



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Mécanique des Matériaux

Présentée par :

Samuel CHAUDEMANCHE

**CARACTÉRISATION *IN SITU* DE
L'ENDOMMAGEMENT VOLUMIQUE
PAR SPECTROSCOPIE RAMAN ET RAYONS X
DE DIFFÉRENTS POLYPROPYLÈNES DEFORMÉS
EN TRACTION UNIAXIALE**

Thèse soutenue publiquement le 3 décembre 2013 à Nancy devant le jury composé de :

Roland SÉGUÉLA, DR-CNRS, MATEIS, INSA de Lyon	Rapporteur
Laurent DAVID, Professeur, Université C. Bernard, IMP, Lyon	Rapporteur
Lucien LAIARINANDRASANA, Maître de Recherche HDR, ENSMP ParisTech, Evry	Examineur
Guilhem SIMON, Maître de Conférences, UPMC, LADIR, Paris VI	Examineur
Marc PONÇOT, Maître de Conférences, ENSMN, IJL, Nancy	Co-Directeur de thèse
Patrice BOURSON, Professeur, Université de Lorraine, LMOPS, Metz	Co-Directeur de thèse
Abdessalam DAHOUN, Professeur, ENSMN, IJL, Nancy	Directeur de thèse

Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, 2 rue E.Belin 57070 Metz

Institut Jean Lamour –UMR 7198- Département SI2M – Equipe 304

Parc de Saurupt - CS 50840- 54011 NANCY Cedex

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pu être mené à bien sans la contribution de nombreuses personnes et je tiens à leur exprimer ma gratitude. Je commencerai par remercier les différentes personnes constituant les deux équipes de recherche de l'Université de Lorraine qui m'ont accueillies dans leurs locaux pour la réalisation de mes travaux : l'équipe « Physique et Plasticité » du département SI2M de l'Institut Jean Lamour et l'axe « Capteurs Optiques » du Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes.

J'adresse une attention particulière au trio, qui a dirigé cette thèse. Monsieur Abdesselam Dahoun, qui s'est rendu disponible et a su m'orienter dans mon travail. Monsieur Patrice Bourson, qui par son enthousiasme inébranlable pour la recherche, ses discussions constructives et son humour, m'a permis d'avancer dans la bonne humeur. Enfin, Monsieur Marc Ponçot, qui a été mon encadrant au quotidien dans le travail mais également à l'étranger lors de mes premiers congrès internationaux, merci pour toute la débauche d'énergie fournie.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur Roland Séguéla, directeur de recherche C.N.R.S., d'avoir apporté un regard critique à ce mémoire en tant que rapporteur. Merci à Monsieur Guilhem Simon pour avoir accepté d'examiner ce travail et à Monsieur Lucien Laiarinandrasana pour avoir accepté de présider la soutenance de cette thèse. Je remercie également Monsieur Laurent David pour avoir rapporté ce travail, mais également pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire afin de discuter de diffusion aux petits angles.

Je tiens à remercier également les personnes avec qui j'ai eu la chance d'étroitement collaborer pendant ces trois années, à commencer par Monsieur Hadrien Chaynes, un grand merci camarade pour cette collaboration et pour toutes nos discussions. Merci à Olivier Ferry pour la tomographie, Frédéric Gentil pour l'absorption et Christyves Chevalier pour la programmation. Un remerciement général à l'ensemble de l'équipe d'Hambourg, Isabelle, Khaoula, Hadrien, Jean-Philippe, Marc, Olivier, Patrice, Thomas. Merci également à Monsieur Stéphane André, pour m'avoir permis de réaliser des mesures de diffusion de lumière au sein du laboratoire LEMTA.

Je tiens enfin à remercier mon entourage. Mes parents pour leurs encouragements et la confiance qu'ils m'ont accordés au cours de ces nombreuses années d'études. Merci à mes amis pour leur soutien et les parenthèses offertes par leur présence. Merci à Adé, qui a su me supporter et m'encourager durant ces derniers mois.

Glossaire

Abréviations :

PP	Polypropylène
iPP	Polypropylène isotactique
PP/EPR	Polypropylène choc
EPR	<i>Ethylene Propylene Rubber</i> (Nodule élastomère d'éthylène-propylène)
DMA	<i>Dynamique Mechanical Analysis</i> (Analyse mécanique dynamique)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Analyse Enthalpique Différentielle)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
SAXS	<i>Small Angle X-ray Scattering</i> (Diffusion de Rayon X aux petits angles)
WAXS	<i>Wide Angle X-ray Scattering</i> (Diffraction des Rayon X aux grands angles)
VER	Volume Elementaire Représentatif
AS	Adoucissement Structural
DS	Durcissement Structural

Notations principales :

ϵ_{xx}	Déformation vraie selon l'axe X
σ_{xx}	Contrainte vraie selon l'axe X
ϵ_y	Limite élastique (y : <i>Yield Point</i>)
σ_y	Contrainte au seuil de plasticité (y : <i>Yield Point</i>)
σ_p	Contrainte du plateau de plasticité
$\epsilon_{rés}$	Déformation résiduelle
ϵ_{st}	Déformation <i>start</i> (détection de la diffusion de lumière par Raman)
ϵ_{cr}	Déformation critique (stabilisation de la diffusion de lumière)
$H_{hkl/I}$	Facteur de Hermans du plan hkl par rapport à l'axe de traction I (WAXS)
$I_{x\text{ cm}}^{-1}$	Intensité intégrée de la bande spectrale centrée à $X\text{ cm}^{-1}$ (Raman)
L_{TR}	Longueur de transport de la lumière diffusée (Diffusion de Lumière)
A	Indice d'anisotropie (Diffusion de Lumière)
R_g	Rayon de gyration (SAXS)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALES.....	1
CHAPITRE I : ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	5
I.1 Introduction	6
I.2 Morphologie des polymères semi-cristallins	6
I.2.1 Généralités : les grandes familles de polymères	6
I.2.2 Les Polymères semi-cristallins	7
I.3 Comportement mécanique des polymères semi-cristallins	10
I.3.1 Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins	10
<i>I.3.1.1 Déformation de la phase amorphe</i>	<i>10</i>
<i>I.3.1.2 Déformation de la phase cristalline</i>	<i>11</i>
<i>I.3.1.3 Fragmentation des lamelles cristallines.....</i>	<i>11</i>
<i>I.3.1.4 Processus de déformation des sphérolites</i>	<i>13</i>
I.3.2 Micromécanismes de l'endommagement volumique	15
I.4. Le polypropylène	21
I.4.1 Matrice de référence : Le polypropylène isotactique	22
<i>I.4.1.1 Synthèse et informations microstructurales</i>	<i>22</i>
<i>I.4.1.2 Informations mécaniques spécifiques à la déformation du iPP</i>	<i>28</i>
I.4.2. Matériau composite : Le polypropylène 'choc'	28
<i>I.4.2.1 Introduction aux mélanges de polymères</i>	<i>29</i>
<i>I.4.2.2 Influence des nodules d'EPR sur la matrice PP</i>	<i>29</i>
<i>I.4.2.3 Influence des charges minérales sur le PP/EPR</i>	<i>30</i>
I.5 Diffusion Raman et Polymères	32
I.5.1 Principe de la spectroscopie Raman	32
I.5.2 Informations présentes dans un spectre Raman	33
I.5.3 Raman et Essai mécanique	38
I.6. Diffusion de la lumière : Cas de la diffusion de Mie	45
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES & MATÉRIAUX	47
II.1 Méthode de caractérisation	48
II.1.1 Essais mécaniques à pilotage d'extensométrie vidéo : VidéoTraction™	48
<i>II.1.1.1 Préparation des échantillons</i>	<i>48</i>
<i>II.1.1.2 Le système VidéoTraction™</i>	<i>49</i>

II.1.1.3 Mini-machine de traction	52
II.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	53
II.1.3 Diffusion des rayons X en transmission	55
II.1.3.1 Montage expérimental	55
II.1.3.2 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)	59
II.1.3.3 Diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS)	65
II.1.4 Radiographie X	69
II.1.5 Tomographie X	69
II.1.6 Spectroscopie Raman	70
II.1.7 Diffusion de lumière incohérente	72
II.1.8 Analyse dynamique mécanique	74
II.1.8 Microscopie électronique à balayage	75
II.2 Matériaux de l'étude	76
II.2.1 Choix des matériaux	76
II.2.1.1 Le Polypropylène isotactique 3050 MNI	77
II.2.1.2 Les PP/EPR de l'étude	78
II.2.2 Caractérisation de la mise en forme et détermination de la microstructure initiale des plaques injectées	78
II.2.2.1 Microstructure initiale du polypropylène isotactique MNI	79
II.2.2.2 Rappel de résultats de caractérisation des autres matériaux	84
II.2.2.3 Prélèvement des éprouvettes dans les plaques injectées	86
II.2.3 Spectres Raman des matériaux de l'étude	87
CHAPITRE III : RÉSULTATS	93
III.1. Comportements mécaniques vrais en traction uniaxiale	94
III.1.1. Influence de la peau d'injection	94
III.1.2. Influence de la vitesse de déformation	98
III.1.3. Comparaison des matériaux	101
III.2 Etude microstructurale <i>in situ</i> par diffraction des rayons X aux grands angles et par spectroscopie Raman à lumière polarisée : Suivi de l'orientation des chaînes macromoléculaires au cours d'un essai mécanique en traction uniaxiale	103
III.2.1 Evolution des clichés 2D WAXS au cours de la déformation des quatre matériaux de l'étude	103
III.2.2 Observations de l'évolution de la maille cristalline α du PP dans le domaine viscoélastique.	108

III.2.3 Quantification de l'évolution de l'orientation des plans cristallographiques de la matrice PP des matériaux par rapport à l'axe de traction	111
<i>III.2.3.1 Facteur de Hermans</i>	111
<i>III.2.2.2 Orientation par Spectroscopie Raman</i>	112
III.3 Etude microstructural de l'endommagement volumique	114
III.3.1 Evolution de la déformation volumique par VidéoTraction™	114
III.3.2 Mesure SAXS	114
<i>III.3.2.1 Evolution des clichés SAXS post mortem à différents taux de déformation</i>	115
<i>III.3.2.2 Caractérisation des diffuseurs dans le domaine de Guinier</i>	117
III.3.3 Caractérisation par tomographie aux rayons X	117
III.3.4 Observation au microscope électronique à balayage	120
<i>III.3.4.1 Observations Post Mortem</i>	120
<i>III.3.4.2 Observations MEB in situ (sur film)</i>	123
III.3.5 Caractérisation de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman...127	
<i>III.3.5.1 Représentation en 3D des spectres Raman au cours d'un essai de traction</i>	127
<i>III.3.5.2 Evolution de l'intensité Raman pour chaque matériau en fonction de la vitesse</i>	128
III.4 Diffusion de Lumière	132
III.4.1 Evolution de la diffusion de la lumière avec la déformation	132
III.4.2 Evolution de la longueur de transport L_{TR}	132
III.4.3 Indice d'anisotropie du milieu	133
CHAPITRE IV : DISCUSSION	135
IV.1 Lois de comportement vrai et évolution de la microstructure des matériaux en traction uniaxiale	136
IV.1.1 Influence de la vitesse de déformation et des charges sur les propriétés mécaniques	136
IV.1.2 Evolution de la microstructure semi-cristalline in situ	145
<i>IV.1.2.1 Les micromécanismes de l'orientation macromoléculaire</i>	145
<i>IV.1.2.2 Evolutions comparées de l'orientation de la phase cristalline et de l'endommagement volumique in situ</i>	148

IV.1.3 Evolution de la microstructure à l'état relaxé	152
IV.1.3.1 Cas de l'orientation du iPP et du PP/EPR	153
IV.1.3.2 Evolution de la déformation volumique résiduelle	156
IV.2. Evolution de l'intensité Raman au cours d'un essai mécanique en traction uniaxiale.....	164
IV.2.1. Rappel de notions clés sur la spectroscopie Raman et la diffusion de lumière.	164
IV.2.2. Corrélation entre les résultats de l'intensité Raman et de la diffusion de lumière au cours d'un essai mécanique en traction	166
IV.2.3. Evolution de l'intensité Raman corrélée au comportement mécanique des différents matériaux	169
IV.2.4 Caractérisation de la nature possible des diffuseurs	172
IV.2.5 Proposition d'un critère Raman pour la mesure de l'endommagement volumique	179
IV.2.6 Evolution de l'endommagement volumique déterminé par spectroscopie Raman	183
IV.3 Lois de comportement intrinsèque	186
IV.3.1 Détermination des lois de comportement intrinsèque	186
IV.3.2 Applications aux matériaux de l'étude	192
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	197
ANNEXE A : Etudes préliminaires au dispositif VidéoTraction™-Raman.....	201
ANNEXE B : Etude microstructurale des plaques injectées de iPP MN1.....	217
ANNEXE C : Complément sur la Spectroscopie Raman.....	223
ANNEXE D : Influence de l'épaisseur de matière sur le signal Raman.....	229
ANNEXE E : Spectroscopie d'absorption du iPP MN1.....	231
ANNEXE F : Programme de traitement des fichiers WAXS.....	235
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	237

Introduction

Contexte

L'histoire industrielle des polymères thermoplastiques est très récente comparée à d'autres industries comme celles du verre et de la métallurgie. Elle connaît un grand essor au cours de la seconde moitié du 20^{ième} siècle. De par leur grande diversité, les polymères ont su progressivement s'imposer et proposer de nouvelles solutions pouvant se substituer aux matériaux déjà existants tels que les métaux et les céramiques dans des applications nécessitant des propriétés thermomécaniques toujours plus avancées. De plus, dans le contexte actuel où les exigences industrielles en matière de coûts, de sécurité et de respect de l'environnement deviennent de plus en plus importantes, ces nouveaux matériaux se révèlent être de sérieux candidats de par la simplicité de leur mise en forme, leur faible masse volumique, leur inertie chimique, leur recyclabilité... Par conséquent, les polymères appartiennent de nos jours à la famille des matériaux de grandes diffusions. Cependant, les étroites relations existantes entre leurs propriétés finales et leurs microstructures restent, au demeurant, partiellement méconnues.

Depuis les années 1970, de nombreux travaux ont permis de commencer à comprendre les micromécanismes de déformation des polymères semi-cristallins, avec la mise en évidence de la transformation par étirage de la structure sphérolitique en structure fibrillaire (Frank et al. (1958), Peterlin (1966 -1971), Argon (1973), Schultz (1974), Bowden et Young (1974), ...). Dans les années 1980, les modèles initialement développés pour les matériaux métalliques, ont été transposés aux polymères dans le but de décrire leur comportement thermomécanique (Haudin (1982), Escaig (1982), Escaig et Lefebvre (1985), G'sell et Jonas (1981), ...). Enfin le développement de l'informatique a permis l'utilisation de puissant calculateur autorisant la simulation du comportement mécanique d'objets et la prédiction de leurs propriétés en service. Ces simulations numériques, moins onéreuses que le prototypage, reposent sur l'utilisation de lois de comportement dont l'optimisation, la précision et la fiabilité constituent aujourd'hui la motivation de nombreux mécaniciens (Dahoun et al. (1991), Arruba et Boyce (1993), van Dommelen et al. (2003), Billon (2003), Laiarinandrasana (2009)...). Les lois de comportement mécanique doivent tenir compte des évolutions de la microstructure en temps réel aux cours de diverses sollicitations mécaniques. L'endommagement volumique, en compétition avec l'orientation macromoléculaire, est l'un des paramètres microstructuraux clés à prendre en compte afin de s'affranchir de l'hypothèse souvent non pertinente de l'incompressibilité plastique.

L'enrichissement des lois de comportement passe donc par la compréhension toujours plus fine de l'évolution de la microstructure des matériaux polymères en lien avec les micromécanismes de déformation, desquels résultent leur comportement macroscopique. Ce travail s'inscrit alors dans cette démarche de corrélation entre microstructure et propriétés mécaniques.

La microstructure des matériaux polymères évolue fortement avec la déformation, aussi bien au cours de chargement que de déchargement. Il est alors nécessaire d'être capable de caractériser *in situ* la microstructure, afin de s'affranchir des phénomènes de recouvrance élastique et de relaxation. Afin de concevoir de nouveaux dispositifs autorisant des analyses *in situ*, le LMOPS et l'IJL ont associé leurs compétences permettant le dépôt d'un brevet couplant un spectromètre Raman au système VidéoTractionTM (Ponçot et al. (2011)). L'axe 3 du Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS) concentre son activité de recherche dans le développement de capteurs optiques ; en particulier la spectroscopie Raman, technique sensible aux propriétés physicochimiques de la matière. Tandis que l'équipe physique et plasticité du département SI2M de l'Institut Jean Lamour (IJL) est spécialisé dans l'étude des relations entre microstructure et propriétés mécaniques des matériaux avec à son actif le développement du système VidéoTractionTM permettant en particulier la détermination du comportement vrai plastique des polymères (G'sell et Hiver (2001)).

Fin 2009, se sont achevées les thèses de Marc Ponçot (IJL) et Julien Martin (LMOPS) dont les travaux communs aboutir au couplage d'un spectromètre Raman avec le système VidéoTractionTM (Ponçot et al. (2011)). Il permet en particulier la mesure de l'orientation macromoléculaire du polypropylène isotactique *in situ* au cours d'essais mécaniques en traction uniaxiale et en traction plane. Des résultats préliminaires montrèrent la potentialité de ce montage pour la détermination de l'endommagement volumique *in situ* par spectroscopie Raman. Le travail suivant s'inscrit dans la continuité de ces travaux et a pour premier objectif l'amélioration du couplage VidéoTractionTM-Raman, par la vérification des mesures de l'orientation macromoléculaire via la réalisation d'analyses par diffraction des rayons X aux grands angles *in situ* sur la ligne haute énergie Petra III du synchrotron d'Hambourg. Le second objectif est l'utilisation de ce couplage innovant en vue d'étudier la faisabilité d'une mesure *in situ* de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman, afin d'en déterminer les étapes clés, ainsi que sa quantification.

La stratégie adoptée pour atteindre cet objectif se décline en trois temps.

Le premier temps consiste en une multitude de tests par spectroscopie Raman sur un matériau standard bien connu, le polypropylène isotactique. Une série d'étude est menée afin de comprendre la sensibilité de cette technique et de caractériser son interaction avec la matière, notamment en fonction du type d'optique utilisé (Objectifs de microscope, lentilles convergentes). Le second temps est consacré à l'utilisation du système VidéoTractionTM-Raman *in situ* pour caractériser la déformation du polypropylène isotactique et en particulier l'endommagement volumique. Cela en corrélation avec des techniques classiques de caractérisation (Vidéoextensométrie, Rayons X, Microscopie électronique à balayage...). Dans le but de confirmer nos mesures, nous ouvrons notre étude à trois déclinaisons du matériau initial : un polypropylène isotactique choc (renfort par des particules élastomères) et deux polypropylènes isotactiques chocs chargés par deux types de particules minérales différentes (micro-talc et carbonate de calcium). Ces différentes formulations issues d'une même matrice initiale modifient les micromécanismes de déformation responsables de l'endommagement volumique. Il est ainsi possible d'apprécier la sensibilité et la robustesse des mesures Raman. Le troisième temps se destine à une meilleure compréhension des phénomènes optiques en réalisant une caractérisation par diffusion de la lumière de nos matériaux. Elle permet de mieux comprendre les évolutions observées par Raman et de valider le domaine de mesure du critère d'endommagement volumique par Raman.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Le chapitre I introduit des éléments bibliographiques pertinents et nécessaires à notre étude. Le chapitre II détaille l'ensemble des techniques expérimentales utilisées et introduit les quatre matériaux de l'étude. Le chapitre III regroupe et décrit l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Le chapitre IV propose une discussion sur les phénomènes observés en mettant l'accent sur les relations entre les évolutions de la microstructure et le comportement mécanique vrai en traction uniaxiale. Les observations obtenues par spectroscopie Raman et diffusion de lumière sont analysées et corrélées, afin de mieux comprendre l'influence de l'endommagement volumique sur la diffusion Raman. Enfin, l'endommagement volumique déterminé par Raman est introduit dans les lois de comportement vrai afin d'obtenir le comportement vrai intrinsèque de nos matériaux.

Chapitre I :

ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, sont présentés les principaux travaux faisant état de l'art du sujet de notre étude. Nous abordons ici les notions clés telles que le vocabulaire spécifique et les concepts fondamentaux nécessaires à la compréhension de ce travail. Cela passe dans un premier temps par une description du comportement mécanique des polymères semi-cristallins, de leurs micromécanismes de déformation, avec une attention particulière pour le processus d'endommagement volumique. Dans un second temps, nous décrirons le polypropylène isotactique matériau principal de cette étude, ainsi que l'influence des charges organiques (nodule élastomère) et des charges minérales (micro-talc et carbonate de calcium) sur la matrice iPP. Puis nous aborderons des connaissances avancées de la spectroscopie Raman et plus particulièrement de son utilisation dans le cadre des polymères, et de la mécanique des milieux continus. Enfin, une introduction à la diffusion de Mie est présentée afin d'introduire les notions élémentaires en vue de l'utilisation d'un dispositif de diffusion de lumière.

I.2 Morphologie des polymères semi-cristallins

Ce paragraphe permet d'introduire quelques notions élémentaires concernant les polymères semi-cristallins et leurs morphologies.

I.2.1 Généralités : les grandes familles de polymères

Dans les années 1920, les travaux d'Herman Staudinger (prix Nobel de chimie en 1953) introduisent le concept de chaînes macromoléculaires ouvrant ainsi l'ère de la chimie macromoléculaire. Les polymères sont constitués de macromolécules résultant de l'enchaînement d'unités moléculaires les monomères, organisés en chaînes par liaisons covalentes. Cette architecture moléculaire confère aux polymères des propriétés chimiques et mécaniques spécifiques. On distingue les polymères naturels (le caoutchouc naturel, le bois, la soie ou encore l'ADN), des polymères synthétiques (le nylon, le kevlar, le téflon, ou le plexiglas) obtenus par voie de synthèse.

Il existe de nombreux critères permettant de classer les polymères, outre de par leur origine comme discutée précédemment, il existe des classements par composition chimique de leur squelette carboné, par masse molaire moyenne, etc. L'architecture macromoléculaire des polymères induite par des procédés de polymérisation distincts permet la classification des polymères en deux familles ayant des comportements thermomécaniques différents : les

polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables. La famille des thermodurcissables comprend des polymères tels que les polyépoxydes, les polyuréthanes réticulés ou encore les polyesters insaturés. Ces derniers durcissent suite à une réaction de réticulation irréversible accélérée par la température, qui confère à ces matériaux un réseau macromoléculaire covalent tridimensionnel. Ils sont alors à usage unique et donc non-recyclable. Les thermoplastiques quant à eux se ramollissent avec l'augmentation de la température. Leurs chaînes macromoléculaires sont le plus souvent mono- ou bi-dimensionnelles. Le passage de ces polymères à l'état liquide s'effectue lorsque l'agitation thermique devient suffisante pour rompre les liaisons faibles (de Van der Waals ou liaison Hydrogène) entre les segments macromoléculaires voisins sans affecter les liaisons covalentes de chaque macromolécule. Ce mécanisme est réversible ce qui confère à certains polymères thermoplastiques des propriétés de recyclabilité. Le polypropylène isotactique, matériau considéré dans ce travail, fait partie de la famille des polymères thermoplastiques.

I.2.2 Les Polymères semi-cristallins

Au-dessus de sa température de fusion, notée T_f , le polymère est à l'état liquide, ses macromolécules sont distribuées de façon aléatoire sous forme de pelote statistique appelée état amorphe. Lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu, les mécanismes thermodynamiques de germination et de croissance à l'origine de la structure cristalline de ces polymères sont susceptibles d'être activés. Cette capacité à cristalliser est régie par les conditions thermodynamiques du refroidissement (en particulier la vitesse de refroidissement) et de la chimie du matériau (gêne stérique, présence d'agents nucléants, tacticité ...). Du fait du repliement des chaînes macromoléculaires au sein des cristallites l'ordre cristallin ne peut être total, on parle donc de polymère semi-cristallin. Ils peuvent alors être caractérisés par la valeur de leur taux de cristallinité défini par la fraction volumique Φ_c ou massique X_c de phase cristalline dans le matériau. Une seconde température propre est importante pour la description des polymères, il s'agit de la température de transition vitreuse, notée T_g , propre à la phase amorphe. En dessous de cette température, la mobilité globale devient extrêmement lente. La phase cristalline s'organise en lamelles, appelées cristallites, enrobées dans de la phase amorphe confinée (Figure I.2.1). Les molécules de liaison ou molécules de liens relient entre elles différentes zones cristallines, c'est-à-dire qu'elles composent deux cristallites adjacentes en traversant la phase amorphe interlamellaire. Les grandeurs caractéristiques de cette microstructure semi-cristalline sont représentées à la figure I.2.1, il s'agit de l'épaisseur des lamelles cristallines L_c , de l'épaisseur de la phase amorphe interlamellaire L_a , et la somme

de ces deux longueurs définissent la longue période notée L_p . La répétition du motif phase amorphe interlamellaire et lamelle cristalline définit la structure semi-cristalline des polymères semi-cristallins.

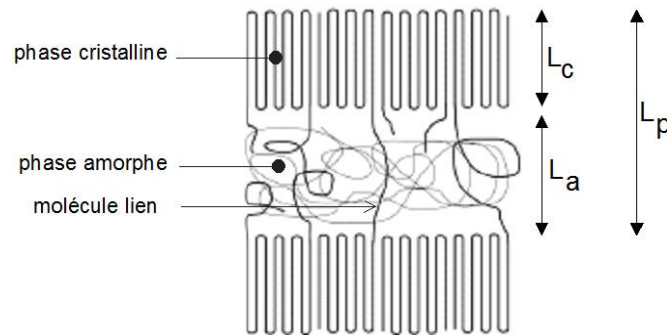


Figure I.2.1 : Schéma de la structure semi-cristalline d'un polymère semi-cristallin

Les polymères semi-cristallins peuvent présenter différentes structures cristallines, dépendant des conditions de mise en forme (température, sollicitation mécanique, refroidissement). Dans des conditions statiques et isothermes, la cristallisation se réalise par germination et croissance de sphérolites. Des vitesses de refroidissement lentes favorisent le développement de la phase cristalline et la production de gros sphérolites (Cangemi (2002)). Les étapes de cristallisation sont présentées à la figure I.2.2, dans le cas d'un polybutène observé au microscope optique avec polarisation croisée. Au cours de la cristallisation, les lamelles cristallines croissent selon un arrangement radial dans toutes les directions de l'espace, pour former des sphérolites. La taille des sphérolites varie de quelques microns à quelques centaines de microns de diamètre (Basset (1984) ; Olley (1989) ; Haudin (2001)).

La figure I.2.3 illustre les différentes échelles d'observation d'un polymère semi-cristallin. A l'ordre de grandeur de l'angström, une maille cristalline est définie par un arrangement optimal des chaînes macromoléculaires parallèlement les unes aux autres. Cette maille cristalline se répète et forment des lamelles cristallines (échelle nanométrique), enrobées dans de la phase amorphe. Cet ensemble cristallin-amorphe s'arrange à plus grande échelle sous la forme de structures complexes : les sphérolites. Enfin l'échelle macroscopique (de l'ordre du millimètre) est l'échelle à laquelle les mesures mécaniques sont opérées.

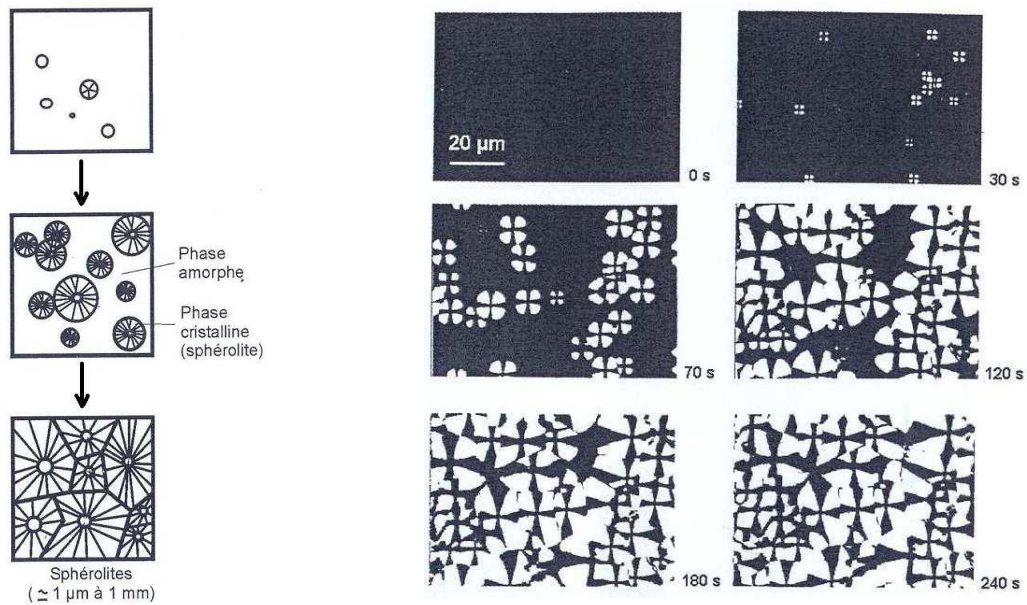


Figure I.2.2 : Schématisation et observation au microscope optique à lumière polarisée de la germination et croissance de sphérolites du polybutène à 80°C lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu (Combette, 2005)

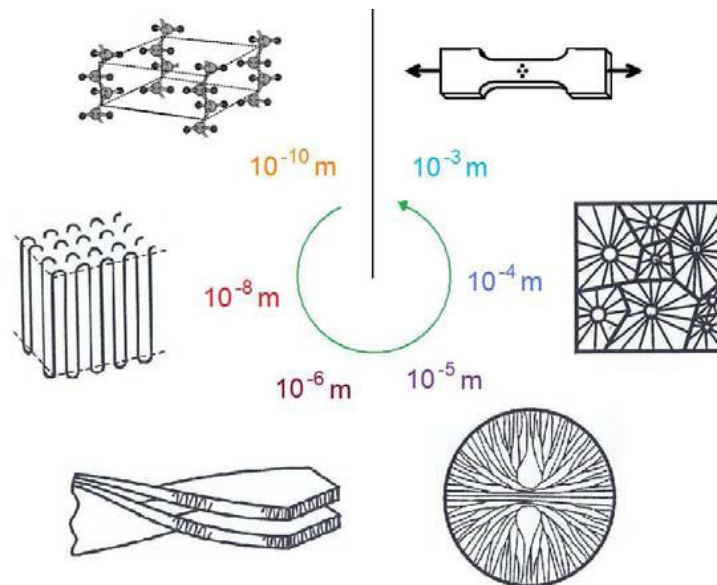


Figure I.2.3 : Les différentes échelles d'observation structurale des polymères semi-cristallins (Combette 2005).

I.3 Comportement mécanique des polymères semi-cristallins

L'étude du comportement mécanique que nous réalisons porte sur des sollicitations en traction uniaxiale à température ambiante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Dans le cas des polypropylènes cette température est supérieure à la température de transitions vitreuse (T_g), et inférieure à la température de fusion (T_f). Nous nous attachons donc à décrire le comportement mécanique des polymères semi-cristallins dans cette gamme de température.

I.3.1 Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

I.3.1.1 Déformation de la phase amorphe

Entre T_g et T_f la phase amorphe présente un comportement caoutchoutique (Treloar (1975)). On distingue deux types de phase amorphe. A de faibles taux de cristallinité, on rencontre une phase amorphe indépendante libre. Tandis qu'à des taux de cristallinité élevés la phase amorphe est confinée entre les cristallites (ou lamelles cristallines), il s'agit de la phase amorphe interlamellaire. La phase amorphe est liée aux cristallites par les molécules liens qui permettent la transmission des contraintes aux lamelles cristallines adjacentes dès les premiers stades de la déformation (Castagnet (1998)). Deux mécanismes de déformation de cette phase amorphe interlamellaire sont décrits dans la littérature et sont représentés sur la figure I.3.1.

Le premier mode de déformation est le glissement interlamellaire (figure I.3.1.b). Il résulte d'un cisaillement entre deux lamelles cristallines sous l'effet d'une contrainte appliquée (Peterlin (1969) ; Balta-Calleja et Peterlin (1970) ; Kaufman et Schultz (1973) ; Butler et al., (1995) ; Haudin et G'sell (1995), Coulon et al., (1998)). il en résulte une orientation importante des lamelles dans la direction de la sollicitation mécanique.

Le second mode de déformation de cette phase amorphe est la séparation interlamellaire (figure I.3.1.c). Elle se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles cristallines lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement aux lamelles (Balta-Calleja et Peterlin (1970) ; Petermann et Schultz (1978) ; Haudin et G'sell (1995)). Cette séparation induit une augmentation de la longue période. La phase amorphe présente entre deux lamelles se désenchevêtre et occupe un plus grand espace. Cette dilatation de la phase amorphe peut permettre l'apparition de microcavités (Balta-Calleja et Peterlin (1970) ; Keller et Pope (1971) ; Friedrich (1983) ; Castagnet et al. (2000) ; Tijssen et al. (2000)).

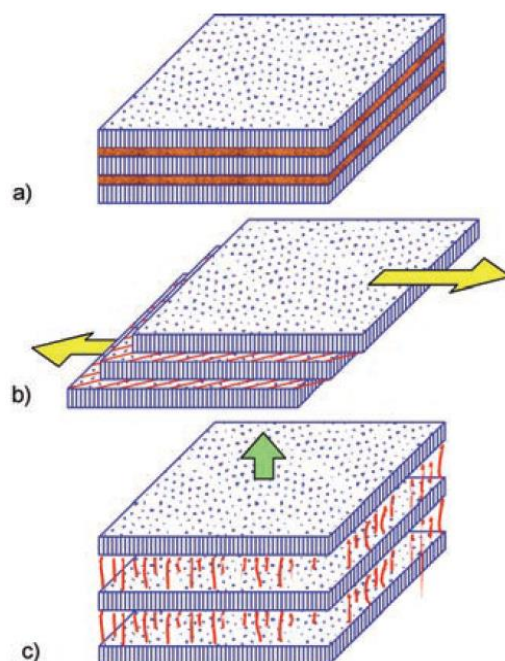


Figure I.3.1 : Mécanismes de déformation interlamellaire : a) état non déformé, b) glissement interlamellaire et c) séparation interlamellaire (G'sell et Dahoun, 1994).

I.3.1.2 Déformation de la phase cristalline

Les cristallites de polymères se déforment par glissement suivant les plans réticulaires les plus denses de la maille cristalline. A la différence des métaux, seuls les systèmes de glissements dont le plan contient l'axe des chaînes macromoléculaires sont actifs (Peterlin (1971)). Cela s'explique par la présence des liaisons covalentes fortes le long des chaînes. Par conséquent, les plans de glissement privilégiés sont parallèles aux chaînes macromoléculaires et sollicitent uniquement les liaisons de faible énergie de type van der Waals (Lin et Argon (1988)). Si la direction des macromolécules est selon l'axe $\vec{c}$ des cristaux [001], l'indice de Miller des plans de glissement est (hk0). Deux directions de glissement sont alors possibles : i) parallèle à l'axe des chaînes $\langle 001 \rangle$ et ii) perpendiculaire à l'axe des chaînes $\langle uv0 \rangle$ (figure I.3.2).

I.3.1.3 Fragmentation des lamelles cristallines

Lors d'une sollicitation mécanique, les zones cristallines et amorphes des polymères semi-cristallins sont soumises à des déformations en traction, en cisaillement, en flexion ou en compression selon leur orientation au sein du sphérolite (Balta-Calleja et Peterlin (1970) ; Peterlin (1971), Schultz (1974), Friedrich (1983), Nitta et Takayanagi (1999 – 2000), Fond et G'sell (2002)). Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent ensemble pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline initiale.

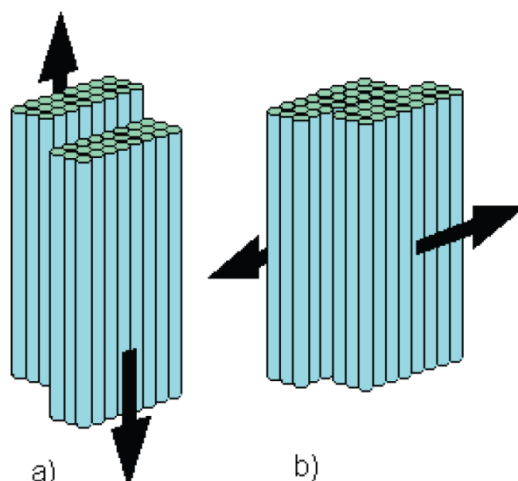


Figure I.3.2 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines (Dahoun (1992), G'sell et Dahoun (1994))

Selon Schultz (1974), Haudin (1982) et Friedrich (1983), le mécanisme de cisaillement (Figure I.3.3) de l'empilement de lamelles cristallines et de phase amorphe intervient à la suite de la séparation et du glissement interlamellaire. En effet une fois les chaînes amorphes totalement étirées dans la direction de la sollicitation mécanique, le cisaillement est transmis aux cristallites. Les mécanismes de glissement entre chaînes macromoléculaires de la phase cristalline s'activent et induisent alors une orientation macromoléculaire parallèle à l'axe de sollicitation. Ainsi, cette action de cisaillement qui s'applique conduit à une fragmentation de la phase cristalline (Figure I.3.3). Certains segments de chaînes des blocs cristallins se déplient. Une structure fibrillaire apparaît, où les fragments de lamelles sont reliés entre eux par des chaînes amorphes étirées selon l'axe de traction. Ce mécanisme de destruction des lamelles est amplifié par un effet de compression latéral des cristallites (Fond et G'sell (2002)).

