



**HAL**  
open science

## Cristallisation et orientation induites du PET sous sollicitations biaxiales

Yann Marco, Luc Chevalier, Mohend Chaouche

► **To cite this version:**

Yann Marco, Luc Chevalier, Mohend Chaouche. Cristallisation et orientation induites du PET sous sollicitations biaxiales. *Mechanics & Industry*, 2004, 5 (4), pp.497 - 505. 10.1051/meca:2004050 . hal-01464127

**HAL Id: hal-01464127**

**<https://hal.science/hal-01464127>**

Submitted on 10 Feb 2017

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# Cristallisation et orientation induites du PET sous sollicitations biaxiales

Yann Marco, Luc Chevalier, Mohend Chaouche

LMT-Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan cedex, France

## Résumé :

*Au cours des procédés de fabrication utilisant le PET (Poly-éthylène Téréphthalate) les déformations bi-axiales vécues par le matériau induisent des changements importants de sa microstructure. Afin d'identifier les effets d'une sollicitation thermomécanique complexe sur la microstructure (cristallinité, orientation moléculaire, taille des zones cristallines), des essais de traction biaxiale, à chaud, ont été réalisées sur des éprouvettes amorphes. La microstructure du matériau a ensuite été étudiée par densimétrie, dichroïsme infra-rouge et diffraction X. Les influences du taux, de la vitesse et de la température d'élongation ainsi que du séquençage ont été étudiées.*

## Abstract :

*During the industrial process using PET, the biaxial strain paths experienced by the material leads to important microstructure changes. In order to identify the effects of a complex thermo-mechanical loading on the induced microstructure (including the crystalline ratio, the molecular orientation and the crystallite size), PET injection-molded specimens were subjected to bi-axial elongation tests. The microstructure of the specimens was then investigated using differential densimetry, IR dichroism and WAXD using a synchrotron beam. Influences of strain rate, temperature and strain path sequence on crystallites size and orientation are evaluated*

