.3. Modélisation morphologique

Comme l'ont démontré les figures V-22(e), (b), (h), (c), (i), (g), les microstructures de ces échantillons respectifs sont principalement organisées sous forme de lamelles cristallines alors que l'absence de taches de diffraction distinctes en SAXS (figure V-22(a), (d), (f)) est davantage synonyme de l'absence de structures lamellaires.

Bien que, comme l'ont démontré Cakmak *et al.*^[6] sur des films de PET bi-étirés, la détermination d'une morphologie complète nécessiterait une analyse SAXS par figures de pôles pour dégager l'orientation et les dimensions des lamelles dans le référentiel de l'échantillon, nous pouvons proposer une modélisation des morphologies. Nous allons pour cela nous appuyer sur la littérature^{[6][10-12]}.

Dans le cas des bouteilles soufflées à 90 °C, le cliché SAXS à 4 taches observé en zone 1 est généralement représentatif d'une structure à base de fibrilles composées de lamelles cristallines inclinées^[13]. Dans le cas présent, les lamelles inclinées sont caractérisées par un angle de 60° (figure V-24). Pour les autres prélèvements de la bouteille, les clichés WAXS démontrent l'orientation des chaînes polymères respectivement suivant la direction orthoradiale (zone 2) ou la direction axiale (zone 3) alors qu'aucune tache de diffraction n'est détectée en SAXS. D'après la littérature^{[10][12]}, ces résultats semblent liés à la présence d'une mésophase à base de chaînes moléculaires amorphes préférentiellement orientées suivant l'une des directions de références, selon le point de prélèvement de l'échantillon (figure V-25).

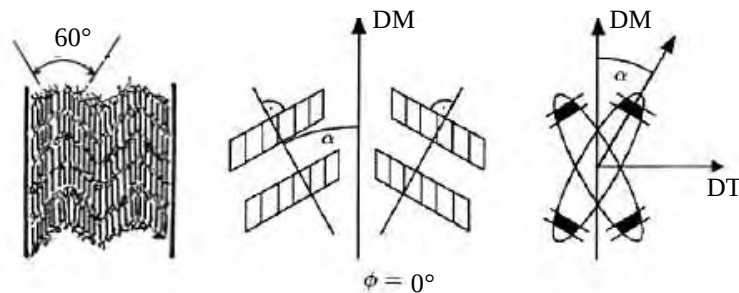


Figure V-24 : Structure à base de fibrilles composées de lamelles cristallines inclinées.

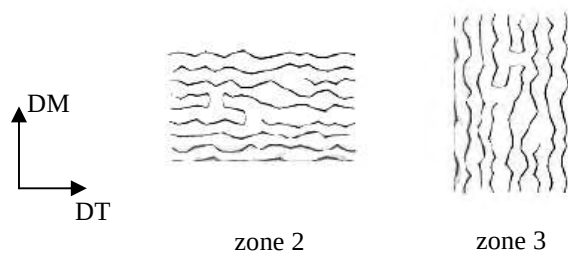


Figure V-25 : Mésophase à base de chaînes moléculaires amorphes préférentiellement orientées suivant DT (zone 2) et DM (zone 3) de la bouteille soufflée à 90 °C.

Concernant la bouteille soufflée à 108 °C, chaque cliché SAXS est caractérisé par deux taches de diffraction corrélées à des clichés WAXS faisant apparaître des chaînes différemment orientées le long de la bouteille. Dans la littérature, le motif à deux taches observé en SAXS est généralement représentatif d'une structure fibrillaire constituée de lamelles cristallines orientées mais non-inclinées par rapport aux directions du procédé. Ici cependant, l'orientation des cristallites, définie par l'orientation des chaînes polymères les constituant,

semble différente de l'orientation des lamelles cristallines dont ils font partie. Actuellement, on se questionne donc toujours sur la nature du modèle morphologique décrivant le mieux ce type de microstructure d'autant que les hétérogénéités dans l'épaisseur peuvent introduire des artefacts.

Lorsqu'on considère la zone 1 de la bouteille soufflée à 125 °C, la superposition du motif SAXS à 2 taches suivant DT et de l'orientation WAXS des chaînes suivant DM est la signature parfaite de la structure lamellaires orientée non-inclinée (figure V-26). En zone 2, on retrouve le même type de structure mésophasée orientée suivant DT telle que décrite à la figure V-25. En zone 3, nous sommes de nouveau confrontés à des lamelles dont l'orientation diffère de celle des cristallites qui les constituent, cas pour lequel, nous ne sommes pas en mesure de conclure dans l'immédiat.

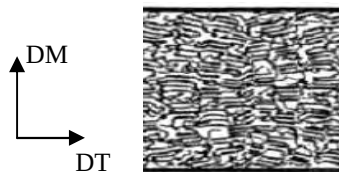


Figure V-26 : Structure lamellaire orientée non-inclinée.

V.2.4. Etude complémentaire par analyse MEB

Les analyses microstructurales et morphologiques qui viennent d'être menées dans le plan (DM, DT) de l'enveloppe des bouteilles, ne permet pas de discerner les différences microstructurales dans l'épaisseur des parois. Nous allons donc analyser les différents échantillons par MEB afin de mieux caractériser cet aspect du matériau. Pour ce faire, les échantillons précédemment utilisés lors de la double analyse WAXS et SAXS, ont été découpés avec un couteau diamant et disposés de sorte à les analyser suivant leur tranche (figure V-27(a) et (b)).

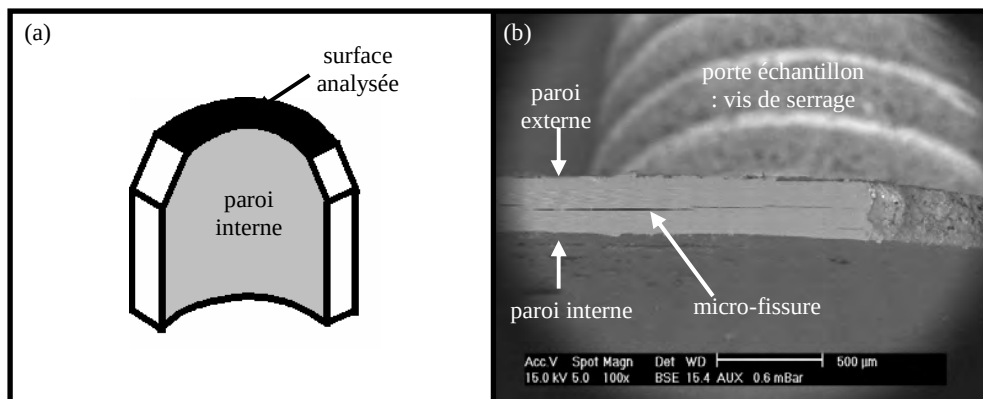


Figure V-27 : (a) Schéma de l'échantillon découpé au couteau diamant. (b) Positionnement de l'échantillon dans l'enceinte du MEB.

D'un point de vue technique, l'acquisition a été réalisée sous micro-atmosphère H_2O de 1,3 mbar afin de limiter l'accumulation d'électrons à la surface isolante de l'échantillon. Le balayage électronique a été réalisé avec une tension d'accélération de 15 kV. A l'issue des analyses, on obtient deux types de micrographies (figure V-28).

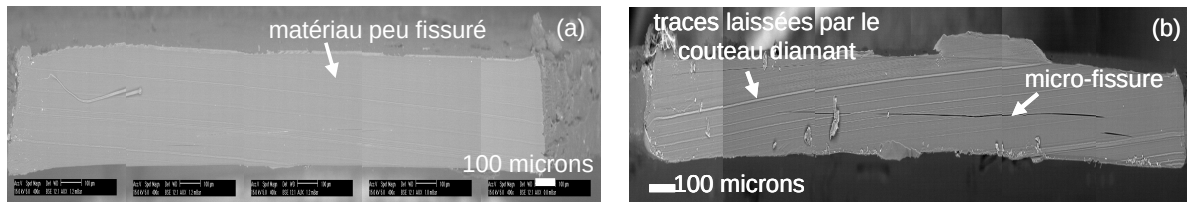


Figure V-28 : Micrographies MEB d'échantillons de bouteilles scannés sur toute leur longueur. (a) échantillons exempts de défauts (bouteille 108 °C (1), (2) ; bouteille 125 °C (1), (3)). (b) Échantillons micro-fissurés (bouteille 90 °C (1), (2), (3) ; bouteille 108 °C (3), bouteille 125 °C (2)).

Ces micrographies ont été reconstituées à partir de plusieurs prises de vue effectuées au grossissement $\times 400$, mises bout à bout afin de restituer l'échantillon dans toute sa longueur. En moyenne, les surfaces d'échantillons analysées valent approximativement 1 mm^2 . Pour plus de lisibilité, les photos unitaires sont réunies en annexe C.

De prime abord, ces micrographies ressemblent beaucoup à celles obtenues par Abou-Kandil *et al.*^[14] sur des films extrudés de copolymère 50 % PET/PEN, ayant subi différents traitements thermomécaniques (cf. chapitre II). Sans marquer leurs échantillons, ces auteurs avaient déjà pu mettre en évidence des différences nettes entre les micrographies d'échantillons amorphes, mésophasés et semi-cristallins réalisées au MEB à haute résolution (figure V-29).



Figure V-29 : Etude MEB haute résolution menée sur des films de copolymères 50 % PET/PEN amorphes isotropes, mésophasés et semi-cristallins non marqués. La double flèche indique la direction d'étirage^[14].

Cependant, les ressemblances observées doivent être nuancées, car les échelles d'observation utilisées par ces auteurs sont très différentes des nôtres. Dans leur cas, les détails microstructuraux ont été observés avec une échelle de 10 mm pour $1 \mu\text{m}$ et un grossissement $\times 15$. Autrement dit, à notre échelle, les réseaux de stries observées sont plus vraisemblablement dus à des stries de coupe que la signature d'une structure mésophase ou cristalline. Par ailleurs, les sillons observés sur certains échantillons et pas d'autres semblent être liés, à l'échelle où nous les observons, à un état d'endommagement partiel du matériau. Sous cette hypothèse, nous avons donc essayé de rapporter l'aire des microfissures à l'aire totale de la surface des échantillons observés afin d'essayer de quantifier cet état d'endommagement. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V-5.

Désignation	Zone1	Zone2	Zone3
Bouteille soufflée à 90 °C	1 %	1 %	1 %
Bouteille soufflée à 108 °C	0 %	0,01 %	0,1 %
Bouteille soufflée à 125 °C	0,1 %	1 %	0,1 %

Tableau V-5 : Aire micro-fissurée rapportée à l'aire totale de la surface observée.

D'après ce tableau, le soufflage à froid (i.e. à 90 °C) entraîne un endommagement plus sévère du matériau alors que pour des températures plus élevées du domaine de formabilité, le

matériaux est relativement peu endommagé. Par ailleurs, selon les zones de la bouteille, l'état d'endommagement du matériau semble varier. Est-ce dû à l'hétérogénéité de microstructure dans l'épaisseur de l'enveloppe de la bouteille ? Des analyses MEB complémentaires de l'état de surface interne et externe de l'enveloppe ont montré que les parois étaient exemptes de défaut. L'endommagement mécanique du matériau lors du bi-étirage soufflage serait donc d'avantage volumique que surfacique.

On est tenté de mettre en parallèle ces mesures et l'opalescence de nos bouteilles (figure V-18) : plus l'endommagement est présent plus les bouteilles apparaissent opalescentes. L'analyse MEB des échantillons pose donc d'avantage de questions qu'elle n'apporte de réponse. L'interprétation des résultats reste en effet très difficile. Dans le cas où ce que l'on observe sur les micrographies est effectivement lié à un état de micro-endommagement partiel du matériau, il est possible que l'aire des microfissures (tableau V-5) ait été surestimée par leur élargissement après passage du couteau de coupe. De plus, il n'est pas certain que l'endommagement relevé sur 1 mm^2 soit représentatif de l'état d'endommagement observé sur toute la circonférence d'une bouteille.

Pour lever ces incertitudes, des études complémentaires doivent être menées. Tout d'abord, en poursuivant cette analyse MEB, en marquant pendant 24h, les échantillons par le méthylamine utilisé par Abou-Kandil *et al.*^[14]. Cela permettrait de confirmer ou d'infirmer l'endommagement mécanique du matériau au cours de procédé pour les différentes conditions thermiques étudiées. Puis, en réalisant des analyses par transmission électronique (MET), afin de mieux décrire la morphologie des structures lamellaires en parois internes et externes des différentes bouteilles.

V.3. Etude comparative des échantillons soufflés sur prototype et souffleuse industrielle

V.3.1. Protocole expérimental

Dans une dernière étape, il est intéressant de mener nos observations jusqu'à une « vraie » bouteille soufflée dans un moule. Cette mise en forme a été réalisée dans des conditions optimales déterminées par notre partenaire industriel Beverage Plastics, à partir des préformes en PET F80 de 18,5 g (figure V-30(b)). A titre de comparaison nous envisagerons aussi une autre préforme plus lourde de 39 g. Cette dernière préforme est plus longue que la première (125 mm au lieu de 90 mm), plus épaisse (4,2 mm au lieu de 2,75 mm) et a un diamètre plus grand (23,8 mm au lieu de 20,7 mm).

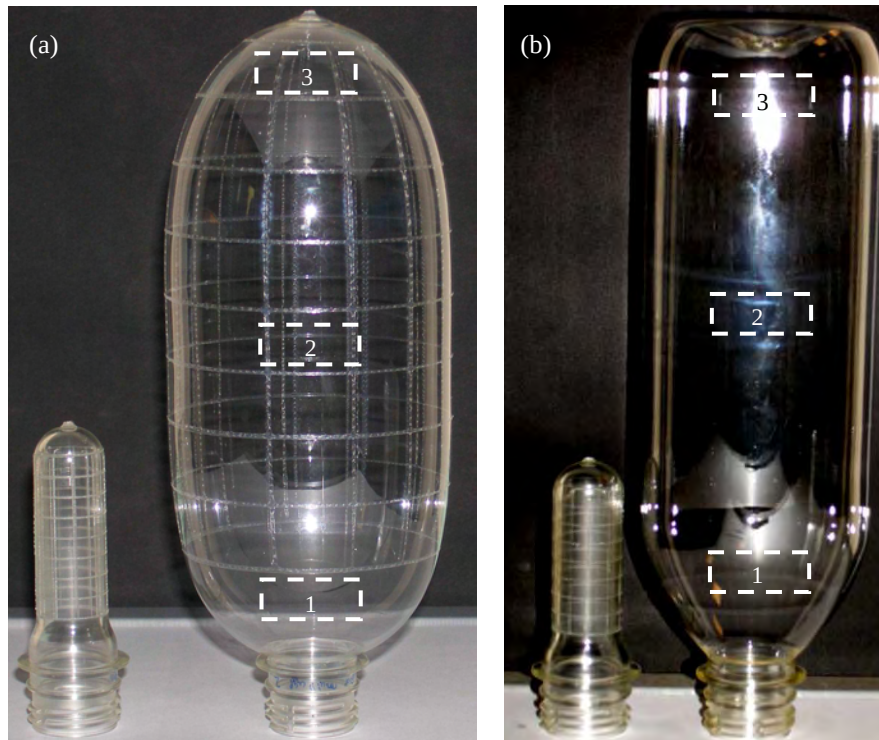


Figure V-30 : (a) Géométrie finale des bouteilles bi-étirées soufflées en surface libre sur prototype. (b) Géométrie finale des bouteilles bi-étirées soufflées en industrie à partir des préformes de 18,5 et 39 g.

A l'issue de leurs mises en forme, les corps obtenus par bi-étirage soufflage libre font en moyenne (goulot compris) 215 mm de long pour un diamètre moyen de 80 mm et un volume moyen de 800 mL.

Soufflées dans le même moule, ceux obtenus sur site industriel mesurent 231 mm (205 mm sous goulot) de long pour un diamètre constant sur la zone centrale de 68 mm et un volume de 655 mL.

Extérieurement, les dimensions moyennes finales obtenues sur prototype et souffleuse industrielle sont donc voisines, ce qui confirme le fait que le volume de la bouteille peut se former majoritairement durant la phase de pré-soufflage. Toutefois, le moule contraint de toute évidence la déformation du matériau puisque, dans des conditions équivalentes, les dimensions des corps creux sont plus grandes sans moule.

Par ailleurs, les deux modes de soufflage se distinguent par des répartitions finales d'épaisseurs différentes (figure V-31).