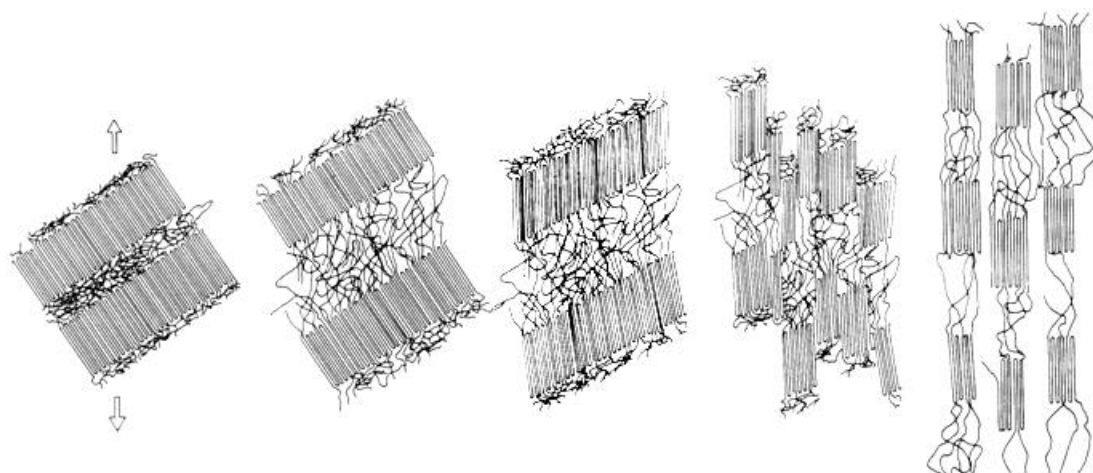


Figure I.3.3 : Modèle de Schultz décrivant les étapes successives de déformations des polymères semi-cristallins (Schultz (1974))

Nitta et Takayanagi (1999, 2000) proposent un autre modèle de fragmentation des lamelles, dans le cas où celles-ci ont une orientation qui ne favorise pas les glissements cristallographiques. Une fois la phase amorphe interlamellaire étirée (figure I.3.4 a)), les molécules lient et transmettent les contraintes aux cristallites. Une force de flexion s'applique alors sur les cristallites (figure I.3.4 b)), qui finissent par se fissurer (figure I.3.4 c)) et donnent naissance à des blocs cristallins.

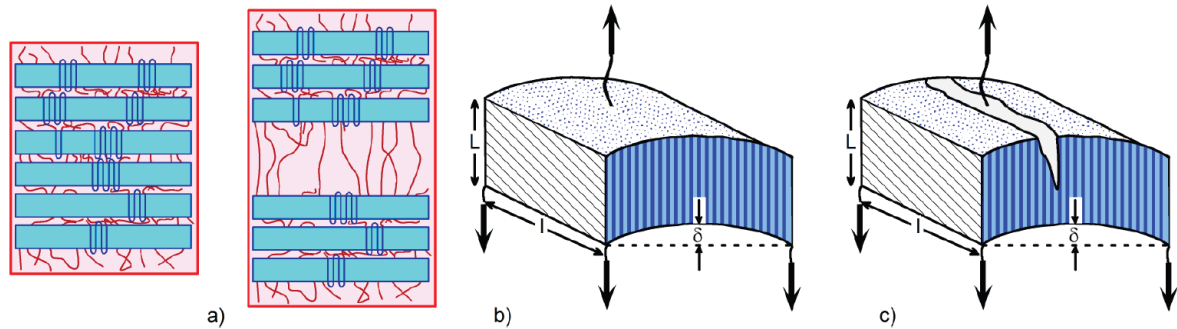


Figure I.3.4 : Modèle de déformation des polymères semi-cristallins : a) séparation interlamellaire, b) déformation des lamelles en flexion et c) rupture des lamelles.
(Nitta et Takayanagi (2000))

I.3.1.4 Processus de déformation des sphérolites

Les sphérolites sont des structures complexes résultant de l'arrangement radial des lamelles cristallines dans les trois directions de l'espace. La déformation d'une telle structure doit prendre en compte l'anisotropie des lamelles par rapport à la direction de sollicitation. La symétrie sphérique du sphérolite permet de réduire sa description en un problème bidimensionnel (Figure I.3.5). La contrainte mécanique macroscopique s'applique de façon différente à l'échelle des lamelles en fonction de la région du sphérolite (Aboulfaraj et al (1995) ; Haudin et G'sell (1995) ; Halary et al. (2008)). On doit distinguer trois régions :

- Une région équatoriale (figure I.3.5.a)
- Une région diagonale (figures I.3.5.b et d)
- Une région polaire (figure I.3.5.c)

La déformation d'un sphérolite s'initie dans sa région équatoriale débute par séparation interlamellaire de la phase amorphe (figure I.3.5 a)). Une fois les chaînes amorphes étirées dans le sens de la traction, la contrainte est transmise aux cristallites, qui conduisent au mécanisme de rupture par flexion des lamelles cristallines décrit précédemment (Figure I.3.4).

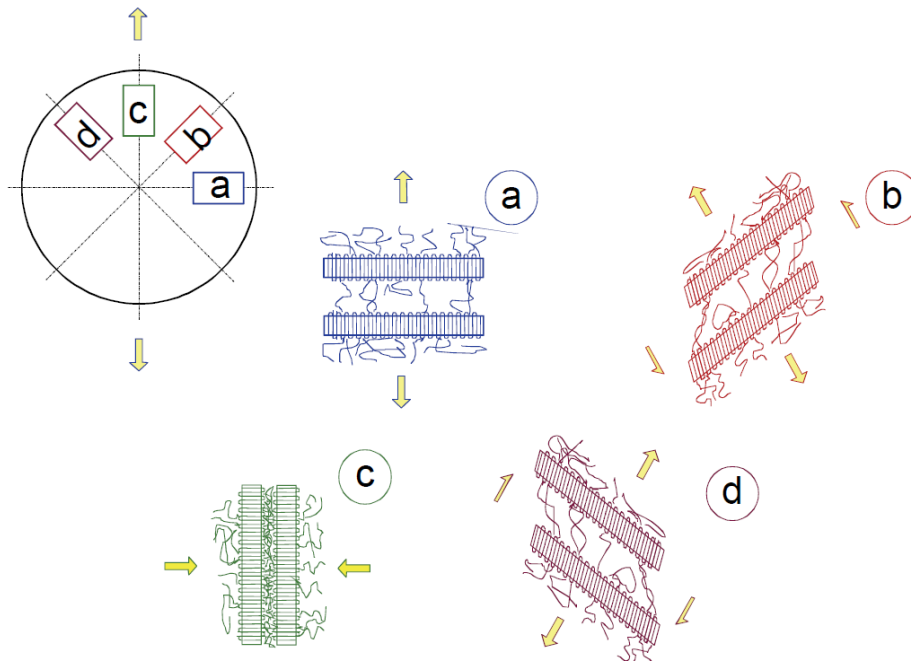


Figure I.3.5 : Mécanismes de déformation dans un sphérolite sollicité en traction uniaxiale (Aboulfaraj et al., 1995)

Dans la région diagonale (figure I.3.5 b) et d)), les lamelles cristallines sont orientées à 45° par rapport à l'axe de traction, ce qui leur confère une contrainte locale de cisaillement. La phase amorphe se déforme par glissement interlamellaire de manière à orienter ses chaînes macromoléculaires dans la direction de la sollicitation mécanique. Après quoi des plans de glissement cristallographique de la phase cristalline s'activent (Figure I.3.2). Ces processus induisent une rotation des lamelles, dont les chaînes s'orientent selon la direction de traction, comme l'explique le modèle de Schultz (1974) de la figure I.3.3. Enfin aux plus grandes déformations, les lamelles nouvellement orientées se fragmentent à leur tour.

Dans les régions polaires (figure I.3.5 c)), les chaînes macromoléculaires de la phase cristallines sont initialement orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation. Les cristallites subissent une compression latérale, provoquant leur fragmentation, après quoi les lamelles fragmentées s'orientent dans la direction de traction.

L'ensemble de ces déformations locales mène à la destruction de la structure sphérolitique, transformée en une structure fibrillaire fortement orientée selon l'axe de sollicitation. Ce processus de destruction de la structure semi-cristalline s'accompagne du phénomène d'endommagement volumique par cavitation, décrit par Friedrich (1983). La partie suivante porte sur la description des micromécanismes spécifiques d'endommagement volumique des polymères amorphes et semi-cristallins.

I.3.2 Micromécanismes de l'endommagement volumique

Comme décrits précédemment, les premiers stades de la déformation d'un polymère semi-cristallin concernent essentiellement la phase amorphe (Schultz (1974)). Bien que la coexistence d'une phase cristalline puisse changer singulièrement le problème, il est intéressant de mieux connaître les mécanismes d'endommagement volumique qui s'opèrent dans les polymères homogènes amorphes. Dans un polymère totalement amorphe, la déformation s'opère par le développement de bandes de cisaillement orientées à 45° par rapport à l'axe de traction. Ces bandes de cisaillements consistent en une déformation localisée et isochore (références). Lorsque de l'intersection de ces dernières une zone de grande déformation apparaît au sein de laquelle une craquelure peut apparaître (Kinloch et Young (1995)), comme présentée à la Figure I.3.6.

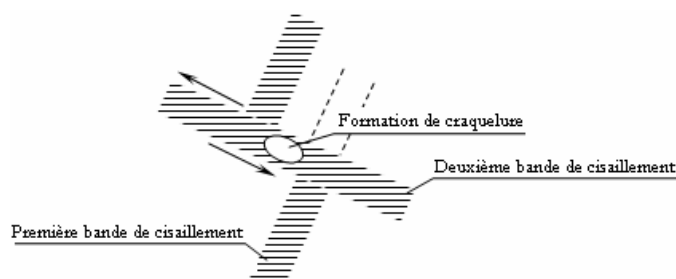


Figure I.3.6 : Mécanisme de cavitation par intersection de bandes de cisaillement au sein de la phase amorphe d'un polymère (Friedrich (1983)).

L'étude élémentaire des craquelures ou *crazes* est difficile, car il existe peu de moyens qui permettent d'en observer la création et l'extension de manière in situ (Schirrer (1995)). L'essentiel des études portant dessus est réalisée sur des matériaux transparents (le plus souvent amorphes), où l'observation des craquelures est plus aisée. En effet dans les polymères semi-cristallins les craquelures sont de plus petite taille, car leur propagation est freinée par les cristallites. Plummer et al. (1994) révèlent par microscopie électronique à balayage qu'un réseau de microvides et de fibrilles étirées se constitue entre les deux faces de chaque craquelure.

A la différence des bandes de cisaillement, le craquelage est un processus de cavitation, donc d'endommagement volumique, puisqu'il induit une augmentation du volume du matériau. Ce phénomène est régi par le développement de concentrations de contraintes triaxiales (Schirrer (1995)) localisées à proximité de discontinuité dans le polymère (impureté, cristal, fluctuation de la densité,...). Il existe différentes théories à propos de la genèse des craquelures (Kambour (1964), Kramer et Berger (1990), Argon et Cohen (1990)). Mais aucune ne fait l'unanimité du fait de la difficulté à observer l'initiation du craquelage. Nous

présentons ci-dessous le modèle de Kramer et Berger (1990) qui est le plus répandu pour expliquer la propagation des craquelures.

Les craquelures se développent dans le plan perpendiculaire à l'effort maximal de traction. Il existe deux familles de fibrilles : les fibrilles primaires traversant la craquelure d'un bout à l'autre et les fibrilles secondaires, parallèles aux parois (Kramer et Berger (1990)).

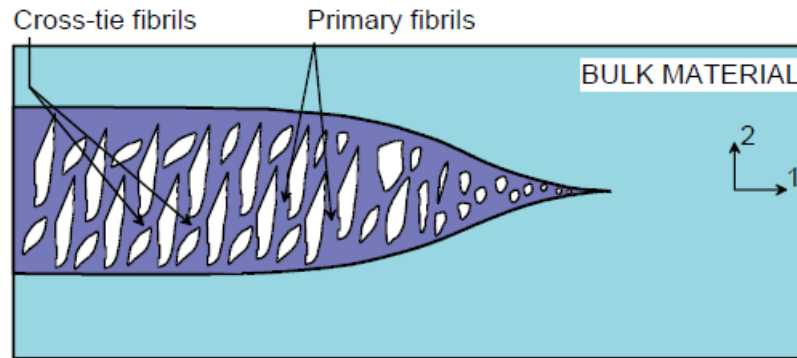


Figure I.3.7 Structure d'une craquelure (Kramer et Berger (1990)). L'axe 1 est l'axe de propagation de la craquelure. L'axe 2 est l'axe de la sollicitation mécanique.

Les craquelures, dont la géométrie est présentée à la figure I.3.7, sont constituées en volume de 30 à 50% de fibrilles. Elles ont un diamètre compris entre 0,01 et 1 mm pour une épaisseur allant de 1 à 10 μm . Le diamètre des fibrilles est de l'ordre de 10 nm. Le mécanisme de craquelage est composé de trois étapes, la germination, la croissance et la rupture interne.

La genèse des craquelures (figure I.3.8) se réalise en deux étapes. Dans un premier temps, des microvides apparaissent sous l'action d'un champ de contraintes dilatatant. Ce champ de contrainte est appelé pression hydrostatique (notée σ_h) et varie dans le matériau en raison de la géométrie des éprouvettes. Puis dans un second temps, une forte déformation plastique localisée autour de ces microvides mène à une structure fibrillaire (Kramer et Berger (1990)).

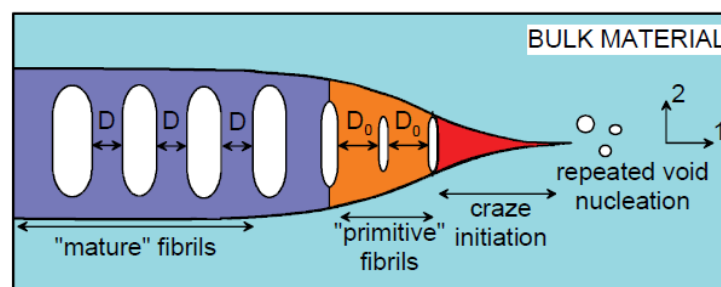


Figure I.3.8 : Illustration des mécanismes de création et propagation d'une craquelure (Kramer et Berger, 1990) (axe 1 : propagation de la craquelure, axe 2 : axe de sollicitation mécanique).

La nucléation des cavités est liée à la pression hydrostatique locale qui se développe au cœur du matériau lorsqu'une contrainte macroscopique est appliquée. Pour générer des cavités, la pression p en un point M qui est négative doit satisfaire la condition suivante (Equation I.3.1), où p_{cav} est la pression négative minimale requise pour initier le phénomène de cavitation (Pawlak (2005)).

$$\frac{\sigma}{3} = -p > -p_{cav} \quad (I.3.1)$$

Dans le cas où la pression dans le matériau ne satisfait pas la relation suivante, le mécanisme de glissement des chaînes cristallines s'activera avec la déformation. Humbert (2000) montre l'influence dans le cas du polyéthylène de l'épaisseur des lamelles cristallines sur la compétition entre la cavitation et le glissement cristallin. Il montre que pour de faibles épaisseurs des lamelles cristallines le phénomène de glissement cristallin est prédominant, tandis qu'à partir d'une certaine épaisseur L_{cc} , la cavitation devient le mécanisme principal de déformation (Figure I.3.9).

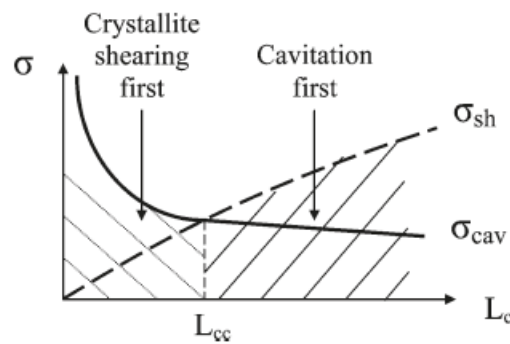


Figure I.3.9 : Evolution schématique des contraintes seuils de cavitation σ_{cav} et de glissement cristallin σ_{sh} (Humbert et al. (2000)).

Cette représentation schématique permet aussi de distinguer deux types de processus de cavitation, comme illustrés sur la figure I.3.10. Le champ de contrainte dans le cas A, où le seuil de cavitation est très inférieur au seuil de glissement, entraîne un endommagement volumique homogène du matériau. Tandis que dans le cas B, pour lequel successivement les seuils de glissement et de cavitation sont atteints, le développement de cavités est hétérogène. Enfin, le cas C montre l'absence du phénomène de cavitation.

La formation de craquelure dans les polymères semi-cristallins est moins connue. Comme dit précédemment l'observation de craquelures dans un milieu transparent est plus simple, et les études par SAXS plus aisées sur des polymères amorphes, où la diffusion résultante du contraste amorphe-cristallin est inexistante.

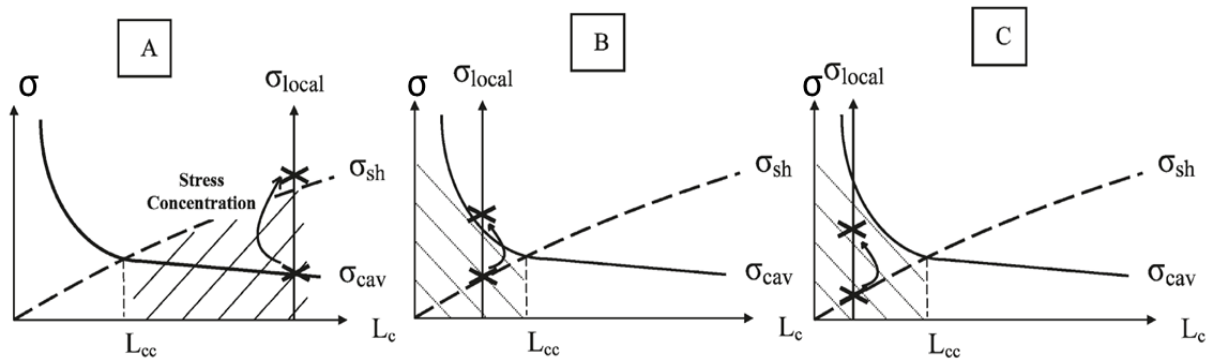


Figure I.3.10 : Schéma de trois processus de cavitation : homogène (A), hétérogène (B) et absence de cavitation (C)

La figure I.3.11 présente la taille de détections des défauts accessibles par différentes techniques en fonction de la profondeur accessible à l'analyse.

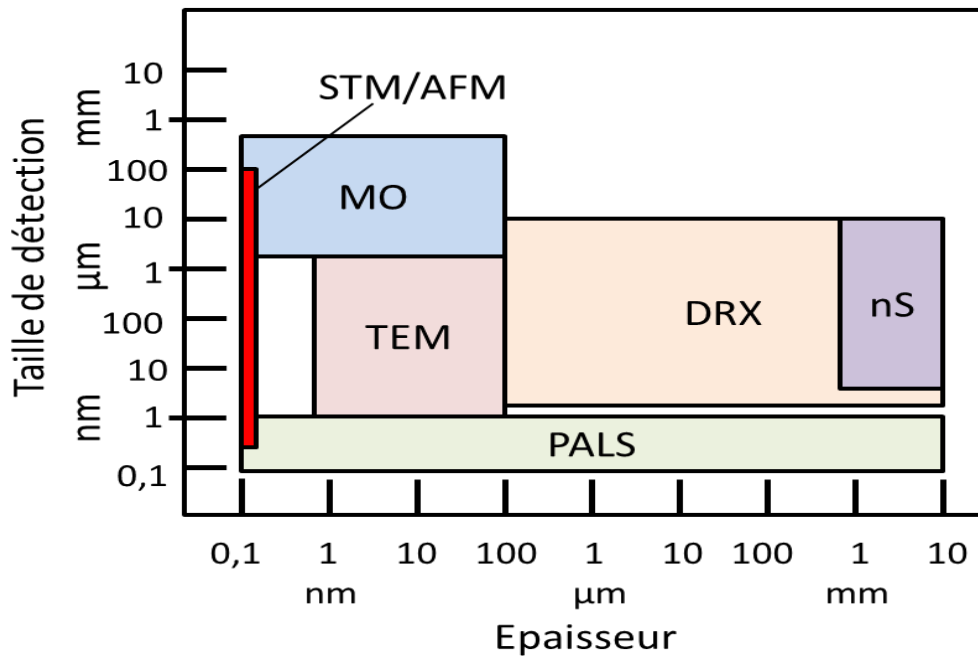


Figure I.3.11 : Représentation des tailles de détection de différentes techniques en fonction de leurs profondeurs d'analyse possibles.

Les techniques référencées à la figure I.3.11 sont : la microscopie optique (MO), la diffusion de neutrons (nS), la microscopie électronique par transmission (TEM), la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique (AFM), la diffusion de rayons X (DRX) et la spectroscopie d'annihilation de positons (PALS).

La microscopie électronique permet depuis quelques décennies une observation fine des microstructures et de l'endommagement dans les polymères semi-cristallins, comme l'illustre l'image MET de la figure I.3.12 qui présente une craquelure au sein d'un sphérolite de polypropylène (Kausch et al. (2001)).

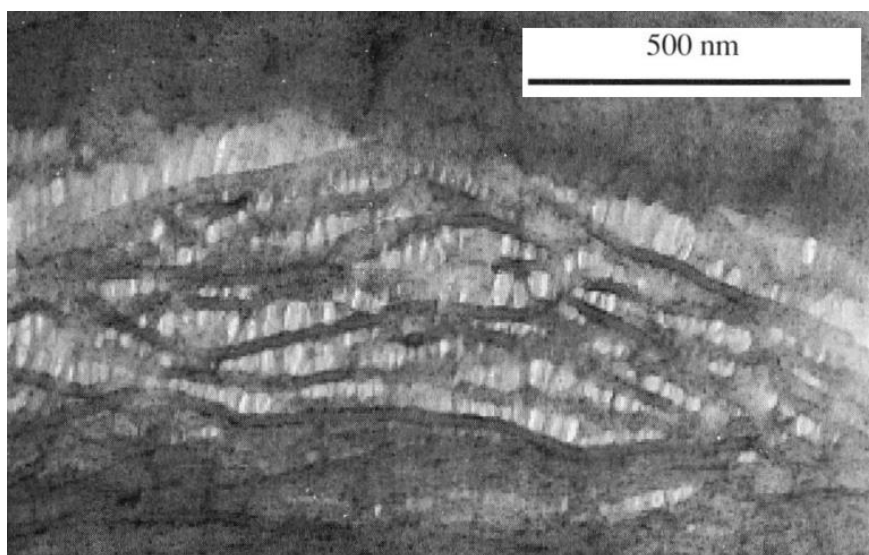


Figure I.3.12 : Image en microscopie électronique par transmission d'une craquelure au niveau des zones équatoriales d'un sphérolite de polypropylène (Kausch et al. 2001).

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : *Small Angle X-ray Scattering*) est la technique la plus employée afin de caractériser le phénomène de cavitation dans les polymères semi-cristallins. Il existe de nombreuses études par SAXS portant sur des mesures d'endommagement volumique dans les polymères semi-cristallins. Castagnet et al. (2000) décrit le phénomène de cavitation dans le polyvinylidène fluoride par l'observation de cliché SAXS, l'anisotropie de la diffusion renseignant sur l'orientation des diffuseurs. Pawlak (2005, 2007), Yamashita et al. (2000) utilisent l'approximation de Guinier afin de mesurer la taille de cavité *in situ* lors d'essai de traction sur différents polymères semi-cristallins. Humbert et al. (2010) détermine la forme des cavités à l'aide de fonction de forme appliqué à la diffusion. Récemment Xiong et al. (2013) caractérise par SAXS *in situ* le mode de cavitation (homogène ou local) de différents grades de polyéthylène en fonction de leur histoire thermodynamique.

Pawlak (2005) étudie différents polymères semi-cristallins en traction avec une caractérisation *in situ* par SAXS. Il met en avant les compétitions existantes entre cavitation, glissements cristallins et désenchevêtrement de chaînes au sein de la phase amorphe interlamellaire (figure I.3.13).

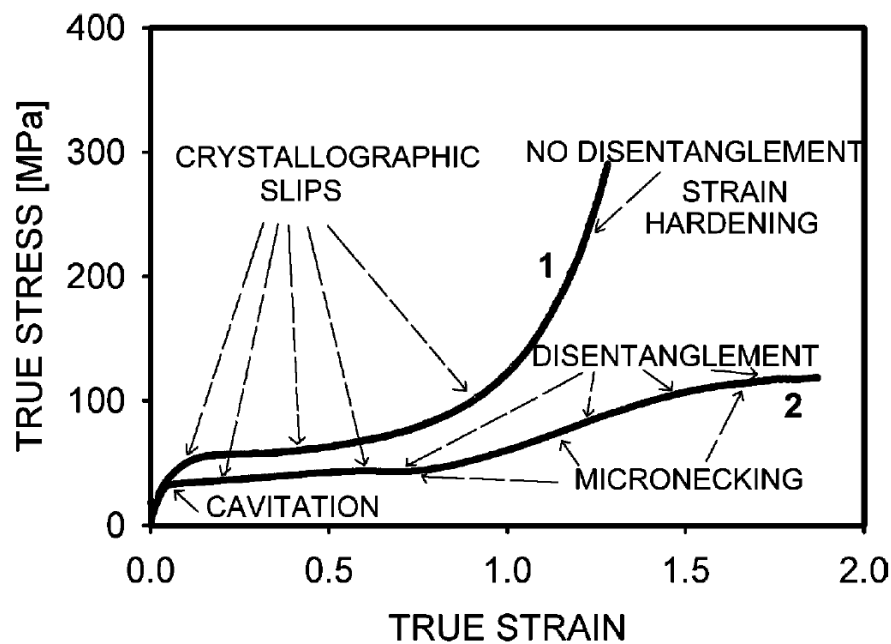


Figure I.3.13 : Comportement mécanique schématique des polymères semi-cristallins, mise en évidence des principaux mécanismes de déformation (Pawlak, 2005)

Dans des conditions expérimentales spécifiques en termes de vitesses de déformation et de températures, des craquelures et des cavités peuvent se former simultanément. Après rupture un retour élastique important est observé. Ce phénomène est rendu possible par la fragmentation des cristaux, qui permet aux lamelles cristallines de jouer le rôle de liens dans la phase amorphe. Cela correspond au modèle de Friedrich présenté à la figure I.3.14.

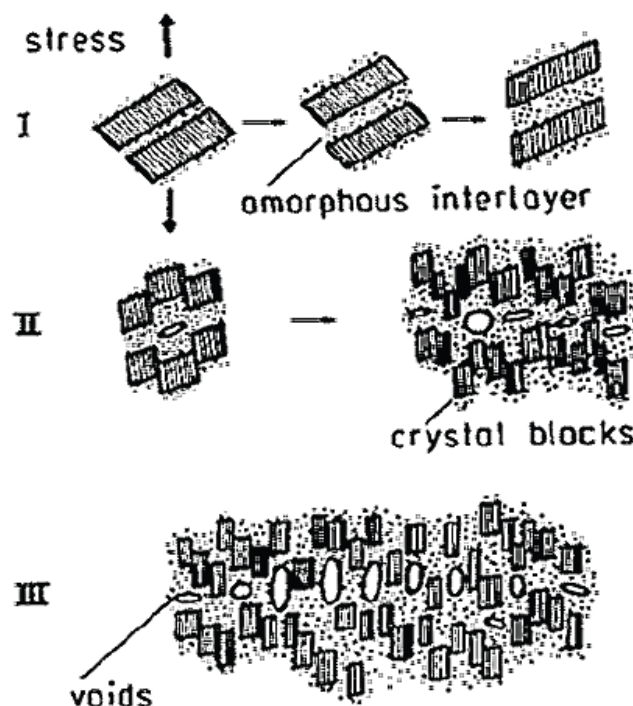


Figure I.3.14 : Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins incluant le phénomène de cavitation (Friedrich 1983)

Au cours des mécanismes de séparation interlamellaire, la cavitation est présentée comme un processus en compétition avec l'écoulement des chaînes amorphes. En dessous de la température de transition vitreuse, cet écoulement visqueux ne peut plus s'accommoder avec la déformation macroscopique, des microvides se forment alors entre les lamelles cristallines permettant de relaxer les contraintes. Tandis qu'au-dessus de T_g , la mobilité avancée des chaînes amorphes favorise le glissement interchaîne, retardant ainsi les processus de cavitation (Castagnet, 2000).

De la même façon, Castagnet et Deburk (2007), montre l'effet d'un recuit sur la cavitation d'un PVDF. Le recuit induisant une seconde cristallisation et des réarrangements autour des lamelles cristallines entraîne une baisse de la mobilité de la phase amorphe. Il est ainsi montré que l'endommagement volumique par cavitation est plus important dans le matériau recuit que dans le matériau initial (Figure I.3.15).

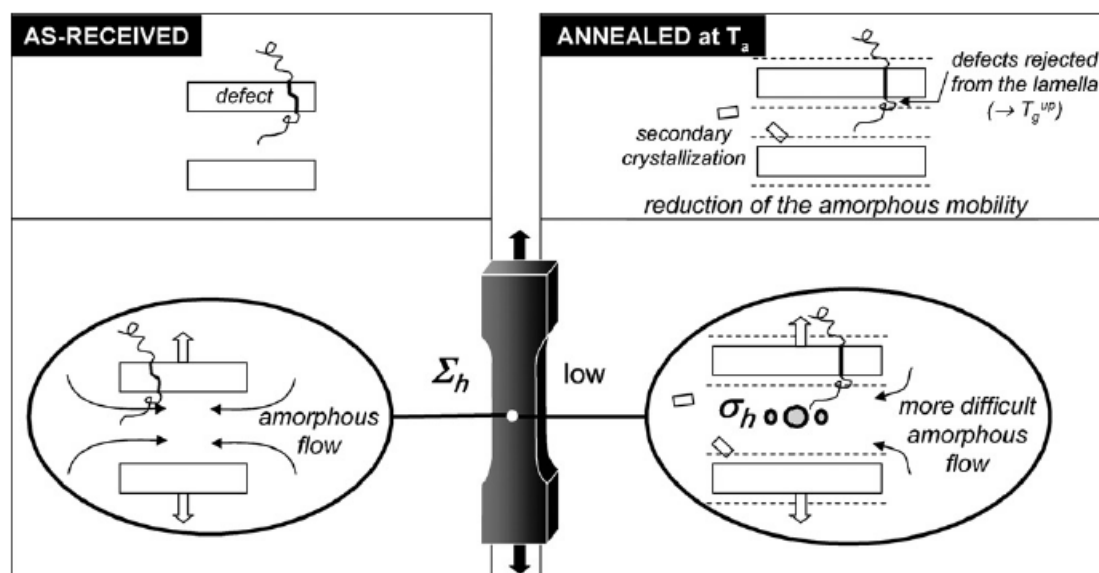


Figure I.3.15 : Schéma de l'évolution microstructurale d'un PVDF recuit et de l'effet sur les mécanismes de cavitation (Castagnet et Deburk (2007)).

I.4. Le polypropylène

Après avoir défini les différents micromécanismes de déformation des polymères semi-cristallins, nous nous attachons maintenant à décrire plus spécifiquement les matériaux de l'étude. Pour cela nous décrivons dans une première partie, le polypropylène isotactique qui est la matrice de référence de notre étude. Une seconde partie est dédiée au matériau composite qu'est le polypropylène choc, ainsi qu'au rôle joué sur les propriétés mécaniques par l'addition de charges minérales.

I.4.1 Matrice de référence : Le polypropylène isotactique

Nous nous intéressons en premier lieu à la matrice de référence des 4 matériaux étudiés dans cette thèse : le polypropylène isotactique.

I.4.1.1 Synthèse et informations microstructurales

Le polypropylène isotactique (figure I.4.1), noté en abrégé iPP est un polymère de grande consommation. C'est une polyoléfine synthétisée selon la catalyse de Ziegler Natta (1954), qui consiste en la polymérisation radicalaire du monomère propylène en présence de métallocène (catalyseur) à haute stéréosélectivité. La structure du catalyseur détermine la tacticité du polypropylène obtenu.

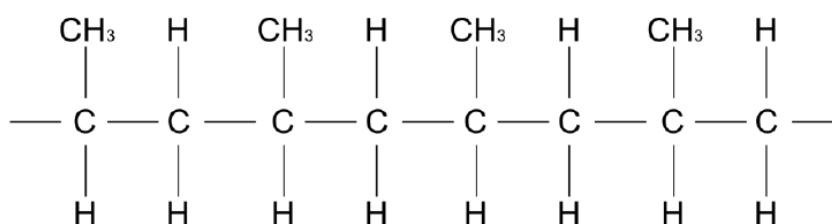


Figure I.4.1 : Représentation du polypropylène isotactique

L'iPP est un polymère semi-cristallin, sa phase amorphe se caractérise par une absence d'ordre à grande distance, les chaînes y sont désordonnées et enchevêtrées, on parle de pelotes statistiques (Bueche (1962) ; Halary et Lauprêtre (2006)). Tandis que la phase cristalline dans laquelle des segments d'une même macromolécule s'alignent parallèlement à d'autres segments d'autres chaînes a un arrangement périodique d'atomes formant la maille cristalline. Le faible encombrement stérique de son motif monomère induit une importante mobilité de ses chaînes macromoléculaires et lui confère une cristallinité relativement élevée. L'iPP est un polymorphe, il peut ainsi selon les conditions de cristallisation, s'arranger en trois types de structures différentes, répertoriés dans le tableau I.4.1.

La phase α est la plus rencontrée, sa découverte est le fruit des travaux de Natta et Corradini (1960). Sa vitesse de germination est rapide, mais sa vitesse de croissance est lente. Les conditions d'obtention de la phase α sont donc, un refroidissement lent pour des températures supérieures à 132 °C.

La phase β , quant à elle, fut découverte par Keith *et al.* (1959), avant d'être étudiée par Turner-Jones et Cobbold (1968). Mais elle n'a été clairement identifiée et définie 26 ans plus tard par Meille *et al.* (1994) et par Lotz *et al.* (1994). Contrairement à la phase α , sa vitesse de croissance est très supérieure à sa vitesse de germination. Ainsi, elle est principalement

obtenue par un refroidissement rapide dans la gamme de température 141 °C à 105 °C ou en présence d'agent nucléant tel que le talc (Lotz *et al.* 1996).

Enfin la phase γ est restée méconnue de nombreuses années. Sa première observation est attribuée à Addink et Beintema (1961). Elle a été étudiée par notamment par Morrow (1968) Turner-Jones (1964). Elle est beaucoup plus improbable que les structures précédentes, car ses conditions de cristallisation sont sévères. Elle s'obtient notamment sous haute pression (Mezghani et Phillips (1997)) ou en présence de faible quantité de copolymère (Mezghani et Phillips (1995)).

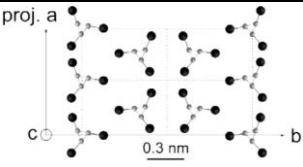
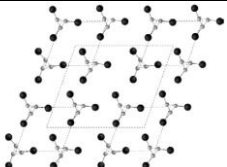
	α monoclinique	β hexagonale	γ orthorhombique
Paramètres de maille	$a=6,666 \text{ \AA}$ $b=20,78 \text{ \AA}$ $c=6.495 \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=99,6^\circ$ $\gamma=90^\circ$ Natta et Corradini (1960) Turner-Jones et al (1994)	$a = b = 19.08 \text{ \AA}$ $c=6.42 \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ Samuels <i>et al.</i> , (1974) Turner-Jones et al (1994)	$a=8,6 \text{ \AA}$ $b=10 \text{ \AA}$ $c=43 \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90^\circ$ Meille et Bruckner (1989)
Température de fusion T_f (°C)	160 (dépend du degré d'isotacticité)	150 (dépend du degré d'isotacticité)	140 (dépend du degré d'isotacticité)
Densité ρ (g.cm ³)	0.936 Natta et Corradini (1960) Basset et al (1984)	0.922 Natta et Corradini (1960) Basset et al (1984)	0.939 Addink <i>et al.</i> (1961) Basset <i>et al.</i> (1984)
Structure cristalline			

Tableau I.4.1 : Structures et propriétés des trois mailles cristallines principales de l'iPP

La phase β métastable est susceptible de se transformer en phase α stable lors d'un chauffage à haute température 150 °C (Turner- Jones (1964), Samuels (1974), Duffo (1990)). A cette température, la phase β fond puis recristallise en phase α .

Dans des conditions bien particulières, la structure du iPP peut être partiellement ordonnée, le terme de mésophase est alors employé. En physique un état mésomorphe (du grec « de forme intermédiaire ») est un état de la matière intermédiaire entre liquide et solide. La cristallisation du iPP par trempe depuis l'état fondu peut conduire à une mésophase (Natta et al. (1959) ; Natta et Corradini (1960)), comme illustré à la figure I.4.2. Les termes erronés de mésophase « paracristalline » ou « smectique » n'ont pas été totalement retirés de la littérature (Androsch et al. (2010)).

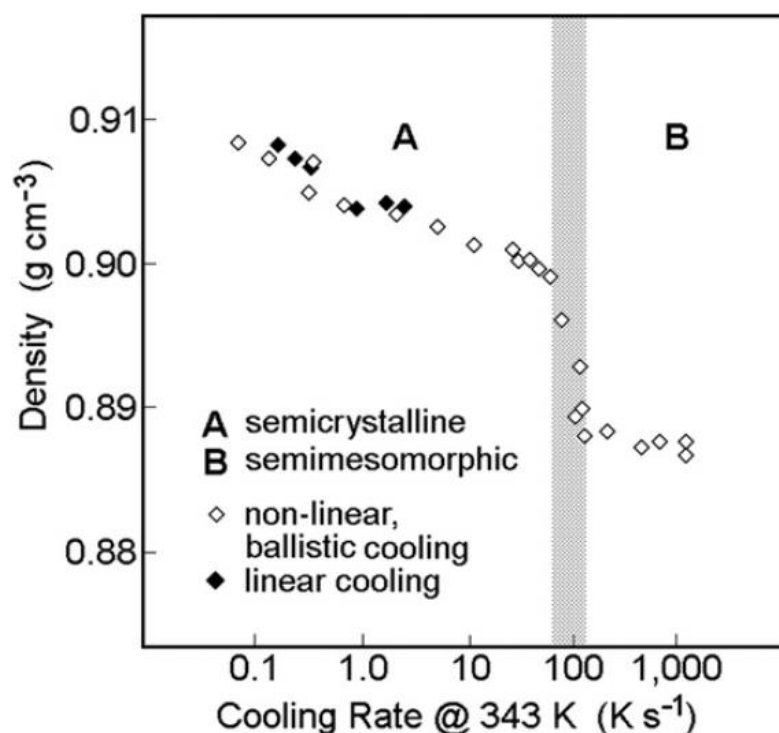


Figure I.4.2 : Evolution de la densité du iPP en fonction de la vitesse de refroidissement (Brucato et al. (2002)).

La structure de la mésophase du iPP, que nous appellerons α_2 , contient des hélices parallèles de différentes chiralités (Natta et al. (1959)). Ces hélices sont identiques à celles constituant les polymorphes cristallins du iPP, comme le confirme Natta et Corradini (1960) et Miller (1960) par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). La mésophase est reconnue par WAXS par deux halos de diffusion, l'un d'espacement approximatif de 0,59 nm est lié à la distance entre les chaînes parallèles alignées dans la mésophase. L'autre est associé à une distance de 0,41 nm, et est attribuée à la période répétée des hélices.