**Mots clés :** PET- Multiaxial- Cristallisation- Microstructure

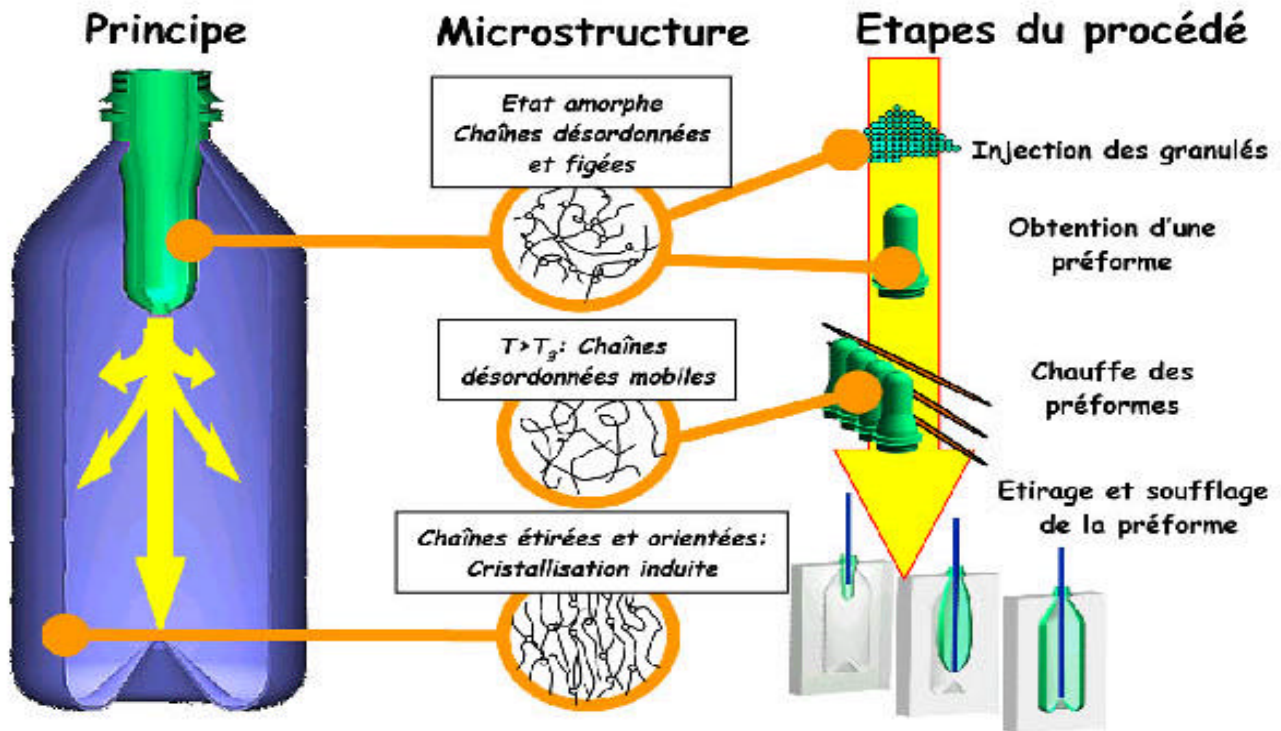
## 1. Introduction

Le Poly(-ethylene terephthalate) (PET) est très largement utilisé à l'état semi-cristallin dans l'industrie (bouteilles, fibres textiles, films, ...). Les origines de ce succès sont multiples: le matériau en lui même présente de bonnes propriétés optiques et chimiques (impermeabilité au CO<sub>2</sub> par exemple), mais surtout il a la capacité se modifier au fur et à mesure de sa déformation. Ces modifications de la microstructure facilitent sa mise en forme, d'une part, et augmentent considérablement ses propriétés mécaniques, d'autre part. Les propriétés mécaniques du produit final dépendent ainsi essentiellement de la texture microstructurale (orientation et extension des chaînes) et du taux de cristallinité du matériau. Outre l'histoire thermique, ces paramètres sont très influencés par la déformation plastique induite par le procédé. Dès lors, la compréhension des relations entre les paramètres de la mise en forme (déformation, température, géométrie, ...) et la microstructure induite est cruciale afin de mieux prévoir les propriétés mécaniques et donc la tenue en service du produit fini.

Notre étude se base sur l'exemple du procédé de soufflage des bouteilles plastiques, dont la

description détaillée est disponible dans un numéro précédent [1]. Ce procédé comprend deux étapes principales: l'injection d'une préforme puis son chauffage et sa déformation par étirage-soufflage dans un moule ayant la forme de la bouteille désirée. La figure 1 met en parallèle les différentes étapes du procédé et les microstructures associées.

La prédiction de l'écoulement cinématique de la préforme et ainsi celle des caractéristiques géométriques finales de la bouteille (distribution des épaisseurs, évolution des rayons) est relativement bien maîtrisée depuis les premières études sur ce procédé (Kamal, Cakmak, [2,3]), mais, et ce malgré des études plus rhéologiques sur le comportement du matériau en étirage (Axtell, Vigny, [4,5]), l'influence de l'écoulement du matériau sur ses caractéristiques mécaniques et donc celles de la bouteille reste difficile à modéliser. De plus, l'évolution des caractéristiques mécaniques au cours de l'étirage influe aussi sur l'écoulement plastique. Une l'étude micro-structurale du matériau semble alors indispensable afin de mieux comprendre ce couplage complexe. Des observations ex-situ ou in-situ de la morphologie, de la microstructure et de la cristallisation du P.E.T (Casey, Mahendrasingam, Gorlier, [6,7,8]) sont ainsi réalisées, permettant d'étudier l'influence de nombreux paramètres et de



**Figure 1.** Principales étapes du procédé et évolution de la microstructure

mettre en évidence, par exemple, le début de la cristallisation.

Ces dernières études restent essentiellement uni-axiales. Cependant, au cours de sa mise en forme par un procédé industriel tel que l'étréage-soufflage, le polymère est soumis à des sollicitations beaucoup plus complexes et, du fait de la forte anisotropie des chaînes constituant le matériau polymère, les types de déformations imposés sont cruciaux pour la microstructure induite. Ainsi, Mc Kerron et al. ont montré que la microstructure d'une bouteille est très hétérogène suivant la zone d'étude mais aussi dans son épaisseur. Le but de notre étude est de considérer l'effet d'un champ de déformation complexe sur la microstructure générée. Afin de nous abstraire des hétérogénéités liées aux essais de caractérisation proches d'un procédé de fabrication, nous avons mis en place notre propre montage de traction multi-axial. Celui-ci nous permet par ailleurs de déformer des éprouvettes massives, d'épaisseur identique à celle des préformes utilisées en soufflage. La microstructure du matériau est ici caractérisée par mesures diffraction X ex-situ.

## 2. Outils expérimentaux

### 2.1 Montage de chauffage par infra-rouge

Le PET, comme la plupart des polymères, conduit mal la chaleur. Les techniques de chauffage

par convection et conduction peuvent imposer des temps de chauffage important, induisant une cristallisation thermique à proscrire dans notre étude. Par ailleurs, ces techniques peuvent induire des hétérogénéités microstructurelles entre la peau et le cœur de l'éprouvette. Afin d'éviter ces désagréments, nous avons mis au point un montage de chauffage par infra-rouge, à l'image des solutions adoptées industriellement, qui nous permet de chauffer rapidement et de manière homogène dans la masse. De plus, cette solution permet de laisser l'une des faces visible pour la caméra, et, avantage appréciable, les mors n'étant pas transparents, nous ne chauffons que la zone utile, évitant ainsi l'amincissement et le glissement dans les mors.

### 2.2 Mesure du champ de déformation

Les champs de déformations obtenus au cours de essais sont non homogènes et nécessitent une démarche d'observation des champs de déplacement au fur et à mesure de la déformation. Pour cela, l'une des faces de l'éprouvette est peinte en noir puis un mouchetis blanc est déposé. L'évolution du mouchetis est suivi par une caméra CCD puis analysé par un logiciel d'inter-corrélation d'images développé au laboratoire (Correli<sup>LMT</sup>, [9]) et validé en grandes déformations sur les élastomères [10]. Des résultats typiques obtenus sont présentés figure 6.