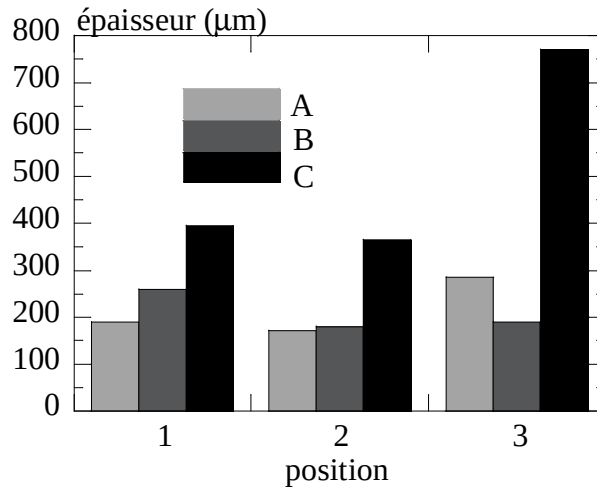


Figure V-31 : Distribution des épaisseurs le long des différentes bouteilles étudiées. A : bouteille bi-étirée soufflée sur prototype à partir d'une préforme 18,5 g (Prototype 18,5 g). B : bouteille bi-étirée soufflée en industrie à partir d'une préforme 18,5 g (Industrielle 18,5 g). C : bouteille bi-étirée soufflée en industrie à partir d'une préforme 39 g (Industrielle 39 g). Épaisseurs mesurées dans les 3 positions référencées à la figure V-30 à $\pm 20 \mu\text{m}$.

Comme on pouvait s'y attendre, les bouteilles soufflées à partir des préformes de 18,5 g (bouteilles A, B) sont globalement plus minces que celles soufflées à partir des préformes de 39 g (bouteilles C). Par contre, à préformes équivalentes, prototype et soufflage industriel conduisent à des épaisseurs équivalentes.

V.3.2. Etude comparative des microstructures

D'un point de vue microstructural, les bouteilles de 18,5 g sont également très similaires (figure V-32), avec des clichés de diffraction très diffus et peu résolus suggérant un taux de cristallinité très faible.

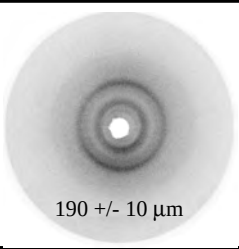
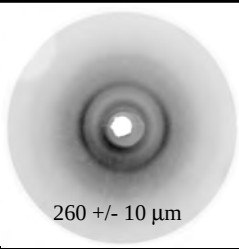
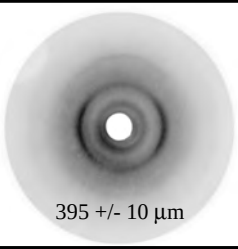
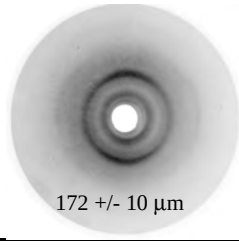
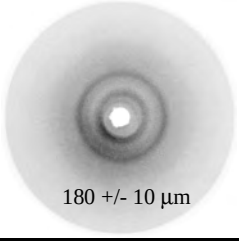
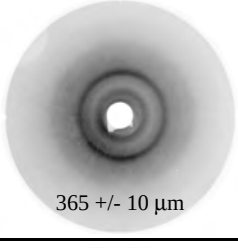
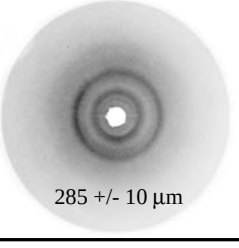
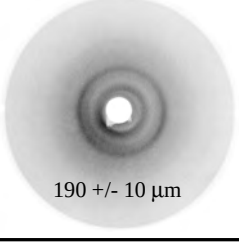
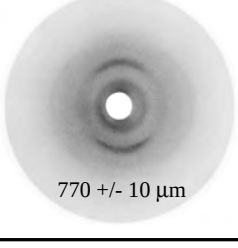
désignation	bouteille A (Prototype 18,5g)	bouteille B (Industrielle 18,5 g)	bouteille C (Industrielle 39 g)
position (1)	 190 +/- 10 μm	 260 +/- 10 μm	 395 +/- 10 μm
position (2)	 172 +/- 10 μm	 180 +/- 10 μm	 365 +/- 10 μm
position (3)	 285 +/- 10 μm	 190 +/- 10 μm	 770 +/- 10 μm

Figure V-32 : Comparaison des clichés de diffraction observés sur bouteilles soufflées en laboratoire sur prototype et sur souffreuse industrielle.

En revanche, les microstructures observées sur bouteilles industrielles de 39 g sont beaucoup plus nettes et diffractent de manière plus intense. Ces observations semblent donc confirmer le fait qu'en fin de soufflage, le matériau des bouteilles les plus minces (donc potentiellement les mieux trempées) est représentatif du début de la cristallisation alors que la cristallisation du matériau serait plus avancée dans les bouteilles plus épaisses et donc refroidies plus lentement (pourtant moins déformées puisque la préforme est plus grande). Une fois de plus, la relaxation moléculaire semble jouer un rôle moteur dans le processus de perfectionnement et de croissance cristalline.

En terme d'orientation moléculaire, on constate qu'il existe une grande disparité en fonction des positions étudiées et des conditions de mise en forme (figure V-33).

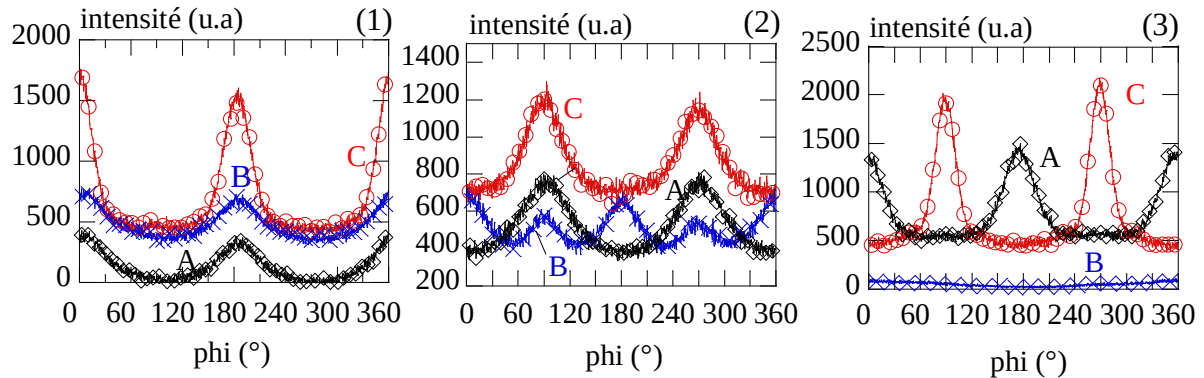


Figure V-33 : Balayage azimutal des plans cristallins $(\bar{1}05)$ des échantillons de bouteilles (A, Prototype 18,5 g), (B, industrielle 18,5 g), (C, industrielle 39 g) prélevés selon les positions (1), (2) et (3). Phi = 0° : axe DM de la bouteille, phi = 90° : direction orthoradiale DT.

En effet (tableau V-6), à l'exception de la zone 1 sous goulot où les chaînes sont, dans chacun des cas majoritairement orientées selon l'axe de la bouteille, l'orientation dans les autres zones varie sensiblement selon les conditions du procédé.

Désignation	Bouteille A (Prototype 18,5 g)	Bouteille B (Industrielle 18,5 g)	Bouteille C (Industrielle 39 g)
Position (1)	chaînes polymères // axe bouteille DM	chaînes polymères // axe bouteille DM	chaînes polymères // axe bouteille DM
Position (2)	chaînes polymères // direction orthoradiale DT	Orientation bi-axiale (DM et DT)	chaînes polymères // direction orthoradiale DT
Position (3)	chaînes polymères // axe bouteille DM	Isotrope	chaînes polymères // direction orthoradiale DT

Tableau V-6 : Orientation des chaînes polymères des échantillons de bouteilles (A, Prototype 18,5 g), (B, industrielle 18,5 g), (C, industrielle 39 g) prélevés selon les positions (1), (2) et (3).

Par ailleurs, lorsqu'on observe avec plus d'attention les résultats obtenus pour les bouteilles de 18,5 g (figure V-34), on constate que lorsque le matériau est non contraint par un moule, les chaînes de la partie centrale (zone 2 ici) sont préférentiellement orientées suivant le diamètre DT de la bouteille alors qu'elles sont davantage équi-réparties selon les deux directions DM et DT, en présence du moule.

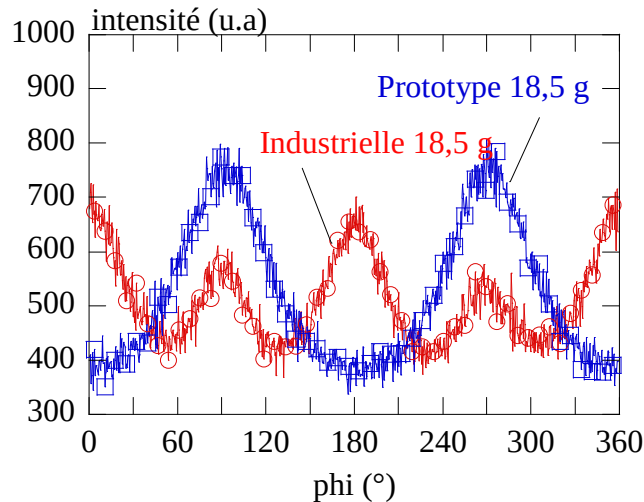


Figure V-34 : Balayage azimuthal des plans cristallins $(\bar{1}05)$ des échantillons en partie centrale (zone 2) des bouteilles 18,5 g soufflées en industrie et sur prototype. $\Phi = 0^\circ$: axe DM de la bouteille, $\Phi = 90^\circ$: diamètre DT de la bouteille.

Ces observations confirment bien le fait que suivant ses dimensions, le moule restreint les déformations orthoradiales du matériau et peut donc avoir une incidence non négligeable sur les microstructures finales.

V.3.3. Quelques éléments sur les propriétés mécaniques induites

Les propriétés mécaniques des bouteilles sont sûrement sensibles à ces microstructures, c'est pourquoi nous les avons évaluées à partir d'éprouvettes de type sablier plat (figure V-35) prélevées localement dans les différentes zones (1), (2), (3) précitées. Le prélèvement est fait à l'aide d'un emporte pièce. Les prélèvements ont été effectués dans les directions orthoradiale et longitudinale.

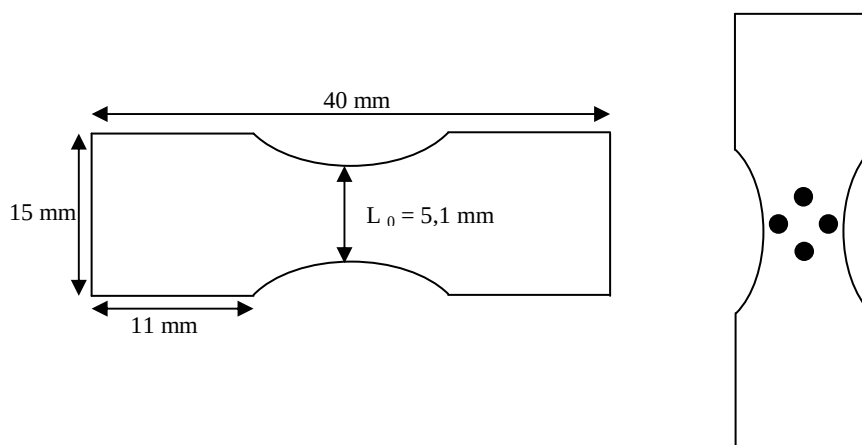


Figure V-35 : Dimensions et marquage des éprouvettes découpées sur les différentes bouteilles.

Tout comme au chapitre III, les éprouvettes ont été marquées manuellement par quatre taches d'encre afin de suivre, en temps réel, la déformation locale de la zone utile, jusqu'à rupture de l'éprouvette (figure V-36). Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante, en maintenant la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ constante à $0,01 \text{ s}^{-1}$, par pilotage vidéotraction©.



Figure V-36 : Présentation des éprouvettes de bouteille initialement non déformées (à gauche) et fracturées (à droite) en fin de traction.

Les figures V-37 présentent les différents résultats obtenus sur les bouteilles de 18,5 g tout modes de soufflages confondus. Les valeurs de module élastique et de seuils de plasticité mesurées pour chaque échantillon sont regroupées en annexe D.

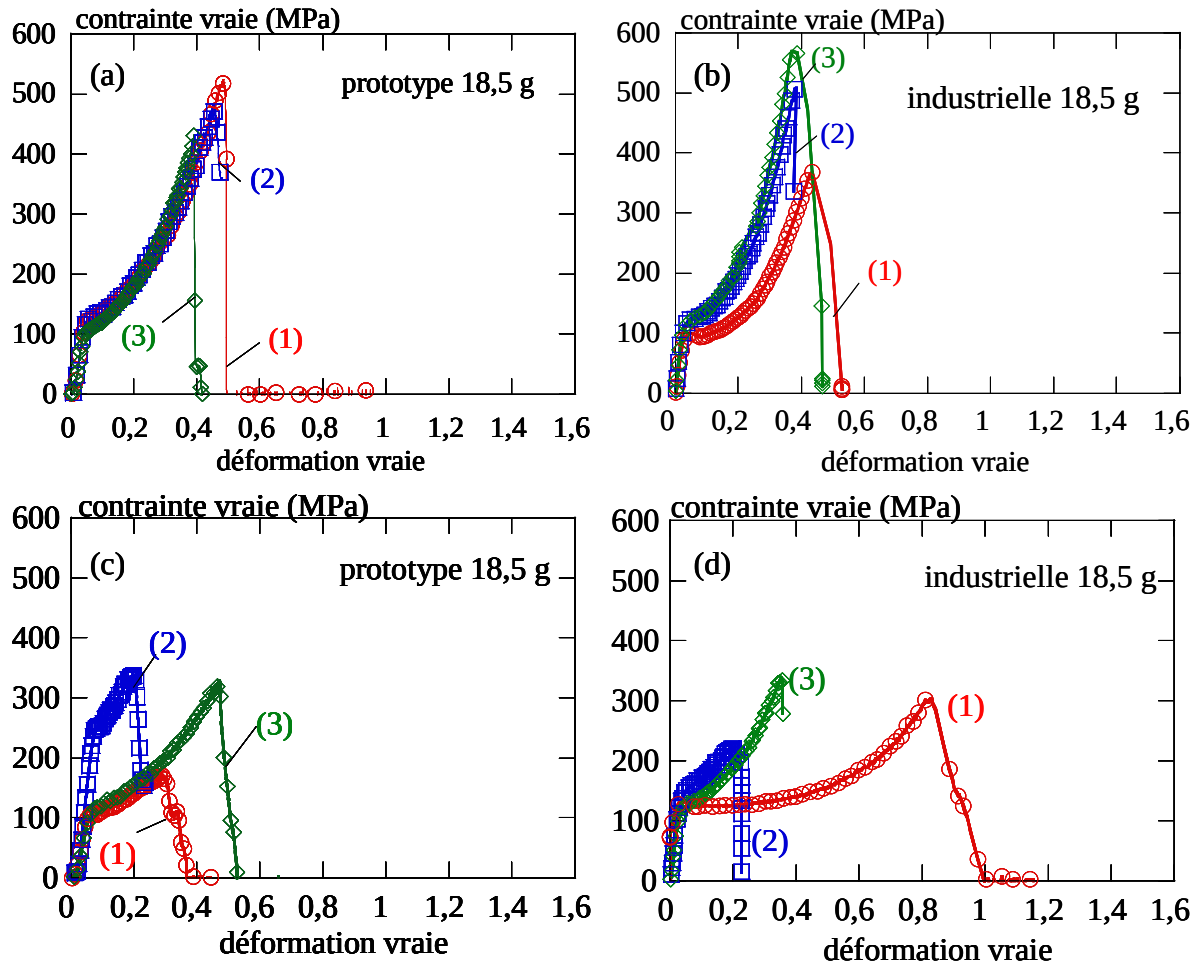


Figure V-37 : Courbes de traction des éprouvettes de bouteilles déformées jusqu'à rupture. (a), (b) Eprouvettes prélevées dans le sens longitudinal des bouteilles 18,5 g soufflées sur prototype et souffluse industrielle. (c), (d) Eprouvettes prélevées dans le sens orthoradial des bouteilles 18,5 g soufflées sur prototype et souffluse industrielle. (1), (2), (3) représentent les différentes positions de prélèvement sur la bouteille.

A préforme équivalente et dans le sens longitudinal, le comportement global des bouteilles est le même qu'elles soient obtenues sur prototype ou en présence d'un moule. Une différence toutefois, la zone sous goulot qui durcit légèrement moins vite sur la bouteille industrielle. Ceci est peut être signe d'une orientation ou texturation moins importante liée au contact forcé précoce sur le moule dans cette zone qui est aussi plus épaisse en présence d'un moule donc moins déformée.