Quel que soit le type de phases et selon les conditions de refroidissement, les structures cristallines s'organisent sous forme de sphérolites caractérisées par une croissance radiale des lamelles cristallines à partir d'un germe initial.

L'observation des sphérolites est possible à l'aide de microscope optique sous une lumière polarisée. L'apparition de croix de Malte illustre la biréfringence radiale des sphérolites (figure I.4.3) (Olley et Basset (1989) ; Norton et Keller (1985) ; Aboulfaraz et al., (1995)).

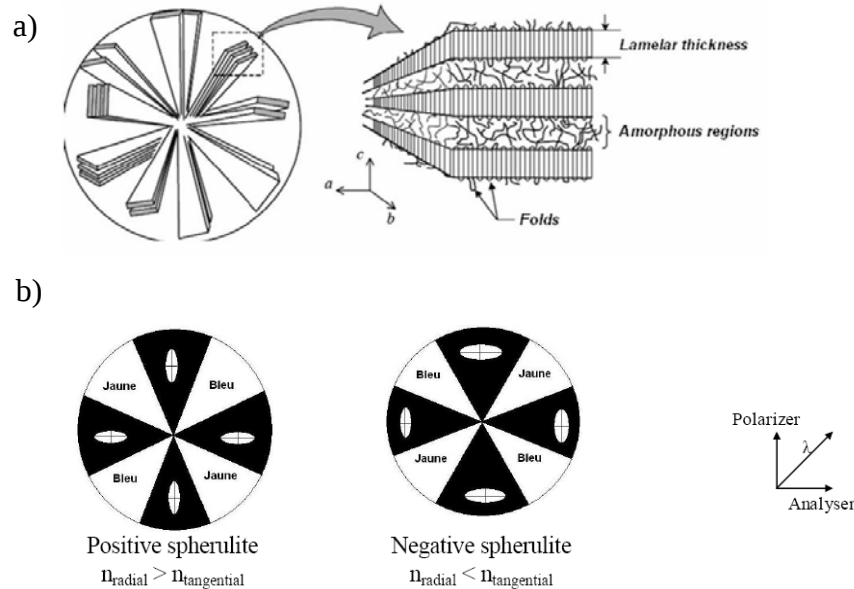


Figure I.4.3 : a) Structure d'un sphérolite (Riande *et al.* (1999)). b) Représentation d'un sphérolite observé sous lumière polarisée (n = indice de réfraction) avec l'utilisation d'une lame quart d'onde jaune (Ponçot (2006)).

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet la distinction des sphérolites α et β de par leur différence de contraste (Norton et Keller, 1985 ; Aboulfaraz *et al.*, 1995). Comme cela est illustré par le cliché de la figure I.4.4, les sphérolites β présentent un aspect nettement plus brillant. Ce phénomène est le résultat d'une topographie plus ou moins plane après l'attaque chimique des échantillons. Cette attaque chimique est une étape importante permettant de révéler en microscopie électronique à balayage la microstructure cristalline, car elle élimine les phases d'écrouissage et amorphe. Les sphérolites de la phase β possèdent une plus grande quantité de phase amorphe interlamellaire. Par conséquent, leur surface observée au MEB est plus rugueuse ce qui entraîne une diffusion multidirectionnelle des électrons incidents dans l'espace. Le signal perçu par le détecteur d'électrons secondaires est alors plus intense.

Norton et Keller (1985) proposent en particulier deux types de sphérolites suivant la nature cristallographique des lamelles. Ceux qui sont constitués de lamelles à maille monoclinique α ont une croissance multidirectionnelle à partir d'un germe central. Tandis que ceux qui contiennent des lamelles hexagonales β croissent en faisceau avec germe unidirectionnel par greffage de lamelles désorientées (Figure I.4.5).

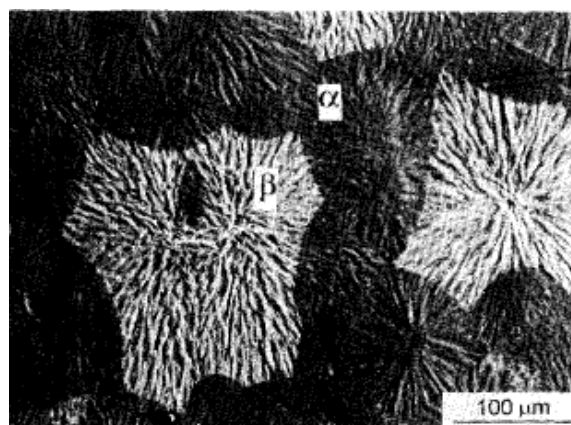


Figure I.4.4 : Morphologie des sphérolites α (sombres) et β (clairs) révélée sur un échantillon de polypropylène (3050 MN1 d'Atochem) poli et attaqué chimiquement (élimination de la phase amorphe) (Aboulfaraz *et al.*, 1995).

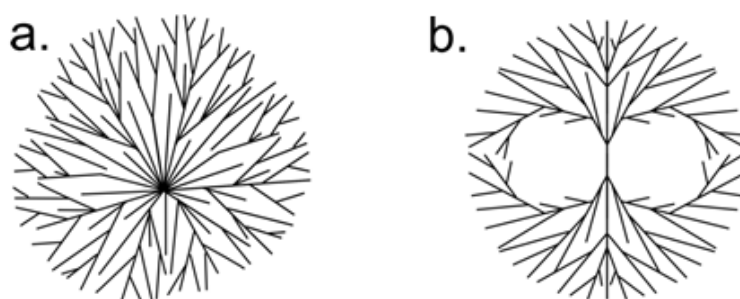


Figure I.4.5 : Représentation schématisée de deux modes de croissance sphérolitique : a. croissance multidirectionnelle à partir d'un point central (sphérolite α) et b. croissance unidirectionnelle en gerbe depuis un monocristal (sphérolite β) (d'après Norton 1985).

La particularité des sphérolites de la phase α consiste en la présence d'un entrecroisement quasiment orthogonal des lamelles cristallines, formant un arrangement particulier baptisé quadrite (Khoury (1966) ; Padden (1973) ; Lotz (1986)).

De nombreux auteurs (Dahoun (1992) ; Aboulfaraz *et al.* (1995) ; Karger-Kocsis et Varga (1996) ; Li et Cheung (1998) ; Labour *et al.*, (2001) ; Xu *et al.* (2005)) ont étudié les mécanismes de déformation de phases cristallines α et β du polypropylène lors de sollicitations en traction uniaxiale et en cisaillement simple. L'arrangement des lamelles cristallines au sein de chacun des deux types de sphérolites impose des mécanismes totalement différents. Ces auteurs rapportent que les sphérolites β possèdent une très bonne aptitude à la déformation alors que les α font apparaître des craquelures qui se développent à partir de leur centre et perpendiculairement à la direction de traction. Le comportement des polymères semi-cristallins aux grandes déformations est contrôlé par des mécanismes de glissements inter-plans. Les lamelles cristallines tangentielles présentes au sein des sphérolites α agissent alors comme des éléments bloquants limitant ces glissements.

I.4.1.2 Informations mécaniques spécifiques à la déformation du iPP

Dans le cas particulier de la maille monoclinique α du polypropylène isotactique, les systèmes de glissement parallèles aux chaînes sont $(100)[001]$, $(010)[001]$ et $\{110\}[001]$. Les systèmes de glissement perpendiculaires à la direction des chaînes sont $(100)[010]$, $(010)[100]$ et $\{110\}\langle 110 \rangle$ (figure I.4.6) (Dahoun (1992)).

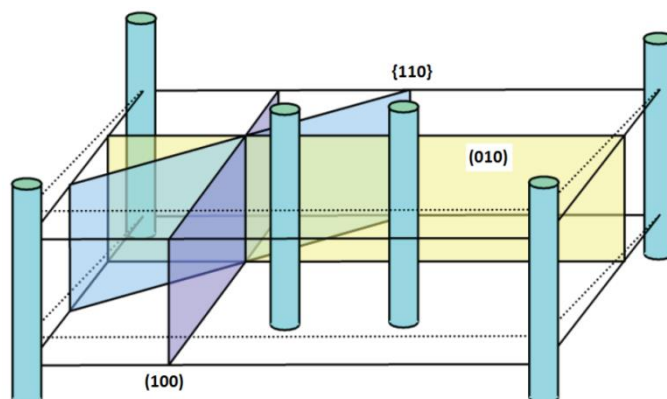


Figure I.4.6 : Systèmes de glissement perpendiculaire aux chaînes des cristallites au sein d'une maille monoclinique de polypropylène α (Dahoun (1992)).

La phase cristalline peut aussi subir des transformations de phase sous contrainte. Dans le cas du polypropylène cristallisé sous sa forme β , il a été observé que lors du développement de la striction la phase β disparaît au profit de la phase α (Li et Cheung (1998) ; Jiang et al. (2004) ; Séguéla (2005)).

En ce qui concerne l'endommagement volumique du iPP, la vitesse de déformation joue un rôle important. Les faibles vitesses de déformation (ordre de 10^{-4} s^{-1}) favorisent le développement de bande de cisaillement, tandis qu'à des vitesses de déformation plus élevées, le développement de cavités réparties de façon homogène dans le matériau est prépondérant (Dijkstra et al. (2002) ; Kausch (1978)).

Les travaux de Zok et Shinozaki (1987) menés sur du polypropylène sollicité en traction et compression ont mis en évidence une variation de volume significative du fait du craquelage. Ils ont montré en particulier que l'augmentation du volume, qui accompagne le passage à la limite élastique, est reliée à la manifestation d'une instabilité plastique émanant de l'accumulation de variation de volume critique ou d'un nombre de craquelures critique.

I.4.2. Matériau composite : Le polypropylène 'choc'

Cette partie présente les principales modifications que peuvent induire sur la microstructure l'ajout d'additifs dans la matrice d'iPP. Dans notre cas il s'agit de l'ajout de

nodules d'élastomère, ainsi que de l'ajout de deux charges minérales que sont le talc et le carbonate de calcium (CaCO_3).

I.4.2.1 Introduction aux mélanges de polymères

Il est observé la non-miscibilité quasi-générale des polymères de structure chimique différente. Ce phénomène de démixtion s'explique d'un point de vue fondamentale d'après le second principe de la thermodynamique, où l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'enthalpie libre de mélange ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{I.4.1})$$

Où ΔH_m et ΔS_m sont respectivement l'enthalpie et l'entropie du mélange. Ainsi la condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un mélange soit miscible est que ΔG_m soit négative. Dans le cas où ΔG_m est positive, le mélange devient bi-phasique.

L'approche thermodynamique de la miscibilité d'un mélange de polymère conduit au classement en trois catégories du système considéré (Jaziri (1992)) :

- les polymères sont non miscibles, quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée,
- les polymères sont miscibles en toutes proportions sur tout le domaine de température où ils sont stables,
- les polymères sont partiellement miscibles : selon les conditions, l'état thermodynamique stable correspond soit à l'existence d'une phase homogène, soit à l'existence de deux phases distinctes, dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

I.4.2.2 Influence des nodules d'EPR sur la matrice PP

L'ajout de particule d'élastomère tel que l'éthylène-propylène (noté EPR : *Ethylene Polypropylene Rubber*) au sein d'une matrice polypropylène a pour but d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange, en particulier la résistance aux chocs, d'où le nom commun de polypropylène 'choc'.

Le mélange PP/EPR a été depuis longtemps abusivement appelé « copolymères », alors qu'il s'agit de mélange de polymères incompatibles ayant une morphologie bi-phasique (Lohse (1986)). Cette non-miscibilité de l'EPR et du PP est à l'origine des propriétés finales du matériau.

Nomura et al. (1975) ont étudié les mécanismes du durcissement du système PP/EPR. D'après leurs travaux, moins de 30% d'EPR dans le mélange, laisse la matrice PP trop majoritaire pour un rendu optimal des propriétés de résistance mécanique (adoucissement,

ductilité, résilience, absorption d'énergie). Ils proposent un minimum de 40% d'EPR afin d'obtenir une morphologie homogène et continue.

La taille des particules est liée à la fraction volumique de nodules au sein de la matrice. D'après Bucknall (1977), pour une bonne action de la phase dispersée, la taille des particules ne doit pas excéder 2 μm . Les nodules d'élastomères sont distribués de manière homogène à l'intérieur des sphérolites de PP. La présence de ces nodules diminue la taille finale des sphérolites (Karger-Kocsis et Csikai (1987)), ainsi que la taille des cristallites (Speri et Patrick (1975)). Cependant, l'influence sur la cristallinité de la matrice PP est faible (Karger-Kocsis et Csikai (1987)), bien que la cristallinité du mélange diminue avec l'augmentation de la proportion d'EPR. D'Orazio et al (1991) ont remarqué une évolution croissante de l'épaisseur de la couche amorphe interlamellaire du PP accompagnée d'une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines quand le taux d'EPR augmente dans le matériau.

D'Orazio et al (1993) montrent qu'une augmentation jusqu'à 43% de la teneur en polypropylène dans l'EPR conduit à une augmentation de la taille des nodules de la phase élastomère, tandis que des proportions supérieures entraînent une réduction de leurs dimensions.

Liu et al. (2013) observent par WAXS l'apparition de la mésophase α_2 du iPP sous contrainte dans le cas du matériau pur et son absence dans le même iPP chargé d'élastomère.

1.4.2.3 Influence des charges minérales sur le PP/EPR

L'incorporation de charges minérales au sein d'une matrice polymère en modifie largement sa microstructure et par la suite son comportement lors de sollicitations mécaniques. L'utilisation de charges minérales dans l'industrie plastique est un moyen courant d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques telles que : dureté, rigidité et stabilité dimensionnelle. Les effets de ces charges dépendent fortement de leur forme, de la taille des particules, de la taille des agrégats, des caractéristiques de surface (fonctionnalisation) et du degré de dispersion au sein de la matrice polymère (Foster et Wernett (2005) ; Leong et al. (2004a) ; Leong *et al.* (2004b) ; Wah *et al.*, (2000) ; Khare *et al.* (1996)).

- *Micro-Talc et Carbonate de calcium*

Le talc pur est un minéral doux avec une dureté de Mohs égale à 1. C'est un minéral organophile, hydrofuge, chimiquement inerte. La formule chimique du talc est $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Sa structure (Figure I.4.7) cristalline monoclinique consiste en une couche de brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), prise en sandwich entre deux couches de silice SiO_2 .

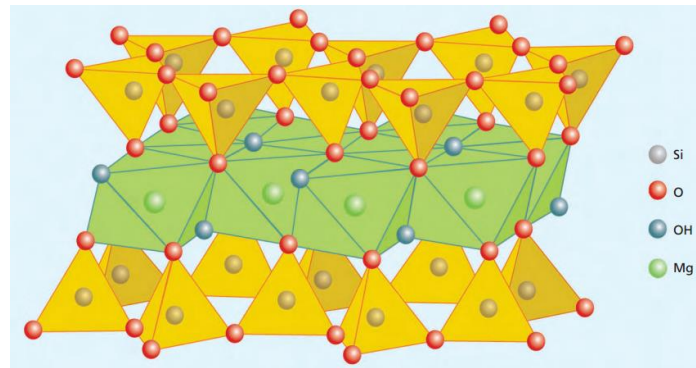


Figure I.4.7 : Structure cristalline du talc (Mondominerals, internet)

Le carbonate de calcium, quant à lui, de formule chimique CaCO_3 . Sa structure cristalline est rhomboédrique, et sa dureté sur l'échelle de Mohs est de 3.

Le carbonate de calcium, de forme sphérique, n'induit pas de texturation particulière de chaînes macromoléculaires alors que le talc, de forme plaquettaire, va s'orienter dans la direction du flux d'écoulement de la mise en forme, induit une orientation macromoléculaire. De plus, Leong et Abu Bakar (2004) ainsi que Leong et al. (2004) affirment que plus le pouvoir de nucléation d'une charge minérale est grand (talc) et plus il va modifier et changer la structure cristalline du PP vers la forme α . Au contraire, le carbonate de calcium, au plus faible pouvoir de nucléation, est assimilé comme étant un agent nucléant spécifique de la phase β . Dans le cas du talc, le phénomène de transcristallinité a lieu en surface des particules (Naiki *et al.* (2001)). On l'appelle aussi orientation des cristaux PP selon l'axe $\vec{b}$ puisqu'ils ont leurs axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ dans le plan de l'écoulement. Ceci induit une orientation des cristaux perpendiculaire aux charges et donc perpendiculaire à la direction d'écoulement (Obata *et al.*, (2001) ; Choi et Kim, (2004)).

Types de charges	Talc	Carbonate de calcium
Composition chimique	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	$CaCO_3$
forme	plaquette	Sphère
Induit une orientation	Oui, sens de l'écoulement	Non
Cristallisation	Favorise la phase α	Favorise la phase β
Module de Young : E	Augmentation de E avec la charge	Augmentation de E avec la charge
Essai de résilience : résistance au choc	Augmente jusqu'à ~5% massique de talc, diminue au-delà des 10% massique.	Diminue avec l'augmentation du taux de charge.

Tableau I.4.2 : Présentation des principales propriétés des charges Talc et Carbonate de Calcium (d'après les travaux de Leong et Abu Bakar (2004), Leong et al. (2004), Naiki *et al.* (2001), Obata *et al.* (2001) et Choi et Kim, (2004)).

I.5 Diffusion Raman et Polymères

Dans cette partie, des informations concernant le principe de la diffusion Raman sont apportées, en décrivant le principe de la spectroscopie vibrationnelle, résultat d'interaction entre lumière et matière. Ces principes posés, nous expliquerons quelles informations sont présentes dans un spectre Raman, ainsi qu'un état de l'art de l'utilisation de la spectroscopie Raman dans le milieu des polymères et plus particulièrement en mécanique du solide.

I.5.1 Principe de la spectroscopie Raman

Les améliorations technologiques notamment dans la fabrication de sources laser de plus en plus performantes et de moins en moins onéreuses ont permis depuis plusieurs décennies le développement de nouvelles techniques d'analyse et en particulier la spectroscopie Raman. L'effet Raman découvert par Sir C.V Raman en 1928, récompensé par un prix Nobel en 1930, est une méthode non destructive permettant une analyse de la composition moléculaire et environnementale d'un matériau. La diffusion Raman est un processus inélastique qui résulte de l'interaction de la lumière (onde) avec le nuage électronique des liaisons chimiques (matière) (Herzberg (1945) ; Byer (1997)). Lors de

l'interaction entre un matériau et une onde lumineuse monochromatique d'excitation qu'est un laser, le principal phénomène observé est une diffusion élastique, c'est-à-dire à même énergie, appelée diffusion Rayleigh. Ce phénomène concerne $1/10^4$ des photons incidents. Or certains photons incidents créent ou annihilent des quasi-particules (les phonons) et sont alors diffusés avec une énergie différente. Cette diffusion inélastique dans le cas des phonons optiques est appelée diffusion Raman, elle concerne $1/10^6$ des photons incidents. La figure I.5.1 illustre ces deux phénomènes de diffusion.

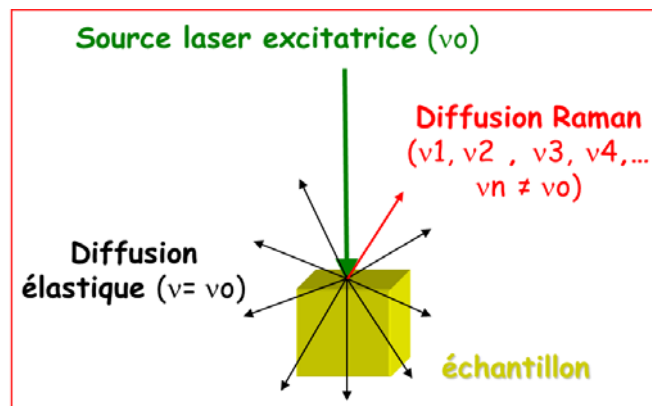


Figure I.5.1 : Principe de la diffusion Raman (internet)

La spectroscopie Raman est de la même façon que la spectroscopie moyen Infrarouge une spectroscopie vibrationnelle (Parker (1983)), sondant les vibrations fondamentales des molécules d'un matériau. L'annexe C aborde plus de détails le principe de la spectroscopie Raman par l'approche énergétique de l'interaction entre onde électromagnétique et molécule. Ainsi qu'une approche plus classique qui consiste à lier la diffusion Raman à la polarisabilité des molécules.

I.5.2 Informations présentes dans un spectre Raman

Un spectre Raman est composé de deux parties symétriques centrées autour de la fréquence d'excitation ν_0 . Ces deux parties symétriques correspondent à la diffusion Stokes et anti-Stokes. En pratique la majorité des spectromètres Raman observe uniquement la diffusion Raman Stokes, qui est beaucoup plus intense à température ambiante. Cela s'explique simplement d'un point de vue quantique, où pour une température donnée, la répartition en niveau d'énergie d'une molécule obéit à une loi de distribution de Maxwell-Boltzmann. Ainsi, la diffusion anti-Stokes nécessite une molécule dans un état vibrationnel excité. Or à température ambiante, l'état le plus peuplé en électrons est l'état de plus basse énergie, dont résultera la diffusion Stokes.

Habituellement les fréquences Raman sont représentées relativement à la fréquence d'excitation ν_0 , et exprimées comme valeurs inverses de la longueur d'onde : en nombre

d'onde, exprimée en cm^{-1} . L'intensité d'un spectre est exprimée en unité arbitraire, elle correspond au comptage par un détecteur électronique des photons diffusés. En spectroscopie vibrationnelle, un spectre correspond à l'ensemble des bandes vibrationnelles d'un matériau. Chaque bande correspondant à un mode de vibration spécifique d'une liaison chimique du matériau. La figure I.5.2 résume la nature des principales informations pouvant être extraites d'une bande vibrationnelle Raman (Colomban et Corset (1999), Gouadec et Colomban (2007)).

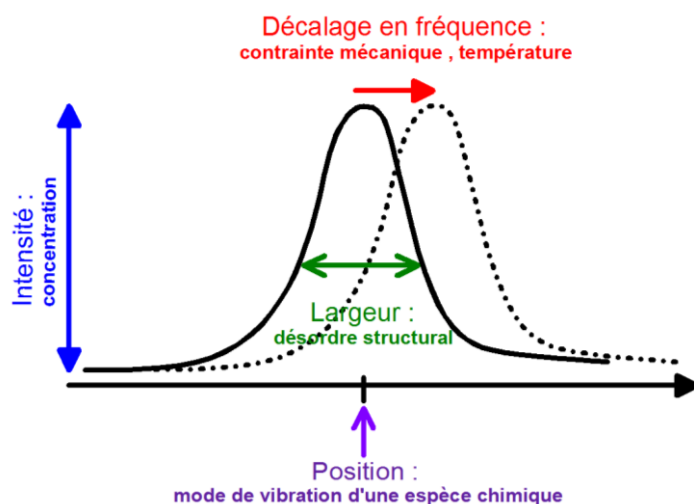


Figure I.5.2 : Nature des informations accessibles à partir de l'étude d'une bande de diffusion Raman, d'après Colomban (2002)

- *Position vibratoire d'une bande de diffusion Raman*

La position de la bande de vibration est notée $\bar{\nu}$, exprimé en cm^{-1} ou parfois en nm, la conversion cm^{-1} - nm est donné ci-dessous :

$$\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda [\text{nm}]} \quad (\text{I.5.1})$$

Le nombre d'ondes renseigne sur la nature chimique des liaisons du matériau. Sur le modèle d'une loi de Hooke, on peut modéliser les vibrations d'une molécule par un système d'oscillateur masses-ressort, où les masses m_1 et m_2 correspondent à deux atomes, et le ressort de constante k au nuage électronique les reliant. Le système vibrera autour d'une position d'équilibre avec une fréquence ν égale à $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, où k est une force constante du modèle harmonique et μ la masse réduite de m_1 et m_2 . Ainsi, la position d'une bande de diffusion est fonction de la masse des atomes présents (μ), et de la force de la liaison (k). Par exemple, une liaison triple aura un nombre d'onde supérieur à sa liaison double.

En termes de nombre d'onde, la diffusion Raman se définit sur la plage de 10 à 4000 cm^{-1} . En dessous de 10 cm^{-1} (ou 300 GHz), il est question de diffusion Brillouin, une diffusion

inélastique, qui repose sur les mêmes principes que la diffusion Raman, mais qui réclame un appareillage différent : l'interféromètre de Fabry-Pérot. La figure I.5.3 nous montre qu'un spectre Raman peut être décomposé en trois domaines, liés à différents modes de vibrations.

Les modes externes, de basses fréquences sont situés entre 10 cm^{-1} et 400 cm^{-1} et sont caractéristiques des mouvements collectifs à grande portée des chaînes (0,4 à 30 nm) au sein d'un réseau atomique ou moléculaire (Furukawa et White (1980) ; Colombari (2000) ; Lorient *et al.* (2002)). Ils sont la conséquence d'un mouvement de chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres.

Les modes internes sont caractéristiques des mouvements locaux à courte portée des liaisons chimiques (0,1 à 0,4 nm). Les modes internes de vibrations peuvent être classés en deux groupes, le premier aux moyennes fréquences (généralement 400 à 1000 cm^{-1}) correspond au mode de déformation (cisaillement : *scissoring/bending*, bascule : *rocking*, agitation : *wagging*, et torsion : *twisting*). Le second groupe de fréquences plus élevées (1000 à 3500 cm^{-1}) est associé au mode d'élongation : *stretching*, qui peut être symétrique ou antisymétrique. Ils permettent une caractérisation de la stéréorégularité (configuration et conformation) d'un polymère (Snyder et Schachtschneider (1964) ; Zerbi et Piseri (1968) ; Painter *et al.* (1982) ; Yang *et al.* (2004)).

Les modes d'interactions correspondent aux liaisons électrostatiques de faibles intensités, telles que la liaison Hydrogène ou les interactions de Van der Waals (Novak (1974) ; Colombari *et al.* (1994), Herrera *et al.* (2004)), générés par le rapprochement de groupements voisins (C-H, N-H, C=O) et sont localisés en spectroscopie Raman aux hautes fréquences $2800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

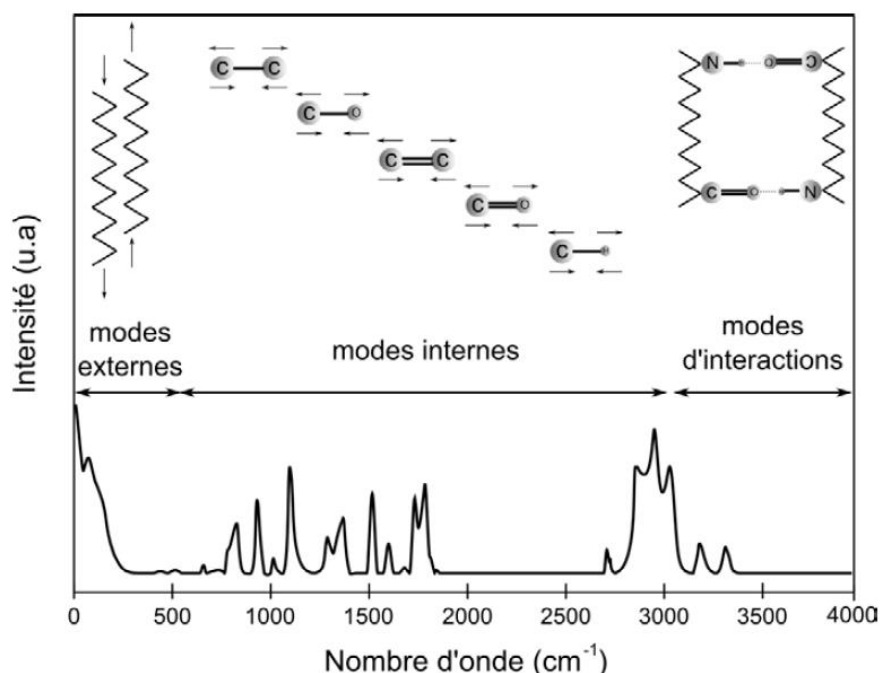


Figure I.5.3 : Décomposition classique du spectre de diffusion Raman des polymères (Martin, 2009)

Outre l'identification chimique que permet la position des bandes de diffusion, son appartenance à des gammes de basse moyenne ou haute fréquence, nous informe du type d'interaction, et permet à la spectroscopie Raman d'être une technique d'analyse multi-échelle des matériaux. Voyons maintenant l'interprétation du décalage fréquentielle d'une bande de diffusion.

- *Décalage vibrationnelle*

Par identification avec le système masse-ressort présenté précédemment, on comprend bien que le décalage en fréquence d'un oscillateur harmonique peut être dû à l'ajout de contraintes mécaniques s'appliquant sur la molécule. Ces contraintes peuvent tout aussi bien être dues à une sollicitation mécanique macroscopique, transférée à l'échelle moléculaire, dont la conséquence est la modification des distances interatomiques, que le résultat d'une configuration particulière de la molécule, une même liaison en configuration cis- ou trans-vibrera à des fréquences propres proches mais distinctes. Les sollicitations en traction décaleront les bandes vers de plus basses fréquences et inversement pour les sollicitations en compression (Galiotis *et al.* (1983, 1984) ; Young (1997), Huang et Young (1994)). Les décalages de bandes peuvent aussi résulter des sollicitations thermiques du matériau. Le découplage des contributions mécaniques et thermiques est d'ailleurs complexe, le faisceau laser d'excitation pouvant provoquer un champ dilatant d'origine thermique et induire une mise sous contrainte locale de la matière (Goualec (2001)).

- *Intensité de la bande de diffusion*

L'intensité de la bande de diffusion Raman est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique sondée dans le volume sondé (Colomban et Badot (1992)). La difficulté d'une mesure absolue en intensité Raman, réside dans la difficulté d'avoir un volume sondé inchangé.

- *Largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion (notée FWHM)*

La largeur à mi-hauteur d'une bande de diffusion est la signature du désordre environnemental statistique et dynamique de la structure. Une largeur fine indique une organisation spatiale régulière, les polymères semi-cristallins sont très représentatifs de ce phénomène. Les bandes correspondantes à la phase cristalline sont étroites le plus souvent modélisées par des fonctions lorentziennes, tandis que la phase amorphe est principalement modélisée par des fonctions gaussiennes (Gouadec (2001) ; Marcellan (2003) et Marcellan *et al.* (2004)). D'autres modèles permettent de représenter des états intermédiaires tels que la fonction de Voigt qui est le produit de convolution d'une fonction gaussienne avec une fonction lorentzienne (Figure I.5.4). Nous ne détaillons pas davantage dans ce chapitre les méthodes de fit et décomposition spectrale.

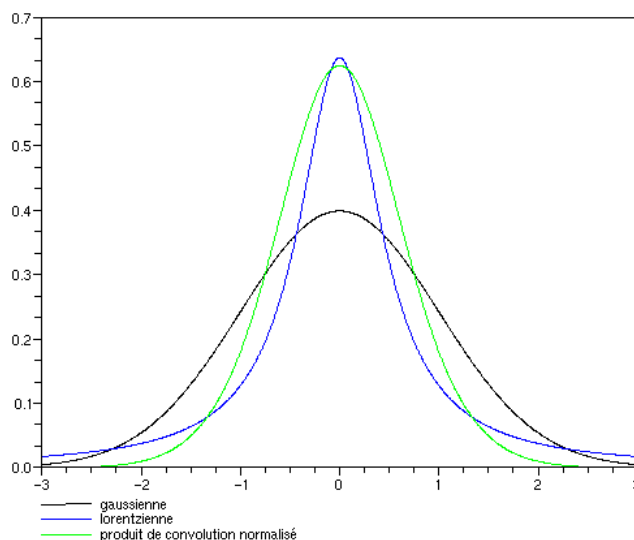


Figure I.5.4 : Représentation d'une fonction Gaussienne, Lorentzienne, et du produit de leur convolution : la fonction de Voigt

Si la majorité des informations d'un spectre Raman sont contenues dans les bandes de diffusion, d'autres sources d'informations souvent négligées existent. Le phénomène de diffusion Raman s'accompagne le plus souvent d'un phénomène parasite : « la fluorescence ». Ce phénomène est principalement présent dans le visible, et diminue à l'approche de l'infrarouge (Gobinet (2006)). D'autre part, des outils mathématiques regroupés sous le terme

de chimiométrie, utilisant en particulier les statistiques, permettent d'obtenir un maximum d'informations à partir de données chimiques. Ces méthodes statistiques et d'analyse des données se développent de plus en plus en spectroscopie Raman, essentiellement dans le suivi réactionnel, appliqué dans le contrôle et l'optimisation des procédés et de qualité.

I.5.3 Raman et Essais mécaniques

Ce paragraphe donne un aperçu de différents travaux entrepris depuis 40 ans, visant à réaliser des études des propriétés mécaniques de matériau à l'aide de la spectroscopie Raman. L'étude microstructurale de la déformation des polymères par spectroscopie Raman est largement décrite dans la littérature (Young (1996) ; Hendra et Maddams (1996) ; Tanaka et Young (2006) ; Young et Eichhorn (2007)).

- *La micro-extensométrie Raman*

Les premières investigations mécaniques utilisant la spectroscopie Raman reposent sur le principe déjà évoqué précédemment, l'étude du décalage des bandes de diffusion Raman. Ces études ont conduit au développement de la micro-extensométrie Raman (figure I.5.5), qui permet de remonter aux champs de contraintes dans le matériau sollicité (Galiotis (1983, 1984) ; Young (1994, 1996) ; Gouadec (1998) ; Colomban (2002)).

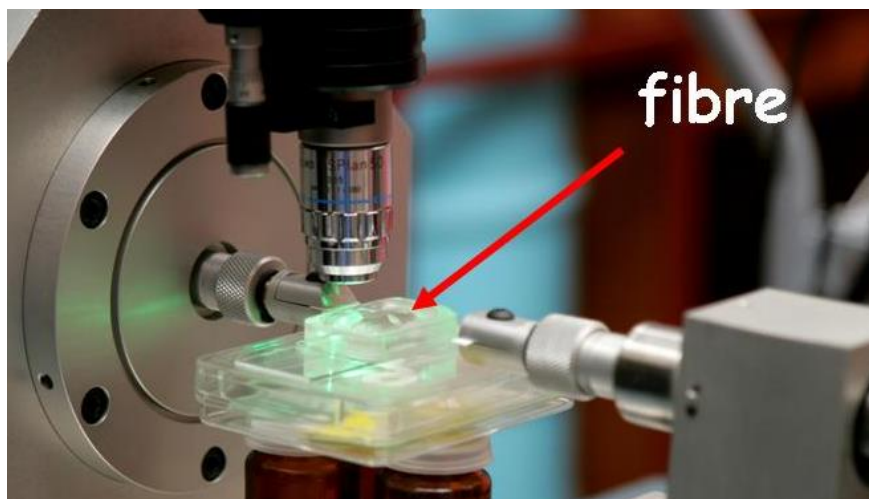


Figure I.5.5 : Dispositif de micro-extensométrie Raman, Colomban (2002).

Evans et Hallam (1976) réalisent des mesures sur le décalage des bandes vibrationnelles du polypropylène et mesurent un décalage de l'ordre de -30cm^{-1} par GPa de contrainte appliquée. La contrainte au seuil d'élastique du polypropylène étant de l'ordre de 30MPa, cela implique donc des décalages vibrationnelles de l'ordre du cm^{-1} .

Wong et Young (1994) ont réalisé une étude Raman du polyéthylène en traction. Après l'attribution d'une bande de diffusion à la phase amorphe ($\nu = 1127 \text{ cm}^{-1}$) et d'une seconde à la phase cristalline ($\nu = 1129 \text{ cm}^{-1}$), ils montrent que ces bandes de diffusion se déplacent vers les faibles nombres d'ondes avec la déformation (Figure I.5.6). La mesure découlée grâce à la spectroscopie Raman du comportement de la phase amorphe et cristalline, leur permet de mettre en évidence la mise sous tension plus importante de la phase amorphe dans le domaine viscoélastique, tandis que la phase cristalline subit une compression latérale et une extension longitudinale, avant de revenir en position initiale dans le domaine viscoplastique expliquant ainsi les mécanismes d'adoucissement plastique.

Marcellan *et al.* (2003) et Colomban (2006, 2009) caractérisent par Raman la déformation de fibres en polyamide 66, polypropylène isotactique et polyéthylène téréphtalate. Ils mettent en évidence que ce sont les modes basses fréquences et les modes d'interaction à haute fréquence qui permettent de séparer les contributions mécaniques des phases amorphes et cristallines. La figure I.5.7 montre, dans le cas du polypropylène isotactique, l'évolution de bandes basses fréquentes avec la déformation. Les décalages vibrationnelles des bandes associées à la phase amorphe et cristalline sont très différents. Si la bande de la phase amorphe se déplace d'une dizaine de cm^{-1} au cours de la déformation, confirmant la relation d'Evans et Hallam (1976) cité précédemment, la bande caractéristique de la phase cristalline se déplace beaucoup moins : de l'ordre du cm^{-1} .

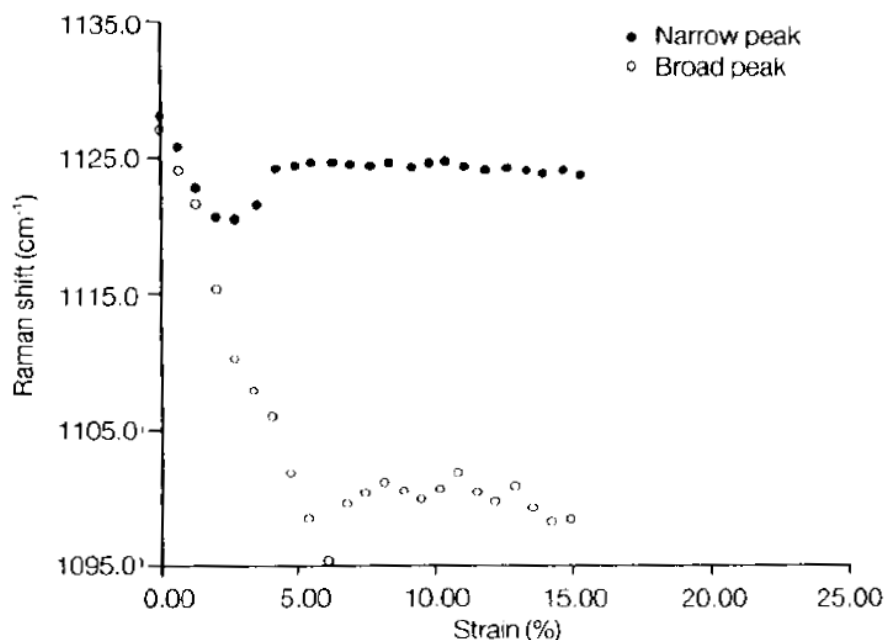


Figure I.5.6 : Evolution de la position d'une bande de diffusion de la phase amorphe et cristalline du polyéthylène au cours d'un essai de traction (Wong et Yong (1994)).