## 2.3 Montage de sollicitation multi-axiale

Les essais bi-axiaux ont été réalisés sur la machine ASTREE en utilisant des programmes de pilotage et d'acquisition programmés sous LabVIEW®. Le matériau est un PET utilisé pour l'étirage-soufflage. Les éprouvettes sont injectées de manière à obtenir un matériau initialement amorphe, puis usinées en forme de croix. La figure 2 présente les différents éléments de ces essais.

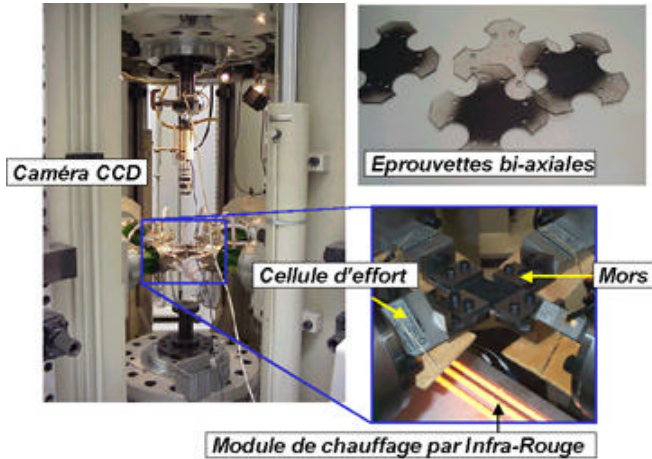


Figure 2. Vue générale du montage expérimental

## 3. Essais multi-axiaux

### 3.1 Essais simultanés et séquencés

Deux types d'essais biaxiaux ont été réalisés pour différentes températures (90 et 100°C), vitesses (8, 20 et 40 mm/s) et taux d'élongation. Au cours du premier essai (Fig.3), l'éprouvette est étirée de manière simultanée dans des directions orthogonales. Dans le second (Fig.4), l'éprouvette est étirée d'abord suivant une direction puis suivant l'autre. Les taux d'étirages dans les deux directions étant les mêmes pour ces deux types d'essais. Pour chaque sollicitation, l'éprouvette est portée à température, étirée, puis relaxe sous contrainte.

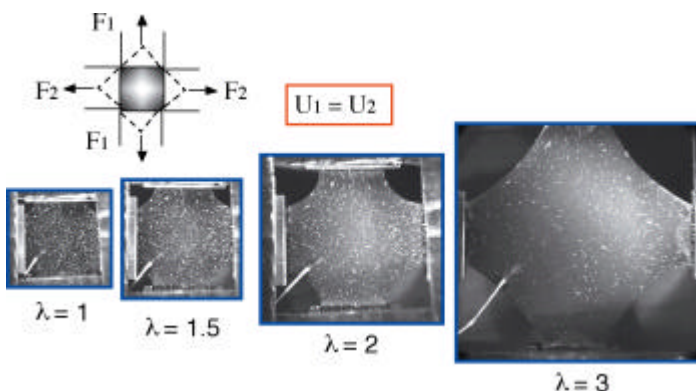


Figure 3. Principe de l'essai de traction simultanée

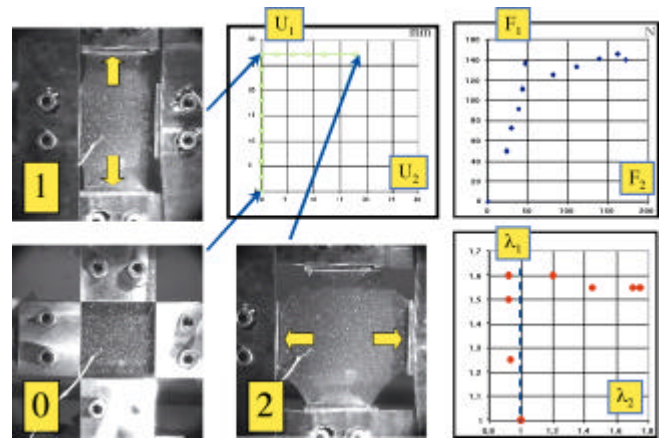


Figure 4. Principe de l'essai de traction séquencée

### 3.2 Résultats mécaniques des essais

La figure 5 illustre que, comme en traction uniaxiale, les essais bi-axiaux présentent un comportement durcissant qui montre les mêmes sensibilités à la température et à la vitesse d'élongation.

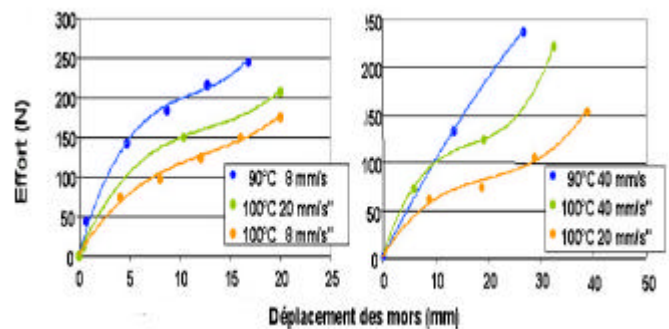


Figure 5. Courbes efforts déplacements

Ces essais sont hétérogènes et une analyse complète est en cours, utilisant la comparaison à des simulations numériques, comme cela a été fait sur des élastomères [11]. Il est cependant possible d'évaluer le comportement du PET pour les tests de traction biaxiale simultanée, comme l'illustre la figure 6. En considérant que la déformation suivant la diagonale est uniforme (vérification à l'aide des mesures de champ) et en supposant l'incompressibilité du matériau, on en déduit la contrainte de Cauchy à partir de la force de traction  $F$  mesurée sur un bras, de l'épaisseur  $e$  (liée à l'élongation mesurée) et de la longueur  $L$  de la diagonale.