Selon la direction orthoradiale, toujours à préforme équivalente, les différences sont plus marquées à la fois le long d'une même bouteille que d'une bouteille à l'autre. La bouteille avec moule conserve plus de déformabilité en partie haute (zone 1). Le module d'élasticité semble plus élevé en présence d'un moule, peut être à cause d'une cristallinité plus avancée.

L'isotropie ou la bi-axialité des zones 3 et 2 (bas des bouteilles) sur les bouteilles industrielles se retrouvent aussi au niveau mécanique (à l'exclusion des grandeurs à rupture toujours plus dispersées), de même que l'anisotropie axiale de la zone 1.

Ces résultats illustrent bien la forte hétérogénéité et anisotropie du matériau par ailleurs mise en évidence sur le plan microstructural.

Des trois différentes bouteilles étudiées, c'est toutefois sur les bouteilles industrielles de 39 g que l'on parvient le mieux à corrélérer les anisotropies microstructurale et mécanique (figure V-38 et V-39).

Après leur mise en forme, les échantillons prélevés sous goulot (zone 1) se déforment d'avantage selon la direction orthoradiale que suivant la direction axiale avant rupture lors des essais de traction (figure V-38(1)). Cela traduit le fait qu'au cours du procédé, le matériau ait été d'avantage orienté suivant la direction axiale de la bouteille au niveau du col (figure V-39(1)).

Dans la zone cylindrique (zone 2), le comportement mécanique des échantillons testés selon les directions axiale et orthoradiale sont très proches, le matériau se déformant légèrement plus selon la direction axiale avant rupture de l'éprouvette (figure V-38(2)). Ceci est en accord avec l'orientation orthoradiale préférentielle qu'adopte les chaînes polymères à l'issue du procédé (figure V-39(2)).

Pour les échantillons situés à proximité du fond de la bouteille (zone 3), les éprouvettes prélevées dans le sens axiale se déforment d'avantage avant rupture, que celles prélevées dans le sens orthoradiale (figure V-38(3)). Là encore, ceci concorde avec le fait que le matériau soit d'avantage orienté selon la direction orthoradiale, qu'axiale à l'issue du procédé (figure V-39(3)).

Il est également intéressant de remarquer que l'orientation des chaînes polymères selon la direction orthoradiale est plus marquée au fond des bouteilles (figure V-39(3)) qu'au centre du corps cylindrique (figure V-39(2)), ce qui explique que les propriétés mécaniques soient plus équilibrées suivant DM et DT en zone 2 (figure V-38 tableau D-3 de l'annexe D).

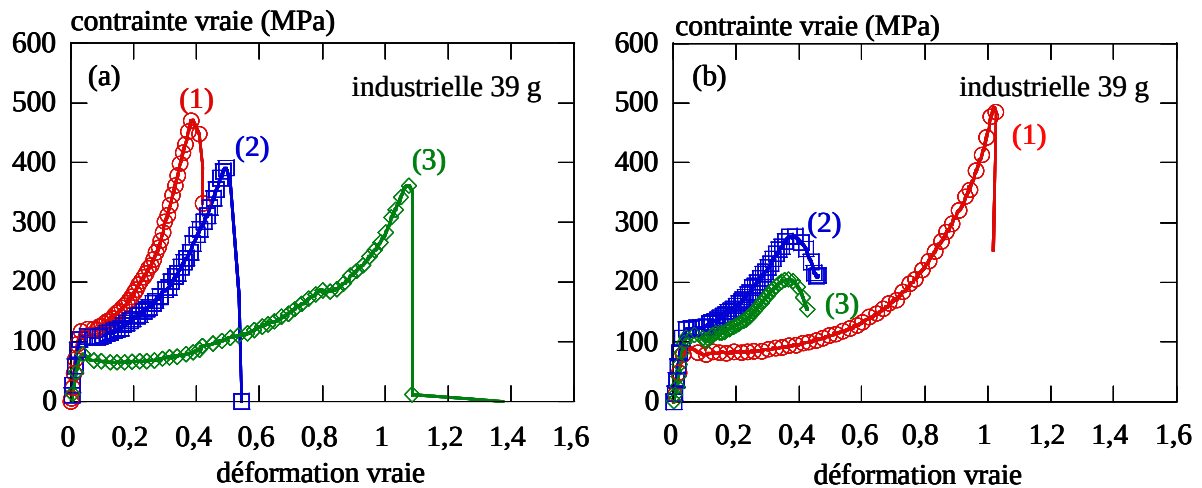


Figure V-38 : Courbes de traction des éprouvettes de bouteilles 39 g déformées jusqu'à rupture. (a) Eprouvettes prélevées dans le sens longitudinal des bouteilles 39 g soufflées sur prototype. (b) Eprouvettes prélevées dans le sens orthoradial des bouteilles 39 g soufflées en industrie. (1), (2), (3) représentent les différentes positions de découpe sur la bouteille.

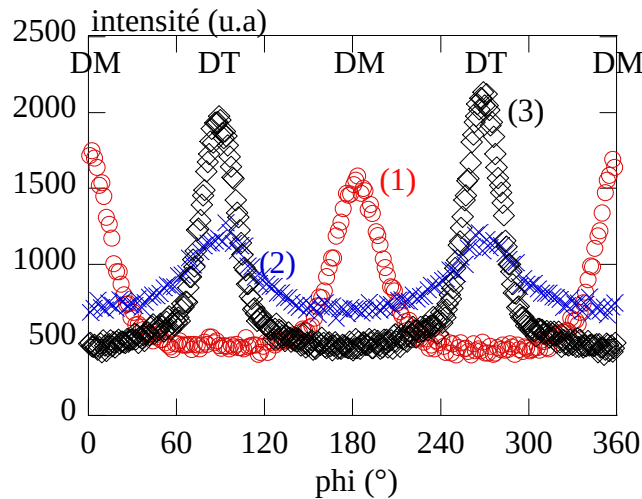


Figure V-39 : Balayage azimuthal des plans cristallins ($\bar{1}05$) des échantillons (1), (2), (3) des bouteilles industrielle de 39 g. Phi = 0° : axe DM de la bouteille, phi = 90° : direction orthoradiale DT.

Bien qu'il soit difficile de corréler systématiquement les données microstructurales et mécaniques induites, on sent bien au travers des divers résultats que ces deux propriétés sont intimement liées. Ces résultats laissent aussi apparaître que la géométrie du moule a nécessairement un impact sur la microstructure, l'orientation des chaînes polymères et par conséquent, sur les propriétés qui en dépendent. C'est également ce que laissent entendre les précédents travaux menés par Deloye *et al.*^[9]

V.4. Discussion et conclusion

L'analyse conjointe menée par WAXS et spectroscopie IR des textures induites par soufflage libre démontre, que les bouteilles produites dans des conditions standard de température (i.e. 106 °C) sont fortement hétérogènes aussi bien le long des bouteilles que suivant leur épaisseur.

L'orientation locale des chaînes polymères apparaît clairement très sensible aux chemins de déformation de la matière mis en évidence par vidéométrie au chapitre IV. En particulier, les essais réalisés sans moule permettent de démontrer que le haut de la bouteille ressent fortement les variations de conditions de mise en œuvre.

Sur échantillons bi-étirés soufflés, l'orientation des normales au plan des noyaux benzéniques des macromolécules se distingue de l'orientation observée en cours de sollicitations uniaxiales. Comme mentionné dans la littérature^[2, 15-17], les noyaux benzéniques sont davantage parallèles à l'enveloppe des bouteilles alors qu'ils décrivent plutôt une symétrie de révolution autour de l'axe d'étirage des échantillons mono-étirés (tableau V-7).

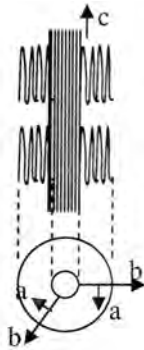
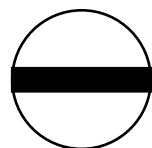
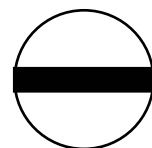
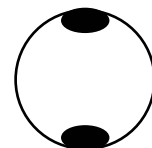
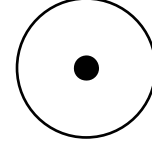
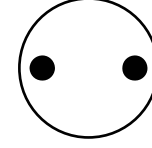
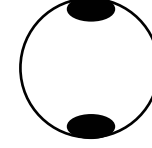
	(100)	(010)	($\bar{1}05$)
Echantillons mono-étirés 			
Echantillons bi-étirés soufflés 			

Tableau V-7 : Présentation des différents modes d'orientation obtenus sur échantillons mono-étirés et bi-étirés soufflés à partir des études par figures de pôles. DM : axe vertical, DT : axe horizontal.

Sur bouteilles, l'analyse WAXS-2D ne fait apparaître que des taches diffuses et de faible intensité relatives aux plans cristallins (010) et ($0\bar{1}1$), tous deux parallèles à l'axe des chaînes polymères (figure V-3, V-5(b), V-21 et V-32). Aucun autre anneau (comme pour l'échantillon cristallisé thermiquement) ou tache (échantillons mono-étirés) n'est visible sur ces clichés. Comme précédemment souligné dans la littérature^[2, 15-17], l'apparition de ces plans correspond à la signature classique d'un matériau ayant subi des sollicitations bi-axiales.

Par ailleurs, tout comme les résultats obtenus à partir des films bi-étirés au chapitre III, les clichés de diffraction WAXS observés sur bouteilles apparaissent plus diffus que ceux obtenus lors d'essais de mono-étirage. Cela suggère que le matériau est moins cristallin en fin de procédé de bi-étirage soufflage qu'il peut l'être dans des conditions de mono-étirage où le durcissement structural du matériau devient réellement significatif. Ceci est confirmé par la possibilité de perfectionner les microstructures bi-étirées soufflées par des traitements de recuit tout comme pour les échantillons mono-étirés présentés au chapitre III. Par conséquent, lors de sollicitations multiaxiales, la relaxation moléculaire semble également jouer un rôle moteur dans le processus de perfectionnement et de croissance cristalline.

Les différences microstructurales entre échantillons ayant connu différentes histoires thermomécaniques peuvent également être soulignées par analyse DMTA à la figure V-40. Les profils de cette figure comparent les comportements viscoélastiques d'échantillons initialement amorphes non-étirés (figure V-40(1)), semi-cristallins non-étirés (figure V-40(2)), bi-étirés soufflés (figure V-40(3)) et mono-étirés trempés du chapitre III-1 (figure V-40(4)). Pour les échantillons orientés, les mesures DMTA ont été réalisées suivant la direction d'étirage des échantillons mono-étirés, et suivant les directions axiales et orthoradiales des échantillons bi-étirés soufflés. Concernant les échantillons prélevés sur bouteilles soufflées en surface libre, les profils obtenus n'ont montré que peu de différences entre les diverses positions étudiées, ni pour les deux directions de références analysées. Le profil représenté sur

la figure V-40(3) correspond donc au comportement viscoélastique moyen observé sur les échantillons bi-étirés soufflés.

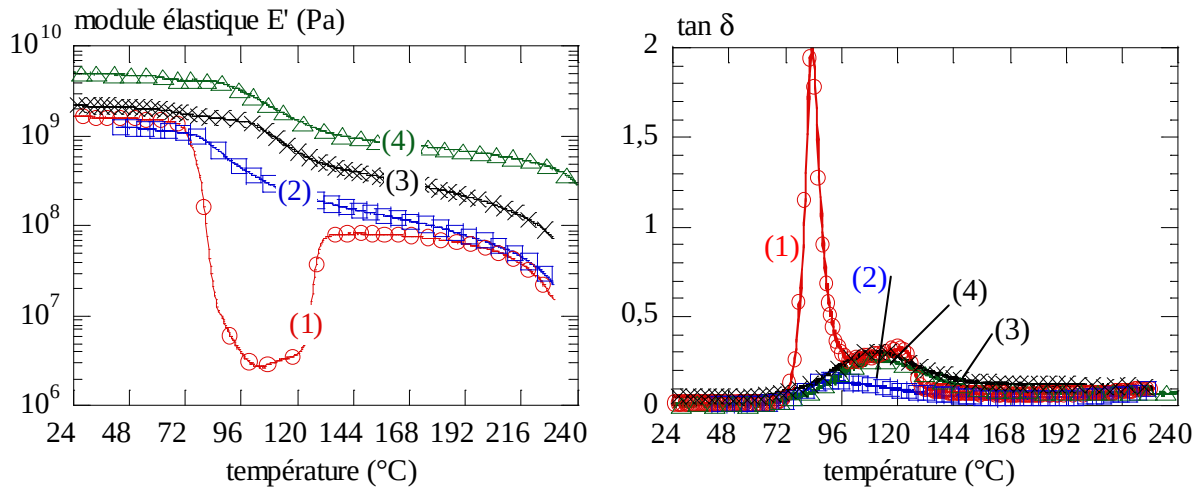


Figure V-40 : Analyse DMTA de différents PET F80 : (1) PET initialement amorphe isotrope, (2) PET initialement semi-cristallin isotrope, (3) échantillons de bouteilles bi-étirées soufflés, (4) PET mono-étiré à 86 °C, 0,01 s⁻¹ et $\epsilon=1,7$. Mesures réalisées en mode traction sinusoïdale à une fréquence de 1Hz, et une vitesse de montée en température de 2 °C/min.

Ces courbes de DMTA démontrent combien l'architecture moléculaire d'un matériau structuré par mono-étirage et par bi-étirage soufflage peut être différente. Ces différences se manifestent par des valeurs de modules distinctes mais aussi par des valeurs de T_α différentes selon la nature initiale du PET analysé en DMTA (tableau V-8).

Désignation	PET amorphe non-étiré	PET semi-cristallin non-étiré	Etirage uni-axial (86 °C, 0,01 s ⁻¹ , $\epsilon=1,7$)	Bi-étirage soufflage
T_α	83 °C	90 °C	114 °C	[110°C,114°C]

Tableau V-8 : Evaluation de la transition vitreuse T_α pour les différents PET F80 étudiés par mesures DMTA (Figure V-41).

Ces différentes valeurs de T_α démontrent que la différence entre ces matériaux peut notamment être interprétée en terme de chaînes amorphes différemment contraintes. C'est ce que confirme l'analyse IR comparative réalisée par Belfast^[1] sur films amorphes, films mono-étirés à largeur constante, films équibi-étirés et bouteille soufflée en surface libre (figure V-41, V-42 et figure V-11).

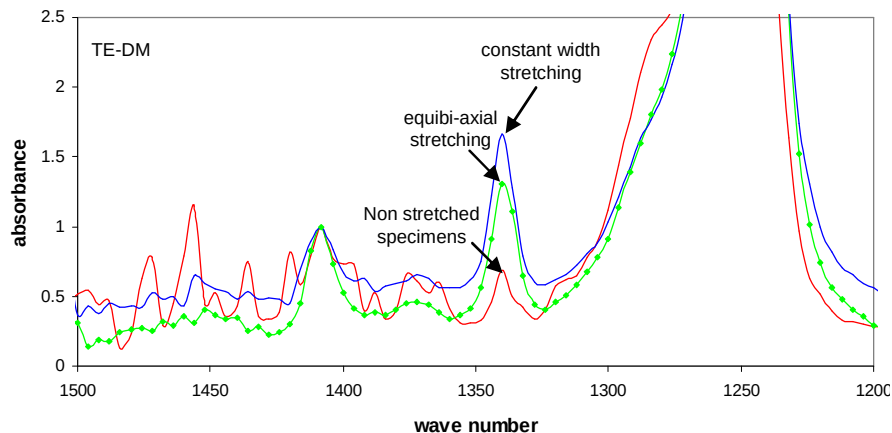


Figure V-41 : Spectre IR obtenu suivant le mode d'observation TE-DM décrit à la figure V-10. Mesures réalisées sur les films non-étirés, mono-étirés à largeur constante et équibi-étirés à 90°C, 8 s⁻¹ et un taux d'étirage unidirectionnel de 2,8^[1].