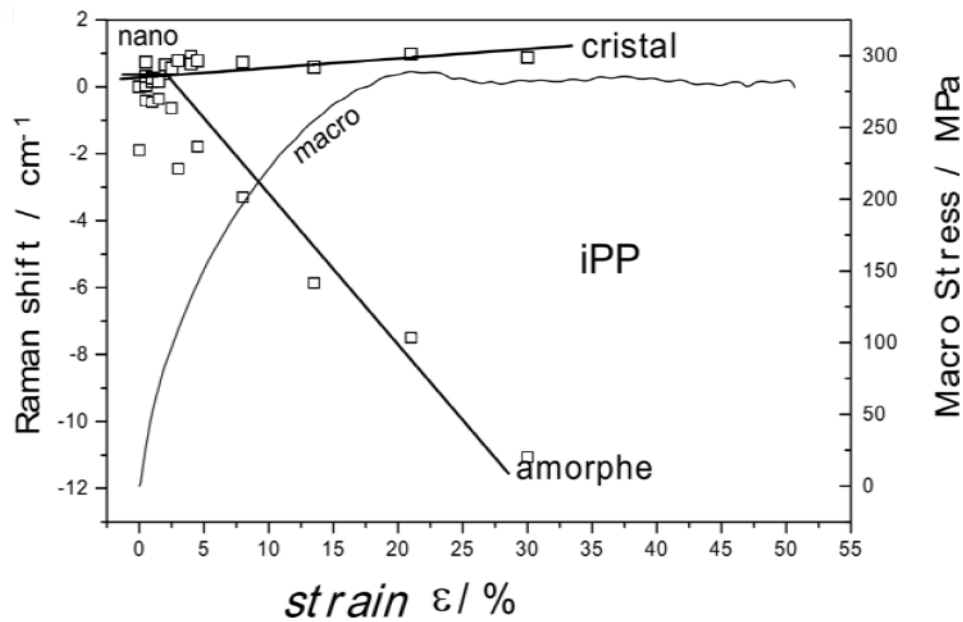


Figure I.5.7 : Etude du décalage en fréquence de bandes de diffusion Raman basses fréquences du polypropylène isotactique en fonction de la déformation (Colomban (2006)).

Autre avantage de la spectroscopie Raman dans le cas des essais mécaniques est la réalisation de mesure locale, en effet l'utilisation d'objectif de microscope permet des volumes d'analyses très faibles, et donc des caractérisations locales du matériau. Galiotis (1984), Robinson *et al.* (1987), réalisent des mesures locales dans une fibre de polyDCHD en suivant la bande vibrationnelle attribuée à la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ en élongation. Ainsi, ils mettent en évidence un état de contrainte locale différent à cœur et à peau dans la fibre. Hu (1992) réalise des mesures de contraintes locales de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ du poly-diacétylène-uréthane, et met en évidence des états de stress différents du matériau soumis à la traction, en incluant différents concentrateurs de contrainte à l'intérieur de la plaque (Figure I.5.8).

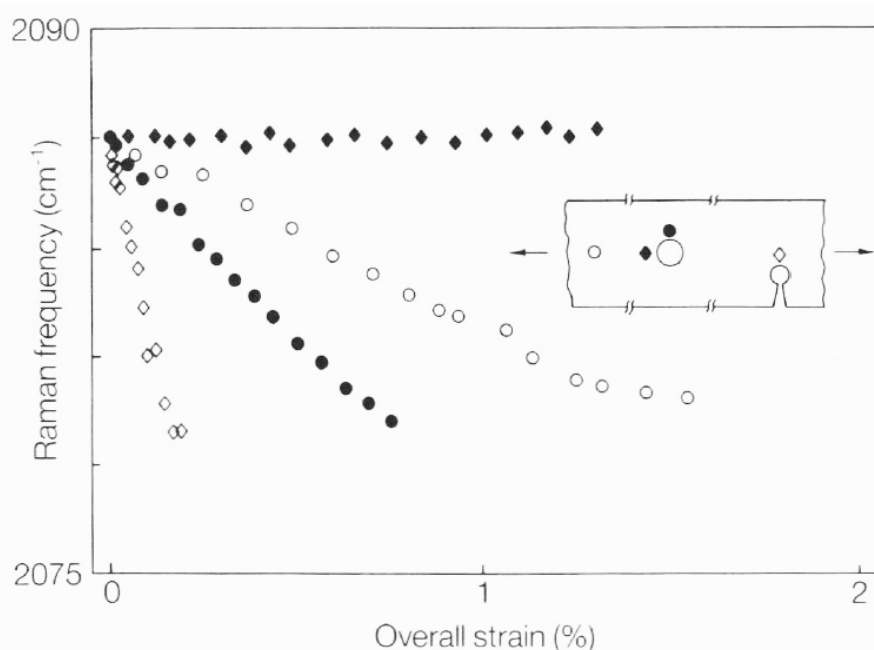


Figure I.5.8 : Effet de concentrateur de stress sur la position de la bande vibrationnelle de la triple liaison CC du poly-diacétylène-urethane en traction, (Hu *et al.* (1992)).

Certaines précautions sont à prendre dans l'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'étude de matériau polymères. Un exemple très parlant de la littérature est l'étude des déplacements des bandes vibrationnelles du spectre Raman du kevlar, réalisée par deux groupes scientifiques différents, Penn and Milanovich (1979) et Edward et Hadiki (1989), l'un montrant des décalages de la bande vibrationnelle Raman à 1610 cm^{-1} , tant dit que le second en observait l'immobilité au cours de même sollicitation mécanique. C'est Young et al. (1991) qui expliqua la divergence de ces résultats en soulignant qu'une équipe avait utilisé un laser d'une relativement haute puissance à base argon, tandis que l'autre équipe avait utilisé un laser de plus basse puissance à base d'hélium – néon. Or le laser à argon de longueur d'onde 488nm causait des dommages significatifs sur les fibres de Kevlar, tout comme la dégradation des polyamides par les ultra-violets.

- *Mesure d'orientation*

L'un des avantages en termes d'analyse géométrique de la spectroscopie Raman est la possibilité d'étude en lumière polarisée. L'utilisation d'un système polariseur – analyseur permet de sélectionner les liaisons chimiques actives en Raman uniquement orientées selon l'axe de polarisation. De façon générale, la détermination de l'orientation d'un polymère nécessite le calcul des fonctions de distribution des orientations (FDO). Ces fonctions peuvent selon les cas être déterminées par diffraction des rayons X (fonction de Hermans), par

biréfringence, ou encore par des mesures de vitesse du son. La FDO $N(\theta)$ d'un matériau orienté peut s'écrire la façon suivante :

$$N(\theta) = \sum^l \left(l + \frac{1}{2} \right) \langle P_l \rangle P_l(\cos \theta) \quad (I.5.2)$$

où $P_l(\cos \theta)$ représente les polynômes de Legendre, et $\langle P_l \rangle$ sont des coefficients associés à chaque polynôme déterminable expérimentalement.

La spectroscopie Raman permet elle aussi de déterminer des fonctions d'orientation en se basant sur les travaux de Bower (1976). Il montre en particulier que les spectres Raman acquis selon différentes directions de polarisation incidente et diffusée contiennent des informations sur les coefficients du second $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et quatrième degré $\langle \cos^4 \theta \rangle$ de la fonction de distribution des orientations. Pour cela, on propose de mesurer deux ratios appelé R_1 et R_2 .

$$R_1 = \frac{I_{XX}}{I_{XZ}}, \quad R_2 = \frac{I_{ZZ}}{I_{XZ}} \quad (I.5.3)$$

En se basant sur la théorie de Bower différents travaux ont émergé concernant les mesures d'orientation, Prokhorov et al (2002) propose des critères de mesures de l'orientation du polyéthylène et du polysulfure, Richard-Lacroix et Pellerin (2012) propose un critère de mesure de l'orientation du polyéthylène téréphtalate.

Certaines géométries de molécules permettent des mesures plus simples de l'orientation par Raman, c'est le cas du polypropylène isotactique dont les groupements CH_3 sont orientés perpendiculairement aux liaisons CC qui forment l'axe principal des macromolécules. En partant de cette observation, Martin et al (2012) ont proposé un critère spectral Raman du suivi de l'orientation des chaînes macromoléculaires sans utiliser de FDO. Pour l'orientation de la phase cristalline le ratio appelé $R_{\text{orient},c}$ est le suivant :

$$R_{\text{orient},c} = \frac{I_{972 \text{ cm}^{-1}}}{I_{998 \text{ cm}^{-1}}} \quad (I.5.4)$$

où la bande vibrationnelle de fréquence 972 cm^{-1} correspond au liaison CC, et la bande à 998 cm^{-1} correspond au liaisons CH_3 . De la même façon, il établit un critère $R_{\text{orient},am}$ de mesure de l'orientation de la phase amorphe qui s'écrit :

$$R_{\text{orient},am} = \frac{I_{809 \text{ cm}^{-1}}}{I_{841 \text{ cm}^{-1}}} \quad (I.5.5)$$

- *Mesure de cristallinité*

Plusieurs auteurs dans la littérature s'intéressent à l'évaluation du taux de cristallinité par Raman, nous présenterons ci-dessous, divers résultats obtenus dans l'évaluation de la cristallinité du polypropylène. Nielsen et al. (2002) propose de mesurer le taux de cristallinité

du polypropylène à partir de la région spectrale 808-840 cm^{-1} (Figure I.5.9). Cette zone spectrale montrant la coexistence de trois phases : une phase cristalline dont la bande vibrationnelle à 808 cm^{-1} est le marqueur, une phase pseudo-cristalline de bande 840 cm^{-1} et une phase amorphe de bande 830 cm^{-1} .

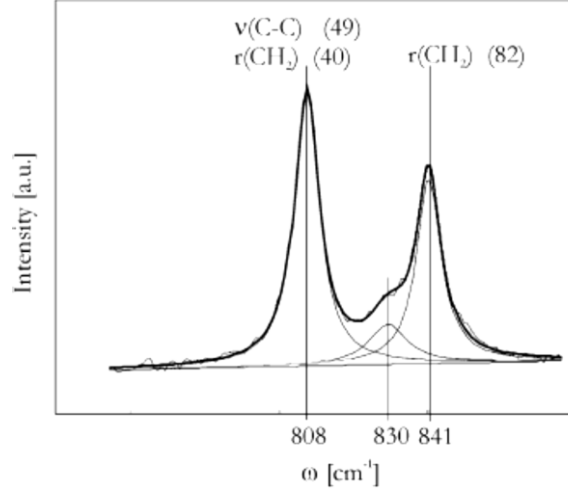


Figure I.5.9 : Déconvolution du spectre Raman de l'iPP dans la zone spectrale de 808 à 840 cm^{-1} (Gallardo et al. (2006))

Il détermine ainsi que le taux de cristallinité de la phase amorphe (a), de la phase mésomorphe (b) et de la phase cristalline (c) sont données par les relations suivantes :

$$X_a = \frac{I_{830}}{I_{808} + I_{830} + I_{840}} \quad (\text{I.5.4})$$

$$X_b = \frac{I_{840}}{I_{808} + I_{830} + I_{840}} \quad (\text{I.5.5})$$

$$X_c = \frac{I_{808}}{I_{808} + I_{830} + I_{840}} \quad (\text{I.5.6})$$

Les résultats obtenus par Raman sont corrélés à des résultats obtenus par DSC en introduisant un facteur correctif tel que $X_c^{\text{Raman}} = 0,93 \cdot X_c^{\text{DSC}}$.

Martin (2012) propose un critère très proche, après avoir étudié la variation d'intensité de différentes bandes vibrationnelles de l'iPP avec la température. Il estime que les bandes vibrationnelles situées à 809 et 842 cm^{-1} sont constituées d'une contribution de la phase amorphe respectivement à 40 et 35%, tandis que la bande vibrationnelle à 835 cm^{-1} correspond exclusivement à la phase amorphe. Son critère spectral de détermination du taux de cristallinité reste proche de celui de Nielsen (2002) :

$$R_c = \frac{I_{809} + I_{842}}{I_{809} + I_{842} + I_{835}} \quad (\text{I.5.7})$$

où l'intensité des bandes à 809 et 842 cm^{-1} sont corrigées de leurs contributions à la phase amorphe.

La corrélation avec la diffraction des rayons X présente une régression linéaire de 0,989 (Figure I.5.10).

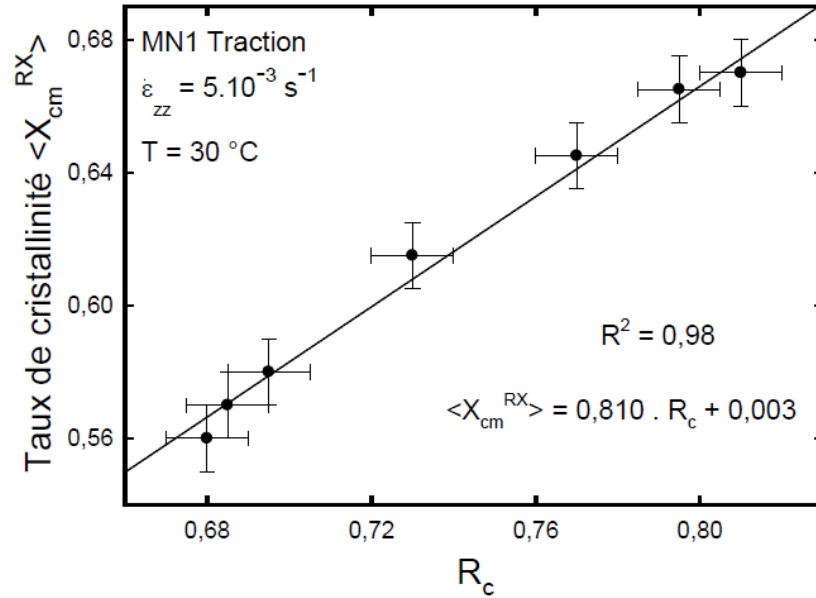


Figure I.5.10 : Corrélation des taux de cristallinité obtenues par WAXS (X_{cm}^{RX}) et par spectroscopie Raman (R_c) (Martin (2009)).

I.6. Diffusion de la lumière : Cas de la diffusion de Mie

Nos investigations de la déformation in situ de polypropylène par spectroscopie Raman, nous ont amené à nous intéresser à la diffusion de la lumière incohérente afin de mieux comprendre le comportement de la lumière dans nos matériaux. Cette partie introduit les connaissances nécessaires à la compréhension de la diffusion de la lumière.

La diffusion correspond à la capacité de la matière à disperser la lumière dans toutes les directions de l'espace. Cette diffusion, qui se réalise sans perte d'énergie, dépend de la taille des éléments diffusants. Lorsque la taille des particules est très petite devant la longueur d'onde, il est question de diffusion Rayleigh dite également diffusion moléculaire, la répartition de la diffusion se fait de manière isotrope. Mais pour des diffuseurs de plus grande taille, la diffusion de Mie devient le cas limite de la diffusion de Mie. La répartition spatiale de la lumière diffusée n'est alors plus isotrope. Il est généralement considéré qu'il y a diffusion de Mie pour des diffuseurs de diamètres égaux et supérieurs au dixième de la longueur d'onde.

On parle de « théorie de Mie » ou plutôt de « solution de Mie » car Gustav Mie, en 1908, proposa une solution exacte aux équations de Maxwell dans le cas de l'interaction entre une particule unique sphérique homogène et non absorbante avec une onde électromagnétique plane dans un milieu isotrope. Les physiciens Ludvig Lorenz et Peter Debye apportèrent également de nombreuses précisions à cette solution.

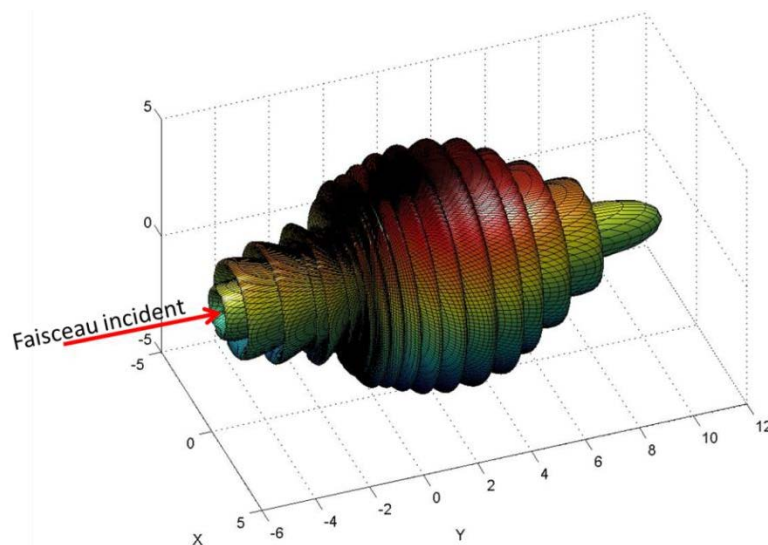


Figure I.6.1 : Représentation 3D de la distribution de la lumière ($\lambda = 633 \text{ nm}$) diffusée par sphère de $2 \mu\text{m}$ (Michels (2004)).

De façon générale, il résulte de cette solution que plus le diamètre d'un diffuseur sphérique est grand, plus la lumière est diffusée vers l'avant, avec des directions particulières privilégiées, comme illustré à la figure I.6.1.

Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec un milieu, différents événements interviennent et sont regroupés sous le terme de transfert radiatif. Ces événements sont au nombre de trois : la diffusion, l'absorption et enfin l'émission. Lorsque l'on s'intéresse à la diffusion du point de vue du transfert radiatif (Figure I.6.2), la puissance diffusée $d^3\phi$ par le volume dV dans la direction d'observation $d\Omega$ est donnée par l'équation I.6.1, où σ_d est la section efficace de diffusion et $p(x, m, \Theta)$ la fonction de phase ou fonction de diffusion.

$$d^3\Phi = \sigma_d dV \left[p(x, m, \Theta) \frac{d\Omega}{4\pi} \right] E \quad (I.6.1)$$

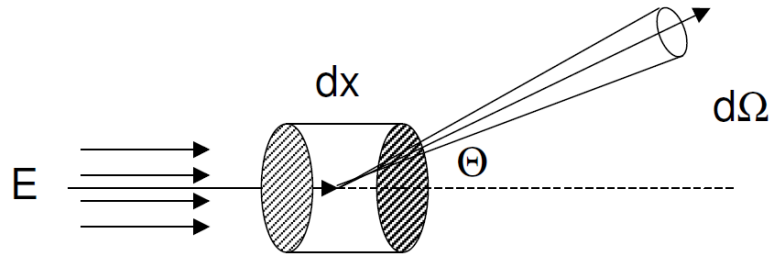


Figure I.6.2 : Schéma illustrant la diffusion dans la matière

La fonction de phase représente la distribution spatiale de l'énergie dispersée. Dans le cas de la diffusion dite de Rayleigh, où les diffuseurs sont très petits devant la longueur d'onde, la lumière est dispersée de façon isotrope, tandis que dans le cas de diffuseur de taille plus importante, la dispersion est privilégiée selon la direction incidente. Ce sont ces phénomènes de redistribution spatiale de la lumière qui sont mesurés par la technique de diffusion de lumière incohérente. Cette fonction est dépendante de l'angle Θ permettant la distribution spatiale, du paramètre de taille x des objets diffusants, et du rapport m des indices de réfraction de la phase diffusante n_p et de la phase continue environnante n_m .

$$m = \frac{n_p}{n_m} \quad (I.6.2) \quad \text{et} \quad x = \frac{2\pi \cdot n_m}{\lambda} \cdot a \quad (I.6.3)$$

où a est le rayon de la particule diffusante.

Chapitre II :

Techniques expérimentales & Matériaux

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les diverses méthodes expérimentales utilisées ainsi que les matériaux étudiés. La première partie de ce chapitre présente les méthodes de caractérisations mécaniques et microstructurales utilisées en termes de dispositifs, de principes et de protocoles expérimentaux. Après quoi les propriétés et autres caractéristiques pouvant être déduites de ces mesures sont présentées dans le cas particulier du polypropylène isotactique. La seconde partie du chapitre, quant à elle, est dédiée à la présentation des matériaux de l'étude. Pour cela dans un premier temps des résultats de la littérature en relation avec nos matériaux sont mentionnés, puis dans un second temps les matériaux de l'étude sont présentés ainsi qu'une étude de leurs mises en forme. Ainsi l'état microstructural initial de chaque matériau est connu, avant d'en suivre l'évolution au cours de la déformation.

II.1 Méthode de caractérisation

II.1.1 Essais mécaniques à pilotage d'extensométrie vidéo : VidéoTractionTM

L'ensemble des essais mécaniques réalisés au cours de cette thèse, l'ont été à l'aide du système VidéoTractionTM, qui permet d'effectuer des essais à vitesse de déformation constante, grâce à un système de régulation. Outre le fait de réaliser l'essai à une vitesse de déformation constante, l'autre intérêt principal de ce système est le suivi de la mesure dans une zone de déformation localisée de l'éprouvette appelée volume élémentaire représentatif, noté VER par la suite. L'ensemble de l'étude porte aussi sur des essais de traction uniaxiale.

II.1.1.1 Préparation des échantillons

Les éprouvettes sont usinées dans différentes plaques injectées de 4 et 5 mm d'épaisseur. L'usinage des éprouvettes dans des plaques permet de réduire les effets de microstructures induites au cours de la mise en forme, contrairement aux éprouvettes injectées. Deux types d'éprouvettes ont été usinées, de deux tailles différentes afin de réaliser des essais sur une machine de traction MTS, mais aussi sur une mini-machine de traction Kammrath & Weiss. L'usinage des éprouvettes a été effectué à l'aide d'une machine-outil à commande numérique de type CNC. Il s'agit d'une fraiseuse numérique de marque CHARLYROBOT (modèle CR.A4) gérée par un logiciel de CAO. La géométrie des éprouvettes de traction est de type haltère à section rectangulaire variable (Figure II.1.1).

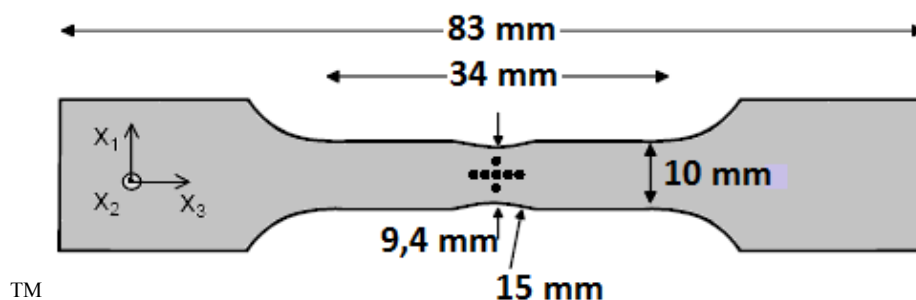


Figure II.1.1 : Géométrie des éprouvettes de traction uniaxiale pour machine MTS hydraulique

Ces éprouvettes ont donc une longueur totale de 83 mm, les deux extrémités de sections larges permettent une bonne accroche dans les mors de traction. Un épaulement permet le passage à la zone centrale de 34 mm de long et 9 mm de large. Au centre de cette zone un défaut géométrique est induit, par réduction légère de la largeur à l'aide d'un rayon de courbure de 15 mm. Ce défaut permet de localiser le lieu de déformation plastique, afin

que le système vidéométrique en mesure la déformation. Après l'usinage, les éprouvettes sont polies manuellement au niveau des surfaces usinées, afin d'éliminer toutes imperfections de surface qui pourrait initier d'éventuelle fissuration au cours de l'essai. Enfin avant la réalisation d'essai des marqueurs sont déposés à la main sur l'éprouvette, cette opération demande beaucoup de rigueur, elle est effectuée sous un binocle équipé d'une cible permettant un dépôt précis des marqueurs dans l'environnement du défaut induit.

Le dispositif de diffusion de lumière présenté au paragraphe II.1.6 utilise une mini-machine de traction de la marque Kammrath & Weiss, des éprouvettes lui sont spécialement dédiées (Figure II.1.2), avec une géométrie assez proche des grandes éprouvettes de traction afin de réaliser des corrélations entre les différentes mesures.

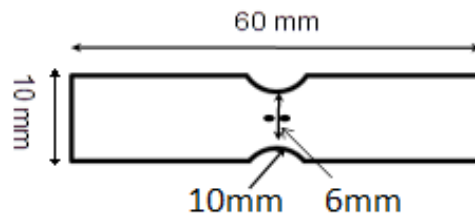


Figure II.1.2 : Géométrie d'une mini-éprouvette de traction

II.1.1.2 Le système VidéoTractionTM

Le système VidéoTractionTM est une technique d'essai mécanique à pilotage vidéométrique commercialisé par Provisys Engineering (32, rue de saurupt, Nancy) développé au sein du laboratoire Si2M de l'institut Jean Lamour (IJL) depuis les années 90 par G'sell *et al.* (1992) et breveté par G'sell et Hiver (2001). Au cours de l'essai l'ordinateur associé au système vidéométrique, calcul en temps réel la déformation locale du VER, ainsi on détermine le comportement vrai du matériau. La détermination du comportement vrai du matériau est un enjeu majeur dans l'étude des polymères, car leur déformation plastique est importante et localisée dans une striction rendant la caractérisation par le comportement nominal obsolète.

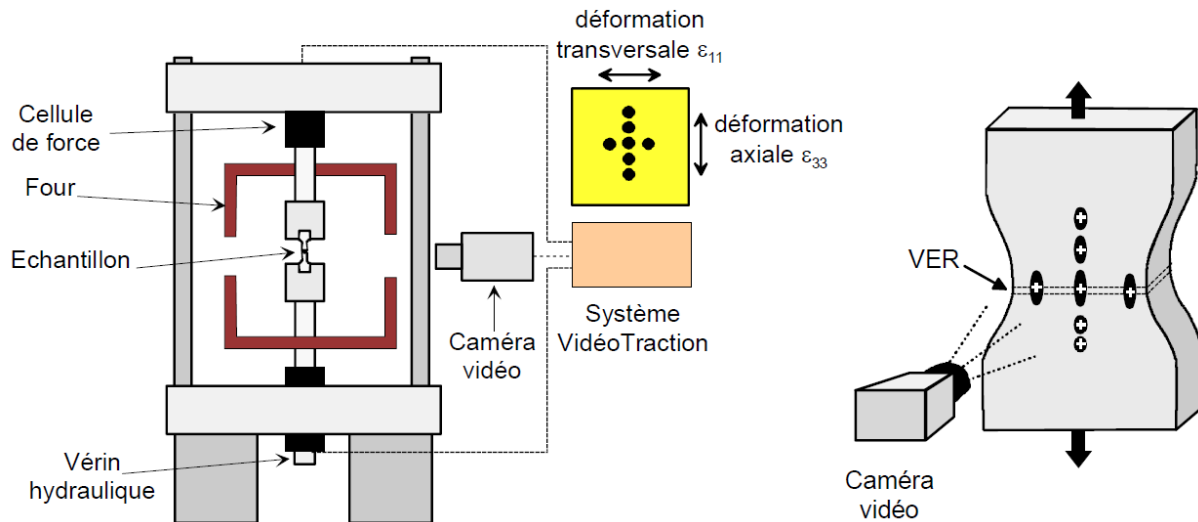


Figure II.1.3 : dispositif de VidéoTraction™ (G'sell et al. (2002)).

La mesure des déformations au cours des essais de traction se fait par le suivi du barycentre des 7 tâches déposées à la main au préalable sur la surface de l'éprouvette. Une loupe binoculaire équipée d'une cible permet de reproduire avec précision le dépôt des marqueurs. Le marqueur utilisé est un mélange de noir de carbone, de latex et d'un solvant organique, ce qui confère aux marqueurs une bonne adhérence au matériau, mais aussi une bonne amplitude à la déformation. Au cours de l'essai le logiciel via la caméra et une image binarisée, détermine le barycentre de chaque tâche et calcul les déplacements relatifs de chacune d'elles, ce qui permet de calculer les déformations selon l'axe axial de déformation et l'axe transversal. Ces mesures étant réalisées de façon continu, elles permettent un asservissement de la traverse de la machine de traction afin de réaliser les essais de traction à une vitesse de déformation vraie constante et non pas à une vitesse de traverse constante. La machine de traction utilisée est de marque MTS, modèle 810. Le système vidéométrique est composé d'une caméra CCD de résolution 800 x 600 pixels permettant de suivre en temps réel les tâches à une cadence de 50 images par seconde, le signal de la caméra est récupéré sur un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition Genesis de Matrox et d'une carte de conversion analogique – digitale National Instrument (G'sell *et al.* (2002)).

La figure II.1.4 illustre le système de marquage utilisé en traction uniaxiale. Le VER est défini en largeur comme étant le plus petit élément contenant le barycentre des points F, C et G. Au cours d'un essai le logiciel enregistre la force axiale appliquée, ainsi que la position du barycentre des 7 tâches (A, B, C, D, E, F, G). En réalisant une interpolation lagrangienne des déplacements des barycentres des marqueurs A, B, C, D et E on obtient avec une grande précision la déformation vraie axiale (selon X3). De la même façon l'interpolation

lagrangienne des déplacements des barycentres des marqueurs F, C et G donne une valeur de la déformation transverse.

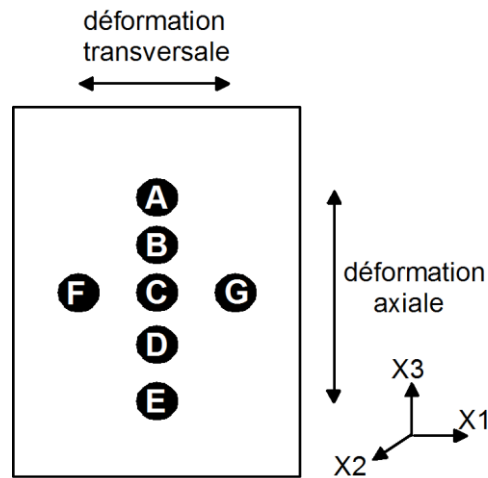


Figure II.1.4 : Système de marquage des tâches pour la traction uniaxiale

Afin de déterminer la contrainte vraie, dite contrainte de Cauchy, il est nécessaire de tenir compte de la réduction de la section de l'éprouvette qui a lieu au cours de l'essai. Afin de déterminer cette réduction de section une hypothèse forte doit être utilisée. L'hypothèse est la suivante : la déformation transverse selon la largeur de l'éprouvette (selon X1) est égale à la déformation selon l'épaisseur (selon X2). Ce principe largement formulé dans la littérature se nomme principe d'isotropie transverse (G'sell *et al.* (2002) ; Castagnet (1998) ; Bucknall et Clayton (1972) ; Naqui et Robinson (1993)).

L'hypothèse d'isotropie transverse nous donnant accès à la troisième dimension du tenseur des déformations de Hencky, nous pouvons déterminer la déformation volumique au cours de l'essai qui est égale à la trace du tenseur de Hencky :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (\text{II.1.1})$$

Quant à la contrainte vraie axiale, elle peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0} \exp(-2\varepsilon_{11}) \quad (\text{II.1.2})$$

Nous avons fait le choix de réaliser l'intégralité de nos essais de traction uniaxiale à la température ambiante de 22 °C. Afin de réaliser une étude de l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique, les essais ont été réalisés aux vitesses de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1} , 1.10^{-3} s^{-1} et de 5.10^{-4} s^{-1} . Ces vitesses permettent d'éviter les phénomènes d'autoéchauffement des matériaux liés à la déformation (Billon (2003)). Par soucis de répétabilité les essais mécaniques ont été reproduits quatre fois. Les courbes

mécaniques présentées sont le résultat de la fusion des quatre courbes expérimentales obtenues. L'incertitude expérimentale sur la contrainte est de l'ordre de 3 %.

II.1.1.3 Mini-machine de traction

La mini-machine de traction Kammrath & Weiss présentée à la figure I.1.5 a été utilisée pour la réalisation des expériences *in situ* de diffusion de lumière et de microscopie électronique à balayage. Elle permet la réalisation d'essai de traction uniaxiale à vitesse de traverse constante dans la gamme de vitesse 0,1 à 20 $\mu\text{m.s}^{-1}$. La cellule de force est de 5000 N et le chargement est appliqué de façon symétrique, ce qui permet de conserver le VER au centre de la machine tout au long de l'essai.

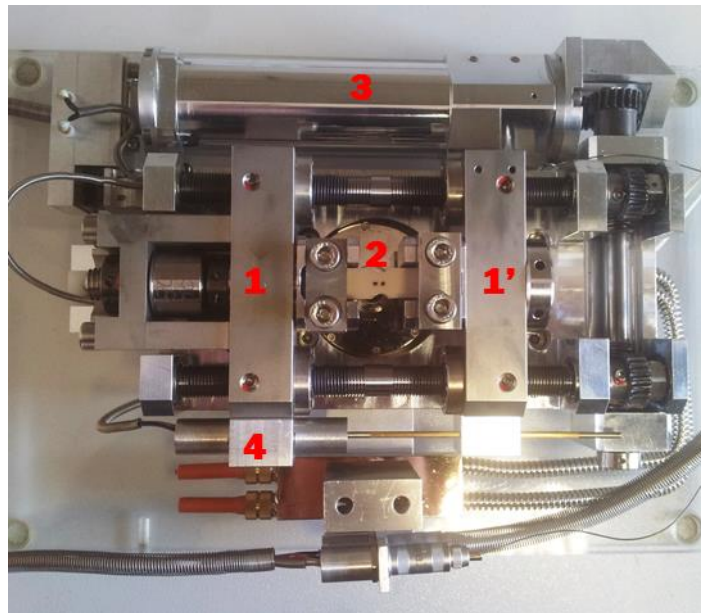


Figure I.1.5 : Photographie de la mini-machine de traction utilisée.

En légende : 1 et 1' Traverses symétriques ; 2 Mini-éprouvette ;
3 Moteur ; 4 Capteur de déplacement

Les éprouvettes utilisées sont décrites à la figure II.1.2. Le suivi des deux marqueurs axiaux déposés sur la surface de l'éprouvette permet de remonter à la déformation vraie du centre des éprouvettes. Les essais ont été réalisés à la vitesse de traverse de 8 $\mu\text{m.s}^{-1}$. Cette vitesse est équivalente à la vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1} comme le montre la figure I.1.6.

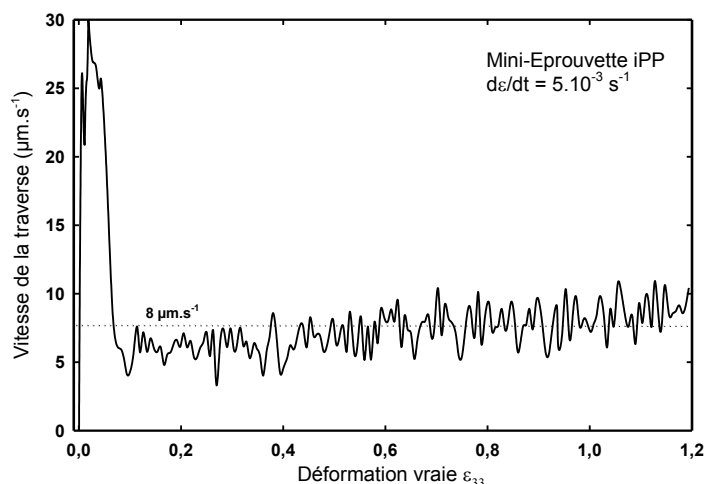


Figure II.1.6 : Tracé de la vitesse de la traverse au cours d'un essai de VidéoTraction™ en traction uniaxiale à 5.10^{-3} s^{-1} .

II.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle à balayage est une méthode calorimétrique permettant de déterminer les phénomènes thermiques accompagnant les transformations structurales du matériau analysé. Le principe de l'analyse consiste à quantifier l'énergie calorifique absorbée (endothermique) ou dégagée (exothermique) par le matériau lors de cycle thermique de chauffage (ou refroidissement) par rapport à un échantillon témoin. Dans le cas des polymères, les transformations de phase seront la fusion et la cristallisation (transition du premier ordre) ainsi que la transition vitreuse de la phase amorphe (transition du second ordre).

Le microcalorimètre utilisé est le DSC 7 de marque PERKIN ELMER, il est constitué de deux fours, l'un contenant la référence et l'autre l'échantillon. La figure II.1.7 présente de façon schématique le dispositif.

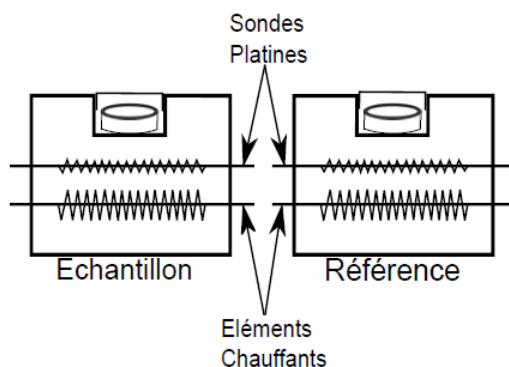


Figure II.1.7 : Principe de la mesure en analyse thermique différentielle (Ponçot 2009)

La mesure est basée sur le principe de compensation de puissance. Le calorimètre ajuste la puissance à fournir pour réduire la différence de température entre l'échantillon et la référence. Le calorimètre relié à un ordinateur permet d'enregistrer les variations de puissance, enfin le logiciel d'acquisition, Pyris Thermal Analysis, permet de déterminer les enthalpies ΔH associées aux changements de phase du matériau. Les mesures sont réalisées sous un flux d'azote de 20 mL/min afin de garder une atmosphère inerte. La calibration est réalisée à partir d'un échantillon d'indium. Les échantillons analysés doivent peser entre 5 et 15 mg, leur pesée est réalisée sur une balance METTLER AE 163 précise à 0,01 mg. Ils sont ensuite sertis dans de petites capsules d'aluminium. Afin de pouvoir comparer les résultats de DSC, nous avons fixé les conditions expérimentales suivantes :

- Vitesse de chauffe de 10 °C/min.
- Plage de température : -20 à 200 °C.
- Masse de l'échantillon : 6 – 10 mg.

Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'analyse par DSC permet de déterminer les températures des transformations (fusion T_f , cristallisation T_c , et transition vitreuse T_g), le taux de cristallinité X_c et l'épaisseur des cristallites L_c .