On peut dès lors comparer les comportements uniaxiaux et biaxiaux du PET, qui confirment qu'à conditions d'étirage identiques, la réponse uniaxiale est presque deux fois plus faible qu'en biaxial.

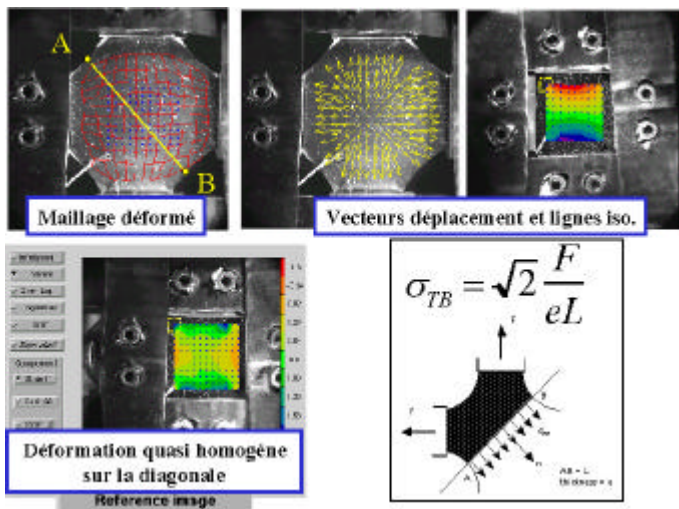


Figure 6. Dépouillement analytique

## 4. Changements microstructuraux

### 4.1 Cristallisation induite

Le premier indice global de l'évolution de la microstructure est le taux de cristallinité qui peut être relié aux paramètres thermomécaniques de l'étirage: des échantillons sont découpés dans la zone centrale des éprouvettes puis le taux de cristallinité est mesuré par densimétrie. La figure 7 présente les résultats obtenus. Sur le premier graphique, on montre que la cristallisation ne se produit qu'au dessus d'un taux d'étirage critique, typiquement de l'ordre de  $\lambda=2$ . Ce taux est proche de celui qu'on observe pour un étirage uniaxial. C'est aussi l'étirage correspondant à un point sur les courbes de comportement et au début du durcissement. Le graphique en haut et à droite montre l'influence de la vitesse d'étirage, à taux de déformation élevé ( $\lambda \approx 3,5$ ): la cristallinité finale augmente avec la vitesse, jusqu'à saturer à un taux ultime (de l'ordre de 45%). Dans le graphique du bas, à gauche, l'influence de la température est illustrée pour deux essais biaxiaux séquencés. On trouve également ce résultat pour les essais simultanés: à mesure que la température augmente, le taux de cristallinité final diminue. Il est vraisemblable que, tout comme pour un étirage uniaxial, ce résultat devienne moins vrai pour des vitesses de déformation plus importantes. Enfin, le graphique en bas à droite compare un essai biaxial simultané à l'essai séquencé. Il semble que le premier étirage dans la direction 1 facilite la cristallisation au terme du second étirage dans la direction orthogonale. Ce résultat reste à confirmer car il est délicat d'obtenir exactement les mêmes états de déformations pour les essais simultanés et

séquencés. La mesure du taux de cristallinité donne une bonne indication globale de l'évolution de la microstructure, mais ne permet pas d'avoir accès ni à la taille des cristaux, ni à l'orientation des chaînes moléculaires. Par ailleurs, elle résulte à la fois de la cristallisation apparue au cours de l'étirage et de celle apparue durant la relaxation sous contraintes, on peut donc la relier aux propriétés finales du matériau mais pas forcément à son comportement durant la déformation.