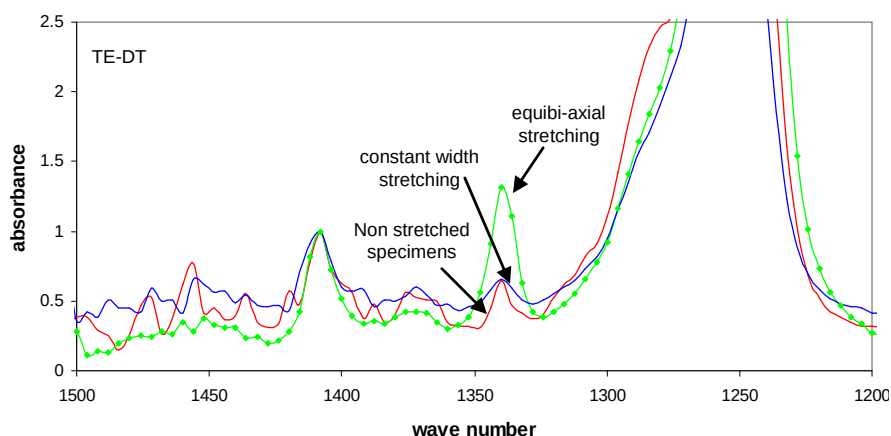


Figure V-42 : Spectre IR obtenu suivant le mode d'observation TE-DT décrit à la figure V-10. Mesures réalisées sur les films non-étirés, mono-étirés à largeur constante et équibi-étirés à 90°C, 8s⁻¹ et un taux d'étirage unidirectionnel de 2,8^[1].

Sur ces figures, la raie 1340 cm⁻¹ associée au mode de vibration des conformères *trans* CH₂ (figure V-12), démontre une grande sensibilité aux modes de sollicitation employés. Dans un premier temps, on observe qu'il existe bien une différence entre l'amplitude de l'absorbance des échantillons étirés et non-étirés. Dans un second temps, elles démontrent aussi l'orientation préférentielle globale des chaînes selon la direction d'étirage DM pour les films mono-étirés à largeur constante, et suivant DM et DT pour les échantillons de film bi-étirés ou bi-étirés soufflés (figure V-11). Compte tenu des textures faiblement cristallines observées précédemment sur ces divers échantillons (figure III-37 et V-3), ces mesures IR semblent traduire d'avantage une densification et une orientation de la phase amorphe.

En complément de ces résultats, notre étude a également démontré que l'analyse par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) était très pertinente pour mettre en évidence l'hétérogénéité des microstructures observées sur bouteille. Ainsi, suivant les conditions de mise en œuvre utilisées, certaines microstructures sur bouteilles soufflées en surfaces libres apparaissent non localement organisées sous forme de lamelles ou présentant des structures lamellaires de périodicité différente. Combinée à l'analyse aux grands angles, l'analyse SAXS permet donc d'étendre l'étude microstructurale à l'étude des morphologies associées aux différentes structures induites.

Toutefois, limitée ici, à l'analyse morphologique dans le plan de l'enveloppe des bouteilles, l'analyse aux petits angles ne permet pas d'anticiper les morphologies complètes induites dans l'épaisseur des parois. Des analyses MEB ont donc été réalisées sur les différents échantillons bi-étirés soufflés en vue de mieux caractériser cet aspect du matériau. Les premiers résultats obtenus semblent démontrer la présence d'un endommagement du matériau dans son épaisseur, variant selon la position du prélèvement et suivant les conditions thermomécaniques de mise en œuvre. L'interprétation des résultats MEB reste cependant très difficile. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour confirmer ces premières observations et en comprendre l'origine microstructurale.

Enfin, l'étude comparative des échantillons soufflés sur prototype et souffleur industrielle nous a permis d'évaluer l'influence du moule sur les résultats. Dans des conditions équivalentes, le moule contraint de toute évidence les déformations du matériau et peut donc avoir une incidence non négligeable sur les microstructures finales bien qu'à préformes équivalentes, prototype et soufflage industriel conduisent à des épaisseurs sensiblement égales.

Références bibliographiques

- [1] V. Lau , G. Menary, communication personnelle.
- [2] E. Gorlier, *Caractérisation multiaxiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : Application au cas du PET*, Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [3] R. de P. Daubeny et C. W. Bunn, *The crystal structure of poly(ethylene terephthalate)*, Proc. Roy. Soc., 1954, p. 531-542.
- [4] E. Gorlier, J-M. Haudin, N. Billon, *Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading*, Polymer 42, 2001, p. 9541-9549.
- [5] M. Cakmak, J. E. Spruiell, J. L. White, *A basic study of orientation in poly(ethylene terephthalate) stretch-blow molded bottles*, Polymer Engineering and Science 24, 1984, p.1390-1395.
- [6] M. Cakmak, J. E. Spruiell, J. L. White, *Small Angle and Wide Angle X-Ray Pole Figure Studies on Simultaneous Biaxially Stretched Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Films*, Polymer Engineering and Science 27, 1987, p. 893-905.
- [7] K.C. Cole, J. Guevremont, A. Ajji, M.M. Dumoulin, *Characterization of the surface orientation in poly(ethylene terephthalate) by front-surface reflection infrared spectroscopy*, Applied Spectroscopy 48, 1994, p. 1513-1521.
- [8] A. C. Middleton, R. A. Duckett, I. M. Ward, A. Mahendrasingam, C. Martin, *Real-time FTIR and WAXS Studies of Drawing Behavior of poly(ethylene terephthalate) Films*, Journal of Applied Polymer Science 79, 2001, p. 1825-1837.
- [9] E. Deloye, *Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET -étude expérimentale-* Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 124 p.
- [10] Tsutomu Asano, Francisco J. Balta Callejab, Araceli Flores, Motonori Tanigaki, Mohammad Forhad Mina, Chie Sawatari, Hideyuki Itagaki, Hiroshi Takahashi, Ichiro Hatta, *Crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness*, Polymer 40, 1999, p. 6475–6484.
- [11] Ahmed I Abou-Kandil, Alan H Windle, *The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing*, Polymer 48, 2007, p. 5069-5079.
- [12] A. Mahendrasingam, D.J. Blundell, A.K. Wright, V. Urban, T. Narayanan, W. Fuller, *Observations of structure development during crystallisation of oriented poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 44, 2003, p. 5915–5925.
- [13] U. Göschel, *Structure Development and Mechanical Behavior During Uniaxial Drawing of PET*, Hanbook of Thermoplastic Polyesters, Chapter 3, Edited by Stoyko Fakirov, Volume 1, WILEY-VCH 2002.

- [14] Ahmed I. Abou-Kandil, Alan H. Windle, *The morphology of 50% PET/PEN random copolymer as revealed by high resolution scanning electron microscopy and X-ray diffraction*, Polymer 48, 2007, p. 4824-4836.
- [15] E. Dargent, *Evolution de la microstructure de films polyester soumis à un traitement thermomécanique*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1994, 201 p.
- [16] Y. Marco, *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : application au cas du PET*, Thèse de doctorat en Mécanique-Génie Mécanique-Génie Civil, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2003, 139 p.
- [17] Y. Marco, L. Chevalier, M. Chaouche, *WAXD study of induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during biaxial elongation*, Polymer 43, 2002, p. 6569–6574.

CHAPITRE VI

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

VI.1. Développement microstructural du PET lors de la mise en forme	172
VI.2. Cinématique de soufflage et impact du moule.....	174
VI.3. Perspectives.....	175
Références bibliographiques	177

Au cours de ces travaux nous avons tenté de comprendre l'évolution microstructurale du PET au cours du soufflage bi-étirage. Pour ce faire, nous avons procédé par étapes en appuyant notre réflexion sur deux axes de recherche :

- Une étude orientée vers la compréhension des mécanismes de base de l'évolution microstructurale dans des conditions simples ;
- Une étude sur l'évolution microstructurale du matériau dans un contexte plus industriel où le matériau est bi-étiré soufflé.

Ces travaux se sont appuyés sur un nombre limité de techniques où nous avons pris soin de contrôler au mieux tous les paramètres du problème pour obtenir des résultats les moins ambigus possibles. Notre protocole s'est donc appuyé sur une description et une compréhension du procédé lui-même pour identifier les sollicitations à reproduire.

VI.1. Développement microstructural du PET lors de la mise en forme

Il est clair que la cristallisation sous déformation du PET ne conduit pas à une microstructure cristalline parfaite si elle est ponctuée par une trempe. En d'autres termes, la microstructure observée en fin d'étirage est aussi marquée par l'étape de refroidissement.

D'un point de vue mécanique nous avons vu que le durcissement structural du PET est plutôt relié aux premiers stades de la cristallisation que nous nommerons « germination ».

Le début de la phase de germination est observé après qu'un taux d'étirage minimum ait été atteint. Ce taux limite est clairement fonction des conditions de sollicitations (vitesse, température et mode) suggérant que plus qu'un taux de déformation limite, il existe un taux limite d'orientation et/ou d'organisation moléculaire.

Le durcissement mécanique serait dès lors amorcé par la formation d'un réseau moléculaire et ne serait pas dû à un effet renforçant de particules cristallines qui restent à ce stade peu nombreuses, petites et imparfaites.

La texturation se poursuit avec l'étirage jusqu'à ce que les germes formés aient atteint une taille minimale. L'étape de croissance cristalline ne débute que lorsque le réseau de germes est arrivé à maturité. D'un point de vue mécanique, cette seconde étape ne commence que pour un niveau de durcissement structural réellement significatif du matériau.

Ce scénario ne varie pas avec les conditions expérimentales (vitesse et température) mais est déplacé sur l'axe des déformations en fonction de la compétition qui existe entre les mécanismes d'orientation et de relaxation des chaînes polymères. Dès lors pour des vitesses de déformation trop faibles et/ou des températures trop élevées, la microstructure du matériau est très peu organisée et le matériau durcit peu pour les niveaux de déformations accessibles à l'expérience.

Tous ces résultats contribuent à démontrer qu'au début du durcissement structural, la cristallisation du matériau débute tout juste. Une partie des observations contradictoires de la littérature pourraient être expliquées par le non contrôle de la phase de refroidissement. Nos essais montrent en effet que cette étape est de nature à perfectionner le cristal tout en gardant la mémoire de l'orientation.

Des tendances analogues ont été observées sur les échantillons bi-étirés soufflés. Les figures de diffraction obtenues font apparaître des pics de diffraction de faible amplitude et de faible résolution, laissant penser que la cristallisation du matériau n'est pas complètement terminée à l'issue du procédé et ce, en dépit des niveaux de déformation élevés atteints. La présence de ces familles de plans caractéristiques du réseau triclinique soulignent néanmoins, l'existence d'un certain degré d'organisation microstructurale du matériau vraisemblablement caractérisé par un taux de cristallinité relativement faible.

La phase amorphe est pour sa part fortement contrainte par le soufflage. Pour preuve sa plus grande aptitude à la cristallisation et les évolutions de sa température de transition α qui augmente fortement.

Les prémices de cette organisation microstructurale se manifestent par l'orientation locale des chaînes polymères le long du corps de la bouteille résumé en figure VI-1 .

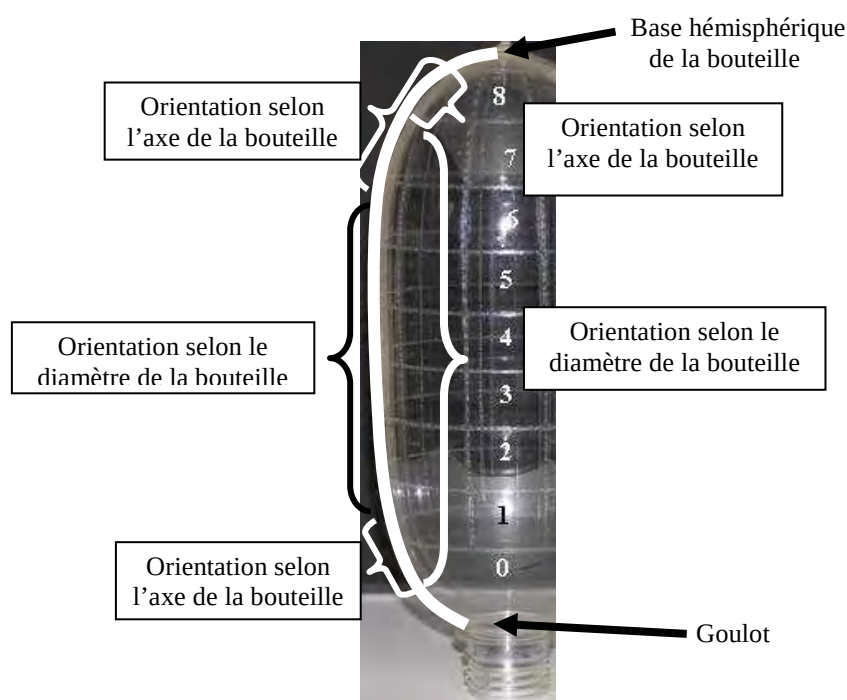


Figure VI-1 : Orientation hétérogène des chaînes polymères d'une bouteille bi-étirée soufflée dans les conditions standards de températures (i.e. 106 °C).

Les résultats obtenus démontrent qu'il existe une grande disparité dans l'organisation des chaînes polymères en fonction des positions le long de la bouteille ainsi qu'à travers l'épaisseur des parois. Un point important est que, dans certaines conditions, l'orientation moléculaire peut basculer de 90 ° dans l'épaisseur des parois. Les bouteilles sont donc, de toute évidence, des corps 3D et non des membranes. Les hétérogénéités longitudinales sont, quant à elles, la trace des déformations locales fortement hétérogènes. Une certaine corrélation peut être trouvée mais il reste difficile de relier complètement déformations au cours du soufflage et microstructure.

D'un point de vue technologique, la difficulté vient du couplage extraordinaire qui existe entre les différents paramètres du soufflage (température, pression), la variété de chemins de déformation que peut adopter la matière (bi-axialité, vitesse) et l'effet couplé de la vitesse et la température sur le développement microstructural précisé ci-dessus.

En dépit des similitudes observées entre les comportements microstructuraux des échantillons mono-étirés et bi-étirés soufflés, les analyses par diffraction des rayons X ont toutefois démontré que les structures développées par mono-étirage semblaient d'avantage organisées que celles développées par bi-étirage.

Une autre différence est dans la planéité des molécules. Ainsi les noyaux benzéniques du motif monomère s'organisent dans le plan de l'enveloppe des bouteilles mais décrivent une symétrie de révolution autour de l'axe d'étirage des échantillons mono-étirés.

VI.2. Cinématique de soufflage et impact du moule

Nos études vidéométriques du procédé de mise en forme confirment que peu de paramètres sont réellement contrôlés par l'opérateur. Ainsi le RPS, la pression interne de soufflage et la longueur réelle d'étirage sont partiellement le fait du potentiel de déformabilité de la matière, inhérent aux gradients thermiques et à la rhéologie de la préforme.

Par ailleurs, les différentes géométries de bouteilles obtenues à l'issue du bi-étirage soufflage en surface libre démontrent que l'apparition du durcissement structural du matériau est incontestablement le paramètre déterminant dans la prévision du volume final des bouteilles. Autrement dit, le durcissement structural du matériau apparaît comme le facteur clé conditionnant la régularité des distributions d'épaisseurs et paramétrant la maîtrise des propriétés de structure des bouteilles et de la réduction de leurs poids.

Outre le fait de présenter une double sensibilité en température et vitesse de déformation, l'impact de ce durcissement structural peut considérablement être affecté par le rapport de forme entre le diamètre de la préforme et celui de la bouteille finale imposé par les dimensions d'un moule. Limitant les déformations du matériau, il se peut que pour des dimensions données du moule, le matériau ne durcisse pas suffisamment lors du bi-étirage soufflage en dépit de conditions thermomécaniques favorables de mise en œuvre. Comme l'ont alors démontré Deloye *et al.*^[1], le matériau subit, dans ce cas, un retour élastique et les bouteilles obtenues possèdent de moins bonnes propriétés mécaniques.

Notre étude comparative des bouteilles fabriquées sur prototype et souffleuse industrielle a, en outre, démontré qu'extérieurement, les dimensions moyennes finales des bouteilles obtenues suivant ces deux modes de fabrication étaient proches confirmant ainsi le fait que sur le plan industriel, le volume de la bouteille peut se former majoritairement durant la phase de pré-soufflage < 10 bar.

Toutefois, le diamètre moyen final des bouteilles soufflées sans moule est plus élevé que celui des bouteilles moulées, du fait que le matériau non contraint ait été en mesure d'exprimer pleinement son potentiel de déformabilité. Outre les différences de diamètres observées, l'orientation des chaînes polymères des bouteilles obtenues suivant ces deux modes de fabrication est également différente. L'entrée en contact du moule et de la matière peut donc avoir modifié de manière sensible les cinématiques de soufflage.

En terme de comparaison des propriétés mécaniques, il est clair que le moule affecte de manière sensible, la résistance mécanique résultante.

Outre le fait de d'autoriser cannelures et incrustations et de refroidir le matériau en fin de déformation, le moule semble donc avoir une incidence non négligeable sur les cinématiques

de soufflage, l'orientation des chaînes polymères, la microstructure du matériau et par conséquent, sur les propriétés qui en dépendent.

Par ailleurs, du fait des forts couplages observés entre les différents paramètres du procédé, les bouteilles apparaissent comme des corps anisotropes non uniformes dont les propriétés restent difficiles à prévoir.