Comme dit précédemment la transition vitreuse est une transformation du second ordre, elle se détermine donc par un changement de pente de la courbe énergie/température en marquant un épaulement endothermique. Il faut noter que pour certain matériau dont l'iPP et plus particulièrement lorsque la cristallinité est élevée, la détermination de T_g devient complexe (Wunderlich (1973 et 1980) ; Runt (1980)). La cristallisation, quant à elle, est caractérisée par un pic exothermique de forte intensité. Enfin la fusion à l'inverse est caractérisée par un pic endothermique. La mesure de la valeur de l'enthalpie de fusion ΔH_f permet d'accéder au taux de cristallinité par la formule suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{II.1.3})$$

où ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion théorique du même polymère 100 % cristallin.

L'épaisseur des cristallites peut être déterminée à partir de la position en température du pic de fusion selon la formule de Gibbs – Thomson :

$$T_f = T_f^0 \cdot \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f^0 \cdot L_c} \right) \quad (\text{III.1.4})$$

avec T_f la température de fusion déterminée par DSC, T_f^0 la température de fusion d'un cristal de taille infinie, σ_e l'énergie de surface, ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion par unité de volume du polymère 100% cristallin, L_c l'épaisseur des lamelles cristallines et ρ_c la densité de la phase cristalline. En réalité, nous calculons grâce à cette formule l'épaisseur principale des cristallites, c'est-à-dire la taille de la population cristalline majoritaire.

II.1.3 Diffusion des rayons X en transmission

II.1.3.1 Montage expérimental

Contrairement aux diffusions inélastiques, qui requièrent la présence d'un oscillateur atomique ou moléculaire mis en résonance, impliquant donc une caractérisation chimique du matériau, la diffusion aux rayons X est un processus élastique mettant en avant les hétérogénéités physiques du matériaux, (changement de densité, taille de cristaux...), rendant ainsi compte de la structure et de la géométrie de la matière. Il faut dire que depuis la découverte des rayons X en 1895 (des électrons en 1897, et des neutrons en 1939), l'étude des interactions de ces particules avec la matière a permis d'obtenir la majorité des informations dont nous disposons sur sa structure. Au cours de cette thèse différents dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Outre des études menées au sein du laboratoire sur un banc d'essai Rayons-X petits et grands angles, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées sur une ligne de l'ESRF à Grenoble, et des expériences de diffractions des rayons X aux grands angles (WAXS) ont été réalisé sur la ligne haute énergie du synchrotron Petra III de Hambourg.

Laboratoire, lieu	Type de mesure réalisée	Source - Ligne	Energie (keV) Longueur d'onde (Å)	Détecteur
IJL, Nancy	WAXS-SAXS Post-mortem	Tube à rayon X $K_{\alpha 1}$ Cuivre	1,54 Å	films plan 2D Fujifilm
ESRF, Grenoble	SAXS Post- mortem	Synchrotron Ligne D2AM/BM2	16,000 keV 0,7748 Å	CCD 2D Ropper Scientific
DESY, Hambourg	WAXS in situ	Synchrotron Ligne Petra III	60,18 keV 0,206023 Å	CCD 2D XDR PerkinElmer

Tableau II.1.1 : Résumé des principales informations caractéristiques des différentes expériences de diffusion des rayons X.

- *Dispositif présent au sein de l'institut Jean Lamour*

Le dispositif de diffusion des rayons X présent au sein du laboratoire est schématisé à la figure I.1.8. D'après le schéma il se compose de deux parties, l'une située à gauche du tube de rayons X que nous décrirons plus tard, et l'autre située à droite du tube Rayons X, qui permet les études WAXS et SAXS. Cette partie se compose d'un tube de rayons X produit par un générateur dont la tension et l'intensité sont respectivement de 30KV et 40mA. La source de rayonnement est le Cuivre dont le rayonnement sélectionné est celui de sa raie $K_{\alpha 1}$ d'une longueur d'onde de 1,54 Å. Un miroir multicouche parabolique de marque OSMIC permet cette sélection. Le système possède deux modes de détection le premier aux grands angles, où un détecteur 2D situé à une courte distance de l'échantillon récupère le signal diffracté. Puis un second mode de détection aux petits angles où après le passage dans un tube sous vide le détecteur 2D muni d'un beamstop centrale collecte le signal diffusé autour du faisceau central. Les détecteurs 2D utilisés sont des films plan 2D Fujifilm d'une résolution de 25 μm , numérisés après exposition à l'aide d'un scanner Fujifilm BAS 5000, et traités avec le logiciel Tina (Raytest). La partie de gauche de l'installation quant à elle, est utilisée pour analyser les

échantillons aux grands angles mais en rotation. Pour cela, le porte échantillon est muni d'un système de rotation et un compteur courbe 1D INEL compte le signal.

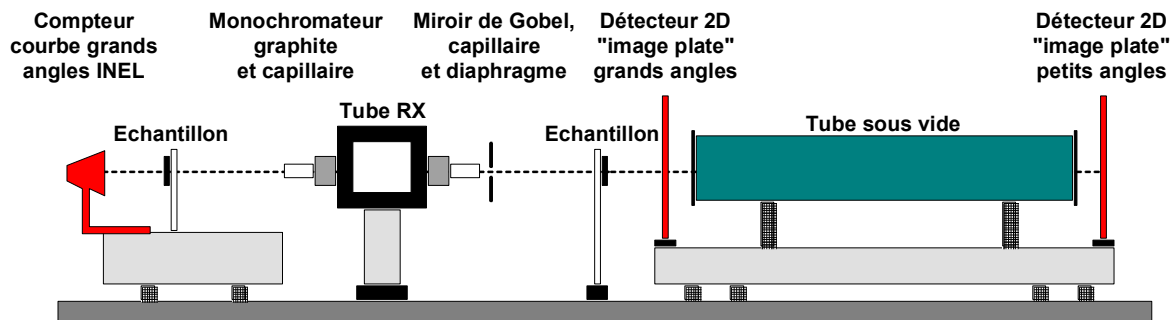


Figure II.1.8 : Dispositif expérimentale de diffusion des rayons X (Ponçot 2009)

- *Mesures réalisées à l'ESRF Grenoble*

Une série de mesure en diffusion aux petits angles sur des échantillons de iPP a été réalisée sur la ligne D2AM/BM2 de l'ESRF. Cette ligne a une énergie de 16,000 keV correspondant à une longueur d'onde de 0,7748 Å. La distance échantillon-détecteur est d'environ 160 cm. Afin d'obtenir une bonne précision sur les valeurs de vecteurs d'onde de diffusion q , il est nécessaire de réaliser une calibration plus précise que la simple mesure de la distance échantillon-détecteur. Pour cela une calibration au biphénate d'argent (matériau de référence) est réalisée. Les propriétés structurales de cette molécule lui confèrent une série d'anneaux d'espacement régulier, dont les valeurs de q sont bien connues. Son premier pic se situe à $q_1 = 1,076 \text{ nm}^{-1}$, le second à $q_2 = 2q_1 = 2,152 \text{ nm}^{-1}$ et ainsi de suite.

- Mesure réalisée à Desy Lab Hambourg.

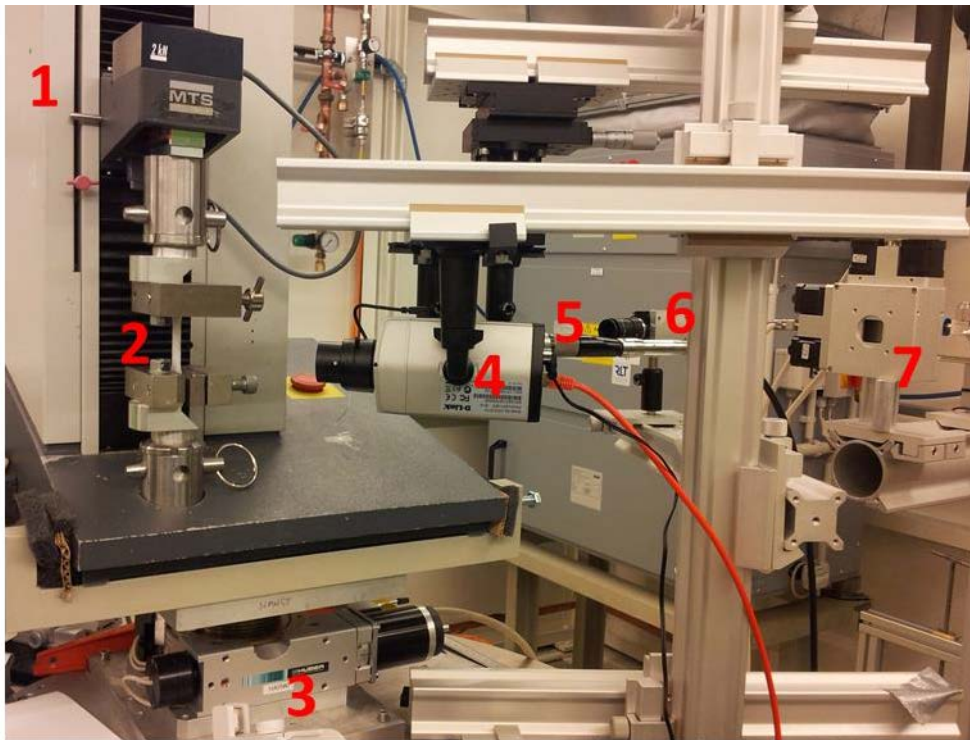


Figure II.1.9 : Photographie du montage expérimental utilisé à DesyLab, Hambourg en légende : 1. Machine de traction MTS 2. Epreuve de traction 3. Moteur 4. Caméra de contrôle 5. Sonde Raman 6. Caméra de VidéoTraction 7. Monochromateur

Une étude de diffusion des rayons X aux grands angles a été menée sur la ligne Petra 3 de haute énergie du synchrotron Desy Lab. La longueur d'onde de la ligne utilisée est de $0,206023 \text{ \AA}$. L'expérience réalisée consiste au couplage d'un spectromètre Raman à lumière polarisée avec la technologie WAXS afin de réaliser des mesures simultanées au sein du VER des échantillons déformés in situ (Figure II.1.9). Cette expérience a requis l'utilisation d'une machine de traction MTS équipée du système VidéoTractionTM afin de réaliser des essais à vitesse de déformation constante, et de déterminer le comportement vrai des matériaux. La machine de traction est montée sur un moteur (d'axe vertical z) permettant de conserver le VER des échantillons dans l'axe du faisceau de rayons X. Un spectromètre Raman Kaiser de longueur d'onde 785 nm est focalisé au cours du VER également, avec un angle de 10° par rapport à la normale de la surface de l'éprouvette. Enfin une caméra de contrôle permet de vérifier que le laser est toujours focalisé au sein du VER de l'échantillon. La calibration de la distance échantillon-détecteur est réalisée à l'aide de silicium en réalisant des acquisitions de diffractogrammes à différentes distances échantillon-détecteur.

II.1.3.2 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffraction des rayons X aux grands angles permet une analyse microstructurale basée sur le principe suivant : si un faisceau de rayons X rencontre une famille de plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l avec un angle incident θ , on observe une diffraction de ce faisceau lorsque ces plans sont dits en position de Bragg (figure II.1.10), c'est-à-dire qu'ils vérifient la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1.5})$$

où n est un nombre entier, λ la longueur d'onde du faisceau incident et d_{hkl} , la distance interréticulaire.

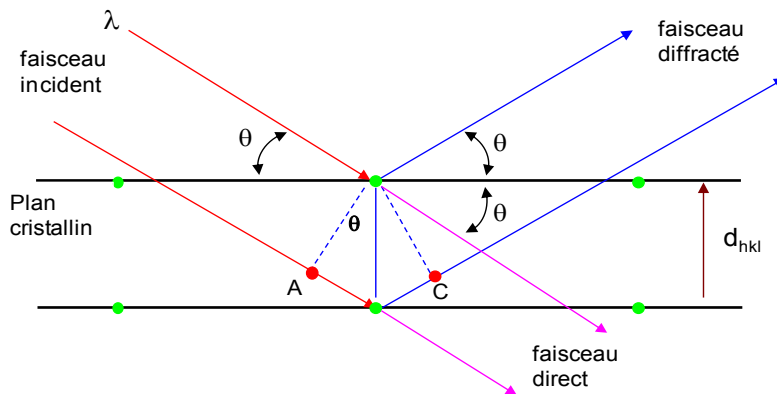


Figure II.1.10 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires d'une maille cristalline de polymère (règle de Wulff) (Devisme, 2006).

La distance interréticulaire d'une même famille de plans cristallins peut être calculée dès que l'on connaît le type de maille ainsi que ses paramètres géométriques :

- Maille monoclinique (PP α) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2\beta} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos\beta}{a \cdot c \cdot \sin^2\beta} \quad (\text{II.1.6})$$

- Maille hexagonale (PP β) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + h \cdot k)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.1.7})$$

- Maille orthorhombique (PP γ) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.1.8})$$

Tous les plans d'un cristal ne diffractent pas les rayons X. Cela dépend de la valeur du facteur de structure des plans de la maille élémentaire cristalline (Kakudo, 1972).

$$I = A|F(nh,nk,nl)|^2 \neq 0 \quad (\text{II.1.9})$$

Un plan réticulaire est dit diffractant lorsqu'il est en position de Bragg et que la valeur de son facteur de structure est non nulle.

La position des pics de diffraction du matériau est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Le tableau suivant répertorie les angles de Bragg (équation II.1.5) des familles de plans (hkl) des mailles monoclinique- α et hexagonale- β du iPP.

Laboratoire		IJL	ESRF	DESY
Longueur d'onde (Å)		1,54	0,7748	0,206023
Maille	Plan (hkl)	Angle de Bragg 2 Θ (degrés)		
monoclinique α	110	14,16	7,09	1,88
	040	17,09	8,55	2,27
	130	18,64	9,32	2,48
	111	21,39	10,69	2,84
	041	22,07	11,02	2,93
hexagonale β	300	16,12	8,07	2,14
	301	21,29	10,64	2,82

Tableau II.1.2 : Angles de Bragg 2 Θ des familles de plans (hkl) des mailles α et β du iPP selon les différentes longueurs d'onde utilisées.

- *Calcul du taux de cristallinité et de la proportion des phases en présence*

Sur les diffractogrammes obtenus en diffraction des rayons X aux grands angles par le compteur courbe, la méthode de Hermans et Weidinger (Hermans *et al.* (1948)) permet de déterminer le taux de cristallinité d'un matériau. Le traitement des diffractogrammes qui représentent l'intensité en fonction de 2 Θ se fait à l'aide de logiciel de déconvolution, tel que

PeakFit (SPSS Inc.) ou Fityk (Logiciel libre). Les étapes de cette déconvolution étant tout d'abord l'élimination du fond continu, puis l'extraction du halo amorphe comme représenté à la figure I.1.11. L'intensité alors obtenue doit être corrigée par la relation d'absorption de Beer-Lambert afin de tenir compte du volume de matière absorbant en fonction de la position angulaire 2θ :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu \cdot e}{\cos(2\theta)}\right) \quad (\text{II.1.10})$$

où μ est le coefficient d'absorption du matériau en cm^{-1} , e est l'épaisseur de l'échantillon, et I_0 est l'intensité du faisceau incident.

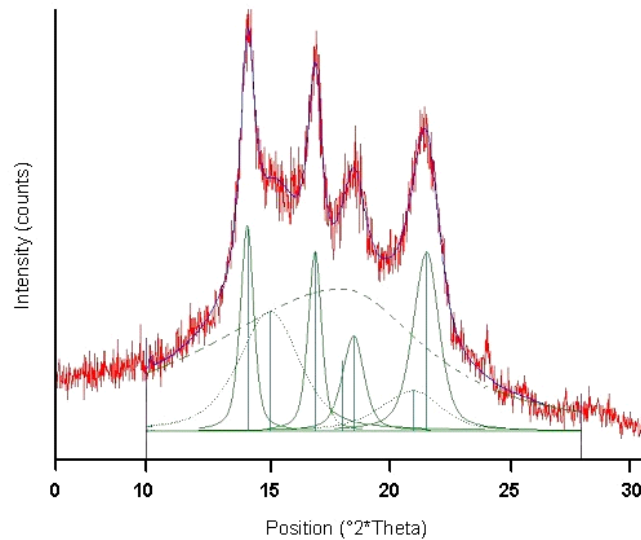


Figure II.1.11 : Schéma de la déconvolution d'un diffractogramme de rayons X du polypropylène isotactique (Devisme (2006)).

Par déconvolution, nous mesurons donc la contribution de la phase amorphe et de la phase cristalline au diffractogramme, modélisée par des fonctions gaussiennes (Galeski *et al.* (1991)). D'après la méthode développée par Hermans et Weidinger (1961) le taux de cristallinité en volume peut s'écrire :

$$X_c = \frac{C}{A+C} \quad (\text{II.1.11})$$

où C et A sont respectivement la somme des aires intégrées des pics de diffraction de la phase cristalline et l'aire du halo de diffusion de la phase amorphe.

Dans le cas des matériaux présentant une coexistence de différentes phases cristallines, la déconvolution des diffractogrammes autorise le calcul des proportions volumiques de chacune des phases présentes. Dans le cas de nos matériaux, les phases en présence sont les phases α et β dont les formules suivantes permettent d'en calculer les proportions respectives :

$$\alpha(\%) = \frac{A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)} + A_{\alpha(111)} + A_{\alpha(041)}}{A_{\beta(301)} + A_{\beta(300)} + A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)} + A_{\alpha(111)} + A_{\alpha(041)}} \times X_c \quad (\text{II.1.12})$$

$$\beta(\%) = \frac{A_{\beta(301)} + A_{\beta(300)}}{A_{\beta(301)} + A_{\beta(300)} + A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)} + A_{\alpha(111)} + A_{\alpha(041)}} \times X_c \quad (\text{II.1.13})$$

avec $A_{i(hkl)}$, l'aire du pic de diffraction des plans (hkl) de la maille cristalline i et X_c le taux de cristallinité globale du matériau.

- *Mesure de la taille des cristallites*

La taille des cristaux est obtenue à partir de l'élargissement angulaire à mi hauteur des pics du diffractogramme aux grands angles. La dimension d'une cristallite L_{hkl} définie dans la direction normale aux plans cristallins (hkl), est déterminée sur le pic de diffraction correspondant et centré sur $2\theta_{hkl}$ en utilisant la formule de Debye-Scherrer (Alexander (1969) ; Kakudo (1972)) :

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II.1.14})$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée, $\Delta 2\theta$ la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) considéré, θ le demi angle de diffraction des plans (hkl) considérés, et K, appelé constante de Scherrer qui vaut 0,9 (Smole et Zipper (2002)).

Ainsi, la mesure de la largeur à mi-hauteur des plans diffractant (h00), (0k0) et (00l) lorsqu'ils existent, permet de déterminer les dimensions des lamelles cristallines respectivement dans les directions $\vec{a}$, $\vec{b}$, et $\vec{c}$ de la maille cristalline. Dans le cas de la phase monoclinique α du polypropylène isotactique (figure II.1.12), la longueur et la largeur des lamelles cristallines sont obtenues à partir des pics de diffraction des plans (040) et (130), respectivement. L'erreur commise sur le calcul de la largeur est faible et peut être négligée. En effet, l'angle qui sépare la normale $\vec{a}$ de la normale aux plans (130) est de 6° . On déduit la véritable valeur de la largeur en divisant L_{130} par $\cos(6^\circ) = 0,99$.

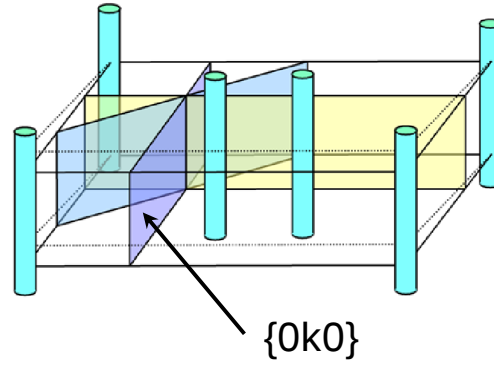


Figure II.1.12 : Arrangement cristallographique des plans réticulaires d'une maille monoclinique α du polypropylène (Dahoun, 2004).

- *Caractérisation de l'orientation cristalline*

Initialement introduite par Hermans *et al.*, (1946), pour étudier l'orientation de fibres de cellulose, la notion de “fonctions d'orientation” a été ensuite généralisée à l'étude des chaînes macromoléculaires de polymères déformés par étirage (Kakudo (1972) ; Stein (1958) et Balta-Calleja et Vonk (1989)).

Soient $\vec{u}$ une direction cristallographique donnée de la structure cristalline étudiée et $\vec{X}$ une direction macroscopique de référence, la fonction d'orientation $F_{\vec{u}/\vec{X}}$ de la direction $\vec{u}$ par rapport à la direction $\vec{X}$ de référence, est définie par la relation :

$$F_{\vec{u}/\vec{X}} = \frac{3 \langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle - 1}{2} \quad (\text{II.1.15})$$

où $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle$ est la valeur moyenne du carré du cosinus de l'angle $(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}})$ entre l'axe $\vec{X}$ et les vecteurs $\vec{u}$ de même type. Il est donné par l'expression suivante :

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \cos^2 \varphi \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi} \quad (\text{II.1.16})$$

où I_{hkl} représente l'intensité maximale diffractée par les plans de type (hkl) pour un angle azimutal φ donné.

Les valeurs remarquables de la fonction $F_{\vec{u}/\vec{X}}$, et leurs textures associées sont données dans le tableau 2.2.1.

$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle$	$F_{\vec{u}/\vec{X}}$	Textures
0	- 1/2	Toutes les directions $\vec{u}$ sont perpendiculaires à l'axe $\vec{X}$
1/3	0	Répartition isotrope des directions $\vec{u}$ dans l'espace
1/2	1/4	Répartition isotrope des directions $\vec{u}$ dans le plan parallèle à $\vec{X}$
1	1	Toutes les directions $\vec{u}$ sont parallèles à l'axe de référence $\vec{X}$

Tableau I.1.3 : Valeurs remarquables de $F_{\vec{u}/\vec{X}}$ avec les textures associées.

Nous n'appliquerons cette méthode de quantification de l'orientation cristalline que dans le cas de la maille monoclinique α du polypropylène (phase largement majoritaire dans chacun de nos matériaux).

Les paramètres cristallographiques de cette maille sont définis par :

$$a \neq b \neq c, \alpha = (\vec{b}, \vec{c}) = \gamma = (\vec{a}, \vec{b}) = 90^\circ \text{ et } \beta = (\vec{c}, \vec{a}) \neq 90^\circ.$$

Notre objectif est de déterminer les fonctions d'orientation des axes cristallographiques $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ par rapport à une direction de référence $\vec{X}$. Le fait que la maille monoclinique ne soit pas orthogonale complique le calcul de $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle$ puisque l'expression possède alors quatre inconnues. Pour la résoudre, il serait donc nécessaire d'introduire les profils azimutaux de quatre familles de plans $\{hkl\}$ distinctes. Or, d'après la structure des cristaux α de polypropylène, seuls trois plans possèdent un facteur de structure non nul assurant leur diffraction par le rayonnement X incident ((110), (040) et (130)). Les autres sont soit mal définis (de faible intensité tels que (060) et (220)), soit couplés ((111) et (041)). Par conséquent, pour réduire ce nombre d'inconnus, on définit une nouvelle maille orthogonale formée par les directions cristallographiques $\vec{b}$ et $\vec{c}$ et une nouvelle direction $\vec{A}$ perpendiculaire aux deux premiers avec un module égal à celui de la direction cristallographique $\vec{a}$ ($|\vec{a}| = |\vec{A}|$). Dans ce système orthogonal défini par $(\vec{A}, \vec{b}, \vec{c})$, on a :

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}) \rangle + \langle \cos^2(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}) \rangle + \langle \cos^2(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}) \rangle = 1 \quad (\text{II.1.17})$$

et

$$\langle \cos(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}) \cdot \cos(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}) \rangle = 0 \quad (\text{II.1.18})$$

Avec ce changement de repère, l'expression de $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle$ ne comporte plus que deux inconnues $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}) \rangle$ et $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}) \rangle$, permettant alors de déterminer les facteurs

d'orientation $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$ des axes $\vec{A}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. D'après Dahoun (1992), on aboutit aux résultats suivants :

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}) \rangle = \frac{(b^2 + a^2 \sin^2(\beta)) \langle \cos^2(\alpha_{110\vec{X}}) \rangle - a^2 \sin^2(\beta) \langle \cos^2(\alpha_{040\vec{X}}) \rangle}{b^2} \quad (\text{II.1.19})$$

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}) \rangle = \langle \cos^2(\alpha_{040\vec{X}}) \rangle \quad (\text{II.1.20})$$

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}) \rangle = 1 - \frac{(b^2 + a^2 \sin^2(\beta)) \langle \cos^2(\alpha_{110\vec{X}}) \rangle - a^2 \sin^2(\beta) \langle \cos^2(\alpha_{040\vec{X}}) \rangle}{b^2} \quad (\text{II.1.21})$$

avec $a = 0,666$ nm, $b = 2,078$ nm, $c = 0,649$ nm et $\beta = 99,6$ degrés.

Les résultats numériques de ces expressions permettent de calculer les facteurs d'orientations de Hermans à partir de l'équation 2.2.9 pour les trois axes de la nouvelle maille orthogonale ($\vec{A}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) selon la direction $\vec{X}$ de référence.

Dans ce qui précède, nous avons calculé $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$ des axes cristallographiques $\vec{b}$ et $\vec{c}$ et la direction $\vec{A}$ perpendiculaire à $(\vec{b}, \vec{c})$ sans tenir compte de l'axe cristallographique $\vec{a}$. L'erreur commise sur l'orientation de l'axe $\vec{a}$ par le calcul du facteur de $\vec{A}$ n'est pas très importante puisque l'angle qui les sépare est seulement de $9,6^\circ$. Ainsi, elle peut être négligée et nous pouvons caractériser la texture de nos matériaux par les valeurs de $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$.

II.1.3.3 Diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles dite SAXS se distingue de la diffusion aux grands angles WAXS dites diffraction reposant sur la loi de Bragg, qui caractérise des structures périodiques. Le rayonnement X est associé à un champ électromagnétique, dont la propagation dans un milieu est décrite par les équations de Maxwell. Dans la partie qui suit nous présentons les principales formules utilisées pour l'exploitation d'un diffractogramme SAXS.

Dans le cas des clichés SAXS obtenus avec la source $K_{\alpha 1}$ du cuivre, avant de réaliser la correction de Lorentz, on soustrait un diffractogramme obtenu sans échantillon avec le même temps d'exposition. Cette correction permet de supprimer le bruit de fond et d'éliminer les taches induites par la fente du collimateur.

Pour les mesures réalisées à l'ESRF, le logiciel bm2img disponible sur la ligne permet un ensemble de correction. Ainsi la soustraction du bruit de fond « dark » de la caméra mesuré sans faisceau est réalisé. Une division par le « flat field » permet de tenir compte de la réponse spécifique de chaque pixel du CCD (pixel chaud – pixel froid). Une correction de la distorsion de l'image du aux fibres optiques est effectuée. Enfin, à l'intensité de chacun des échantillons est retranchée celle de la cellule vide.

Le vecteur d'onde représente la différence entre le vecteur d'onde de l'onde incidente $\vec{k}_i$ et celui de l'onde diffusée $\vec{k}_d$. L'inverse du vecteur d'onde q est assimilé à l'échelle d'observation du système.

$$q = \|\vec{k}_i - \vec{k}_d\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{II.1.22})$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident, et θ l'angle de diffusion.

Dans le cas de la diffusion aux rayons X, le contraste qui permet la diffusion est la différence de densité électronique. En effet, d'après Guinier (1939), Porod (1951), Kratky (1966) et Glatter et Kratky (1982), lorsque des rayons X sont diffusés par des particules colloïdales (ou une seconde phase, au sens large) du fait de différences de densité d'électrons, l'intensité de la radiation diffusée est la transformée de Fourier de ces densités d'électrons telle que :

$$I(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho^2(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{II.1.23})$$

où r représente le vecteur d'onde dans l'espace réel, ρ est la densité électronique des particules colloïdales.

La solution de l'équation précédente dans le cas de sphères de rayon r est donnée par Guinier (1939) :

$$I(q) = 3V(\rho_p - \rho_m)^2 \left(\frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \right)^2 \quad (\text{II.1.24})$$

où ρ_p et ρ_m sont les densités d'électrons de la particule et de la matrice respectivement, et V est le volume des particules. Cette fonction forme approximativement un pic gaussien centré en 0. Guinier (1939) présente une approximation pour décrire l'intensité diffusée aux très

petits angles de diffusion. L'approximation de Guinier issue d'un développement limité s'exprime par l'équation suivante :

$$I(q) = I_0 R_g^6 \exp\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (\text{II.1.25})$$

où I_0 est l'intensité diffusée du rayon incident pour un angle nul et R_g est le rayon de giration de la particule diffusante. Cette approximation est valable pour des valeurs de $q.R_g$ petite devant l'unité. Ce domaine de validité est appelé domaine de Guinier.

La définition du rayon de giration est liée au moment d'inertie de l'objet. Si le diffuseur de masse M est homogène du point de vue de sa masse volumique, alors son moment d'inertie J est donné par la relation $J = MR_g^2$. Le rayon de giration est ainsi une longueur mécanique caractéristique d'un objet. Dans le cas des SAXS, sa détermination est possible sans connaître la forme de l'objet en approximant l'intensité diffusée dans le domaine de Guinier.

- *Calcul de la taille de cavité*

Les SAXS sont utilisés en mécanique des polymères afin de caractériser la cavitation qui peut se développer du fait de la déformation. Pour cela on utilise l'approximation de Guinier présentée ci-dessus, où R_g représente le rayon de giration des cavités. Dans le cas où toutes les cavités sont de tailles identiques, la représentation de la diffusion dans le graphe de Guinier ($\ln(I(q)) = f(q^2)$) aux petites valeurs de q est une droite dont la pente vaut $-R_g^2/3$. Dans la majorité des cas, une courbe est observée, afin de déterminer un rayon de giration moyen des cavités une distribution de Schulz est utilisée (Schulz (1939), Zimm (1948)). La fonction de distribution de Schulz (1939) $f(R)$ s'écrit :

$$f(R) = (z + 1)^{z+1} \cdot x^z \cdot \frac{e^{-(z+1)x}}{R_{moy} \Gamma(z+1)} \quad (\text{II.1.26})$$

où R_{moy} est le rayon moyen, x est le rapport $\frac{R}{R_{moy}}$ et z est le paramètre de polydispersion.

z se définit selon les deux relation suivante :

$$p = \frac{\sigma}{R_{moy}} \quad \text{et} \quad z = \frac{1}{p^2} - 1 \quad (\text{II.1.27})$$

où σ^2 est la variance de la distribution f .

Ainsi le calcul du rayon de giration des cavités est obtenu à partir de l'équation suivante :

$$I(q) = I_0 R_g^6 f(R_g) \exp\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (\text{II.1.28})$$

- *Calcul de la longue période*

Dans le cas des polymères semi-cristallins la différence de densités d'électrons entre les phases amorphes et cristallines varient de 10 à 15 % selon Cser (2001). Ce contraste entre les deux phases permet une diffusion caractéristique de la structure semi-cristalline.

Les clichés de diffusion des rayons X aux petits angles permettent de remonter à la longue période d'un polymère semi-cristallin (figure II.1.13), c'est-à-dire à la longueur moyenne (au sommet du pic de diffraction) d'un motif lamelle cristalline et zone amorphe.

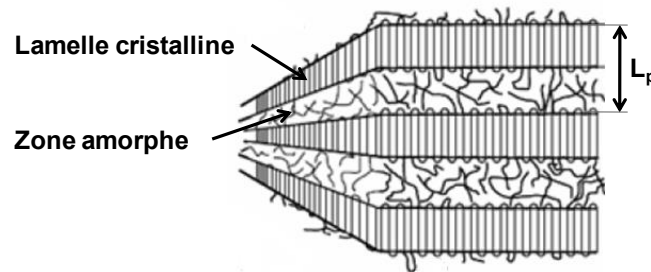


Figure II.1.13 : Illustration de la longue période d'un polymère semi-cristallin (Ponçot (2006)).

Afin de calculer avec précision la longue période d'un polymère semi-cristallin par SAXS, la représentation de Kratky (Deschamps (2009)) du diagramme de diffusion est utilisée. Elle consiste à multiplier l'intensité I par q^2 . Ainsi, l'évolution de $I \cdot q^2$ en fonction de q est représentée. La position du pic de diffraction nous donne accès à la longue période définie par :

$$L_p = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{II.1.29})$$

- *Calcul des longueurs cristallines et amorphes*

Le calcul de L_p au sommet du halo de diffraction détermine la valeur de la longue période majoritaire dans le matériau. Connaissant le taux de cristallinité du matériau, les épaisseurs des lamelles cristallines et de la phase amorphe sont obtenus avec respectivement :

$$L_c = \chi_c \cdot L_p \quad (\text{II.1.30}) \quad \text{et} \quad L_a = L_p - L_c \quad (\text{II.1.31})$$

où χ_c est le taux de cristallinité mesuré par WAXS.

II.1.4 Radiographie X

La radiographie aux rayons X est une méthode simple permettant de déterminer la variation d'endommagement volumique au sein d'un matériau. Son principe repose sur l'absorption des rayons X (Paupert (2004)). Lorsqu'un matériau est traversé par des rayons X, une certaine quantité du rayonnement est dissipée par diffusion. Ce phénomène est décrit par la relation d'absorption de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{(-\mu \rho e)} \quad (\text{II.1.32})$$

où I_0 est l'intensité des rayons X incidents et I celle des rayons après leur passage à travers un échantillon d'épaisseur e , de densité ρ et de coefficient d'absorption massique μ .

Ainsi en radiographiant une éprouvette déformée puis polie afin de s'assurer de l'homogénéité de son épaisseur la déformation volumique résiduelle par radiographie X s'écrit :

$$\varepsilon_{v,rés} = \log\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) = \log\left[\frac{\log\left(\frac{I_0}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{I_0}{I_2}\right)}\right] \quad (\text{II.1.33})$$

où ρ_1 et ρ_2 sont respectivement la densité de l'échantillon non déformé et déformé (VER), I_0 , I_1 et I_2 sont respectivement les intensités incidente, transmise à travers l'échantillon non déformé et transmise à travers l'échantillon déformé.

II.1.5 Tomographie X

La tomographie est une technique non destructive permettant de reconstruire numériquement une image trois dimensions en densité d'un objet à partir de différentes coupes réalisées depuis l'extérieur de l'objet (figure II.1.14). Pour cela l'échantillon est radiographié par rayon X sous diverses incidences dans une rotation de 360° . Un cliché est réalisé pour chaque pas de rotation. L'amplitude relevée par le détecteur dépend de la masse volumique de la matière sondée. Une région de basse densité absorbera moins de rayon X qu'une région de plus haute densité. Les radiographies 2D obtenues dans les trois plans de l'espace sont ensuite reconstruites par informatique à l'aide d'un algorithme qui calcule l'intensité réelle de chaque voxel de l'objet, ainsi une distribution tridimensionnelle de l'intensité est réalisée. La résolution d'un voxel est dépendante de différents paramètres, le

premier étant le pas de rotation, plus celui-ci sera petit, plus la résolution sera grande. La taille de l'objet observé joue aussi sur la résolution.

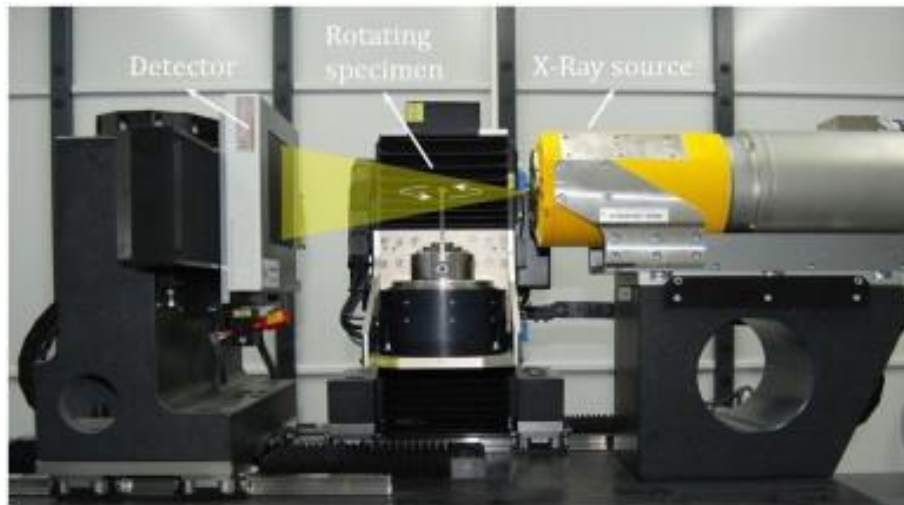


Figure II.1.14 : Principaux éléments d'un tomographe (Katnam (2011))

L'équipement du laboratoire est un microtomographe de marque Phoenix X-Ray de modèle Nanotom, muni d'un détecteur Ha-mamatsu Photonics dont le CCD de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ à une résolution de 2300×2300 pixels. La source est constituée de la superposition d'une feuille métallique de béryllium (de $400 \mu\text{m}$ d'épaisseur) et d'une feuille de tungstène (de 200 nm d'épaisseur). Pour l'analyse de matériaux massifs, la tension et l'intensité d'accélération sont respectivement de 90 kV et $90 \mu\text{A}$. La taille du foyer est de $1,9 \mu\text{m}$ avec une distance échantillon détecteur de 15 mm . La résolution de mesure est alors de $3,75 \mu\text{m}$ par voxel.

II.1.6 Spectroscopie Raman

Les fondements de la spectroscopie Raman ainsi que les différentes mesures réalisables par Raman ont été développés dans l'annexe C et le chapitre I.5. Nous vous présentons ici les différents appareillages Raman utilisés au cours de la thèse. Ils sont aux nombres de trois. Deux dispositifs Raman transportables ont été utilisés afin de réaliser des mesures in situ couplées à une machine de traction. Il s'agit du spectromètre Raman de marque Horiba Jobin-Yvon modèle iHR 320 (figure II.1.15), équipé d'une tourelle permettant le choix parmi trois réseaux de diffraction (600 , 800 et 1200 traits/mm), équipé d'un laser de longueur d'onde 785 nm d'une puissance de 300 mW . Une première fibre optique permet le transport du signal d'excitation vers une tête optique, après quoi par un jeu d'optique le signal est envoyé sur l'échantillon et collecté en rétrodiffusion par le même jeu d'optique. La composante Rayleigh de la diffusion est bloquée à l'aide d'un filtre Edge présent dans la tête

optique. Le signal Raman collecté, quant à lui, est envoyé dans le spectromètre à l'aide d'une seconde fibre optique. L'utilisation du réseau 1200 traits par millimètres permet, par exemple une résolution spectrale de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ (à 785 nm).