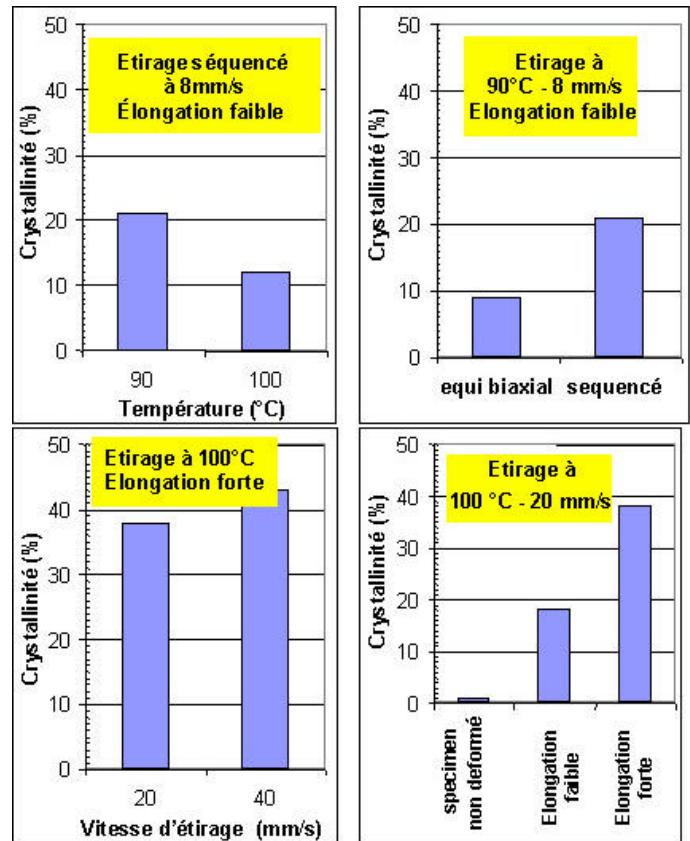


Figure 7. Influence des conditions d'étirage sur le taux de cristallinité

### 4.2 Analyse par diffraction X

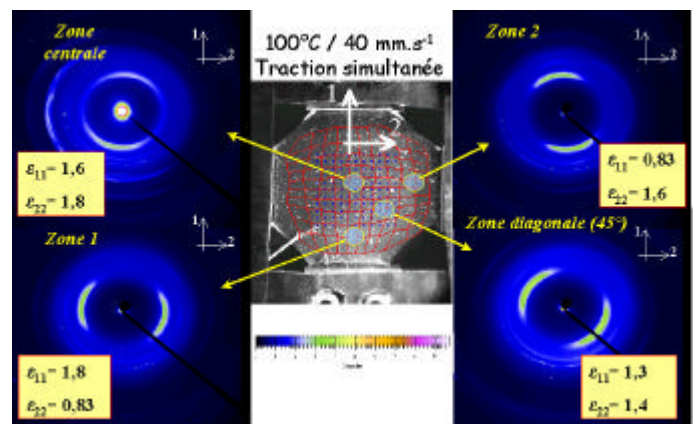
La diffraction aux rayons X (ici aux grands angles: WAXD) permet d'avoir accès à la fois à l'orientation des chaînes, mais aussi à la taille des cristallites. Le rayonnement synchrotron est généralement réservé aux mesures en cours d'essais, la puissance importante du faisceau permettant des temps d'exposition courts. Son usage se justifie ici car il permet d'éviter l'atténuation du faisceau malgré des éprouvettes massives et de mesurer des tailles de cristaux faibles.

Les mesures ont été réalisées sur la ligne D43 du LURE (ORSAY). Les éprouvettes sont scannées par un faisceau de longueur d'onde 1,45 Å et de diamètre 0,5 mm. La distance entre le faisceau et l'échantillon étant de 80 mm. La figure 8 explique comment évaluer qualitativement les clichés obtenus qui sont du type Debye-Scherrer.

Notons par ailleurs que pour déterminer complètement l'orientation des cristaux dans le matériau, il faudrait obtenir et dépouiller ce type de cliché dans trois directions orthogonales. Le faisceau X est ici maintenu orthogonal à la surface de l'échantillon car nous faisons l'hypothèse (vérifiée par de nombreux auteurs) que les plaquettes cristallines s'orientent dans le plan de la traction et ne se désorientent quasiment pas durant la relaxation.

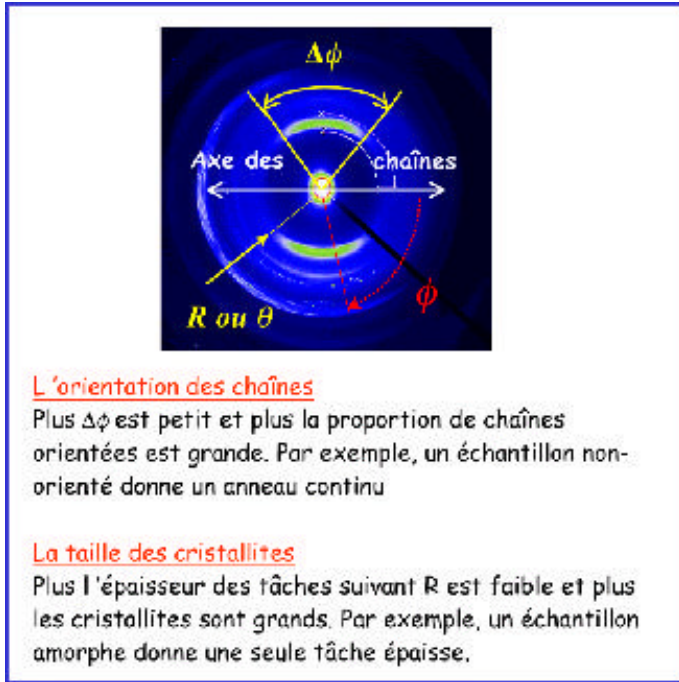
### 4.3 Orientation induite

La figure 10 illustre la correspondance entre un champ de déformations hétérogène mesuré par intercorrélation d'images et les microstructures mesurées dans différentes zones, pour une éprouvette étirée simultanément. Comme l'on peut s'y attendre, les chaînes sont très fortement orientées suivant les directions de traction dans les zones "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 aucune orientation préférentielle. Une légère différence entre les déformation suivant l'une ou l'autre des directions peut néanmoins suffire à donner une orientation à la microstructure. Dans la zone de la diagonale, les chaînes sont fortement orientées à 45° des directions principales de traction, ce qui est cohérent avec une déformation de cisaillement, ou, dans le cas limite du bord, avec une déformation de type uniaxiale.