VI.3. Perspectives

Au cours de ces travaux, l'accent a surtout été mis sur l'analyse microstructurale du matériau en cours de sollicitations. D'après les résultats qualitatifs obtenus, il semblerait que la cristallisation induite par déformation comprenne deux phases principales dont une phase de germination lorsque débute le durcissement structural du matériau, suivie d'une étape de croissance cristalline fortement influencée par la périodicité, l'orientation et la taille des entités du réseau de germes. A terme, il serait donc intéressant d'être en mesure de déterminer les cinétiques de germination puis de croissance des cristallites, ainsi que les cinétiques de désorientation locale des segments de chaînes polymères à l'origine du perfectionnement des cristaux lors de la phase de relaxation des contraintes induite par recuit. Dans ce cadre des études in-situ sous faisceau synchrotron paraissent indispensables.

Une réflexion devra aussi être menée sur le développement de lois de comportement plus physiques basées sur un modèle de cinétique de cristallisation utilisant des lois de germination puis de croissance des cristaux. Ce type de modélisation serait d'autant plus intéressant qu'elle donnerait accès à l'orientation et la forme des cristaux dont dépendent les propriétés finales du matériau.

Les essais de traction réalisés, ont été conduits de sorte à contrôler au mieux les conditions expérimentales de sollicitation (température, vitesse de déformation et taux d'étirage) afin de faciliter la compréhension de leurs effets sur la microstructure du PET en cours et en fin d'étirage. Entre autre, nous avons cherché à réaliser ces essais dans des conditions isothermes, à vitesses de déformation $\dot{\epsilon}$ constantes comprises entre $0,001 \text{ s}^{-1}$ et $0,01 \text{ s}^{-1}$, pour lesquelles la dissipation visqueuse au sein de l'échantillon est négligeable. Toutefois, il paraît clair que le réchauffement du matériau devient non négligeable dès lors qu'il est bi-étiré soufflé pour des vitesses comprises entre 10 s^{-1} et 100 s^{-1} . Autrement dit, les futures études devront prendre en compte l'élévation de température lors de la déformation, qui a été négligée dans cette étude mais qui, pour un matériau aussi sensible à la température, influe forcément sur son comportement en cours d'essai ou pendant la relaxation.

L'étude microstructurale plus approfondie que nous avons menée sur les échantillons bi-étirés soufflés a notamment permis de confirmer certaines observations paradoxales constatées par Gorlier *et al.*^[2] concernant l'apparente homogénéité des microstructures de zones de la bouteille ayant pourtant connue des chemins de déformation différents. De même, alors que ces auteurs observaient que très peu de différences entre des bouteilles fabriquées dans des conditions différentes, les techniques d'analyse par goniométrie et rayonnement synchrotron ont permis de mettre à jour des différences microstructurales plus fines.

Bien que cette étude ait permis d'approfondir les analyses microstructurales réalisées par nos prédécesseurs, ces résultats ne nous permettent pas encore de conclure quant à la morphologie complète des microstructures rencontrées en parois interne et externe des bouteilles. Il convient donc de poursuivre les analyses par microscopie électronique que nous avons

commencé à entreprendre dans ces travaux. A ce jour, nous sommes parvenus à trouver des articles pertinents^{[3][4]} traitant du marquage du PET par les vapeurs d'oxydes de Ruthénium (i.e. RuO_4) et avons acquis le dispositif expérimental approprié pour effectuer les essais (figure VI-2). Toutefois, les premières tentatives de marquage ont échoué et le contraste entre les phases amorphe et cristalline d'un PET initialement semi-cristallin observé en MET reste mauvais.

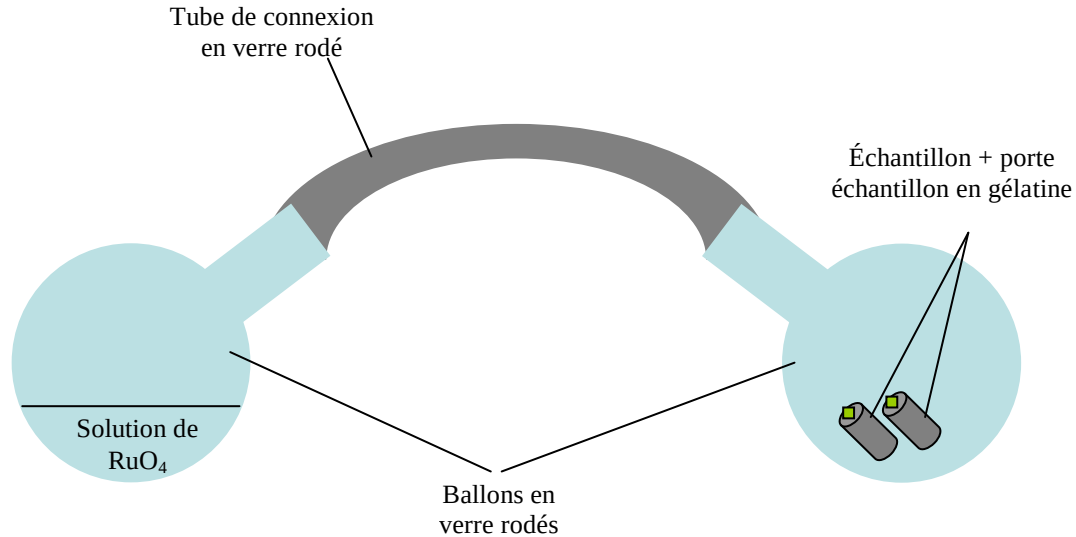


Figure VI-2 : Dispositif utilisé pour marquer les échantillons par les vapeurs de RuO_4 .

L'analyse comparative des bouteilles soufflées sur prototype et machine industrielle a démontré combien les bouteilles obtenues doivent être considérées dans leur individualité puisque les cinématiques de soufflage et les chemins de déformation dont dépendent les propriétés et microstructures finales induites sont inhérentes à chaque condition. Ce constat marque donc les limites du champ d'investigation expérimental et soulignent la nécessité de substituer à terme, les expérimentations au cas par cas par des investigations par simulations numériques. Ceci explique en partie le fait que nous ayons des difficultés pour corréler systématiquement les propriétés microstructurales aux propriétés mécaniques induites bien que ces deux propriétés soient intimement liées. Pour autant les simulations devront être 3D et prendre en compte tous les couplages.

Références bibliographiques

- [1] E. Deloye, *Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET -étude expérimentale-* Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 124 p.
- [2] E. Gorlier, *Caractérisation multiaxiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : Application au cas du PET*, Thèse de Doctorat Sciences et Génie des Matériaux, Sophia-Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001, 274 p.
- [3] Trent John S., *Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers: New Preparative Methods for Electron Microscopy*, *Macromolecules* 17, 1984, p. 2930-2931.
- [4] H.G. Haubruge, A.M. Jonas, R. Legras, *Staining of poly(ethylene terephthalate) by ruthenium tetroxide*, *Polymer* 44, 2003, p. 3229-3234.

ANNEXES

Table des matières

ANNEXE A : Double sensibilité du PET à la vitesse et à la température lors des essais de traction uni-axiaux.....	179
ANNEXE B : Analyse microstructurale des échantillons de films sabliers plats mono-étirés.....	183
ANNEXE C : Micrographies MEB d'échantillons de bouteilles.....	185
ANNEXE D : Comparaison des propriétés mécaniques des bouteilles industrielles et soufflées en surface libre.....	192

Nous regroupons ici, les résultats obtenus à l'issue de l'étude couplée entre l'évolution microstructurale du PET et son comportement mécanique. L'analyse microstructurale a été réalisée sur des échantillons trempés ayant été étirés à différents taux d'étirage, différentes températures (86 °C, 90 °C, 95 °C) et différentes vitesses de déformation constantes (0,01 s⁻¹, 0,005 s⁻¹, 0,001 s⁻¹). Ces essais ont été conduits suivant les protocoles d'étirage et de trempe décrits au Chapitre III. Les figures A-1 à A-6 illustrent la cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors des différents essais de traction réalisés sur éprouvette du type sablier plat en PET F80 initialement amorphe.

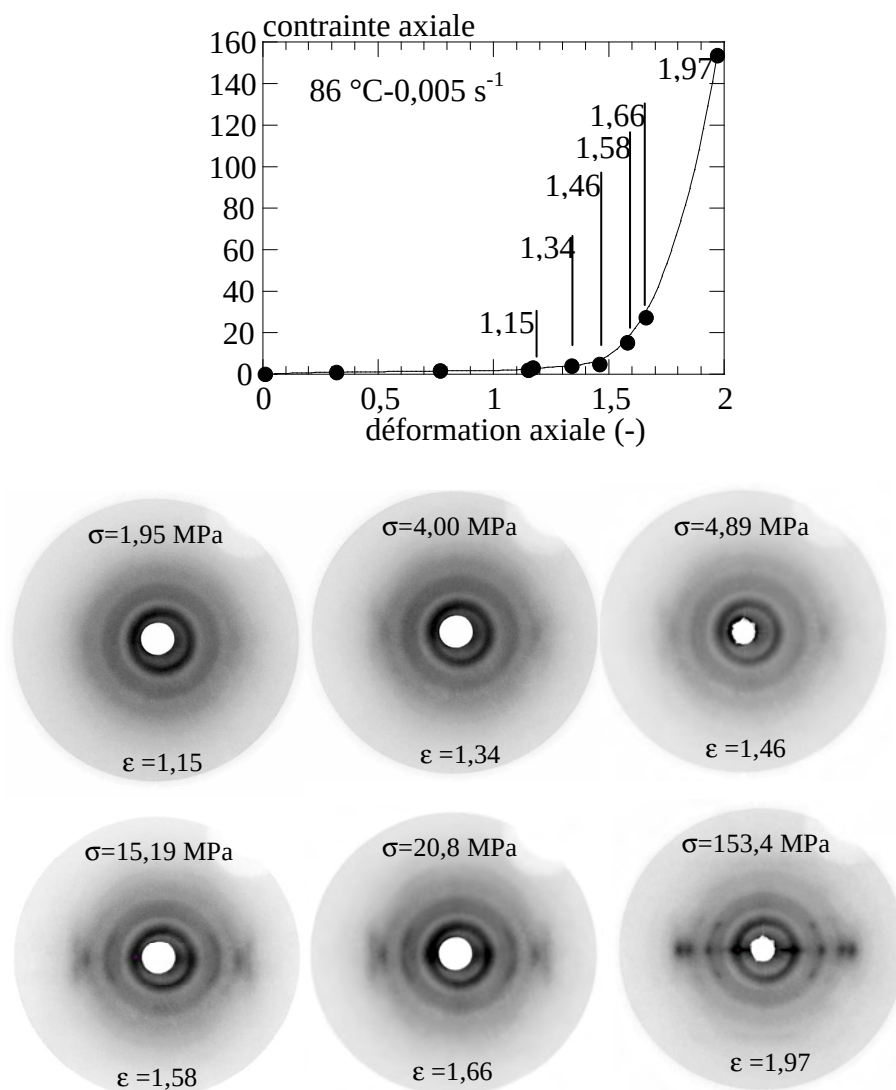


Figure A-1 : Cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors d'un essai de traction uni-axiale réalisé à 86 °C et 0,005 s⁻¹. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

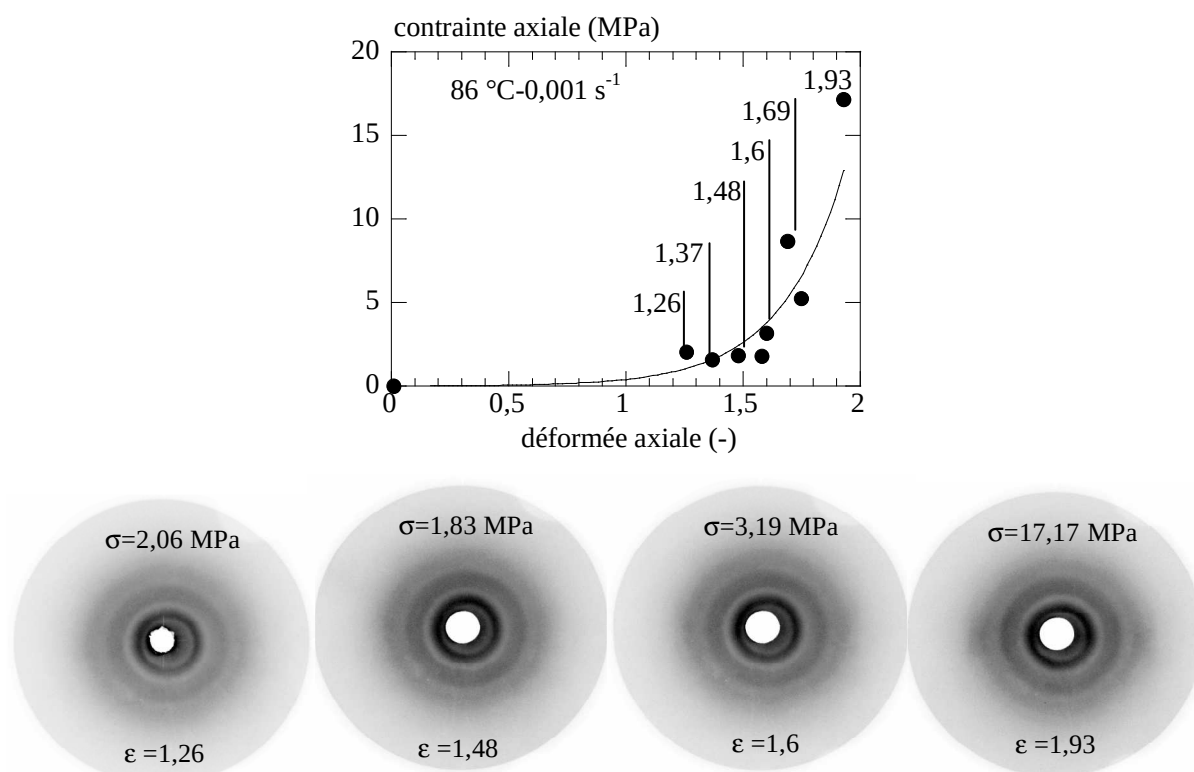


Figure A-2 : Cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors d'un essai de traction uni-axiale réalisé à 86 °C et 0,001 s⁻¹. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

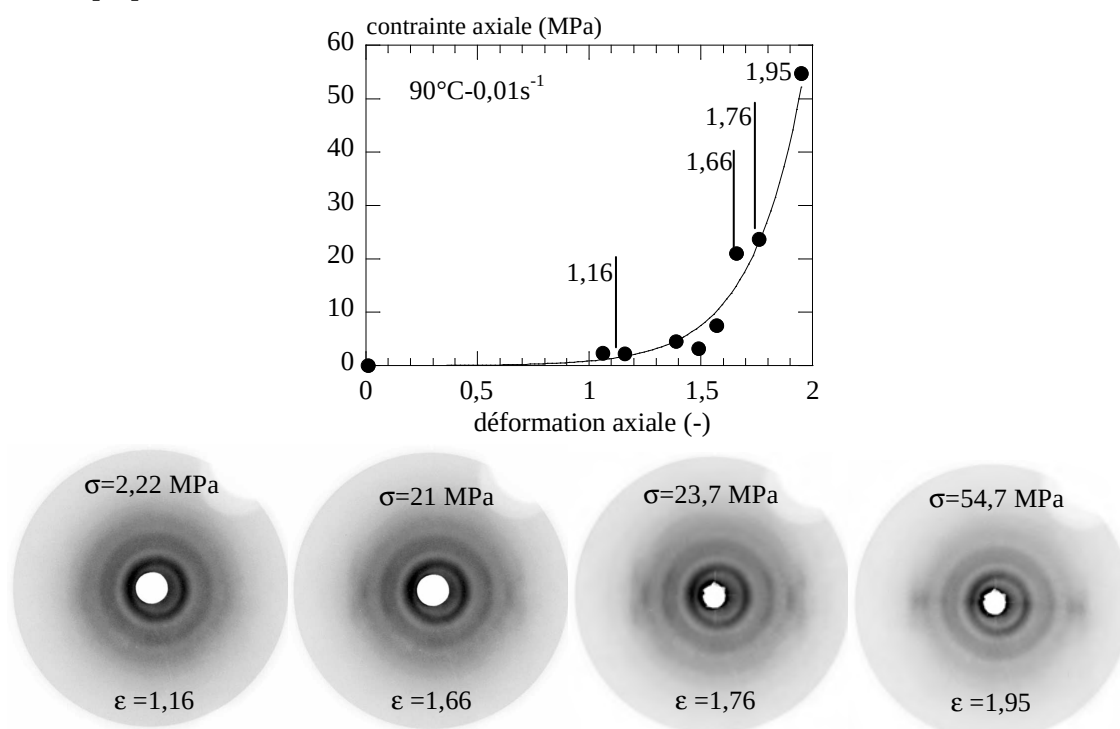


Figure A-3 : Cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors d'un essai de traction uni-axiale réalisé à 90 °C et 0,01 s⁻¹. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