Figure II.1.15 : Spectromètre Raman iHR 320 et sa tête optique, reliés par fibre optique

Suite à des problèmes matériels intervenus sur le spectromètre iHR 320, un second spectromètre Raman transportable a été utilisé pour les expériences de couplage entre VidéotractionTM et Raman. Il s'agit du spectromètre de marque Kaiser Optical Systems de modèle RXN1-785nm (figure II.1.16).



Figure II.1.16 : Spectromètre Raman Kaiser RXN1-785nm

II.1.7 Diffusion de lumière incohérente

La diffusion de lumière incohérente est une technique d'investigation microstructurale qui peut être utilisée dans le cadre des polymères semi-cristallins à condition que ceci ne soit ni opaques, ni totalement transparents. Le développement de cette technique dans le cadre des polymères a été réalisé au laboratoire Lemta de Nancy. La technique existant depuis de nombreuses années pour l'étude de suspension de particules dans les fluides (Schmitt et al. (1992) ; Caton et al. (2007)), elle a pu être transférée au solide (Schirrer et al. (1997) ; Baravian et al. (2007) ; Renault (2007)).

L'intérêt de travailler sur le suivi des photons incohérents est que l'on obtient un signal important puisqu'ils sont en nombre bien supérieur aux photons cohérents. Concrètement, le dispositif expérimental (Figure II.1.17) repose sur le suivi de la tâche de rétrodiffusion au cours de la déformation, c'est donc une caractérisation in situ du matériau au cours de sa déformation. Pour cela une mini-machine de traction de marque Kammrath & Weiss est fixé sur une table optique, un laser multilongueur d'onde est focalisé au centre de l'éprouvette, enfin une caméra filme la tâche de rétrodiffusion.

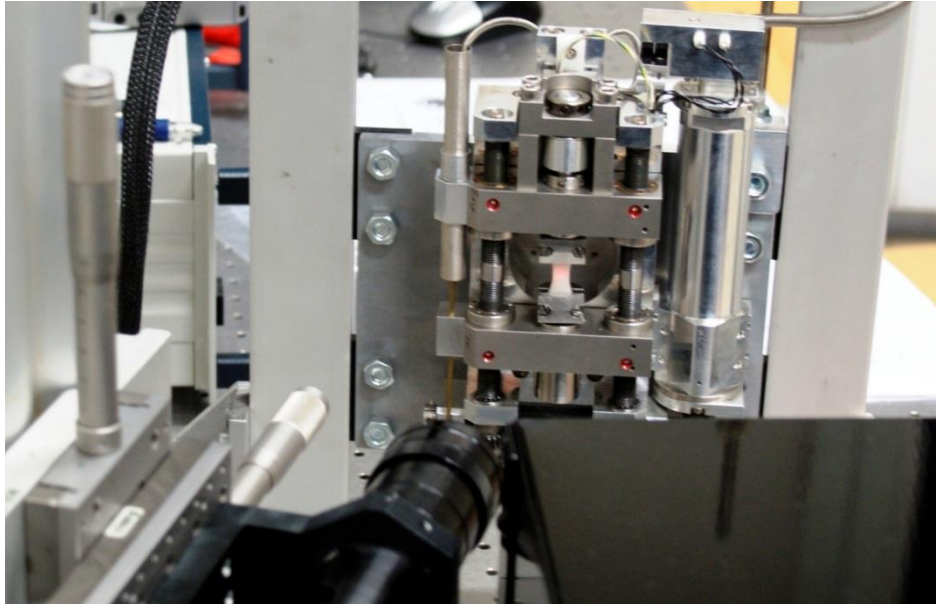


Figure II.1.17 : Photographie de l'expérience de diffusion de lumière

Une modélisation de la forme de la tâche de rétrodiffusion permet le calcul d'une grandeur appelée longueur de transport ou encore longueur d'extinction. Cette longueur caractérise à la fois l'absorption de la lumière par le matériau et la diffusion ayant lieu dans celui-ci. L'ensemble de ces mesures repose sur la théorie de Mie (Mie 1908), qui proposa une solution exacte aux équations de Maxwell dans le cas de l'interaction entre une particule sphérique homogène, non absorbante et une onde électromagnétique plane dans un milieu isotrope.

Expérimentalement, l'image de rétrodiffusion obtenue par la caméra est traitée. Le traitement consiste en la réalisation d'une intégration azimutale de l'intensité autour du spot laser pris pour centre. Après quoi, en utilisant le modèle de Haskell et al. (1994), qui permet d'obtenir une solution analytique satisfaisante à partir de l'intensité rétrodiffusée, on ajuste le paramètre de longueur de transport du matériau.

Par analogie, afin de mieux percevoir ce qu'est la longueur de transport l_{TR} , elle correspond dans le brouillard à la distance à partir de laquelle nous ne percevons plus le contour des objets, les gouttelettes d'eau faisant office de diffuseur. C'est donc une longueur qui mesure la perte de la direction incidente de la lumière.

Afin de quantifier l'anisotropie de diffusion du milieu on utilise un indice d'anisotropie noté A (Baravian et al. (2007)). Cet indice est calculé à partir de la variation angulaire d'intensité mesurée à la position radiale ρ_A égale à deux fois la longueur de transport de la lumière dans le milieu. Il s'écrit :

$$A(\varepsilon) = \frac{I_H - I_V}{I_H + I_V}(\varepsilon) \quad (\text{II.1.34})$$

où I_H et I_V correspondent aux intensités linéaires moyennes mesurées à la distance radiale ρ_A respectivement selon la perpendiculaire à l'axe de traction et selon l'axe de traction.

II.1.8 Analyse dynamique mécanique

Le comportement viscoélastique des matériaux est étudié par analyse mécanique, notée DMA. Cette analyse permet de déterminer, l'évolution des propriétés mécaniques comme de module d'élasticité et le facteur de perte en fonction de la température aux petites déformations à différentes fréquence de sollicitation. Elle permet aussi de déterminer certaines propriétés caractéristiques des matériaux polymères telles que la transition vitreuse.

Le dispositif utilisé au sein du laboratoire est le DMA 242C de la marque NETZSCH. Pour l'étude d'échantillon massif tel que les plaques injectées, le système de flexion 3 points est utilisé (Figure II.1.18). Les échantillons de forme parallélépipédique sont usinés aux dimensions suivantes : $60 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. L'échantillon est encastré à chaque extrémité laissant une longueur utile de 32 mm au centre.

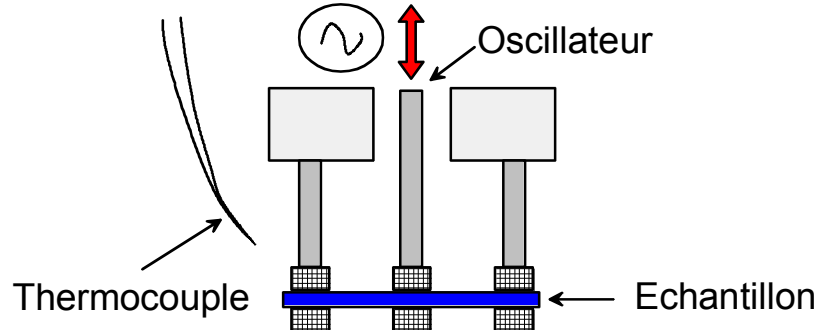


Figure II.1.18 : Dispositif expérimental de DMA en double encastrement (Dual Cantiliver) Ponçot (2009).

Le principe de la DMA est que l'échantillon est soumis à une contrainte dynamique sinusoïdale $\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t)$ à une fréquence donnée (Ici de 0,25 Hz à 20 Hz) avec un balayage en température (de -150 °C à 110 °C). L'échantillon répond à cette sollicitation par une déformation dynamique sinusoïdale de même fréquence, mais avec un déphasage φ . Les amplitudes de la contrainte, de la déformation et du déphasage permettent de déterminer le module complexe du matériau. En fonction du mode de sollicitation, on obtient le module de cisaillement (module de Coulomb), G^* , ou le module d'élasticité (module de Young), E^* .

Le module E^* exprime le rapport entre la contrainte et la déformation selon la loi de Hooke puisque le système n'induit que de très petites déformations au matériau, ce qui permet de rester dans son domaine élastique. Ce terme comprend une composante de conservation (E') qui caractérise le comportement élastique (lorsque la déformation est en phase avec la contrainte périodique appliquée) et une composante de perte (E'') mesurant l'énergie mécanique dissipée sous forme de chaleur lors de la déformation élastique. Cette partie imaginaire du module est dite visqueuse et illustre un déphasage de $\pi/2$ entre la force et la déformation. Les valeurs déterminées du module dépendent fortement des variations possibles de la géométrie de l'échantillon pendant la mesure. Une grandeur qui ne dépend théoriquement pas de ces variations est le facteur de perte ou coefficient d'amortissement défini par $\tan \delta = E''/E'$. Les variations de E^* et de $\tan \delta$ en fonction de la température correspondent à des phénomènes de relaxation associés aux divers degrés de libertés des chaînes macromoléculaires. En particulier, au passage de la transition vitreuse (T_g), on observe une forte chute des propriétés mécaniques. Lorsque la fréquence d'oscillation augmente, nous pouvons observer un shift du pic de $\tan \delta$ caractéristique de la T_g vers de plus hautes températures. Ceci illustre la forte dépendance au temps de cette transition structurale.

Typiquement, la température de transition vitreuse est relevée au sommet du pic $\tan \delta$ pour une fréquence de sollicitation de 1 Hz.

Pour une température donnée, on déduit le coefficient de sensibilité à la vitesse, m , comme étant la pente de la courbe du logarithme du module en fonction du logarithme de la fréquence ν d'oscillation :

$$m = (\ln E' / \ln \nu)_T \quad (\text{II.1.35})$$

II.1.8 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage, noté MEB a été utilisé afin d'observer en détail les microstructures non déformées et déformées des matériaux. Le MEB utilisé est un QUANTA FEG 600 environnemental. Il permet l'observation d'échantillon non conducteur, tel que les polymères sans avoir recours à la métallisation, pour cela la chambre du microscope est sous une pression de vapeur saturante contrôlée. Les modes de détection utilisés sont la détection d'électrons secondaires, ainsi que la détection des électrons

rétrodiffusées. Ce second mode permet de réaliser des images avec plus de profondeur, utile pour l'observation des cavités.

- *Préparation des échantillons*

Afin de réaliser des observations au centre du VER des éprouvettes déformées sans en altérer la microstructure, on utilise la rupture par cryogénie. Pour cela après avoir plongé les éprouvettes plusieurs minutes dans l'azote liquide, après quoi à l'aide d'un marteau, on frappe sur une lame métallique logé dans une entaille réalisée au préalable. Ainsi un faciès de rupture fragile est obtenu (Kausch (1978)). L'observation au MEB nécessitant une surface plane, une découpe très légère en surface de l'échantillon peut être réalisée à des vitesses de découpe faible afin de préserver la microstructure du matériau. Enfin une attaque chimique est réalisée, elle permet de créer un contraste topographique en éliminant de façon préférentielle la phase amorphe présente en surface. Dans le cas des polyoléfines très inertes chimiquement, on utilise un mélange d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 , d'acide orthophosphorique H_3PO_4 et de permanganate de potassium $KMnO_4$. Ce mélange produit la substance active O_3MnOSO_3H . Cette solution a été mise au point par Olley et al. (1979) puis amélioré par Olley et Basset (1982), la composition exacte est présentée dans le tableau suivant. Cette préparation demande de grandes précautions du fait des concentrations élevées d'acide, les mélanges sont réalisés lentement et sous agitation car ils produisent un échauffement important. Une fois la préparation terminée, l'échantillon est suspendu dans la solution pendant 3 heures sous agitation. Enfin une fois l'attaque terminée, un rinçage méthodique de l'échantillon est réalisé afin d'éliminer les réactifs d'attaque.

Produits	% massique	% volumique	ρ (g.cm ⁻³)	V (mL) pour 120 mL	m (g) pour 120 mL
H_2SO_4	65,8	65	1,83	78	-
H_3PO_4	32,9	35	1,7	42	-
$KMnO_4$	1,3	-	-	-	2,81

Tableau II.1.4 : Composition chimique de la solution d'attaque

II.2 Matériaux de l'étude

II.2.1 Choix des matériaux

Initialement nos investigations portaient sur le polypropylène isotactique pur, un matériau bien connu, utilisé dans de nombreux domaines, et sur lequel avait eu lieu auparavant divers travaux sur sa caractérisation mécanique au sein même du laboratoire

(Ulrich (1991), Dahoun (1992)). En particulier la thèse de Julien Martin (2009), qui portait sur l'étude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation. Les résultats offrant de multiples perspectives, nous avons décidé de poursuivre ses investigations avec l'objectif de caractériser l'endommagement volumique par spectroscopie Raman. Au cours des études qui ont été réalisées, la nécessité s'est fait sentir d'ouvrir le champ à d'autres matériaux, de manière à pouvoir comparer les mesures réalisées. Le choix a donc été fait d'inclure dans cette étude un polypropylène choc, décliné en trois formules, le polypropylène choc non chargé, chargé de μ -talc et chargé de carbonate de calcium. L'ensemble de ces matériaux nous offre des mécanismes d'endommagement différents induit par la présence ou non de charges organiques et minérales.

II.2.1.1 Le Polypropylène isotactique 3050 MN1

Cet iPP est produit en France anciennement par la société ATOCHEM, de nos jours ARKEMA, sous la référence 3050 MN1. Sa distribution de masse molaire réalisée par chromatographie d'exclusion stérique est comprise entre 4.10^3 et 4.10^6 g.mol⁻¹. Sa masse molaire moyenne en poids est $\bar{M}_w = 262.000$ g.mol⁻¹, et sa masse molaire moyenne en nombre est $\bar{M}_n = 75.900$ g.mol⁻¹, ce qui lui confère un facteur de polymolécularité $P_m = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,45$.

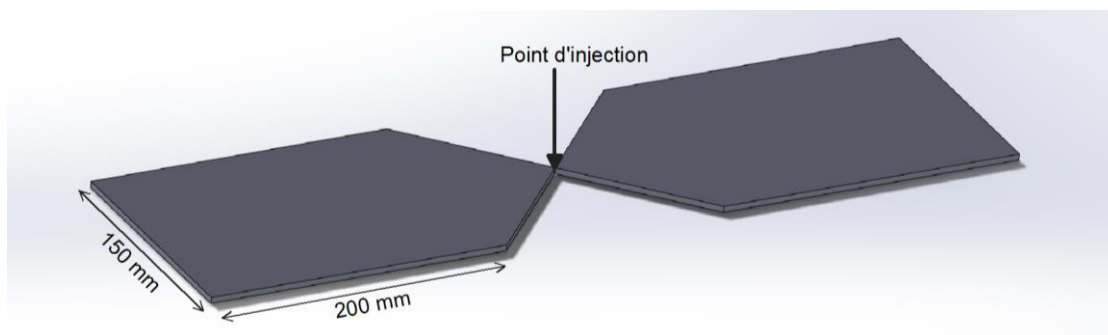


Figure II.2.1 : Plaques d'iPP MN1 mise en forme par injection

L'iPP a été mis en forme par injection-moulage par Apollor S.A. La figure II.2.1 présente la géométrie des plaques injectées, composées d'une zone utile de 200 mm de long, par 150 mm de large et 4 mm d'épaisseur. La température d'injection du polymère est de 240 °C, pour une pression d'injection de 1200 bars. La température du moule est maintenue constante à 20 °C, et le temps de séjour dans le moule est de 4 minutes.

II.2.1.2 Les PP/EPR de l'étude

Le polypropylène choc est synthétisé par étapes dans des réacteurs en série. Il est constitué d'une matrice principale : un polypropylène isotactique auquel est ajouté des particules de renfort sous forme de nodules élastomères éthylène-propylène, noté EPR (*Ethylene Propylene Rubber*). Les nodules EPR représentent 17 % du matériau en masse.

Le PP/EPR non chargé a été mis en forme par injection moulage au sein de Apollor S.A. dans le même moule qu'utilisé pour l'iPP MN1 (voir Figure II.2.1).

Le PP/EPR précédent est utilisé pour la formulation des deux derniers matériaux de notre étude. Un PP/EPR chargé à 33 % en poids de carbonate de calcium, et un PP/EPR chargé à 7 % en poids ont été mis en forme par injection au sein du CRITT Polymère Picardie (figure II.2.2).

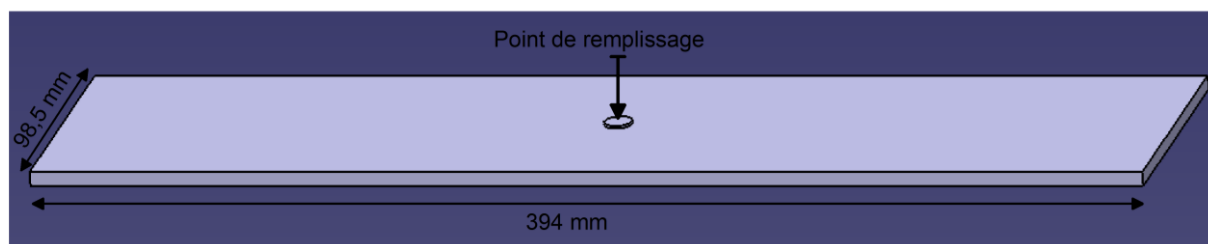


Figure II.2.2 : Plaque de PP/EPR chargé, mise en forme par injection

II.2.2 Caractérisation de la mise en forme et détermination de la microstructure initiale des plaques injectées

L'objectif de cette partie est de déterminer l'état microstructural initial (taux de cristallinité, proportion de phases, dimensions des lamelles cristalline, propriétés thermomécaniques et transitions microstructurales) des matériaux de l'étude à partir de résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie différentielle (DSC), diffraction des rayons X (DRX) et analyse dynamique mécanique (DMA). La connaissance précise de la microstructure est importante afin d'en étudier l'évolution au cours de la déformation. De plus, il est nécessaire afin d'assurer la répétabilité de nos essais d'avoir une microstructure suffisamment homogène dans les zones de prélèvement des échantillons. Une étude des plaques d'iPP MN1 est réalisée. En ce qui concerne les trois types de PP/EPR, des études ont déjà été réalisées au sein du laboratoire. En particulier dans la thèse de Ponçot (2009), dont nous citerons les principaux résultats.

II.2.2.1 Microstructure initiale du polypropylène isotactique MN1

La connaissance de l'état microstructural initial de nos échantillons est primordiale, puisque celle-ci aura un impact sur les mécanismes de déformation microscopique, et sur les propriétés mécaniques macroscopiques.

Les plaques étant transparentes, une analyse par diffusion de lumière à l'aide de polariseur et analyseur croisés permet de déterminer les zones de fortes contraintes induites par le procédé d'injection. La zone de remplissage ainsi que les bords des plaques sur 10 mm présentent des hétérogénéités microstructurales (zones hachurées de la figure II.2.3). L'étude a été menée sur deux plaques différentes, dans lesquelles nous prélevons des échantillons en différentes zones notée Pe1, Pe2 et Pe3, où la zone non hachurée définie par un rectangle rouge représente la zone utile de nos essais mécaniques.

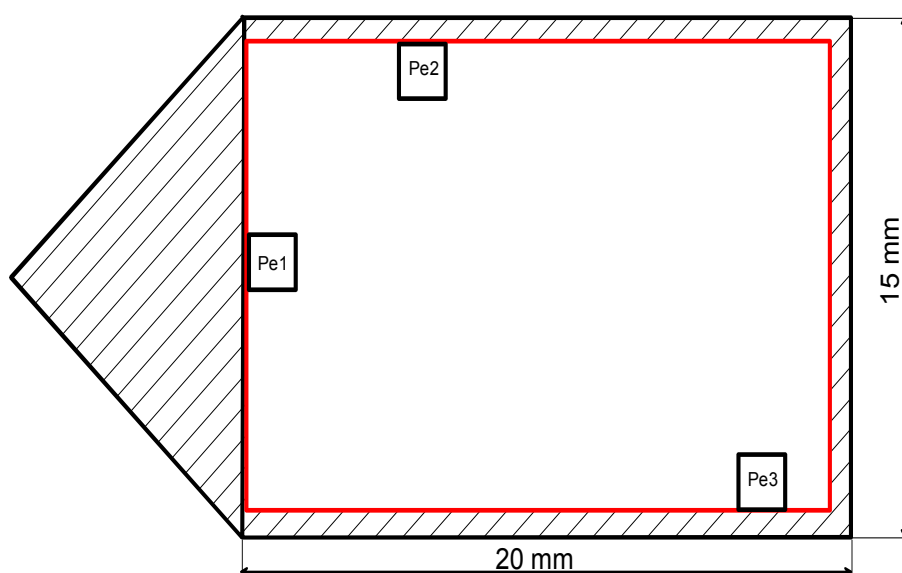


Figure II.2.3 : Schéma de plaque injectée de 4mm d'épaisseur. La partie rectangulaire en rouge délimite la zone utile de nos études mécaniques. (Ponçot 2009)

Deux plaques ont été étudiées, dans chacune d'elles 3 zones de prélèvement ont été définies. Pour chaque zone Pe_i, une analyse par DSC et par diffraction des rayons X aux grands angles est réalisée à cœur et à peau. Les plaques injectées faisant 4 mm d'épaisseur on définira la zone de peau comme étant le premier et le quatrième millimètre d'épaisseur, et la zone de cœur comme étant le deuxième et le troisième millimètre. L'ensemble des résultats de cette étude sont regroupé dans l'annexe B.

- *Analyses calorimétriques (DSC) :*

Les analyses calorimétrique sont toutes réalisées à la vitesse standard de 10 °C/min de -30 °C jusqu'à 200 °C. Les températures et enthalpies sont moyennées, ce qui confère une

erreur relative de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\pm 2\text{ J/g}$. Ces incertitudes induisent une détermination du taux de cristallinité à $\pm 2\text{ }%$. Ainsi qu'une détermination de l'épaisseur des cristallites selon la relation de Gibbs-Th

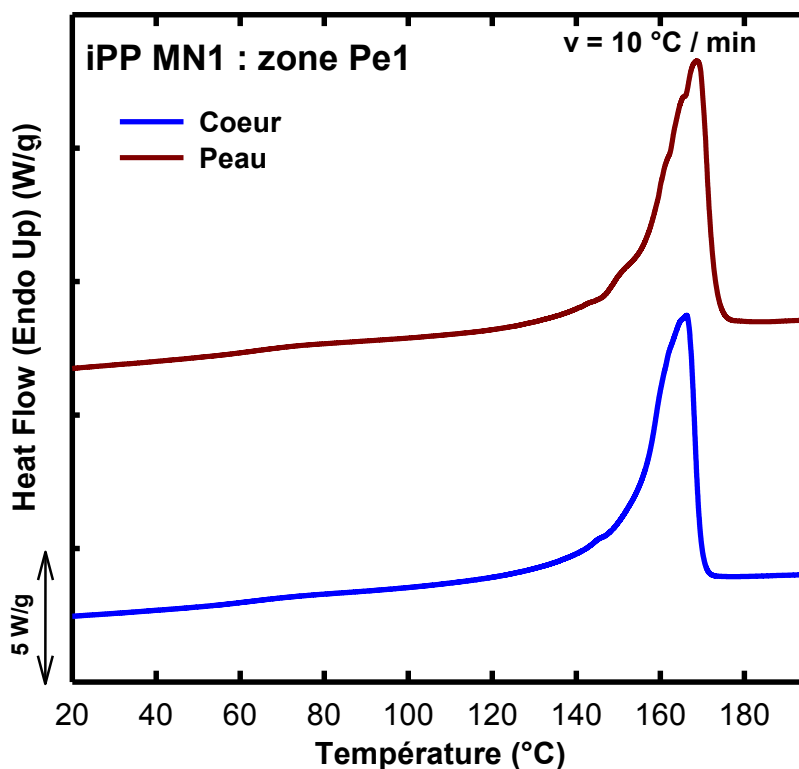


Figure II.2.4 : Thermogrammes de fusion du iPP MN1 obtenus par DSC dans la zone Pe1

Les thermogrammes (Figure II.2.4) obtenus par DSC dans la zone Pe1 des plaques d'iPP ont une allure très similaire, que cela soit à cœur ou à peau du matériau, l'écart au sommet des deux pics est de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui est proche de la marge d'erreur de la technique. L'iPP présente un pic endothermique dissymétrique. Il débute aux environs de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (onset) atteint son maximum à $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pic) et se termine à $172\text{ }^{\circ}\text{C}$ (end), ce pic est assigné à la phase α du iPP. Cependant une bosse située à $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ est plus prononcée sur le thermogramme de la peau de l'échantillon, cela indique la présence de la phase β dans la zone de peau, comme cela est ensuite confirmée par DRX. L'enthalpie de fusion relevée est de $\Delta H_f = 109\text{ J/g}$ (en moyenne sur les deux plaques étudiées). En ne considérant que l'existence de la phase α du polypropylène isotactique, dont l'enthalpie de fusion théorique du cristal pur est $\Delta H_{f,th} = 165\text{ J/g}$ (Wunderlich 1980). Le taux de cristallinité moyen en masse est $X^{DSC} = 66\% \pm 2\%$.

La température de transition n'est pas accessible par DSC pour ce matériau. En effet le changement de pente de la courbe de puissance calorifique en fonction de la température est difficilement détectable, en particulier pour des taux de cristallinité élevés.

La relation de Gibbs-Thomson (II.1.4) nous permet de déterminer l'épaisseur moyenne des cristallites, L_c . Pour cela, il est nécessaire de rappeler certaines valeurs caractéristiques de la phase α de l'iPP (Tableau II.2.1).

σ_e	0,1 J/m ²	Wunderlich (1980)
ΔH_f^0	165 J/g	Wunderlich (1980)
T_f^0	187,5 °C	Wunderlich (1980)
ρ_c	0,936 g/cm ³	Basset <i>et al.</i> (1974), Natta <i>et al.</i> (1960) et Chatani <i>et al.</i> (1977)

Tableau II.2.1 : Données caractéristiques de la phase cristalline du polypropylène α .

Les cristallites de faible épaisseur fondent à basse température et les plus épaisses à hautes températures. L'épaisseur moyenne des lamelles qui commencent à fondre à 150 °C est de 6,5 nm. A $T_f = 169$ °C, L_c vaut 13,1 nm et correspond à la majorité des lamelles cristallines. Enfin à la température limite de 174 °C, l'épaisseur maximale est de 15,7 nm. Le tableau suivant répertorie l'ensemble des données matériau déterminée par DSC.

a.	T_f (°C)			ΔH_f (J/g)
	onset	pic	end	
	150	169	172	
b.	L_c (nm)			X_c (%)
	min	maj	max	
	6,5	13,1	15,7	

Tableau II.2.2 : **a.** Propriétés thermiques du iPP injecté mesurées par DSC **b.** Paramètres microstructuraux déduits

- *Analyse par WAXS*

Des diffractogrammes sont obtenus dans les zones Pe1, Pe2 et Pe3 à cœur et à peau. Nous présentons ci-dessous (Figures II.2.5-6), les diffractogrammes de la zone Pe1 de la plaque, l'ensemble des diffractogrammes de l'étude se trouvant dans l'annexe B. La déconvolution du signal est réalisée (logiciel fityk), après quoi chaque pic est attribué à une famille de plan. Cette indexation du diffractogramme montre bien la présence de la phase monoclinique α et hexagonale β du iPP dans le cas de la zone de peau de l'échantillon. La zone de cœur, quant à elle, est uniquement constituée de la phase α .

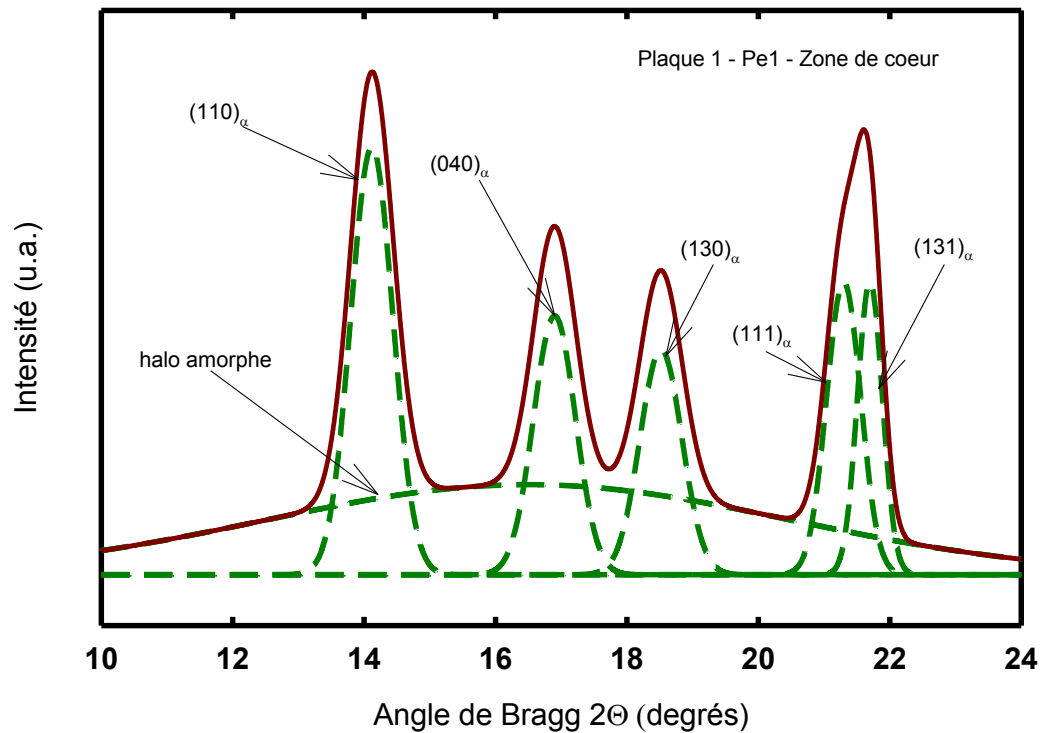


Figure II.2.5 : Diffractogramme du iPP MN1 dans la zone de cœur des plaques injectées de la

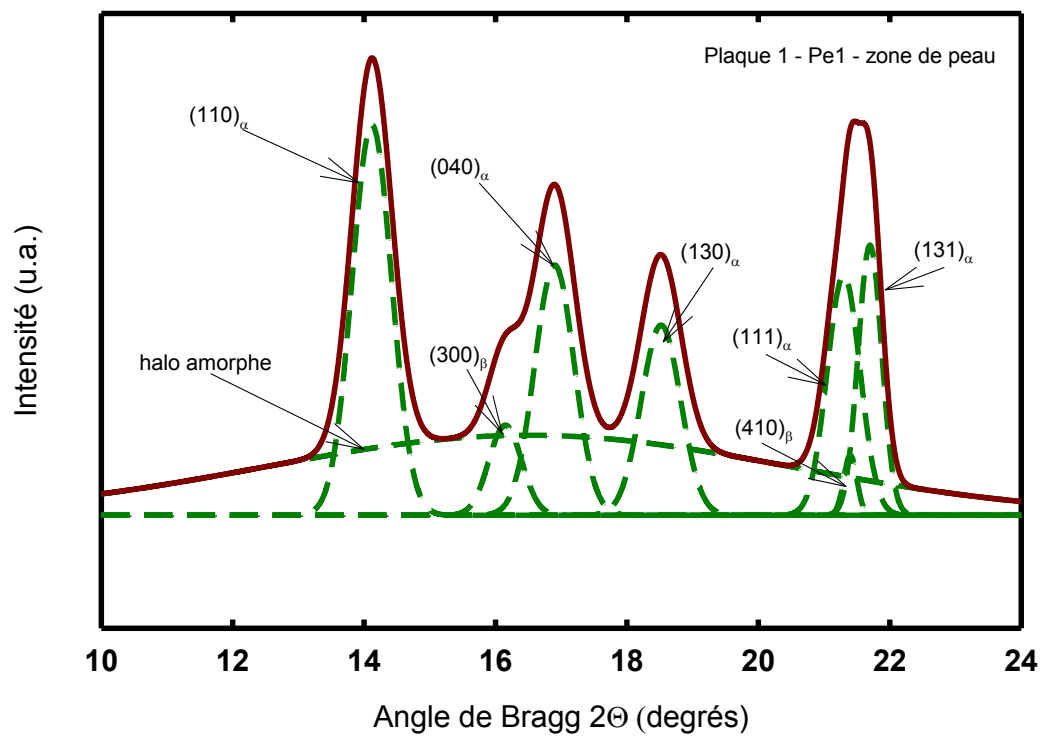


Figure II.2.6 : Diffractogramme du iPP MN1 dans la zone de peau des plaques injectées de la zone Pe1 (source $K\alpha_1\text{Cu}$).

L'intégration des différents pics nous permet le calcul du taux de cristallinité, ainsi que celui de la proportion des phases α et β lorsqu'elles coexistent. Les résultats donnent un taux de cristallinité moyen de $65 \% \pm 2\%$ à cœur comme à peau. En ce qui concerne la zone de peau, elle est constituée à 4,8 % de phase β .

La détermination des largeurs à mi-hauteur des (040) et (130), nous permet de déterminer respectivement la longueur et la largeur des lamelles cristallines de la phase α du iPP. Ainsi en moyenne, les cristallites ont une longueur de 19 nm pour une largeur de 13 nm.

- *Analyse mécanique dynamique*

Les essais de DMA sur le iPP sont réalisés sur la plage de température $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de montée en température de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La figure II.2.7 montre l'évolution du module de Young, E' , et du facteur d'amortissement, $\tan \delta$, en fonction de la température et ceci pour quatre fréquences de sollicitation. Ces évolutions mettent en évidence trois transitions microstructurales, que l'on peut attribuer par ordre d'apparition à la relaxa

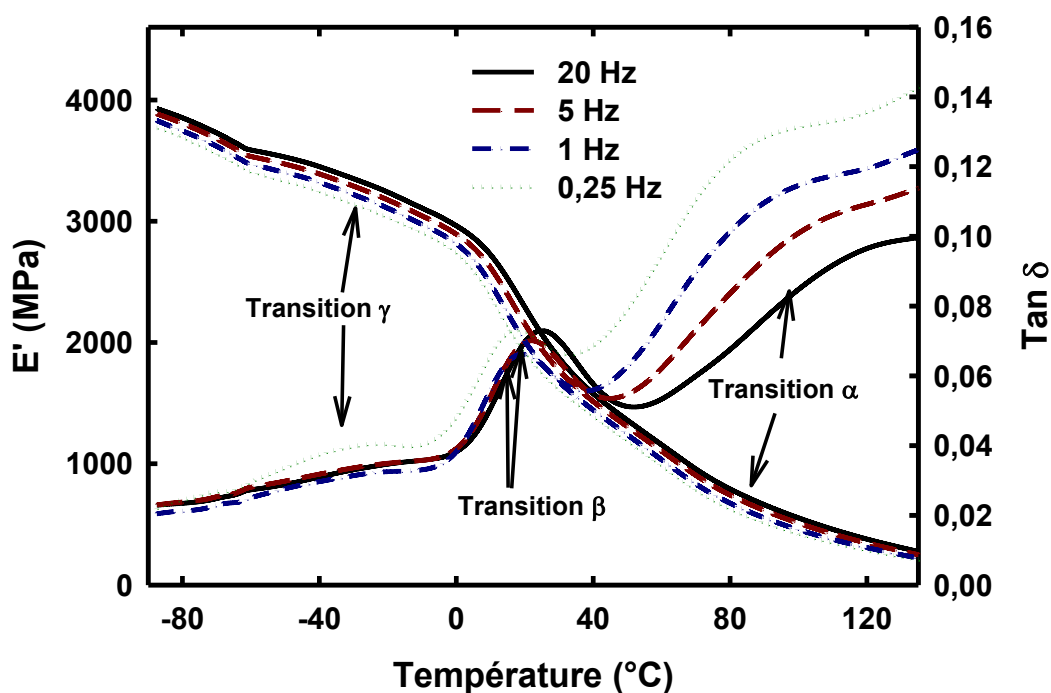


Figure II.2.7 : Evolution du module de Young et du facteur d'amortissement en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation d'une plaque injectée de iPP MN1.

Les températures caractéristiques sont déduites à partir des courbes correspondant à la fréquence de sollicitation de 1 Hz. La relaxation γ est située vers $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, le pic associé est aplati et difficilement discernable. Cette transition est associée à des mouvements très

localisés au sein de la phase amorphe tels que la rotation des radicaux alkyles. La transition β est située vers 17 °C et correspond à la température de transition vitreuse T_g du iPP. Enfin la relaxation α , attribuée aux mouvements locaux de certains radicaux alkyles et à la diffusion de défauts conformationnels au sein de la phase cristalline, est située vers 80 °C.

L'étude réalisée a permis de montrer que l'ensemble de la zone utile (figure II.2.3) des plaques a une microstructure suffisamment homogène pour y prélever des éprouvettes destinées aux essais mécaniques. Cette étude nous permet de bien connaître l'état microstructural du iPP MN1, dont les principaux résultats sont répertoriés dans le tableau II.2.2.

Caractéristiques mesurées	Cristallinité X_c (%)		α (%)	β (%)	Longueur $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur $L_{\alpha(040)}$ (nm)
Techniques utilisées	DSC	DRX	DRX	DRX	DRX	DRX
Plaque à Cœur	66,1	65,2	100	0	19,2	13,1
Plaque à Peau	64,8	65,0	95,2	4,8	18,9	13,0

Tableau II.2.3 : Caractéristiques semi-cristallines du millimètre de peau et de cœur des plaques injectées de iPP MN1.

II.2.2.2 Rappel de résultats de caractérisation des autres matériaux

Ponçot (2009) a étudié la microstructure des plaques injectées de PP/EPR (non chargé, chargé talc et chargé CaCO_3) en sélectionnant différentes plaques au cours de la mise en forme et en réalisant une étude par DSC et DRX dans différentes zones de la plaque, ainsi que dans son épaisseur. Nous rappelons ci-dessous sous la forme de tableau les principales caractéristiques semi-cristallines résultant de cette étude. La conclusion de cette étude est que la morphologie des plaques tout au long de l'injection est régulière, les expériences réalisées à partir de différentes plaques peuvent donc être comparées. La mise en évidence de la structure cœur-peau des échantillons demande, quant à elle, une étude mécanique afin d'observer l'influence de cette peau sur les essais mécaniques.