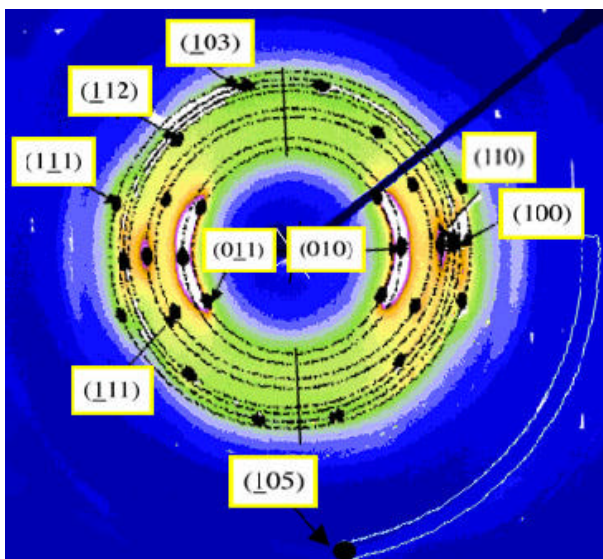
**Figure 10.** Correspondance entre champ de déformation macro et orientations microscopiques

Les orientations mesurées semblent de fait très proches des courbes d'iso-contraintes (reliées au tenseur de conformation des chaînes) attendues pour ce type d'essai. Ainsi, comme dans des parutions récentes [8,14,15] pour des mesures aussi bien in-situ, la relaxation n'a que peu d'influence sur l'orientation des chaînes, résultat également confirmé par la faible déviation (environ 10°) des



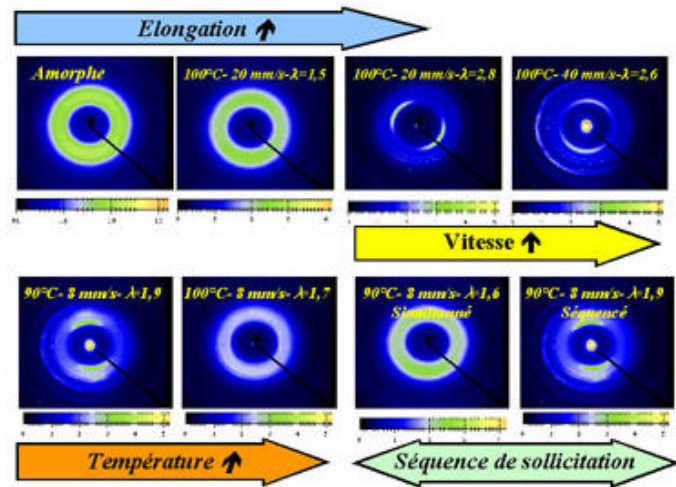
**Figure 8.** Clichés typiques et éléments rudimentaires d'analyse

Pour plus de précisions sur les techniques de dépouillement utilisées pour déterminer l'orientation et la tailles de cristallites, une explication complète est disponible dans un article récent [12]. La figure 9 présente un cliché typique de diffraction obtenu par WAXD ainsi que les réflexions cristallographiques associées en utilisant la cellule élémentaire du PET décrite par Daubeny et al. [13]. Nous retrouvons sur cette figure les plans cristallographiques qui nous intéressent et qui sont le  $(\perp 105)$ , dont la normale est représentative de la direction des chaînes, le  $(100)$  dont la normale est proche de celle des noyaux benzéniques, et le  $(010)$  qui nous donne une indication de l'épaisseur des lamelles cristallines.



**Figure 9.** Cliché et pics cristallographiques associés

réflexions équatoriales. Cela peut être expliqué par la cristallisation induite qui empêchera la relaxation des chaînes. Le taux de cristallinité élevé mesuré soutient cette hypothèse, car, même si la cristallisation s'est produite en partie durant le relaxation des contraintes, la cinétique de cristallisation sous contraintes (pour les conditions de vitesse et de température de nos essais) est beaucoup plus rapide que les temps de relaxation des chaînes. De plus, une étude récente par Mahendrasingam et al. [15] montre que ces mêmes conditions devraient permettre un début de cristallisation en cours d'étirage, ce qui pourrait confirmer le blocage de l'orientation donnée aux chaînes par la déformation locale.