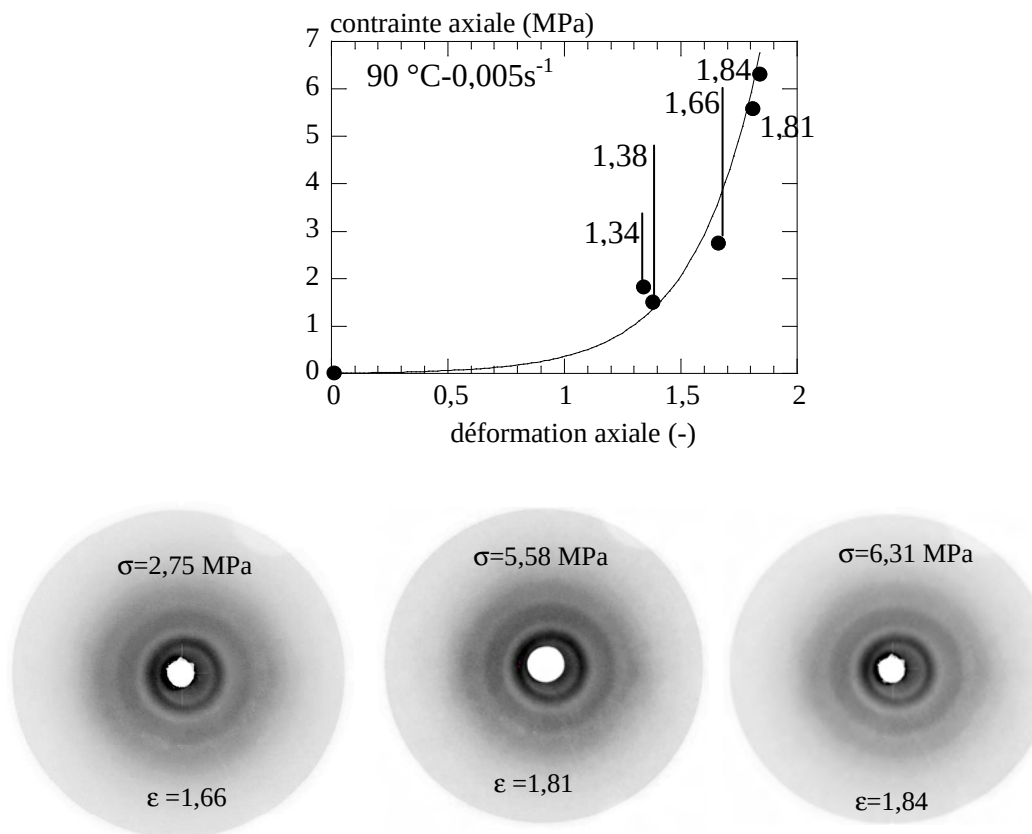


Figure A-4 : Cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors d'un essai de traction uni-axiale réalisé à 90 °C et 0,005 s⁻¹. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

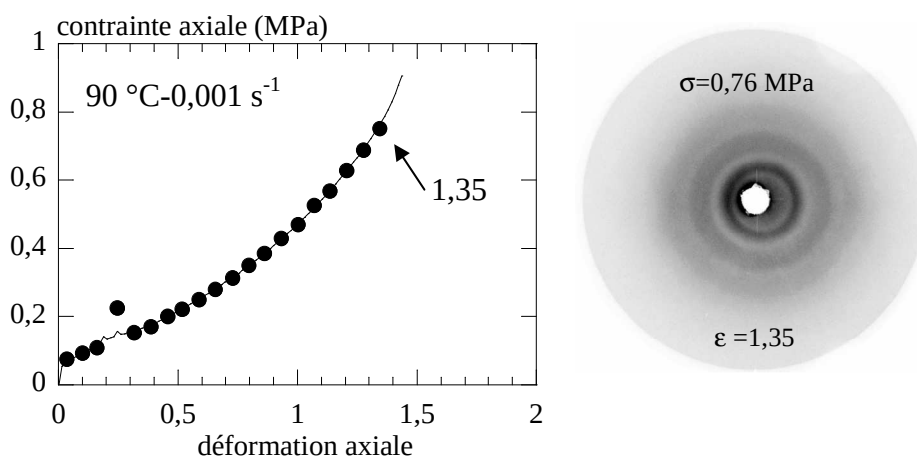


Figure A-5 : Cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors d'un essai de traction uni-axiale réalisé à 90 °C et 0,001 s⁻¹. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

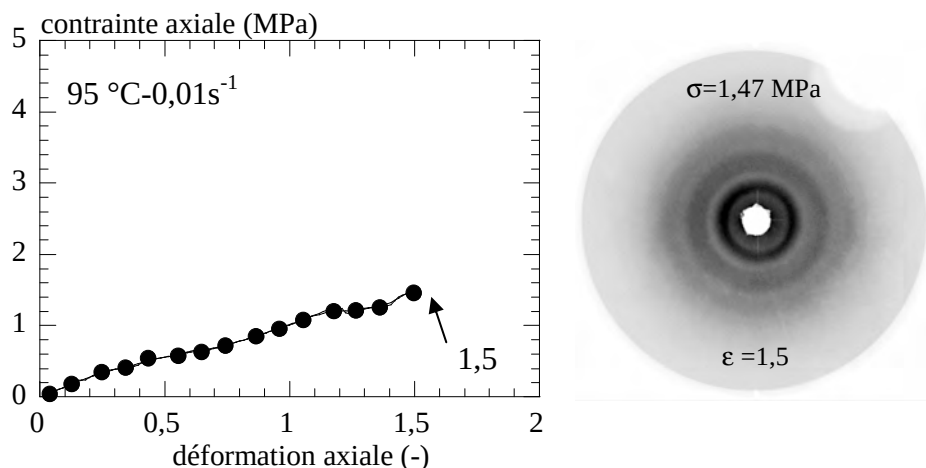


Figure A-6 : Cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors d'un essai de traction uni-axiale réalisé à 95 °C et 0,01 s⁻¹. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

Ces résultats démontrent la dépendance en vitesse et température de la microstructure et du comportement mécanique du PET. D'un point de vue mécanique, lorsque la température d'étirage est élevée ou la vitesse de déformation trop faible, l'état de contrainte induit par la déformation est moindre, pour un taux d'étirage donné. Dans ces conditions de vitesses et de températures « extrêmes », le durcissement structural du matériau est donc retardé et ne survient que pour des taux d'étirage plus élevés non atteints dans le cadre de certains de nos essais (figures A-2, A-4, A-5, A-6). D'un point de vue microstructurale, pour un même taux d'étirage, cela se traduit par une orientation beaucoup moins importante des chaînes de l'amorphe et donc par un matériau beaucoup moins texturé et structuré (cf. figure III-21).

Dans le cas où les vitesses de déformation et températures utilisées autorisent un durcissement structural relativement important du matériau (figure A-1), le scénario d'évolution microstructurale induit par déformation procède en plusieurs étapes. Comme le montrent les clichés de diffraction de la figure A-1 mais aussi la figure III-9, des modifications nettes de la microstructure commencent à se faire sentir dès qu'un taux d'étirage minimum est atteint. Ce taux d'étirage marque le début du durcissement du matériau et coïncide avec l'existence d'un réseau moléculaire suffisamment orienté conditionnant l'apparition des premiers germes cristallins. La texturation se poursuit avec l'étirage jusqu'à ce que les germes formés aient atteint une taille minimale. L'étape de croissance cristalline ne débute que lorsque le réseau de germes est arrivé à maturité. D'un point de vue mécanique, cette seconde étape ne commence que pour un niveau de durcissement structural réellement significatif du matériau.

Ce scénario ne varie pas avec les conditions expérimentales (vitesse et température) mais est déplacé sur l'axe des déformations en fonction de la compétition qui existe entre les mécanismes d'orientation et de relaxation des chaînes polymères, gouvernée par l'écart à la transition α et non indépendamment par la vitesse et la température de l'essai (figure III-24 et 25). Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre III, ces observations indiquent que le critère d'apparition de la microstructure ou encore TNE (taux naturel d'étirage) devrait plutôt s'exprimer en contrainte ou en énergie de déformation qu'en déformation cumulée.

Cette annexe présente les résultats obtenus lors de l'analyse microstructurale des échantillons de films mono-étirés. D'une épaisseur moyenne de 0,280 mm avant étirage, les échantillons utilisés ont la même géométrie que les échantillons sabliers plats décrits à la figure III-5. Prélevés dans la direction transverse à l'extrusion des films, ils ont été étirés à 86 °C et $0,01 \text{ s}^{-1}$, en utilisant différents niveaux de déformation. En fin d'étirage, chaque échantillon a été trempé selon le protocole expérimental décrit au chapitre III (cf. III.1.2.2). La figure B-1 illustre la cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors de la sollicitation mécanique.

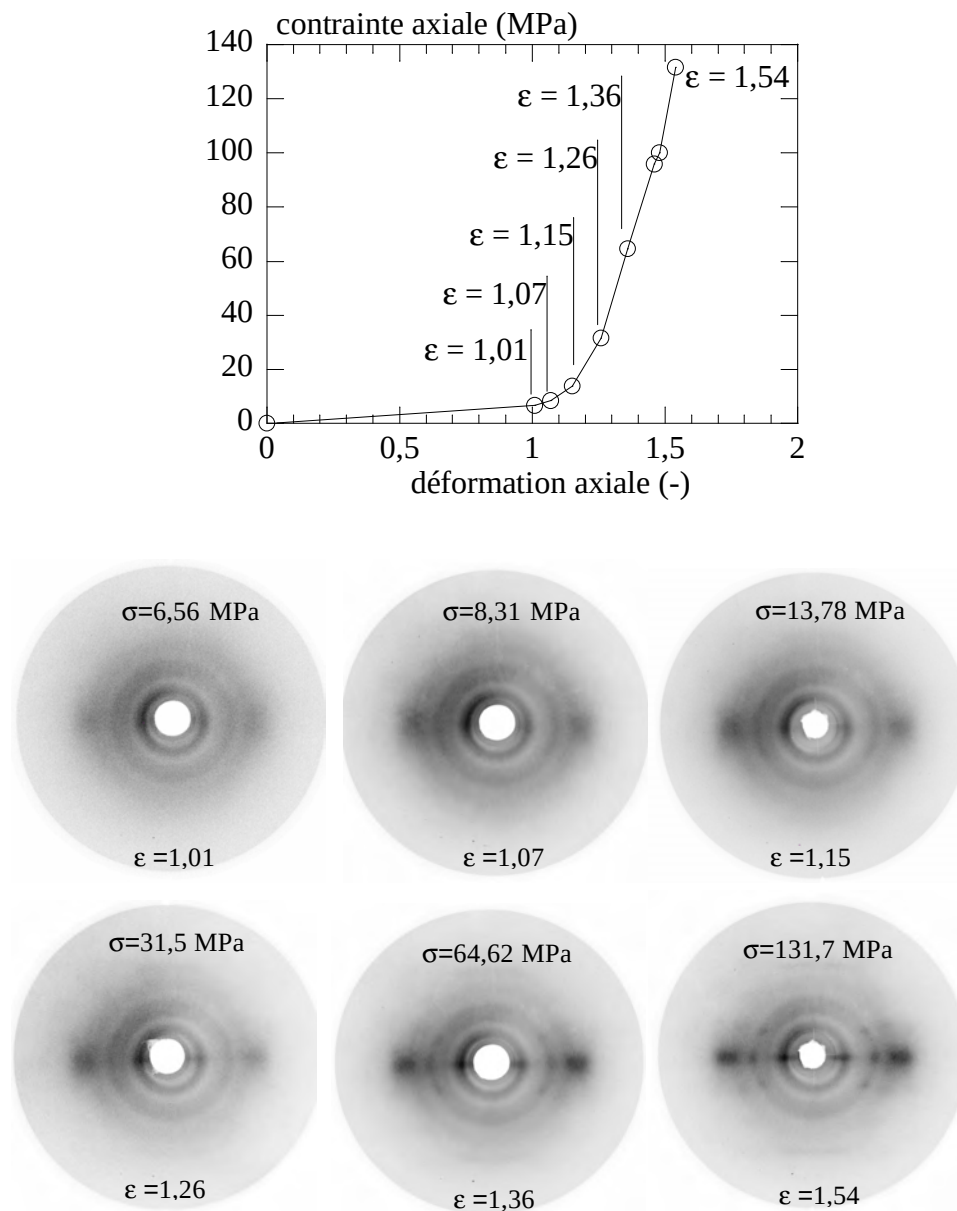


Figure B-1 : Cinétique de cristallisation analysée par WAXS-2D lors d'un essai de traction uni-axiale réalisé sur film sablier plat en PET F80 initialement amorphe. Sur les plans films obtenus, la direction d'étirage DM est verticale et la direction perpendiculaire DT, horizontale.

Tout comme sur éprouvette massive, l'évolution de la microstructure des films mono-étirés est progressive. Là encore, la microstructure de type texture de fibre n'est visible que pour des taux d'étirage caractéristiques d'un durcissement structural significatif du matériau ($\epsilon = 1,54$). Toutefois, pour des niveaux de déformation inférieurs à ($\epsilon = 1,36$), les clichés de diffraction

observés sont très diffus et de faibles intensités. L'anisotropie de l'intensité diffusée (principalement selon la direction DT), est relative à la densification des chaînes polymères amorphes qui s'orientent progressivement selon la direction d'étirage. Aucune famille de plans cristallins n'est réellement discernable pour ces valeurs de déformation représentatives du début de durcissement structural du matériau.

Cette annexe regroupe les différentes micrographies unitaires ayant permis de reconstituer les micrographies d'ensemble (figure V-28(a) et (b)) des d'échantillons de bouteilles analysés par MEB. Pour mémoire, ces figures sont rappelées ici, respectivement sous la dénomination des figures C-1 et C-3. L'analyse MEB a été réalisée sur les différents échantillons de bouteilles soufflés à partir des préformes en PET F9, pour les températures de 90 °C, 108 °C et 125 °C. Nous rappelons que l'acquisition a été réalisée sous micro-atmosphère H₂O à 1,3 mbar afin de limiter l'accumulation d'électrons à la surface isolante de l'échantillon. Le balayage électronique a été réalisé avec une tension d'accélération de 15 kV. Les échantillons ont été analysés suivant leur épaisseur (plan DT, DN) sur une surface de l'ordre de 1 mm².

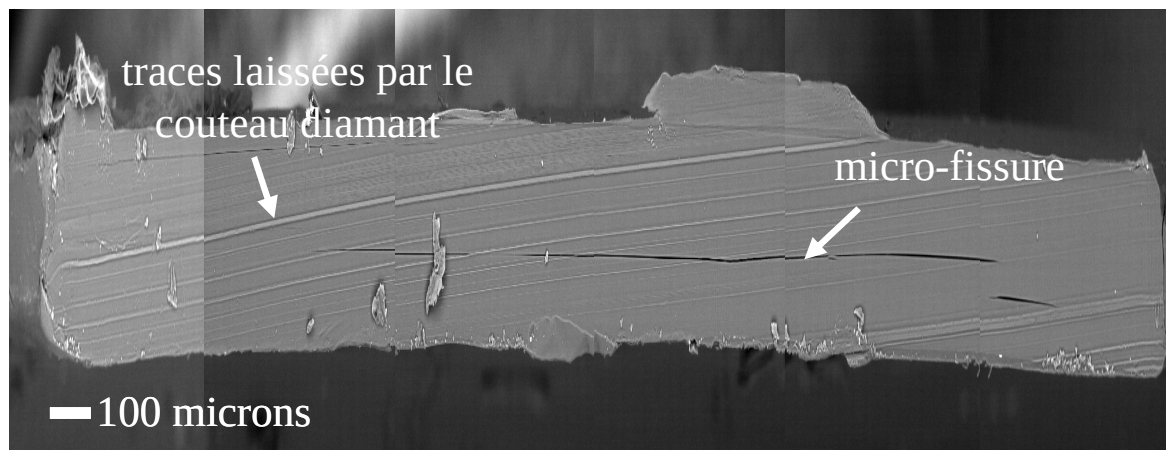


Figure C-1 : Micrographies MEB d'échantillons de bouteilles scannés sur toute leur longueur. Cas où les échantillons paraissent micro-fissurés (bouteille 90 °C (1), (2), (3) ; bouteille 108 °C (3), bouteille 125 °C (2)). Sur la micrographie, DT est horizontale et DN verticale.

De manière détaillée, la figure C-1 ou figure V-28(b) représentative des échantillons micro-fissurés dans l'épaisseur, a été reconstituée à partir des 6 micrographies (a), (b), (c), (d), (e) et (f) de la figure C-2.