• *PP/EPR non chargé*

Caractéristiques mesurées	Cristallinité X_c (%)		α (%)	β (%)	Longueur $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur $L_{\alpha(040)}$ (nm)
Techniques utilisées	DSC*	DRX	DRX	DRX	DRX	DRX
Plaque à Cœur	45	44,7	100	0	15,9	14,7
Plaque à Peau	46	44	97,7	2,3	16	14,5

Tableau II.2.4 : Caractéristiques semi-cristallines du millimètre de peau et de cœur des plaques injectées du PP/EPR non chargé

• *PP/EPR chargé μ -talc*

Caractéristiques mesurées	Cristallinité X_c (%)		α (%)	β (%)	Longueur $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur $L_{\alpha(040)}$ (nm)
Techniques utilisées	DSC*	DRX	DRX	DRX	DRX	DRX
Plaque à Cœur	48,5	56	96	4	17,5	13,8
Plaque à Peau	45,5	54	91	9	17	14,2

Tableau II.2.5 : Caractéristiques semi-cristallines du millimètre de peau et de cœur des plaques injectées du PP/EPR chargé μ -talc

- PP/EPR chargé CaCO_3

Caractéristiques mesurées	Cristallinité X_c (%)		α (%)	β (%)	Longueur $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur $L_{\alpha(040)}$ (nm)
Techniques utilisées	DSC*	DRX	DRX	DRX	DRX	DRX
Plaque à Cœur	45,5	50,5	95,5	4,5	15,6	13,8
Plaque à Peau	46,5	47,5	90,5	9,5	15,4	12,7

Tableau II.2.6 : Caractéristiques semi-cristallines du millimètre de peau et de cœur des plaques injectées du PP/EPR chargé CaCO_3

DSC : Le calcul du taux de cristallinité par DSC est réalisé en négligeant la contribution de la phase cristalline de polyéthylène.*

II.2.2.3 Prélèvement des éprouvettes dans les plaques injectées

L'usinage dans les plaques est réalisé de façon identique tout au long de notre étude. Ainsi dans les plaques injectées de la figure II.2.1, les éprouvettes de iPP et de PP/EPR sont découpées dans le sens de l'injection, douze éprouvettes pouvant être usinées par plaque (Figure II.2.8). Les plaques de PP/EPR chargées de talc permettent l'usinage de quatorze éprouvettes de traction (Figure II.2.9) orientées perpendiculairement à la direction principale de l'écoulement. Pour le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 les 2 éprouvettes des extrémités des plaques injectées ne sont pas utilisées.

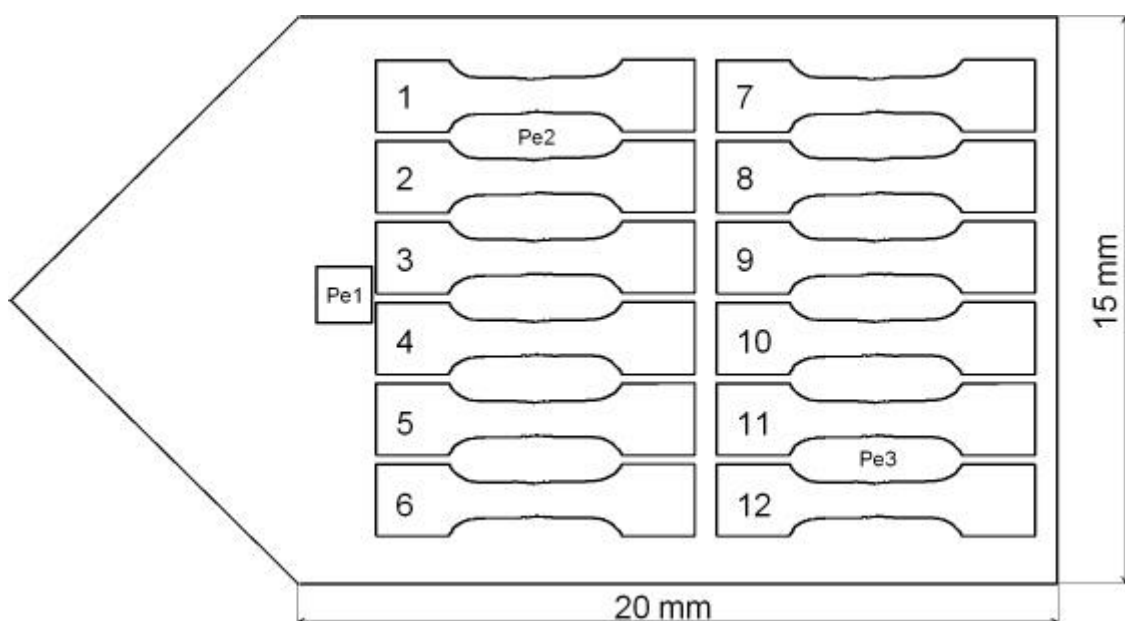


Figure II.2.8 : Représentation de l'usinage des plaques de iPP MN1 ou PPEPR

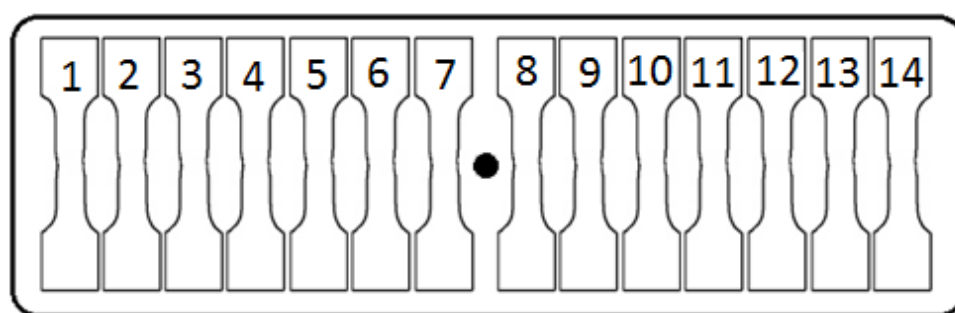


Figure II.2.9 : Représentation de l'usinage des plaques de PPEPR chargé de particules minérales (Les éprouvettes n°1 et n°14 ne sont pas prélevées dans le cas des plaques chargées CaCO_3).

II.2.3 Spectres Raman des matériaux de l'étude

Le paragraphe suivant présente les spectres Raman des quatre matériaux de l'étude. Ils ont été réalisés dans les conditions d'acquisition suivantes : longueur d'onde de 785 nm, réseau 1.200 traits/mm, objectif x50, 120 secondes d'acquisition répétées cinq fois. Les figures suivantes présentent les spectres dans la gamme de nombre d'onde $100 - 3.100 \text{ cm}^{-1}$. La zone de nombre d'onde $1.700 \text{ à } 2.600 \text{ cm}^{-1}$ a été supprimée de l'affichage car elle ne contient pas de bande de diffusion spécifique à nos matériaux. La figure II.2.10 présente le spectre Raman du polypropylène isotactique de notre étude. Une assignation complète des bandes de diffusion du iPP est disponible à la fin de ce chapitre (Tableau II.2.5 de Snyder (1964)).

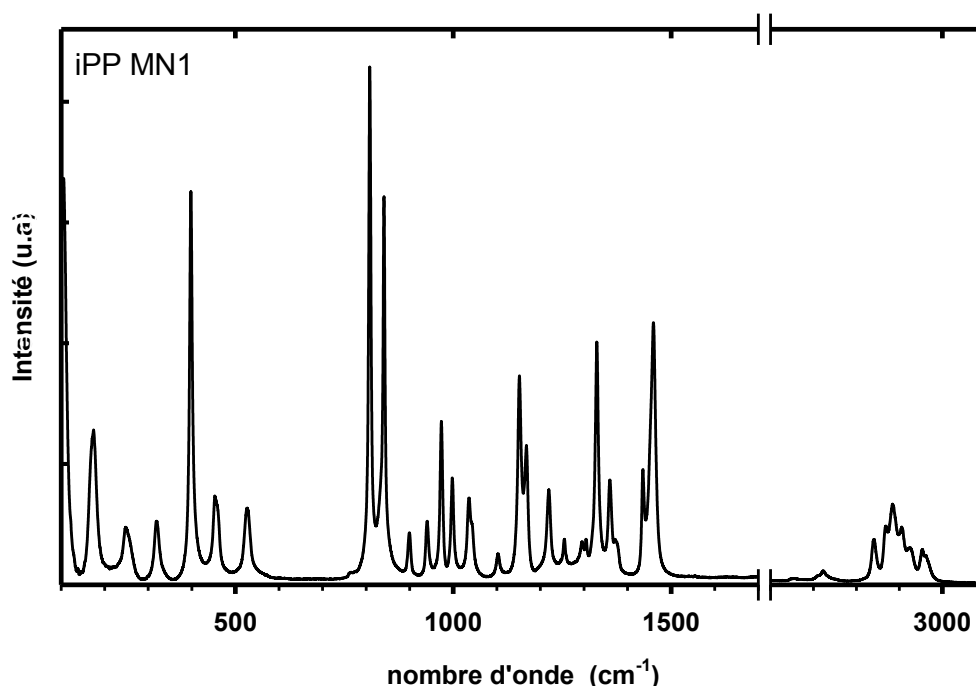


Figure II.2.10 : Spectre Raman du iPP MN1 réalisé à la longueur d'onde 785 nm dans la gamme de fréquence 100 – 3.100 cm^{-1} .

Les principales bandes de diffusion utilisées dans la thèse de Julien Martin (2009) sont rappelées dans le tableau ci-dessous :

Fréquence (cm ⁻¹)				Attribution	Mode de vibration	Phase
T = 25 °C	Intensité	T = 200 °C	Intensité			
809	forte	809	faible	v _s (C-C), r(CH ₂)	Régularité + Fondamentaux	Cristalline (60 %) + Amorphe (40 %)
835	faible	835	forte	v _s (C-C), r(CH ₃)	Fondamentaux	Amorphe
842	forte	842	faible	r(CH ₂)	Régularité + Fondamentaux	Cristalline (65 %) + Amorphe (35 %)
973	forte	-	-	v _{as} (C-C), r(CH ₃)	Régularité	Cristalline
-	-	968	forte	v _{as} (C-C), r(CH ₃)	Fondamentaux	Amorphe
998	forte	-	-	r(CH ₃)	Régularité	Cristalline
-	-	1003	forte	r(CH ₃)	Fondamentaux	Amorphe

Tableau II.2.4 : Attribution des bandes de diffusion Raman à leurs modes de vibrations des liaisons chimiques du iPP. Classification des bandes selon leur appartenance à la phase amorphe ou cristalline. ν_s : élongation symétrique, ν_{as} : élongation asymétrique, r : balancement (Martin, 2009). D'après les travaux de Tadokoro *et al.* (1965), Snyder et Schachtschneider (1964), Zerbi et Piresi (1968), Fraser (1973), Arruebarrena de Baez *et al.* (1995), Brookes *et al.* (1997) et Khafagy (2006).

L'attribution des bandes de diffusion aux phases amorphe et cristalline du tableau II.2.4 a été réalisée à partir d'essais Raman en température. Il est conclu de cette étude que la majorité des bandes de diffusion (et intensité) Raman observées à température ambiante dans le iPP est le résultat de la phase cristalline. Les bandes de diffusion propres à la phase amorphe sont d'intensité assez faible à 25 °C.

La figure II.2.11 représente le spectre Raman du PP/EPR réalisé dans les conditions d'acquisition citées précédemment. Très peu de différences sont observées avec le spectre du iPP MN1. L'ensemble des bandes de vibrations Raman du iPP pur sont observées dans le PP/EPR, avec quelques variations d'intensité relative entre les pics. Il est noté l'apparition de deux bandes de diffusion (de très faible intensité) non observées dans le cas du iPP à 1061 et 1130 cm^{-1} . D'après la littérature elles peuvent être respectivement attribuées à l'étirement des liaisons C-C du polyéthylène. Il n'est pas étonnant d'obtenir si peu de différences entre les deux spectres. La proximité chimique du iPP et des nodules d'EPR induit que de nombreuses bandes de vibration Raman sont communes aux deux matériaux

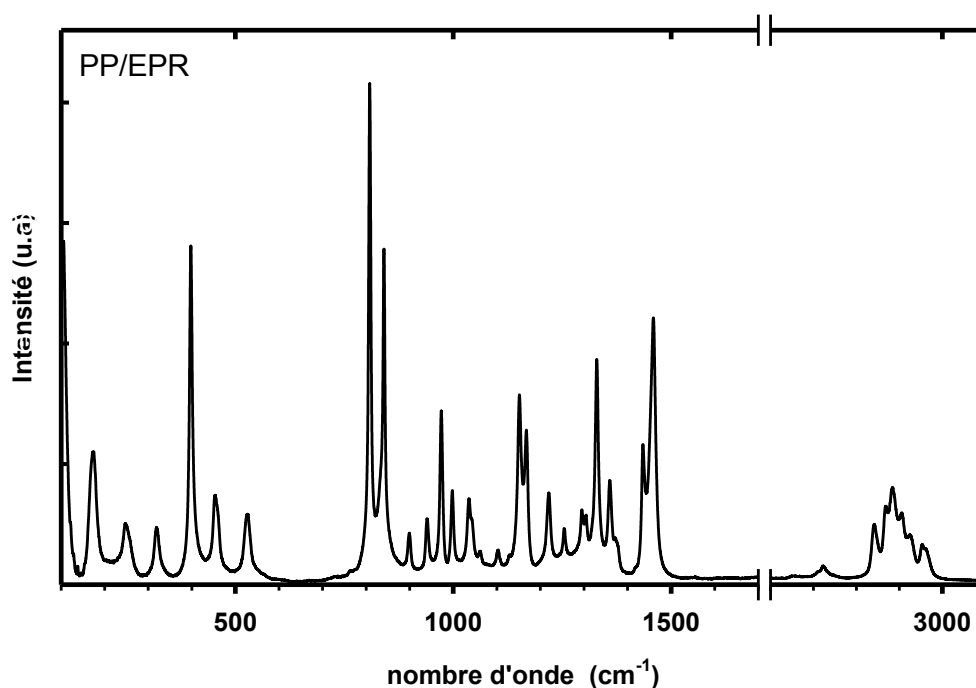


Figure II.2.11 : Spectre Raman du PP/EPR réalisé à la longueur d'onde 785 nm dans la gamme de fréquence 100 – 3.100 cm^{-1} .

La figure II.2.12 représente le spectre Raman du PP/EPR chargé de particule de micro-talc. Le spectre Raman est très semblable à celui du PP/EPR (figure II.2.11). Trois bandes de diffusion appartenant au talc sont identifiées dans le spectre (Rosasco et Blaha (1980)). Une

première à 195 cm^{-1} est associée aux vibrations de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La deuxième bande de vibration est repérée par la fréquence 361 cm^{-1} enfin la dernière bande visible est située à 680 cm^{-1} elle est assignée à l'étirement symétrique du groupement Si-O-Si. Les autres bandes de vibration du talc, référencées dans le tableau II.2.7 ne sont pas visibles dans le spectre soit du fait de la faible concentration en talc soit du fait du signal du iPP. On souligne aussi que la présence du talc au sein du matériau augmente le phénomène de fluorescence (non présenté ici).

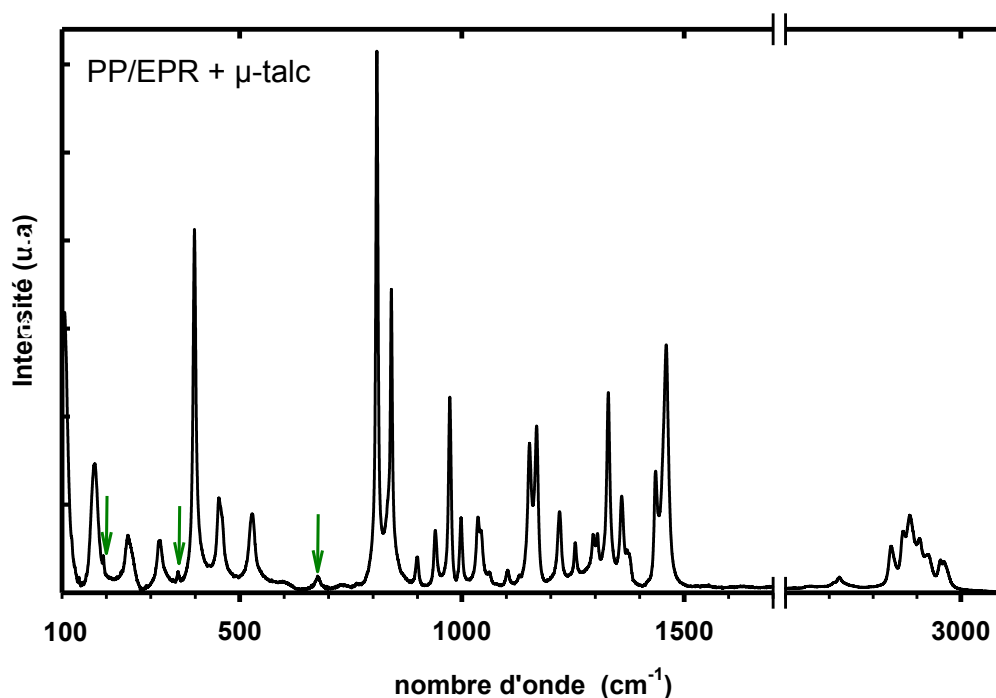


Figure II.2.12 : Spectre Raman du PP/EPR chargé μ -talc réalisé à la longueur d'onde 785 nm dans la gamme de fréquence $100 - 3.100\text{ cm}^{-1}$ (les flèches vertes indiquent les bandes visibles spécifiques au talc).

La figure II.2.13 présente le spectre Raman du PP/EPR chargé de CaCO_3 (à 33 % en masse). L'importante fluorescence du carbonate de calcium présent en grande quantité dans le matériau réduit de façon importante la définition du spectre (comparé aux trois autres matériaux). Cependant l'ensemble des bandes vibrationnelles du iPP sont présentes dans le spectre. Trois bandes spécifiques au carbonate de calcium sont repérées dans le spectre aux nombres d'onde suivant : 282 cm^{-1} , 710 cm^{-1} et 1086 cm^{-1} . Les références sur l'indexation des bandes Raman du CaCO_3 sont nombreuses et diverses selon ces formes. La bande de vibration située à 1086 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison C-O pour la calcite (Tlili et al. (2001)).

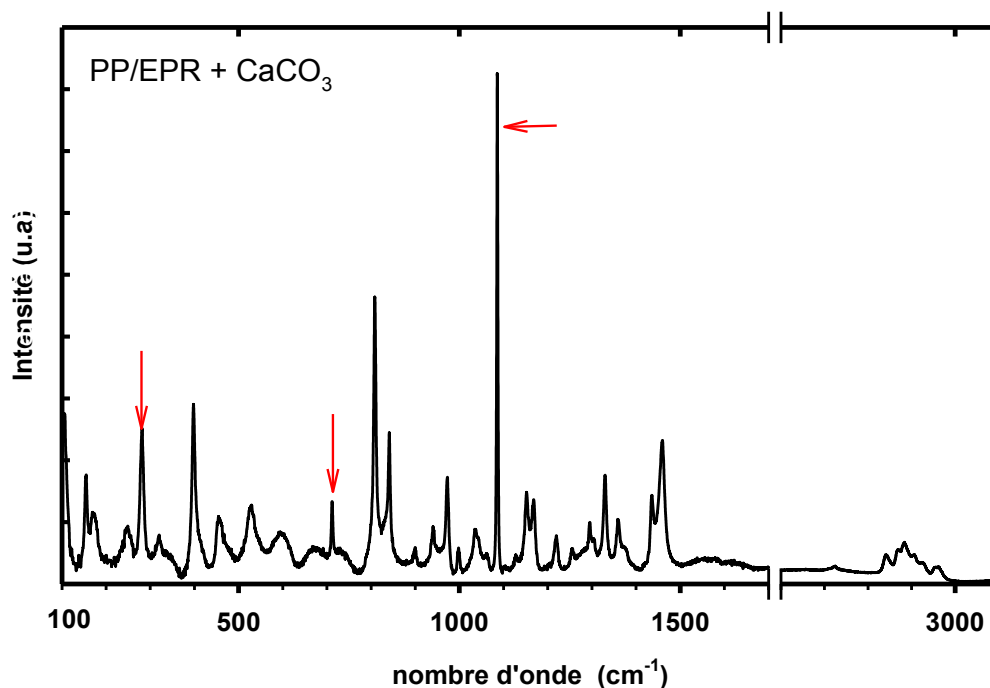


Figure II.2.13 : Spectre Raman du PP/EPR chargé CaCO_3 réalisé à la longueur d'onde 785 nm dans la gamme de fréquence $100 - 3.100 \text{ cm}^{-1}$ (les flèches rouge indiquent les bandes visibles spécifiques au carbonate de calcium).

Raman		Infrared		Polarization	Symmetry	Assignment
Frequency/ cm^{-1}	Intensity	Frequency/ cm^{-1}	Intensity			
—	—	2965	vvs		A	νCH_3 asym.
2957	—	2953	vvs	⊥	A	νCH_3 asym
2920	m	2921	vvs	⊥	A	νCH_2 asym
2905	m	—	—	—	—	—
2883	s	2877	vs	⊥	A	νCH_3 sym
2871	w	2869	vs	⊥	A	νCH_3 sym
2840	m	2840	vs	—	A	νCH_2
1457	vs	1456	s	⊥	A	δCH_3 asym + δCH_2
1435	w	1434	m	⊥	A, E	δCH_3 asym
1371	sh	1376	s	⊥	A, E	δCH_3 sym + CH_2 wag
1360	s	1357	m	⊥	A, E	CH_3 sym ben + σCH
1300	vs	1326	vw	⊥	A, E	$\delta\text{CH} + \text{tCH}_2$
1307	vw	1305	w	⊥	A	$\omega\text{CH}_2 + \text{tCH}_2$
1296	vw	1296	vw	⊥	E	$\omega\text{CH}_2 + \delta\text{CH}$
1257	w	1255	w		A	$\delta\text{CH} + \text{tCH}_2 + \text{rCH}_3$
1220	s	1218	vw	⊥	E	$\text{tCH}_2 + \delta\text{CH} + \nu\text{C}-\text{C}$
1167	sh	1166	m		A	$\nu\text{C}-\text{C} + \text{rCH}_3 + \delta\text{CH}$
1152	vs	1153	w	⊥	E	$\nu\text{C}-\text{C} + \nu\text{C}-\text{CH}_3 + \delta\text{CH} + \text{rCH}_3$
1102	w	1101	vw	⊥	E	$\nu\text{C}-\text{C} + \text{rCH}_3 + \omega\text{CH}_2 + \text{tCH} + \delta\text{CH}$
1034	s	1043	vw		E	$\nu\text{C}-\text{CH}_3 + \nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}$
998	m	998	m		A	$\text{rCH}_3 + \omega\text{CH}_2 + \delta\text{CH}$
973	s	974	m		A, E	$\text{rCH}_3 + \nu\text{C}-\text{C}$ chain
941	m	940	vw	⊥	E	$\text{rCH}_2 + \nu\text{C}-\text{C}$ chain
900	m	900	w	⊥	A, E	$\nu\text{CH}_3 + \text{rCH}_2 + \delta\text{CH}$
841	vs	841	m		A	$\text{rCH}_2 + \nu\text{C}-\text{CH}_3$
809	vs	808	w	⊥	A, E	$\nu\text{CH}_2 + \nu\text{C}-\text{C} + \nu\text{C}-\text{CH}$
530	m	528	v	⊥	E	$\omega\text{CH}_2 + \nu\text{C}-\text{CH}_3 + \text{rCH}_2$
458	m	456	vw	⊥	A	ωCH_2
398	s	396	vvw		A	$\omega\text{CH}_2 + \delta\text{CH}$
321	m	318	vvw	⊥	E	ωCH_2
252	m	248	vvw		A	$\omega\text{CH}_2 + \delta\text{CH}$

Tableau II.2.5 : Assignment des bandes de diffusion Raman et Infrarouge du polypropylène isotactique (Snyder et al. (1964)).

Raman ^a (cm ⁻¹)	Raman intensity ^b	In- frared ^c (cm ⁻¹)	Infrared assignments ^d
64 ^e			
109 ^e	s	169	"brucite"
113 ^e	s	177	"brucite"
119 ^e	s	231	
197	vs	259	⊥ "brucite"
232	m	311	
294	m	344	
307	vw	384	
335	w	392	
366	s	424	
383	w	440	
435	m	452	E ₁ ⁽²⁾ silicate
456	m	465	OH-transition
471	m	499	⊥ "brucite"
		535	
511	vw	670	OH libration
519	vw	687	$\nu_s A_1^{(2)}$
679	vs	779	$\nu_s E_2^{(1)}$ Si—O—Si
789 ^e	m	890	
795 ^e	m	943	$\nu SiO^- (B_1)$
1018	m	1018	TO-E ₁ ⁽¹⁾ ν_{as} Si—O—Si
1049	m	1040	LO-A ₁ ⁽¹⁾ ⊥ ν_{as} Si—O ⁻
3675	m	3677	OH ⁻ stretch

Tableau II.2.7 : Bandes vibrationnelles Raman et Infrarouge du talc (Tableau de Rosasco et Blaha (1980) d'après les travaux de Farmer (1958), Ishi et al. (1967), Russell et al.(1970), Taylor et al. (1970), Wilkins et Ito (1967), et Lazarev (1972)

Chapitre III :

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus au cours de nos travaux. Dans celui-ci, les principaux résultats sont présentés et décrits simplement. Ils seront commentés et analysés dans leur ensemble dans le chapitre IV.

Il s'articule autour de trois parties principales :

- i) la présentation des lois de comportements mécaniques vrais des quatre matériaux de l'étude obtenue suivant un chemin de déformation monotone de traction uniaxiale.
- ii) la détermination *post mortem* et *in situ* de l'évolution microstructurale des différents matériaux avec une attention particulière portée sur les deux micromécanismes fondamentaux de déformation que sont l'orientation des chaînes macromoléculaires et l'endommagement volumique.
- iii) la caractérisation fine et *in situ* des propriétés optiques des différents matériaux en confrontant les résultats obtenus par spectroscopie Raman et diffusion de lumière.

III.1. Comportements mécaniques vrais en traction uniaxiale

Cette partie présente l'ensemble des lois de comportement mécanique vrai en traction uniaxiale obtenues par le système VidéoTractionTM. La première étude présente l'influence relative de l'effet cœur-peau induit par le procédé d'injection sur les comportements mécaniques. La seconde consiste en l'appréciation de l'effet de la vitesse de déformation. Enfin, les quatre matériaux étudiés sont comparés mécaniquement selon leur formulation. Tous les essais ont été réalisés à la température ambiante de 22 °C et leurs résultats sont systématiquement illustrés par les deux courbes contrainte vraie σ_{33} en fonction de la déformation vraie ε_{33} et déformation volumique ε_v en fonction de la déformation vraie ε_{33} .

III.1.1. Influence de la peau d'injection

- Plaques injectées chez Apollor S.A. : Cas du iPP et du PP/EPR

L'étude microstructurale du chapitre II a permis de caractériser l'état initial des matériaux injectés. Nous avons montré une importante hétérogénéité de la microstructure entre les bords et le centre des plaques injectées. Cette dernière zone montre une réelle homogénéité microstructurale qui permet le prélèvement des éprouvettes destinées aux essais mécaniques avec l'assurance d'une bonne reproductibilité des résultats. Cependant, cette zone utile présente le phénomène cœur-peau dû à la mise en forme par injection. En effet, le cœur des plaques a une microstructure semi-cristalline isotrope constituée majoritairement de cristallites de la phase α monoclinique de l'iPP. La peau d'injection, quant à elle, montre une toute autre microstructure. En effet le cisaillement induit lors de la mise en forme privilégie une orientation des chaînes macromoléculaires selon la direction d'injection. Les cristallites, qui en résultent suite au refroidissement, croient perpendiculairement à la direction d'injection dans une structure dite colonnaire. Celle-ci est très majoritairement constituée de la phase cristalline α dans laquelle coexiste une faible quantité de phase cristalline β . Afin de déterminer l'influence de cette peau d'injection sur le comportement mécanique des matériaux, une campagne d'essais mécaniques a été réalisée avec des échantillons bruts et des échantillons dont l'épaisseur a été réduite de 400 μm sur chaque surface par polissage. Les essais ont été réalisés à la vitesse de déformation vraie constante de 5.10^{-3} s^{-1} . Les courbes des figures III.1.1 et III.1.2 montrent les évolutions de la déformation vraie et volumique du iPP et du PP/EPR en fonction de la présence ou non d'une peau d'injection.

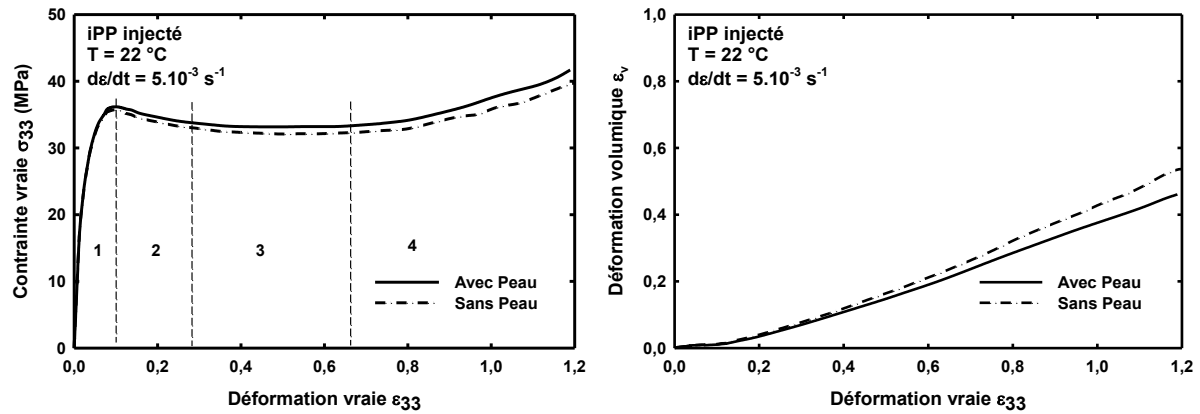


Figure III.1.1 : Comparaison du comportement mécanique du iPP injecté en traction uniaxiale entre des éprouvettes avec et sans peau d'injection. Les différents stades de déformation sont numérotés de 1 à 4.

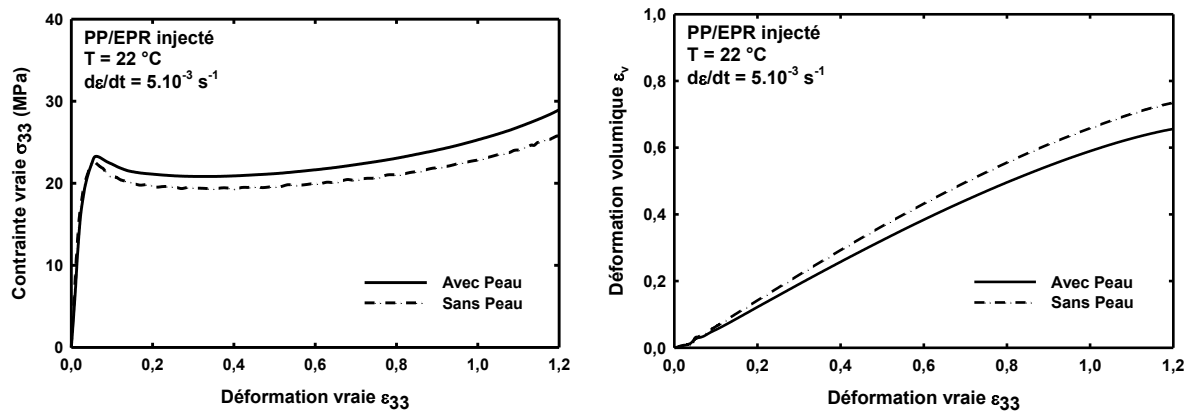


Figure III.1.2 Comparaison du comportement mécanique du PP/EPR injecté en traction uniaxiale entre des éprouvettes avec et sans peau d'injection à 22 °C

Les courbes des figures III.1.1 et III.1.2 présentent le comportement plastique type d'un polymère semi-cristallin déformé au-dessus de sa température de transition vitreuse. Quatre stades successifs (identifiés de 1 à 4 à la figure III.1.1) apparaissent dans les courbes de contrainte vraie – déformation vraie.

Le premier stade correspond au domaine de déformation viscoélastique (Schultz (1974), Brown (1986)). Il peut être découpé en deux parties distinctes. La partie d'élasticité pure, de pente droite, qui permet de déterminer le module d'Young. La seconde partie, dite anélastique, voit la pente initiale décroître progressivement jusqu'au seuil de plasticité ou *Yield point* caractérisé par un maximum local de contrainte. Au cours de la déformation viscoélastique, la déformation retrouve son état de déformation initiale avec le relâchement de la contrainte. Passé le seuil de plasticité, la contrainte diminue légèrement, c'est le stade d'adoucissement structural. La déformation est alors plastique, c'est-à-dire irréversible, elle

demeure lors du relâchement de la contrainte. Le stade suivant est le plateau de plasticité, il est caractérisé par un plateau horizontal de très faible variation de la contrainte avec la déformation. Enfin le dernier stade du comportement vrai se caractérise par l'augmentation rapide de la contrainte, c'est le stade de durcissement structural.

L'influence des peaux d'injection sur les comportements mécaniques vrais du iPP et du PP/EPR est similaire (Figures III.1.1 et III.1.2), à savoir que les contraintes vraies sont plus élevées dans le cas des éprouvettes avec peau d'injection, tandis que les déformations volumiques se développent davantage dans le cas des éprouvettes polies (sans peau). Si on observe avec attention la partie viscoélastique, il apparaît que les comportements sont identiques. Les courbes se superposent et c'est seulement à l'approche du seuil de plasticité que les premiers écarts apparaissent. Dans le cas du iPP, le seuil de plasticité est situé à une déformation vraie axiale de 0,09 (avec et sans peau d'injection), la contrainte au seuil élastique est de $\sigma = 36,2$ MPa pour les éprouvettes avec peau contre $\sigma = 35,7$ MPa en l'absence de peau d'injection. Le PP/EPR quant à lui, a une contrainte au seuil de plasticité de 23,2 MPa et 22,5 MPa avec et sans peau d'injection, respectivement. Ces contraintes sont atteintes pour une déformation identique $\varepsilon = 0,06$. L'écart entre les courbes se creuse avec le développement de la déformation plastique, ainsi pour une déformation $\varepsilon = 1,2$ des écarts de contraintes de l'ordre de 2,1 MPa et 3,3 MPa sont observées pour l'iPP et le PP/EPR, respectivement. En ce qui concerne la déformation volumique, elle augmente de façon linéaire dans les deux matériaux. On constate qu'elle est plus importante dans le cas des éprouvettes sans peau s'injection et que cette écart augmente avec la déformation vraie. Pour la valeur de déformation vraie $\varepsilon = 1,2$, l'écart entre la déformation volumique sans et avec une peau d'injection est de 0,07 pour les deux matériaux.

- Plaques injectées au CRITT Picardie : Cas du PP/EPR chargé talc et du PP/EPR chargé CaCO_3

Les figures III.1.3 et III.1.4 présentent les résultats mécaniques obtenus en traction uniaxiale à la température de 22 °C et la vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1} pour les deux PP/EPR chargés par des particules minérales.

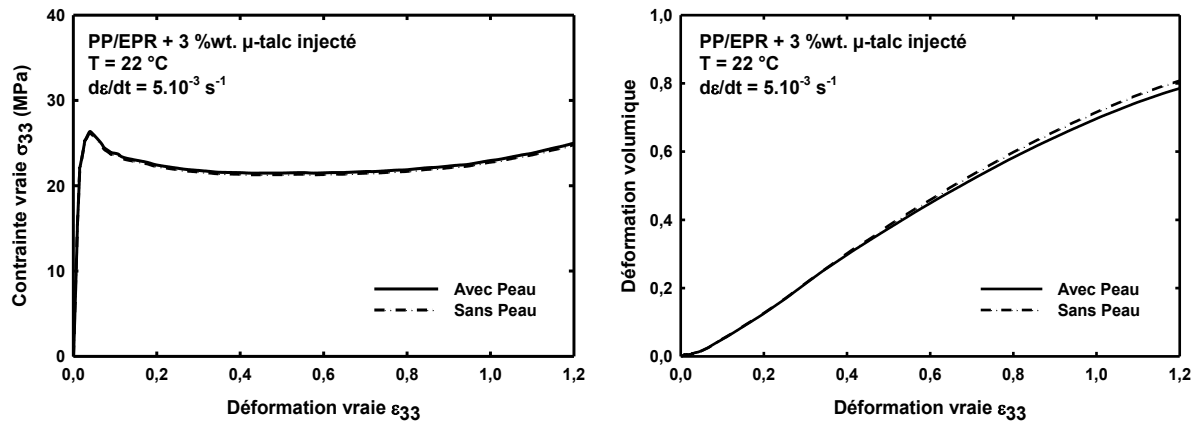


Figure III.1.3 Comparaison du comportement mécanique vrai du PP/EPR chargé talc injecté en traction uniaxiale entre des éprouvettes avec et sans peau d'injection.

Il est constaté que la présence d'une peau d'injection a moins d'influence sur ces deux matériaux chargés que sur la matrice PP/EPR mise en forme chez Apollor S.A. (figure III.1.2). Les courbes de traction avec et sans la peau d'injection sont très proches. Cependant, quelques écarts de contrainte apparaissent aux grandes déformations, mais ces derniers sont inférieurs aux écarts dus à la répétabilité des mesures. On trouve respectivement pour une déformation $\epsilon = 0,037$, correspondant au seuil plastique, des contraintes de 26,2 MPa et 15,7 MPa pour les PP/EPR chargé de particules de talc et de particules de carbonate de calcium, respectivement. La déformation volumique quant à elle, n'est impactée qu'aux grandes déformations par la présence ou non de la peau d'injection. En effet, pour des déformations supérieures à 0,5, correspondant au stade de durcissement structural, les valeurs de déformation volumique sont plus importantes pour les matériaux auxquels la peau d'injection a été supprimée. Pour la déformation vraie $\epsilon = 1,2$, l'écart de déformation volumique est respectivement de 0,05 et 0,03 pour les PP/EPR chargé talc et chargé CaCO_3 .