**Figure 11.** Influence des paramètres sur la microstructure

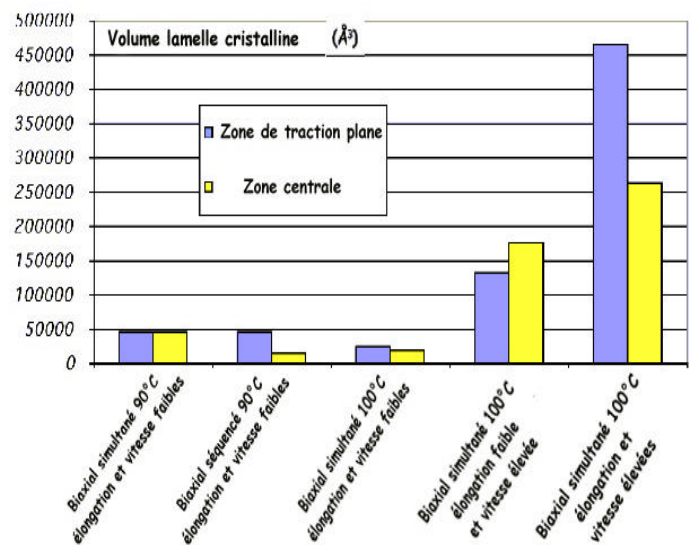
La figure 11 illustre comment les paramètres expérimentaux (vitesse de déformation, élongation, température, trajets de chargement) peuvent influencer les figures de diffraction. Nous retrouvons sur ces figures le comportement décrit pour le taux de cristallinité, soit l'existence d'une élongation critique et les influences opposées de la vitesse et de la température d'étirage, qui sont aussi clairement observées par des mesures in-situ [16]. On peut observer par ailleurs, que pour les essais de traction séquentielle, les cristaux restent principalement orientés suivant la première direction de traction, comme cela a pu être observé pour les films [17], probablement parce que l'élongation suivant la seconde direction n'est pas suffisamment importante pour casser les cristaux existants et modifier la première orientation. Ces mesures réalisées par diffraction X ont par ailleurs été corrélées par des observations par dichroïsme infra-rouge [18].

#### 4.4 Taille des cristallites

La connaissance de la taille des cristaux suivant trois directions indépendantes permet d'évaluer le

volume de ceux-ci. La figure 12 présente la variation du volume des cristallites pour différentes conditions expérimentales. Nous nous sommes intéressés aux microstructures correspondant à la zone centrale et à celles proches des mors où le champ de déformation est proche de la traction plane (voir Figure 10).

Pour des élongations faibles, les cristallites restent petites aux 2 températures testées, et ce quelque soit la vitesse d'étirage. On retrouve par ailleurs les influences concurrentes de la vitesse et de la température d'étirage. Ces tendances peuvent être constatées à la fois dans la zone centrale et dans les zones des bras de l'éprouvette. Lorsque l'élongation dépasse un seuil critique ( $\lambda \approx 2$ ), le volume des cristallites augmente de manière considérable. Cela est dû essentiellement à une croissance importante des lamelles cristallines suivant l'axe des chaînes, et ce d'autant plus que la vitesse d'étirage est élevée, mais la taille des cristaux suivant la direction (100) semble elle aussi sensible à l'élongation. On peut également noter que la croissance des lamelles suivant l'axe des chaînes est plus importante dans les zones de "traction plane" que dans celle de traction equi-biaxiale. Des essais uniaxiaux illustrent également ce phénomène de croissance anisotrope suivant la direction de traction. La dimension la plus faible des lamelles est orientée suivant la direction (010), cette "épaisseur" est presque indépendante de l'élongation et de la vitesse d'étirage. Les valeurs obtenues pour les deux zones d'étude sont proches et aucune influence du mode de sollicitation n'a pu être mise en évidence. Une explication possible à cette stabilité peut être l'atteinte d'un équilibre thermodynamique, dépendant essentiellement de la température d'étirage.



**Figure 12.** Variation du volume des cristallites

Par comparaison du taux de cristallinité avec le volume des cristallites, il est possible d'évaluer le nombre moyen de cristallites par unité de volume [5]. On illustre ainsi l'importance du type de déformation et de leur ordre d'application. Par exemple, les tests de traction séquentielle conduisent à des cristaux plus petits et plus nombreux que les essais de bi-traction simultanée, en particulier si l'on compare les résultats dans la zone centrale. Cette observation illustre la destruction des blocs cristallins générés lors de l'étirage suivant la première direction, lorsque l'on tire dans la direction orthogonale. Et ce même si, comme nous l'avons vu plus haut, le taux d'étirage suivant la deuxième direction semble trop faible pour ré-orienter les cristaux suivant cette nouvelle direction de traction. Notons que pour des elongations élevées, l'augmentation de la vitesse d'étirage conduit à des cristallites plus importants (et surtout plus longs) mais aussi moins nombreux, ce qui diffère des observations in-situ [15], où la largeur des réflexions cristallines (et donc la taille des cristaux) semble rester inchangée au cours de la cristallisation. Cette contradiction peut s'expliquer une orientation plus importante lors de l'étirage à mesure que la vitesse de traction augmente et ce y compris dans la phase amorphe du PET, et donc une proposition plus importante de matériau a pu cristalliser au cours de la relaxation [15].