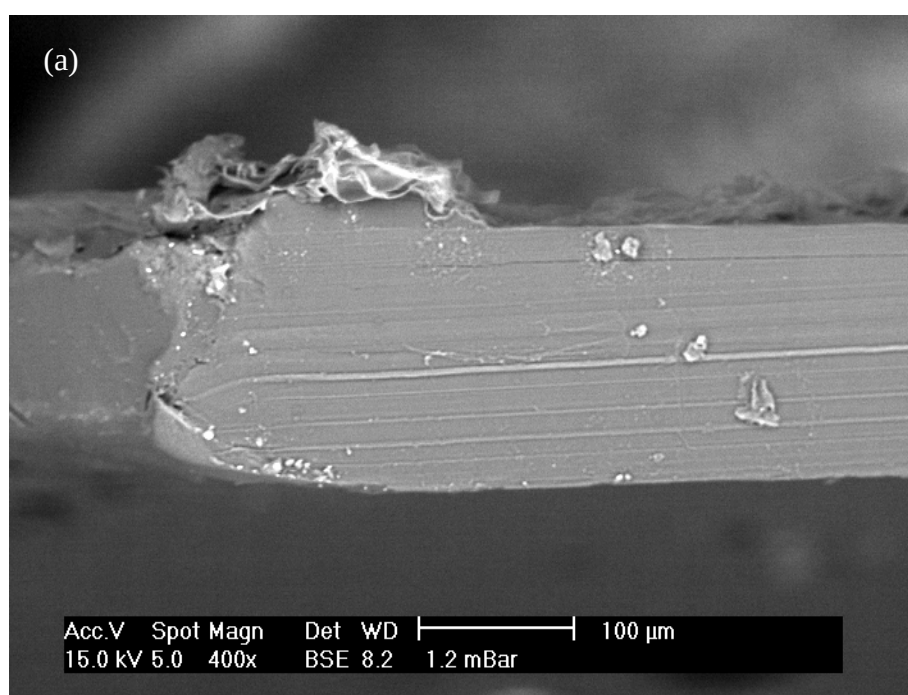


Figure C-2(a)

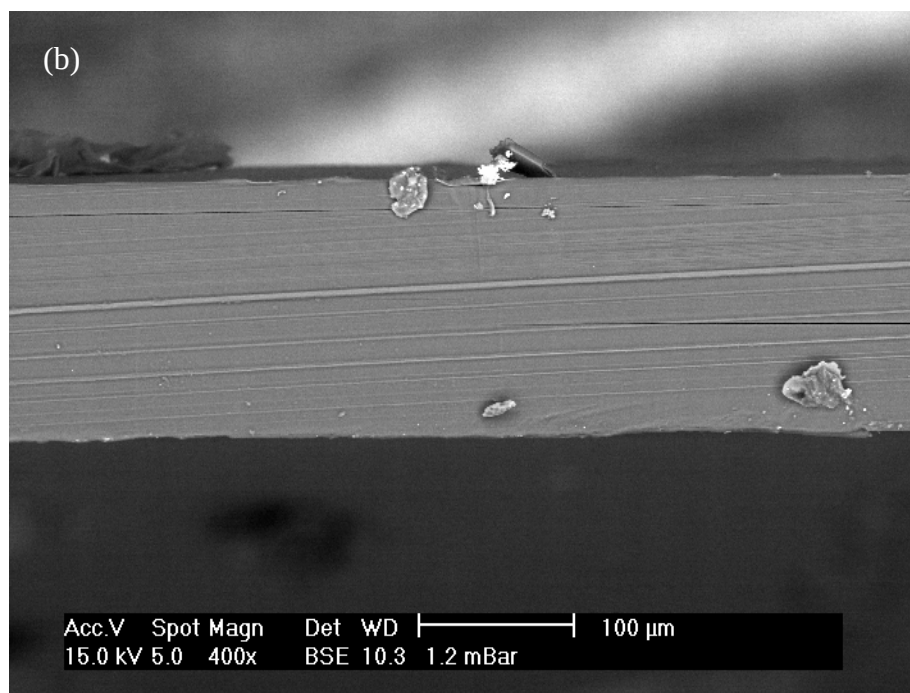


Figure C-2(b)

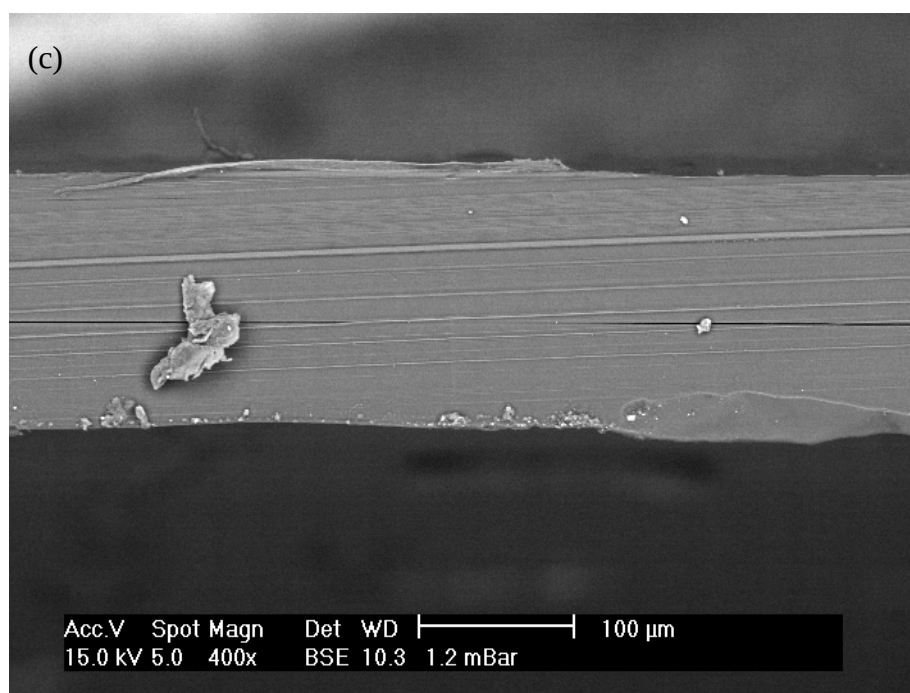


Figure C-2(c)

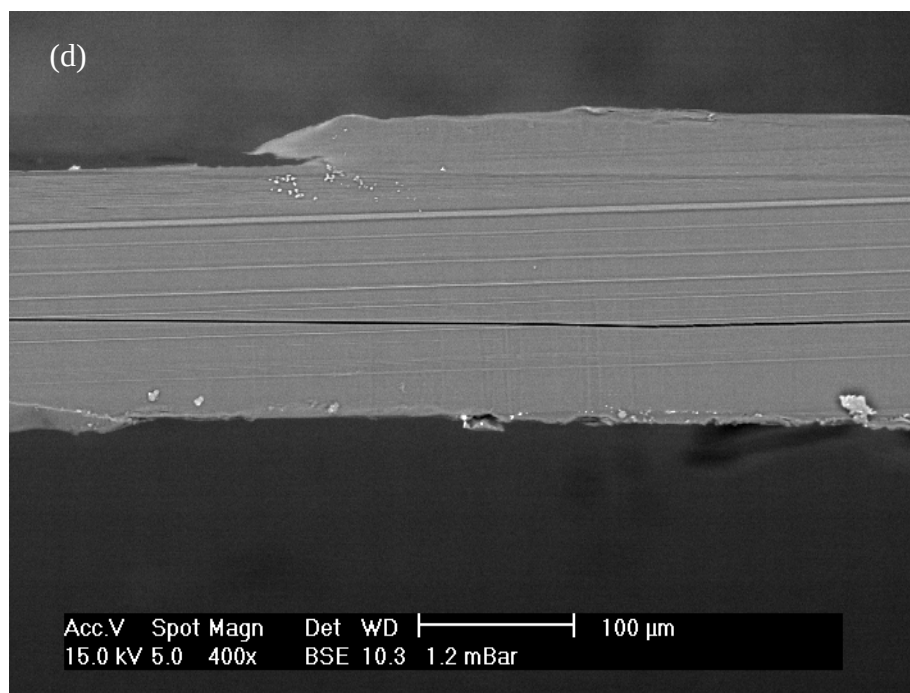


Figure C-2(d)

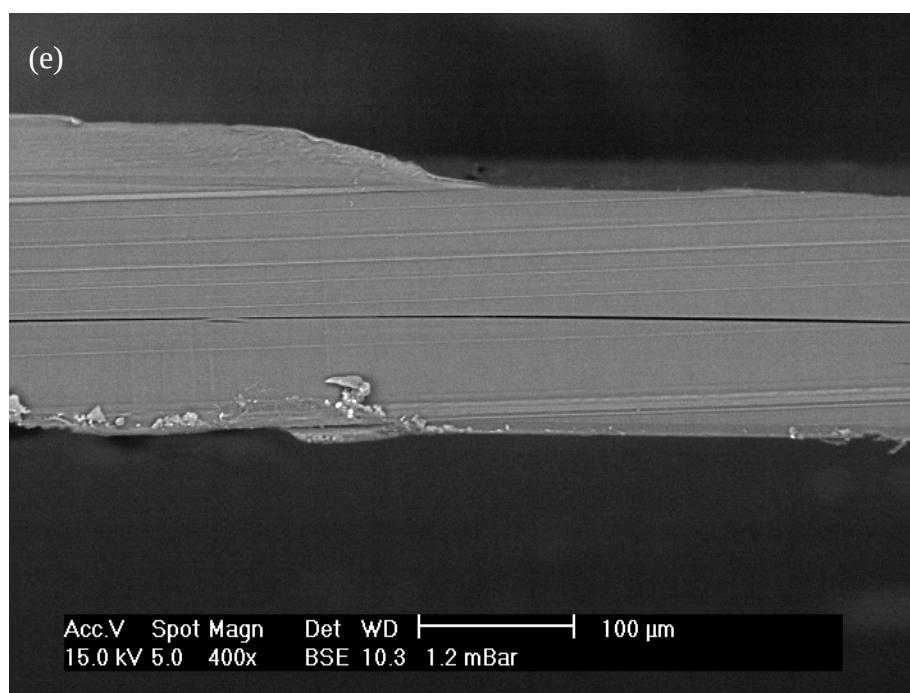


Figure C-2(e)

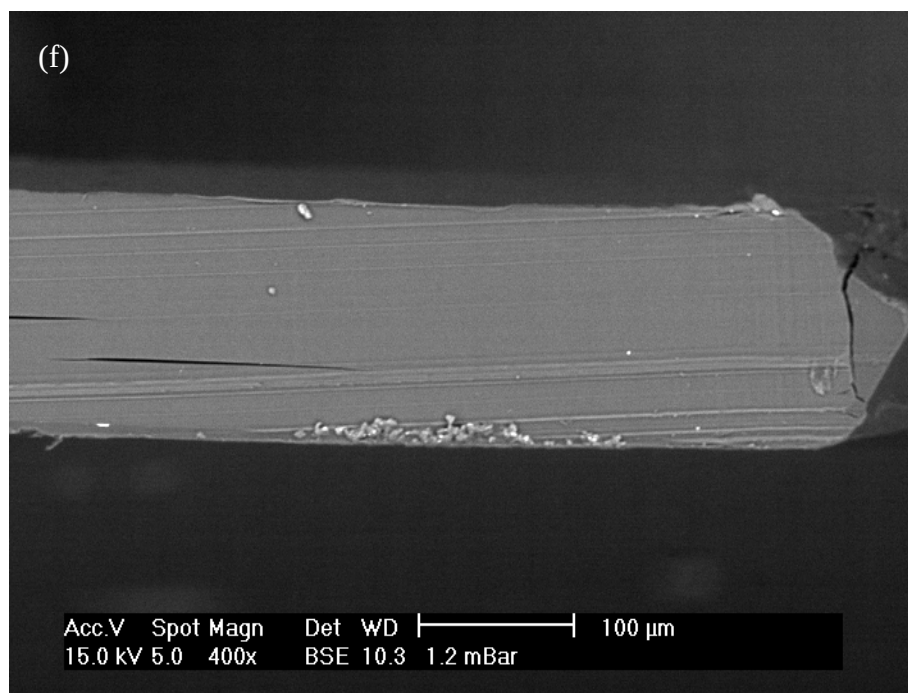


Figure C-2 : (a)-(f) Micrographies unitaires MEB ayant permis de reconstituer la micrographie représentative des échantillons de bouteilles micro-fissurés dans l'épaisseur.

La figure C-3 ou figure V-28(a) représentative des échantillons exempts de défaut ou peu micro-fissurés dans l'épaisseur, a été reconstituée à partir des 5 micrographies (a), (b), (c), (d) et (e) de la figure C-4.

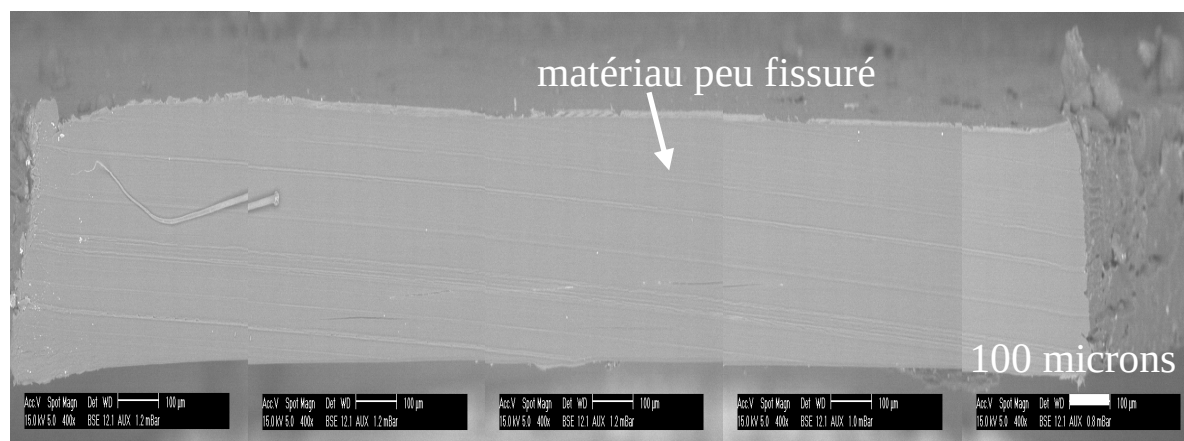


Figure C-3 : Micrographies MEB d'échantillons de bouteilles scannés sur toute leur longueur. Cas où les échantillons sont exempts de défauts (bouteille 108°C (1), (2) ; bouteille 125 °C (1), (3)). Sur la micrographie, DT est horizontale et DN verticale.