## 5. Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons mis au point et validé des outils de chauffage et de sollicitation multi-axiale. Différents trajets de chargements biaxiaux, simultanés ou séquentiels ont été réalisés, les champs de déformation des ces essais hétérogènes étant mesurés par inter-corrélation d'images. La microstructure des éprouvettes est alors caractérisée en terme de taux de cristallinité, d'orientation des chaînes et de tailles des cristallites, en particulier par diffraction aux rayons X aux grands angles. L'influence des paramètres rhéologiques (vitesse, elongation, température) mais aussi de l'histoire du chargement, sur la microstructure du matériau est alors mise en évidence. Ces mesures de microstructure permettent par ailleurs l'étude du couplage entre orientation et cristallisation : la forte orientation résiduelle des chaînes peut s'expliquer par la cristallisation, en effet, les cristaux empêchent les chaînes de relaxer ; réciproquement, l'orientation résiduelle facilite la cristallisation des chaînes orientées de la phase amorphe.

Il est important de noter ici que la microstructure des éprouvettes après étirage n'est pas représentative de celle des bouteilles plastiques, car la microstructure du PET de la bouteille évolue aussi suivant l'épaisseur [19]. Nos essais tendent au contraire à obtenir une microstructure homogène suivant l'épaisseur de manière à découpler les effets et à identifier un modèle de comportement.

Cette étude se poursuit actuellement: d'une part des essais du même type que ceux présentés ici mais suivis d'une trempe à l'azote liquide ont été réalisés et devraient permettre de mieux dissocier les effets de la traction et de la relaxation sur la cristallinité du matériau. Par ailleurs, des simulations numériques par éléments finis de ces essais sont en cours, de manière à identifier des modèles de comportement, par comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans un premier temps, des modèles moléculaires sont utilisés [20-22] mais l'implantation de modèles incluant une partie hyper-élastiques est également envisagée [23,24]. Le modèle adéquat pour simuler efficacement le procédé reste cependant délicat à déterminer car il doit prendre en compte non seulement la variation de microstructure et la cristallisation induite mais également la dépendance du matériau au type et à l'historique des sollicitations.

## Remerciements

Nous remercions EASTMANN qui a fourni les granulés de PET et G. Régner qui a permis l'injection des éprouvettes, ainsi que PHILLIPS pour nous avoir fourni les lampes infra-rouge qui équipent le montage. Merci également à J. Doucet pour son aide pour les mesures de diffraction X.

## Références

- [1] Chevalier L., Marco Y. et Régner G. Mécanique et Industries, Vol. 2, 229-248, Mars 2001.
- [2] Kamal M.R., Tan V., Kalyon D.M., Polymer Engrg. Sci. 1981; 21:331-338
- [3] Cakmak M, Spruiell JE, White JL, Lin JS. Polym Engrg Sci 1987; 27(2):893-905.
- [4] Axtell F.H., Haworth B., Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications 1994; 22:127-136
- [5] Vigny M, Tassin JF, Gibaud A, Lorentz G. Polym Engrg Sci 1998; 37:1785-94.
- [6] Casey M. Polymer 1977; 18:1219-26.
- [7] Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, Blundell DJ, MacKerron DH, Oldman J, Harvie JL, Riekel RC, Engström P. Polymer 1999; 40:5553-65.
- [8] Gorlier E, Haudin JM, Billon N. Polymer 2001;42:9541-9.
- [9] Hild F., Raka B., Baudequin M. Roux S., Cantelaube F. Applied Optics 2002; IP 41: 6815-6828.



- [10] Chevalier L, Calloch S, Hild F, Marco Y. *Eur J Mech A/Solids* 2001; 20:169–87.
- [11] Chevalier L, Marco Y. *Polym Engng Sci* 2002;42(2).
- [12] Marco Y., Chevalier L., Chaouche M. *Polymer*, issue vol. 43, n°24 Novembre 2002.
- [13] Daubeny RP, Bunn CW, Brown CJ. *Proc R Soc Lond* 1954; A(226):531–42.
- [14] Matthews RG, Ajji A, Dumoulin MM, Prud'homme RE. *Polymer* 2000; 41:7139–45.
- [15] Mahendrasingam A, Blundell DJ, Martin C, Fuller W, MacKerron DH, Harvie JL, Oldman RJ, Riekkel RC. *Polymer* 2000; 41:7803–14.
- [16] Blundell DJ, Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, MacKerron DH, Harvie JL, Oldman RJ, Riekkel C. *Polymer* 2000; 41:7793–802.
- [17] Vigny M, Tassin JF, Lorentz G. *Polymer* 1999;40:397–406.
- [18] Marco Y., Chevalier L., Régnier G., Poitou A. *Macromolecular Symposia* 2002; 185:15-34.
- [19] Everall N, MacKerron D, Winter D. *Polymer* 2002;43:4217–23.
- [20] Doi M, Edwards SF. *J Chem Soc Faraday Trans II* 1975; 74:1789–818.
- [21] Doufas AK, Dairanieh IS, McHugh AJ. *J Rheol* 1999; 43(1):85.
- [22] Poitou A, Ammar A. *C R Acad Sci, Paris* 2001; t329(IIb):5.
- [23] Boyce MC, Arruda EM. *Polym Engng Sci* 1990;30:1288.
- [24] Buckley CP, Jones DC. *Polymer* 1995;36:3301.