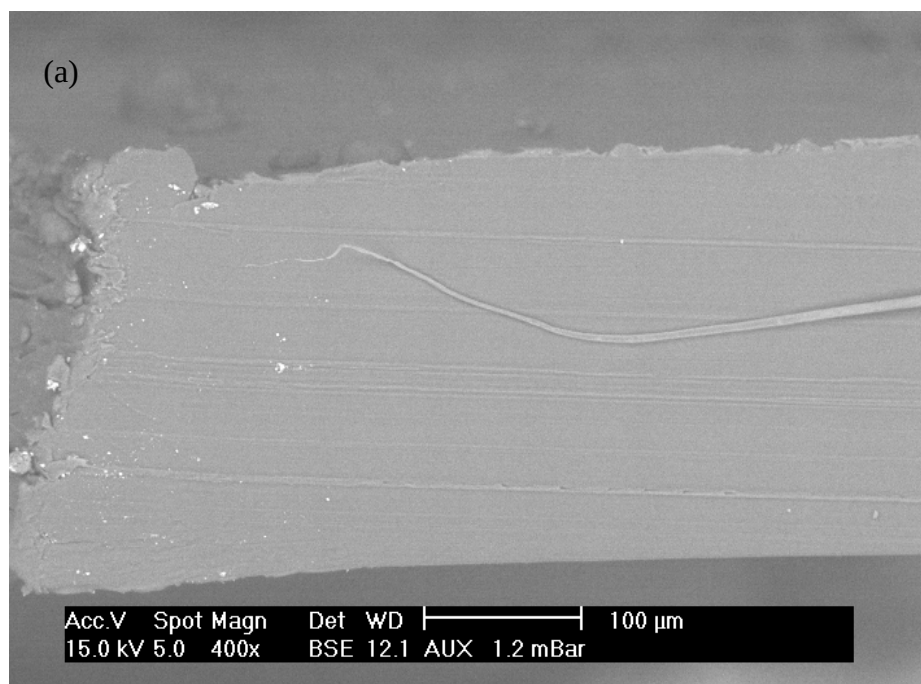


Figure C-4(a)

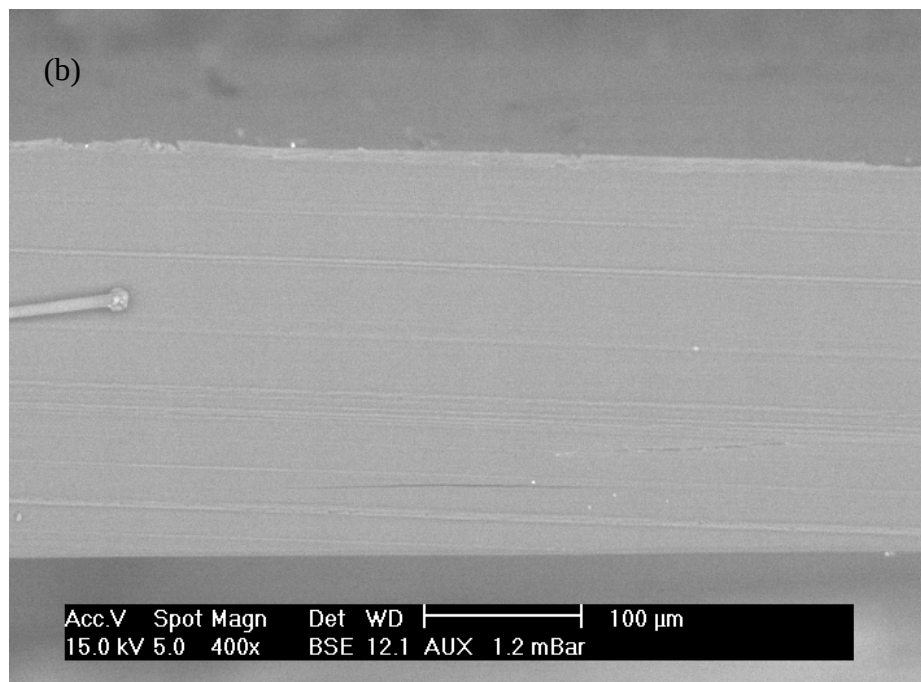


Figure C-4(b)

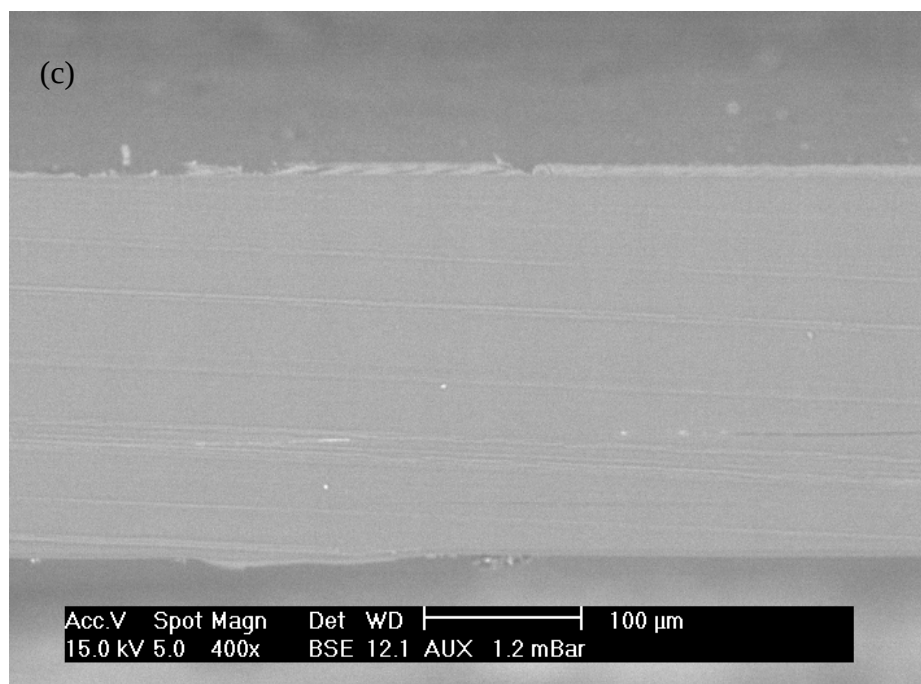


Figure C-4(c)

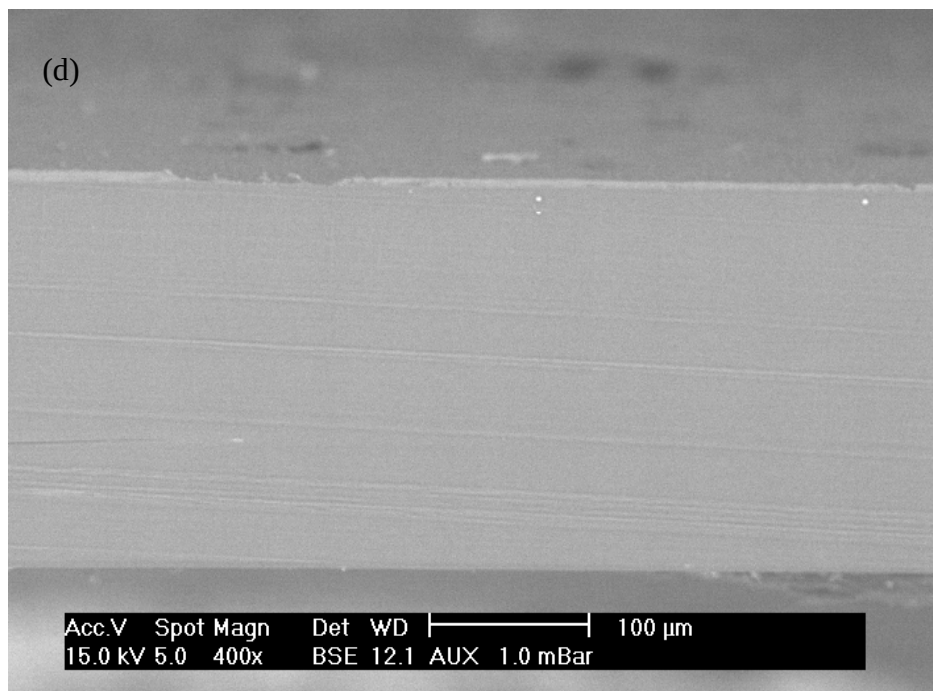


Figure C-4(d)

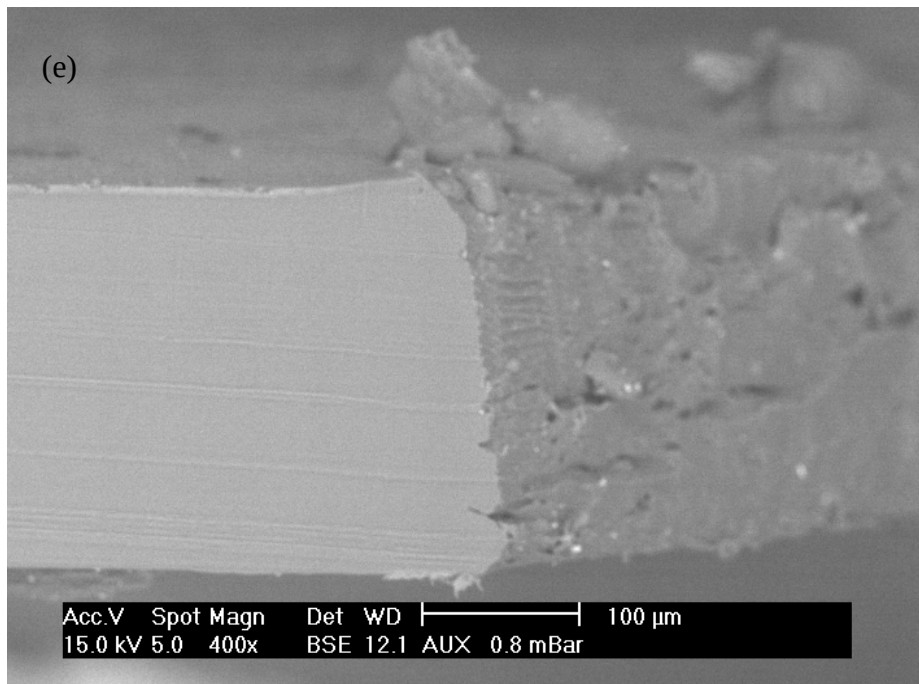


Figure C-4: (a)-(e) Micrographies unitaires MEB ayant permis de reconstituer la micrographie représentative des échantillons de bouteilles exempt de défauts dans l'épaisseur.

Cet annexe présente les valeurs des modules élastiques et seuils de plasticité, évaluées sur des éprouvettes de type sablier plat (figure V-35 et 36) prélevées localement dans les différentes zones (1), (2), (3) des bouteilles de la figure V-30. Les prélèvements ont été effectués dans les directions orthoradiale et longitudinale, à l'aide d'un emporte pièce. Après avoir marqué les éprouvettes (figure V-35), les essais de traction ont été réalisés à température ambiante, en maintenant la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ constante à $0,01 \text{ s}^{-1}$, par pilotage vidéotraction©. Les valeurs mécaniques obtenues respectivement, pour les bouteilles de 18,5 g soufflées sur prototype et les bouteilles industrielles de 18,5 g et 39 g, sont données dans les tableaux D-1, D-2 et D-3.

Désignation	Module Elastique (GPa)	Seuil de plasticité (MPa)	Module Elastique (GPa)	Seuil de plasticité (MPa)
Position (1)	2,5	120	1,9	105
Position (2)	2,5	120	3,3	250
Position (3)	2,5	100	1,9	105

Tableau D-1 : Mesures des modules élastiques et des seuils de plasticité pour différentes positions de prélèvements sur bouteilles de 18,5 g soufflée sur prototype (bouteille A du chapitre V.3.2.). La partie grisée du tableau correspond aux mesures effectuées dans la direction orthoradiale DT. La partie non-grisée correspond aux mesures effectuées dans la direction axiale DM.

Sur prototype, les valeurs des modules élastiques et seuils de plasticité, obtenues dans la direction longitudinale, sont du même ordre de grandeur le long de la bouteille. Dans la direction orthoradiale, le module et le seuil de plasticité de l'échantillon prélevé au centre du corps cylindrique de la bouteille (position 2), sont plus élevés que dans la direction axiale. Ces résultats démontrent l'aisance du matériau à se déformer orthoradialement sous l'effet du soufflage, dans ces zones.

Désignation	Module Elastique (GPa)	Seuil de plasticité (MPa)	Module Elastique (GPa)	Seuil de plasticité (MPa)
Position (1)	3,5	90	4,7	125
Position (2)	5,4	100	4,7	125
Position (3)	5,4	100	4,2	110

Tableau D-2 : Mesures des modules élastiques et des seuils de plasticité pour différentes positions de prélèvements sur bouteilles 18,5 g industrielle (bouteille B du chapitre V.3.2.). La partie grisée du tableau correspond aux mesures effectuées dans la direction orthoradiale DT. La partie non-grisée correspond aux mesures effectuées dans la direction axiale DM.

En industrie, la préforme de 18,5 g semble beaucoup moins étirée axialement sous goulot (position 1) qu'au centre (position 2) ou à proximité du fond de la bouteille (position 3). Le module élastique axial sous goulot, est effectivement moins élevé que celui mesuré ailleurs. Dans la direction orthoradiale, les propriétés mécaniques mesurées semblent plus homogènes le long de la bouteille, excepté lorsqu'on s'approche du fond (position 3), où les déformations sont d'avantage limitées par la géométrie du moule.

Désignation	Module Elastique (GPa)	Seuil de plasticité (MPa)	Module Elastique (GPa)	Seuil de plasticité (MPa)
Position (1)	4,5	117	2,7	85
Position (2)	4,5	117	4,0	110
Position (3)	2,9	80	2,7	105

Tableau D-3 : Mesures des modules élastiques et des seuils de plasticité pour différentes positions de prélèvements sur bouteilles 39 g industrielle (bouteille C du chapitre V.3.2.). La partie grisée du tableau correspond aux mesures effectuées dans la direction orthoradiale DT. La partie non-grisée correspond aux mesures effectuées dans la direction axiale DM.

Les valeurs de modules relevées sur les bouteilles de 39 g industrielles, sont globalement moins élevées que les valeurs de modules mesurées sur les bouteilles industrielles de 18,5 g. Cela s'explique notamment par le fait que les préformées de 18,5 et 39 g sont soufflées dans un moule identique, alors qu'elle présente des dimensions et des épaisseurs différentes. D'une épaisseur de 4 mm, les préformes de 39 g sont moins déformées par les sollicitations multiaxiales induites par le procédé que les préformes de 18,5 g, dont l'épaisseur est de 2,75 mm.

Par ailleurs, les valeurs de modules mesurées sur bouteilles industrielles sont plus élevées que sur prototype, probablement parce que le matériau est également soumis à la phase de soufflage à 40 bar (4 MPa) sur machine industrielle.

Evolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; Corrélation au durcissement structural.

L'évolution de la microstructure du poly(éthylène terephthalate) (polymère thermoplastique amorphe et cristallisable) a été étudiée lors de diverses sollicitations mécaniques (mono-étirage, bi-étirage et soufflage en surface libre). Le matériau a été sollicité entre les températures de transition vitreuse et de cristallisation froide (i.e. 90 °C et 115 °C). Différents traitements thermiques (recuit ou trempe) ont été appliqués après déformation. L'évolution de la texture et de la morphologie cristalline a été étudiée par différentes techniques de diffraction des rayons X (WAXS et SAXS). L'évolution de la phase amorphe a, quant à elle, été étudiée par analyse mécanique dynamique et thermique (DMTA). Quelque soit la nature des échantillons (films, éprouvettes épaisses ou préformes), des sollicitations et des conditions expérimentales (vitesses et températures), il apparaît clair que la cristallisation sous déformation du PET ne conduit pas à une microstructure cristalline parfaite si elle est ponctuée par une trempe, excepté pour des taux d'étirage élevés. La microstructure observée en fin d'étirage est donc aussi marquée par l'étape de refroidissement. Le durcissement structural est lié aux étapes initiales de la cristallisation. La phase amorphe est pour sa part fortement contrainte par la sollicitation. Pour preuve, sa plus grande aptitude à la cristallisation et les évolutions de sa température de transition α qui augmente. Les essais de soufflage libre ont notamment démontré combien les bouteilles sont hétérogènes tant en terme de morphologie microstructurale qu'en terme d'orientation locale des chaînes polymères. Cette hétérogénéité se manifeste aussi bien le long des bouteilles qu'au sein de leur épaisseur, rendant difficile la corrélation entre propriétés microstructurale et mécanique induites. L'étude comparative des corps creux soufflés sur prototype et souffleur industrielle a permis d'évaluer l'influence du moule. Dans des conditions équivalentes, le moule contraint de toute évidence les déformations du matériau et peut donc avoir une incidence non négligeable sur les microstructures et propriétés induites finales.

Mots clés : Cristallisation sous charge, poly(éthylène terephthalate), mono-étirage, bi-étirage soufflage en surface libre, recuit, trempe, diffraction des rayons X, analyse mécanique dynamique et thermique.

Strain induced crystallisation during stretch blow moulding of PET ; Correlation with strain hardening.

The evolution of the poly(ethylene terephthalate) microstructure was studied during uni-axial stretching as well as during stretch-blow moulding. Drawing was made between glass transition and cold crystallisation temperatures (i.e. between 90 °C and 115 °C). PET was quenched or annealed at the end of drawing. The evolution of the strain-induced microstructure and its texture was investigated by X-Ray diffraction (WAXS and SAXS). The strain-induced amorphous phase was also studied by dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA). Whatever the kind of samples (thin or thick samples as well as preforms), the kind of drawing or the experimental conditions used (i.e. temperatures and strain-rates) are, strain-induced crystallisation do not lead to perfect crystalline microstructure in case of applying rapid quenching at the end of stretching. This means that the microstructure observed at the end of drawing is highly influenced by the post-cooling stage. Strain hardening is related to nucleation step rather to crystallisation of perfect crystal. The amorphous phase is, for its part, very constrained during drawing, showing an increasing α transition and better ability to crystallize during DMTA measurements. Free stretch-blow moulding tests have shown how the blown hollow parts are heterogeneous in term of microstructure, morphology and polymer chain orientation along a bottle and within the panel thickness. This observation partly explains why it is difficult to relate the end-used mechanical properties to the strain-induced microstructure. Comparative studies of free and industrial stretch-blow moulding demonstrate that the mould could impact the kinematics of blowing. As a consequence, the mould could severely impact the final induced microstructures and properties.

Keywords: Strain induced crystallisation, poly(ethylene terephthalate), uni-axial stretching, stretch-blow moulding, annealing, quenching, X-Ray diffraction, dynamic mechanical and thermal analysis.