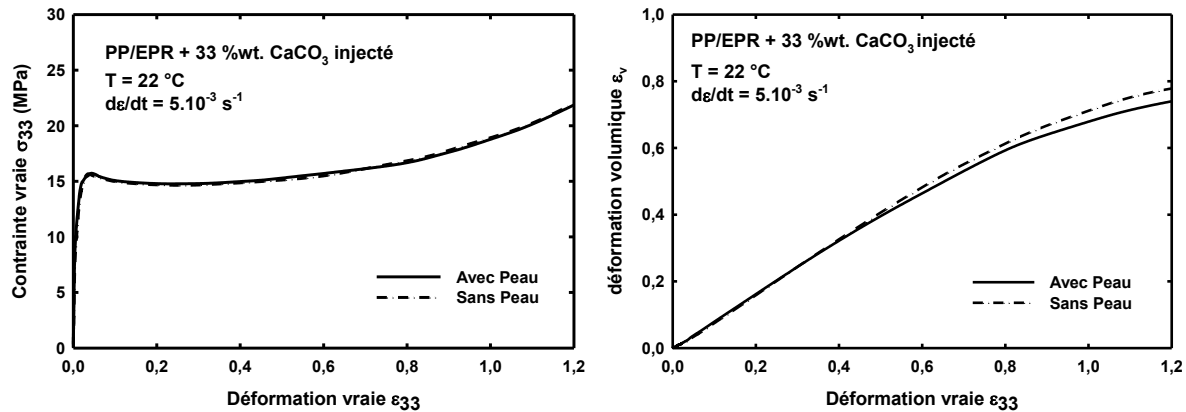


Figure III.1.4 Comparaison du comportement mécanique vrai du PP/EPR chargé CaCO₃ injecté en traction uniaxiale entre des éprouvettes avec et sans peau d'injection.

La peau d'injection a donc une influence sur le comportement mécanique vrai des matériaux sollicités en traction uniaxiale et à température ambiante et cela essentiellement dès l'apparition de la striction, c'est-à-dire dès le domaine de déformation plastique. La contrainte axiale est plus importante en présence de la peau d'injection, mais la déformation volumique associée est plus faible. Néanmoins les écarts observés restent faible. Il a été décidé pour une bonne comparaison entre les différents comportements mécaniques des plaques injectées de conserver les peaux d'injection pour l'ensemble des éprouvettes testées en traction uniaxiale. Il est important de noter que les mesures de VidéoTractionTM sont réalisées en surface, ainsi les écarts observés dans le domaine plastique peuvent en partie être dus à une réponse différente en surface de la déformation interne de l'éprouvette en fonction de la présence ou non de la peau d'injection.

III.1.2. Influence de la vitesse de déformation

Les figures IV.1.5 à IV.1.8 présentent les comportements mécaniques vrais des quatre matériaux étudiés à trois vitesses de déformation vraie différentes : 5.10^{-3} s^{-1} , 1.10^{-3} s^{-1} et 5.10^{-4} s^{-1} , lors d'essais de traction uniaxiale à 22 °C.

- Cas du iPP

La figure III.1.5 montre l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique vrai du iPP. A cette température les quatre stades mécaniques décrits précédemment sont présents. Le premier stade viscoélastique s'étend jusqu'à $\epsilon = 0,09$, la vitesse de déformation modifie la contrainte maximum σ_y qui augmente de façon significative

avec la vitesse. Elle passe de 30,4 MPa à la vitesse $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à la valeur de 36 MPa pour la vitesse $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Cette différence de contrainte perdure au cours de l'adoucissement et du plateau de déformation plastique, puis on constate un resserrement des contraintes dans le domaine de durcissement structural. La déformation volumique quant à elle, est d'autant plus importante que la vitesse de déformation est élevée. On peut décrire son évolution en deux parties : premièrement au cours du stade viscoélastique elle est quasi-nulle, puis à partir du stade d'adoucissement elle augmente de façon quasi-linéaire au cours de la déformation.

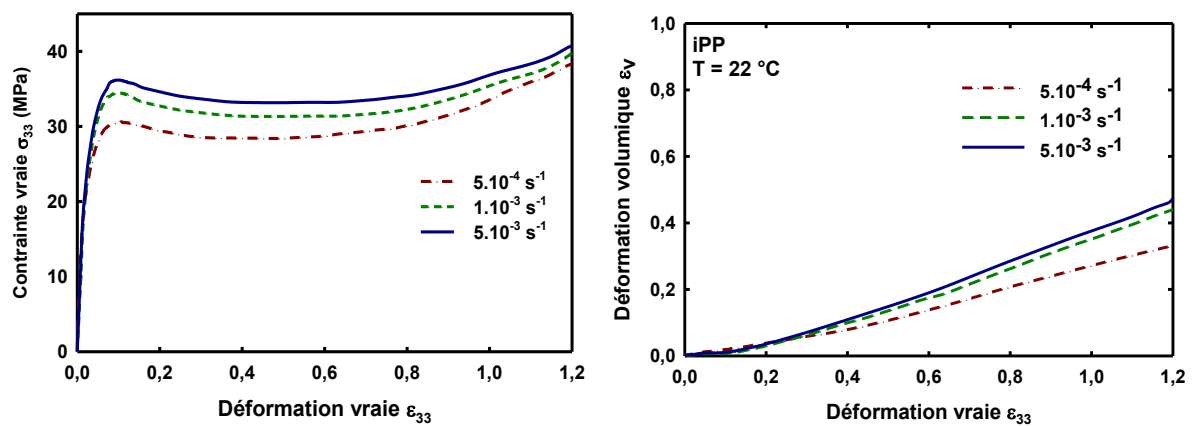


Figure III.1.5 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du iPP à 22 °C.

- PP/EPR

La figure III.1.6 montre l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement vrai du PP/EPR non chargé. Les quatre stades mécaniques définis précédemment sont présents. Le premier, le stade viscoélastique s'étend jusqu'à la déformation vraie de 0,06. Le stade d'adoucissement lui succède et s'achève à $\varepsilon = 0,18$. La contrainte vraie devient alors quasi-constante dans le stade du plateau de plasticité qui se termine pour une déformation vraie de 0,45 ; vient enfin le stade de durcissement structural.

L'augmentation de la vitesse de déformation vraie induit un décalage positif des contraintes. La contrainte au seuil plastique passe de 19,6 MPa à la vitesse $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à la valeur de 23,2 MPa pour la vitesse $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Cet écart se conserve lors de la propagation de la striction jusqu'au stade de durcissement structural où les écarts entre les courbes se réduisent jusqu'à ce qu'elles se croisent pour la déformation vraie $\varepsilon = 1,1$. La déformation volumique quant à elle, augmente avec la vitesse de déformation vraie. Cette augmentation est linéaire jusqu'à une déformation de 0,7, puis diminue aux grandes déformations. L'endommagement volumique finale est fortement dépendant de la vitesse de déformation, sa valeur pour $\varepsilon = 1,2$ est de 0,39 ; 0,56 et 0,6 dans l'ordre croissant des vitesses.

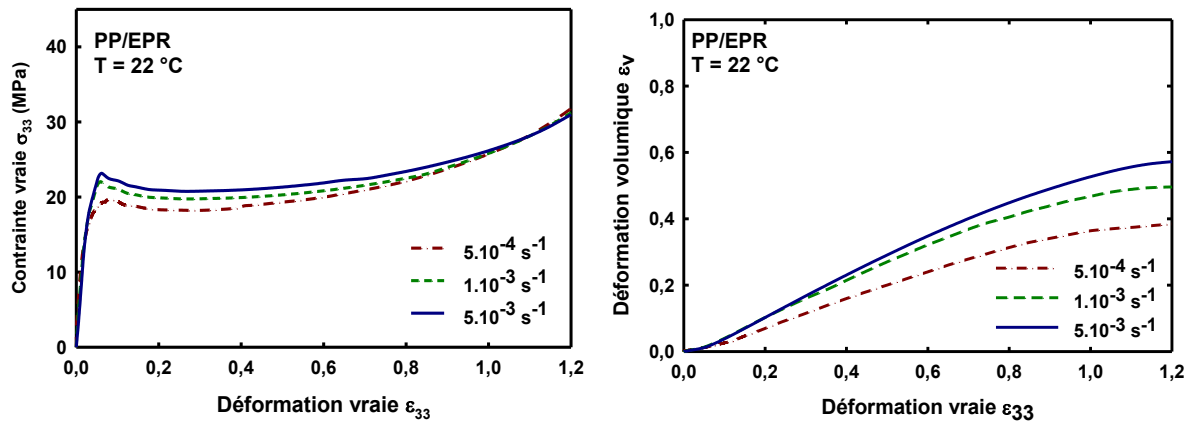


Figure III.1.6 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR

- PP/EPR chargé avec 7%wt. de particules de μ -talc

La sensibilité à la vitesse de déformation du comportement mécanique vraie du PP/EPR chargé μ -talc s'exprime par une modification de la contrainte nécessaire à la déformation du matériau. En particulier au niveau de la limite élastique, σ_y augmente avec la vitesse de déformation. Elle passe de 22,4 MPa à la vitesse $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à la valeur de 26,2 MPa pour la vitesse $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A partir de $\epsilon = 0,6$ on observe une diminution des différences de contrainte entre les courbes, qui finissent par se croiser dans le domaine du durcissement structural pour une déformation vraie de 1,05. Au-delà de cette déformation les comportements vrais sont inversés : la plus petite vitesse correspond à la plus grande contrainte. Les évolutions de la déformation volumique sont semblables en fonction de la vitesse de déformation vraie pour des déformations vraies inférieures à 0,5. Aux grandes déformations, on constate un développement plus important de la déformation volumique

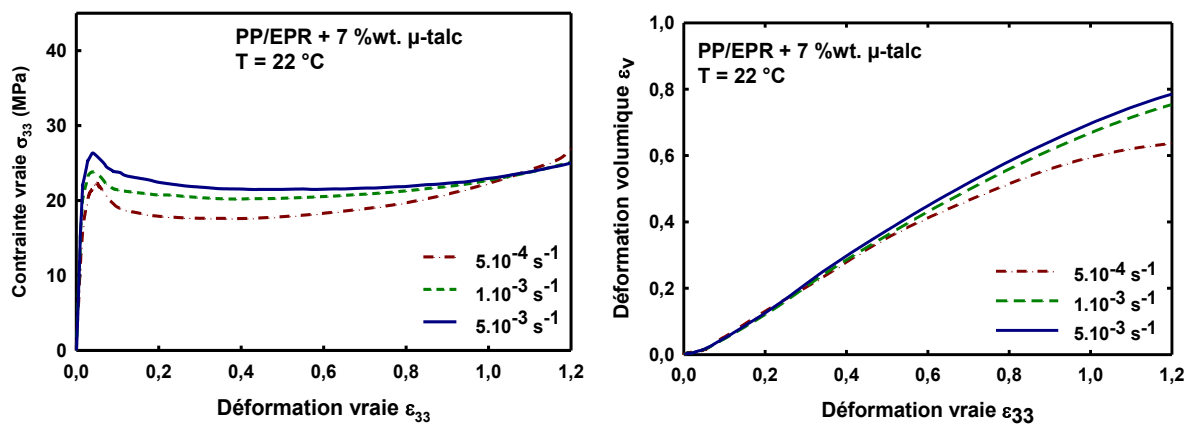


Figure III.1.7 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR chargé talc

- PP/EPR chargé avec 33 %wt de carbonate de calcium

L'augmentation de la vitesse de déformation vraie modifie le comportement vrai du PP/EPR chargé CaCO_3 par un décalage positif en contrainte. Ceci dit cet écart est le moins important observé parmi les 4 matériaux étudiés. La contrainte seuil passe de 13,4 MPa à la vitesse $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à la valeur de 15,7 MPa pour la vitesse $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Un resserrement des contraintes est encore observé au cours du stade de durcissement structurale. Les déformations volumiques se développent rapidement et linéairement jusqu'à $\epsilon = 0,9$, puis leurs évolutions sont moins importantes au cours du durcissement et tendent même vers une asymptote.

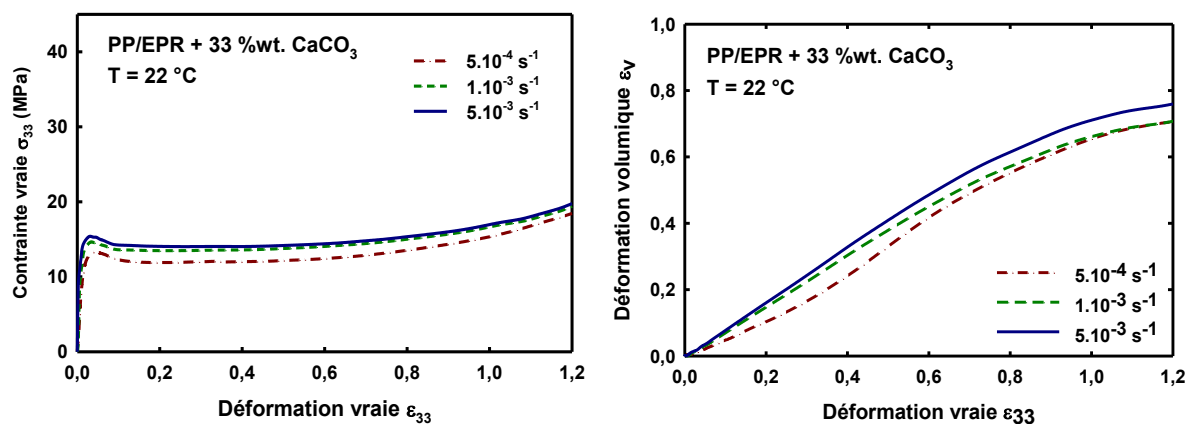


Figure III.1.8 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique vrai en traction uniaxiale du PP/EPR chargé CaCO_3

III.1.3. Comparaison des matériaux

La comparaison du comportement vrai de ces 4 matériaux permet de mettre en évidence l'influence des nodules d'EPR sur la matrice d'iPP, ainsi que la modification du PP/EPR par l'apport de charges minérales de deux types différents. L'apport des nodules d'EPR dans la matrice de iPP diminue considérablement les contraintes, une diminution relative de 36 % de la valeur du seuil de plasticité est notée. L'ajout des charges minérales diminue la limite élastique. En revanche l'ajout de talc augmente de 3 MPa la contrainte au seuil de plasticité tandis que l'ajout de carbonate de calcium la diminue de 7,5 MPa par rapport au PP/EPR sans charge minérale.

Le iPP et le PP/EPR possèdent tous deux une grande amplitude de durcissement, tandis que les matériaux à charges minérales durcissent de façon moins importante. Cette distinction se retrouve dans l'observation des déformations volumiques, le iPP et le PP/EPR ont des comportements assez proches, bien que les variations de volume soient plus

importantes dans le cas du PP/EPR. Les deux PP/EPR chargés quant à eux, ont une déformation volumique plus importante dès les petites valeurs de déformation vraie.

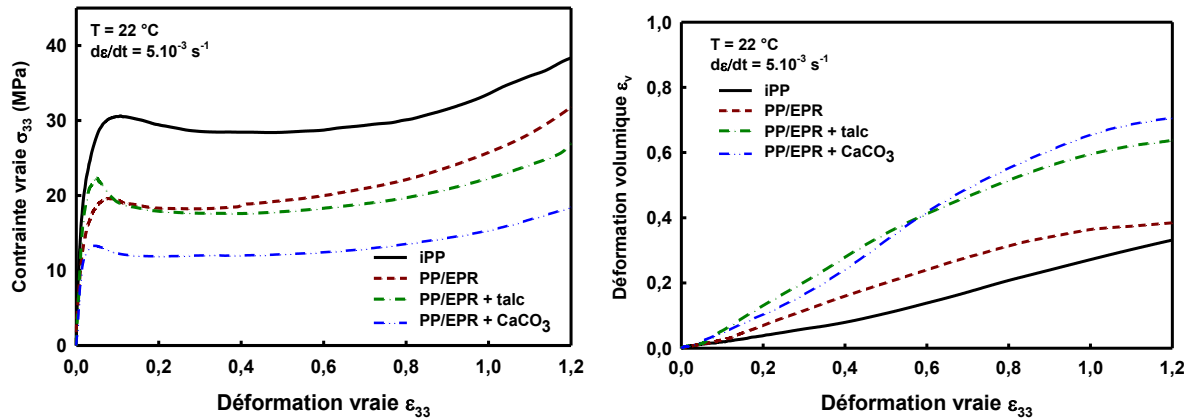


Figure III.1.9 : Comparaison des comportements mécaniques vrais des quatre matériaux de l'étude

Le tableau III.1 rassemble les données caractéristiques de la limite d'élasticité (ϵ_y et σ_y), ainsi que la contrainte vraie et la déformation volumique relevées pour la valeur de déformation vraie $\epsilon = 1,2$.

	iPP	PP/EPR	PP/EPR + μ -talc	PP/EPR + CaCO ₃
ϵ_y	0,09	0,07	0,039	0,037
σ_y (MPa)	36,2	23,2	26,2	15,7
σ ($\epsilon=1.2$) (MPa)	42,3	31,2	25,0	19,8
ϵ_v ($\epsilon=1.2$)	0,47	0,57	0,79	0,76

Tableau III.1.1 : Quelques valeurs caractéristiques illustrant les différences significatives entre les comportements mécaniques vrais des quatre matériaux étudiés.

Les comportements mécaniques vrais des quatre matériaux de l'étude viennent d'être présentés. Les parties suivantes présentent les caractérisations de la microstructure de nos matériaux en fonction de leurs états de déformation. Ces résultats permettront une discussion constructive du rôle de la microstructure sur le comportement macroscopique des matériaux. Nous présentons dans un premier temps les résultats issus des expériences in situ menées au sein du synchrotron Petra III du site Desy lab de Hambourg.

III.2 Etude microstructurale *in situ* par diffraction des rayons X aux grands angles et par spectroscopie Raman à lumière polarisée : Suivi de l'orientation des chaînes macromoléculaires au cours d'un essai mécanique en traction uniaxiale

Cette partie a pour vocation de présenter les résultats obtenus lors des expériences de couplage *in situ* des analyses mécaniques et microstructurales réalisées au synchrotron Petra III de Hambourg. Le montage décrit au paragraphe II.1.3, consiste en la réalisation d'essais de traction uniaxiale couplés à un dispositif de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), ainsi qu'à un spectromètre Raman en configuration polarisée. Dans une première partie les évolutions au cours de la déformation des diffractogrammes X sont commentées, avec entre autre l'apparition notable de la mésophase α_2 . Puis la seconde partie concerne la caractérisation de l'orientation des chaînes macromoléculaires à l'aide des fonctions de Hermans et de la spectroscopie Raman.

III.2.1 Evolution des clichés 2D WAXS au cours de la déformation des quatre matériaux de l'étude

- Cas du iPP

La figure III.2.1 présente 6 diffractogrammes réalisés de façon *in situ* au cours de la déformation du iPP en traction à 22 °C et 5.10^{-4} s^{-1} .

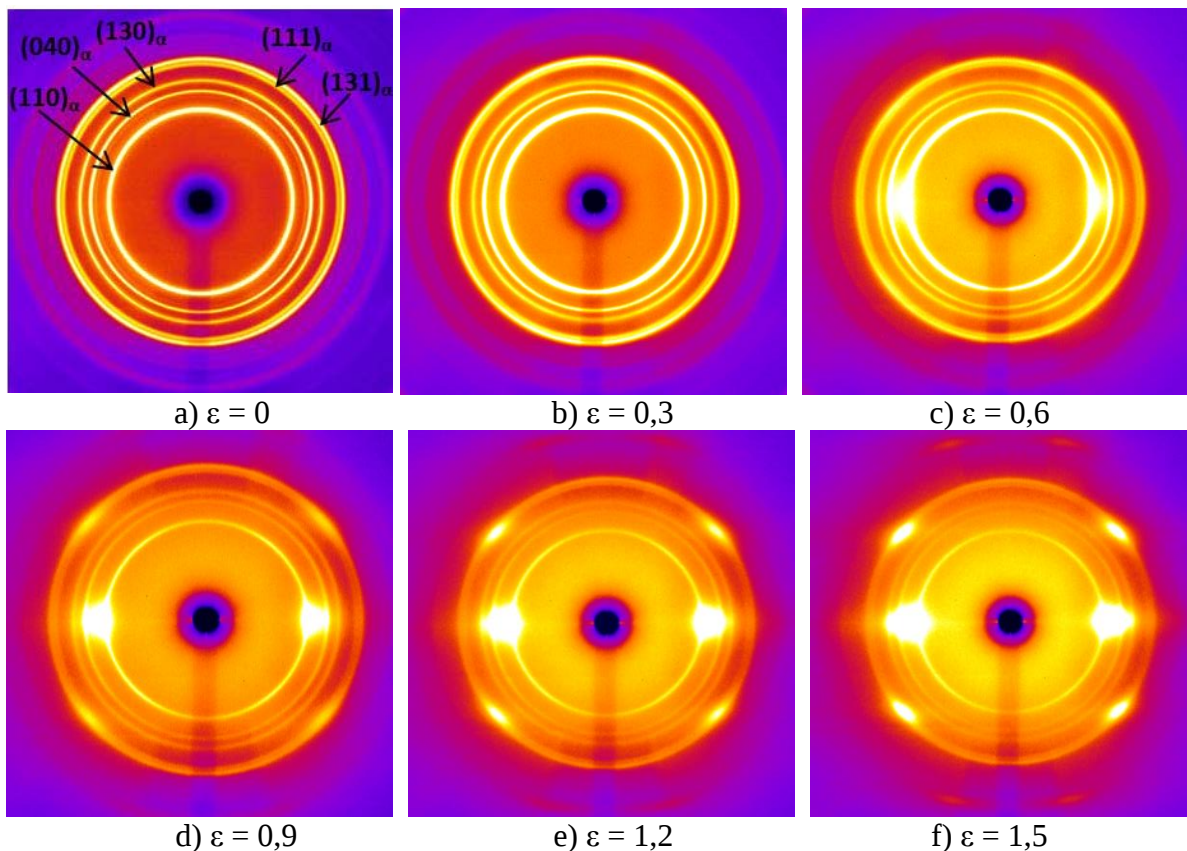


Figure III.2.1 : Evolution des diffractogrammes WAXS du iPP obtenus *in situ* au cours de sa déformation à 22 °C et 5.10^{-4} s^{-1} . La direction de traction est verticale.

La figure III.2.1 a) présente la texture semi-cristalline du iPP non déformé dans son état initial après injection. Les 5 anneaux de diffraction caractéristiques de la maille monoclinique α du iPP sont observés : ils représentent (du centre vers l'extérieur) les plans de diffractions (110), (040), (130), (111) et (131). Ce cliché révèle une certaine anisotropie cristalline due à la mise en forme, puisque les anneaux des plans (040) et (130) montrent une légère variation d'intensité selon l'angle azimutal. On retrouve les observations du paragraphe X, à savoir que les anneaux des plans (040) et (130) présentent une légère anisotropie selon l'angle azimutal caractéristique de l'orientation initiale des plaques injectées. Sur la figure III.2.1 b) qui représente la structure cristalline après une déformation de 0,3 cette variation d'intensité disparaît : l'ensemble des plans diffractant montrent une distribution isotrope. La figure III.2.1 c) nous montre une évolution de la structure cristalline : l'intensité des anneaux (110) et (040) est plus forte perpendiculairement à l'axe de traction, et les anneaux deviennent diffus (Figure III.2.2 a)). C'est le début de l'apparition de la mésophase α_2 du iPP décrite dans la partie I.4.1.1. Elle est étroitement liée à la phase monoclinique α (Corradini et al. (1986-1989) et Auriemma et al. (2005)). Les diffractogrammes des figures III.2.1 d), e) et f) montre l'évolution de cette mésophase. Il en résulte le regroupement des pics de diffraction (110), (040), puis (130) perpendiculairement à l'axe de traction (figure II.2.2 a)) en un halo de diffusion correspondant à un espacement de 5,9 Å. De la même manière, à 45° on observe le regroupement des pics (111) et (131) (figure II.2.2 b)) en un second halo de diffusion correspondant à un espacement de 5,9 Å.

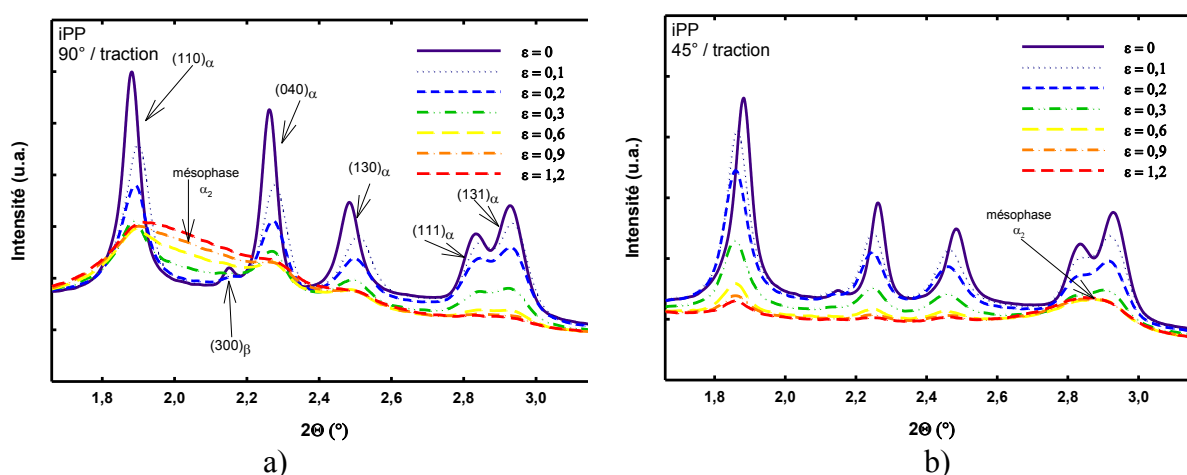


Figure III.2.2 : Evolutions des pics de diffraction du iPP pour des angles azimutaux de a) 90° et b) 45° par rapport à l'axe de traction en fonction de la déformation vraie.

A la figure III.2.2 est observée la disparition du pic de diffraction du plan (300) de la phase hexagonale β au cours de la déformation plastique ($\varepsilon = 0,3$).

- Cas du PP/EPR

La figure III.2.3 présente six diffractogrammes du PP/EPR réalisés *in situ* au cours d'un essai de traction à 5.10^{-4} s^{-1} . Les pics de diffraction de la phase monoclinique α sont indexés à la figure III.2.3 a) représentant l'état initial du matériau injecté. Comme montré dans l'étude microstructurale des plaques injectées, les pics de diffraction des plans (040) et (130) diffractent davantage selon la direction perpendiculaire à l'axe de traction ce qui reflète d'une anisotropie initiale du matériau suite à sa mise en forme. Aucune modification n'est observée entre les figures III.2.3 a) b) et c), c'est-à-dire jusqu'à une déformation vraie de 0,6.

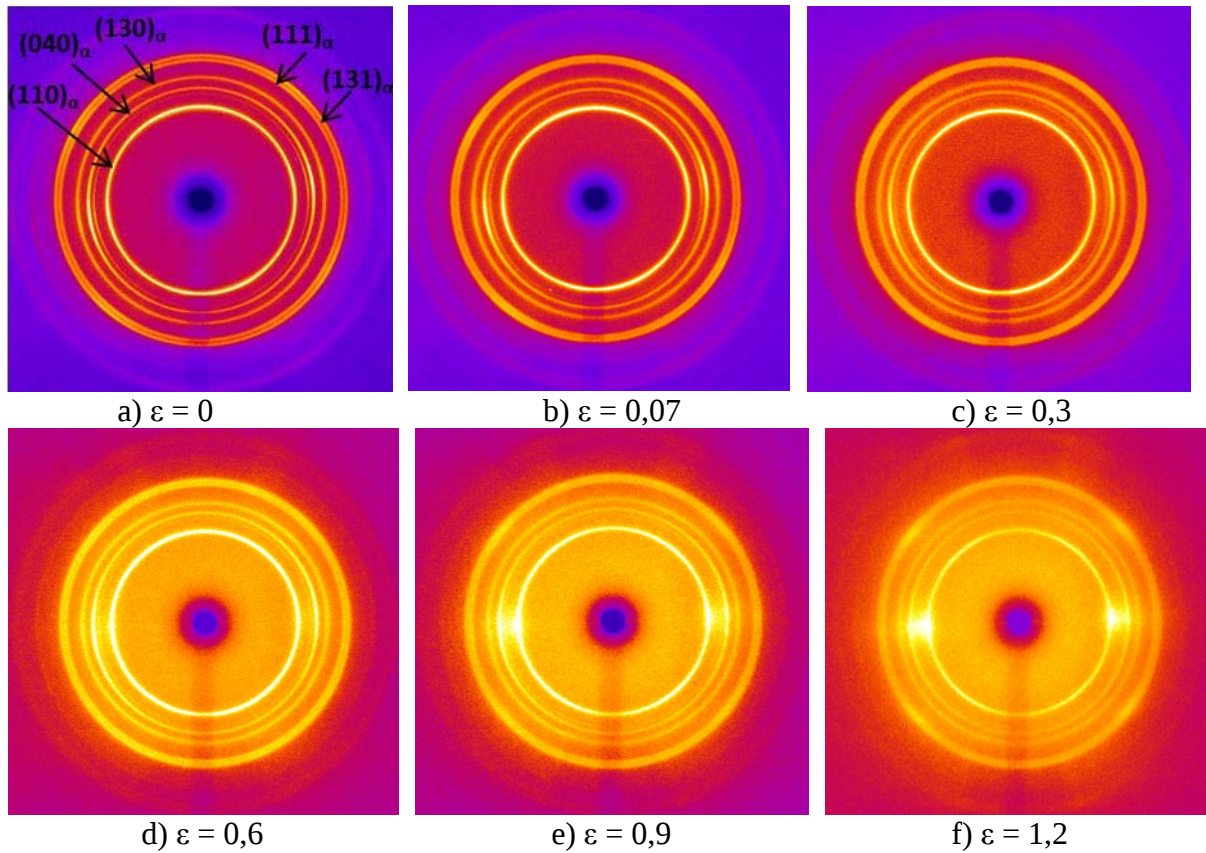


Figure III.2.3 : Evolution des diffractogrammes WAXS du PP/EPR obtenus *in situ* au cours de sa déformation à 22 °C et 5.10^{-4} s^{-1} . La direction de traction est verticale.

Entre les états de déformation 0,6 et 1,2, les pics de diffraction relatifs aux plans (110), (040) et (130) évoluent vers la mésophase α_2 dans la zone perpendiculaire à l'axe de traction (Figure III.2.4 a). Le pic de diffraction du plan (300) de la phase hexagonale β disparaît entre les diffractogrammes correspondant à $\varepsilon = 0,3$ et $\varepsilon = 0,6$. Le second halo de diffusion de la mésophase α_2 apparaît à 45° de l'axe de traction (Figure III.2.4.b)

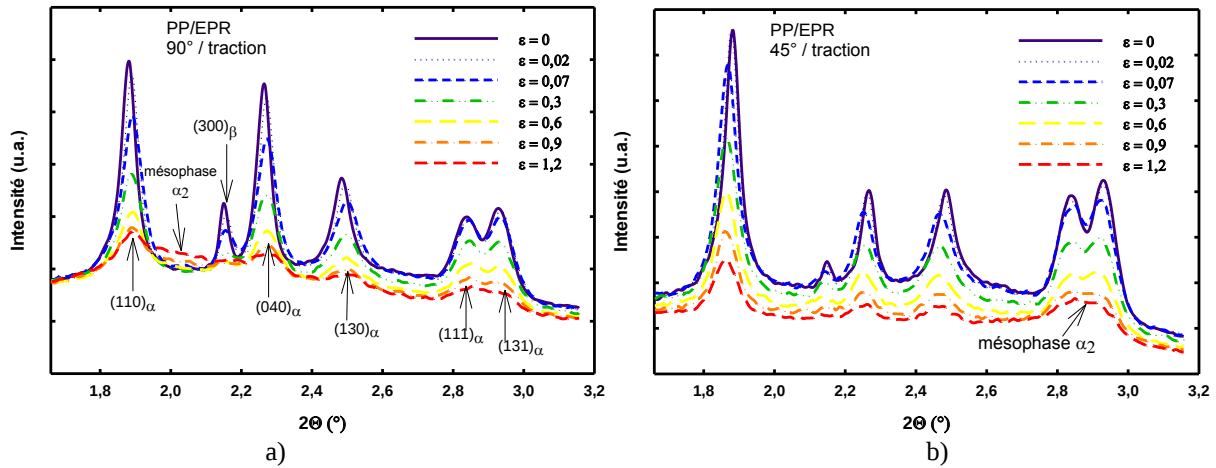


Figure III.2.4 : Evolutions des pics de diffraction du PP/EPR pour des angles azimutaux de a) 90° et b) 45° par rapport à l'axe de traction en fonction de la déformation vraie.

- Cas du PP/EPR chargé μ -talc

La figure III.2.5 présente six diffractogrammes du PP/EPR μ talc réalisés *in situ* au cours d'un essai de traction à 5.10^{-4} s^{-1} .

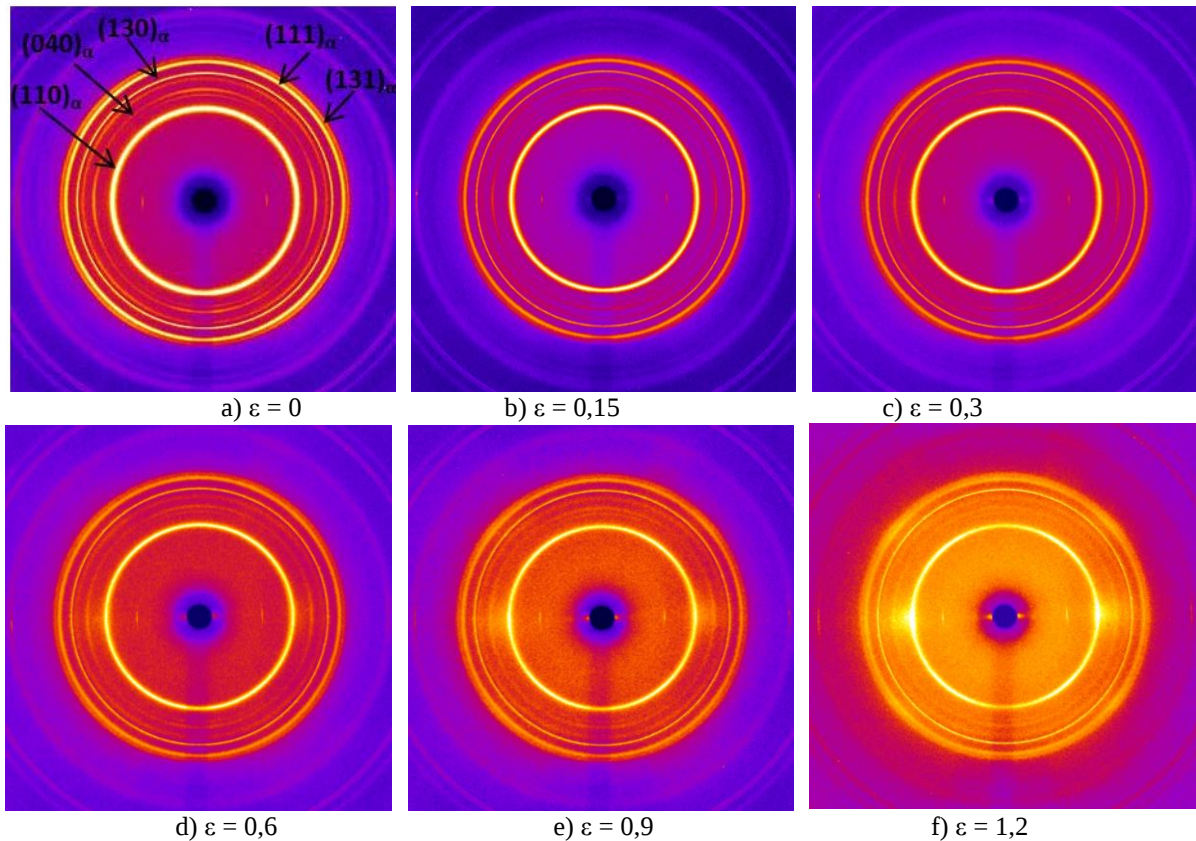


Figure III.2.5 : Evolution des diffractogrammes WAXS du PP/EPR chargé μ -talc obtenus *in situ* au cours de sa déformation à 22 °C et 5.10^{-4} s^{-1} . La direction de traction est verticale.

La figure III.2.5 a) présente le diffractogramme 2D du PP/EPR chargé talc non déformé. Le plan (040) diffracte de façon privilégiée selon l'axe de traction et sa perpendiculaire. Le pic de diffraction associé au plan (300) de la phase hexagonale β n'est pas

observé. On constate aux grandes déformations (Figures III.2.5 d) e) et f)) une diffraction privilégiée des pics (110), (040) et (130) perpendiculairement à l'axe de traction. Les diffractogrammes 2D de la figure III.2.6 a) représentent cette zone. Contrairement au iPP et au PP/EPR on ne distingue pas nettement l'apparition de la mésophase α_2 . Une légère diffusion apparaît à partir de la valeur de déformation 0,9.

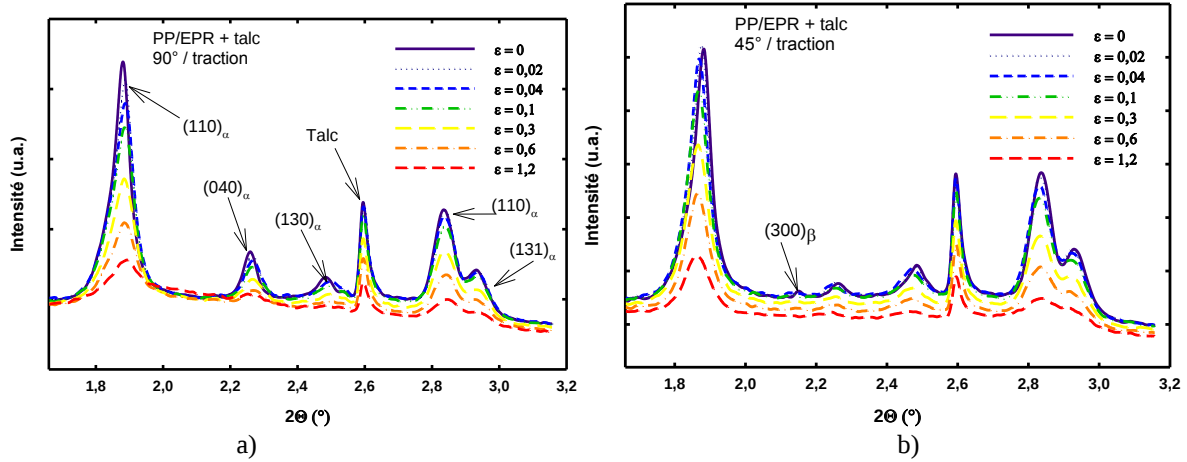


Figure III.2.6 : Evolutions des pics de diffraction du PP/EPR chargé μ -talc pour des angles azimutaux de a) 90° et b) 45° par rapport à l'axe de traction en fonction de la déformation vraie.

- Cas du PP/EPR chargé CaCO_3

La Figure III.2.7 présente six diffractogrammes in situ du PP/EPR chargé CaCO_3 réalisés à différentes valeurs de déformation lors d'un essai de traction à $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

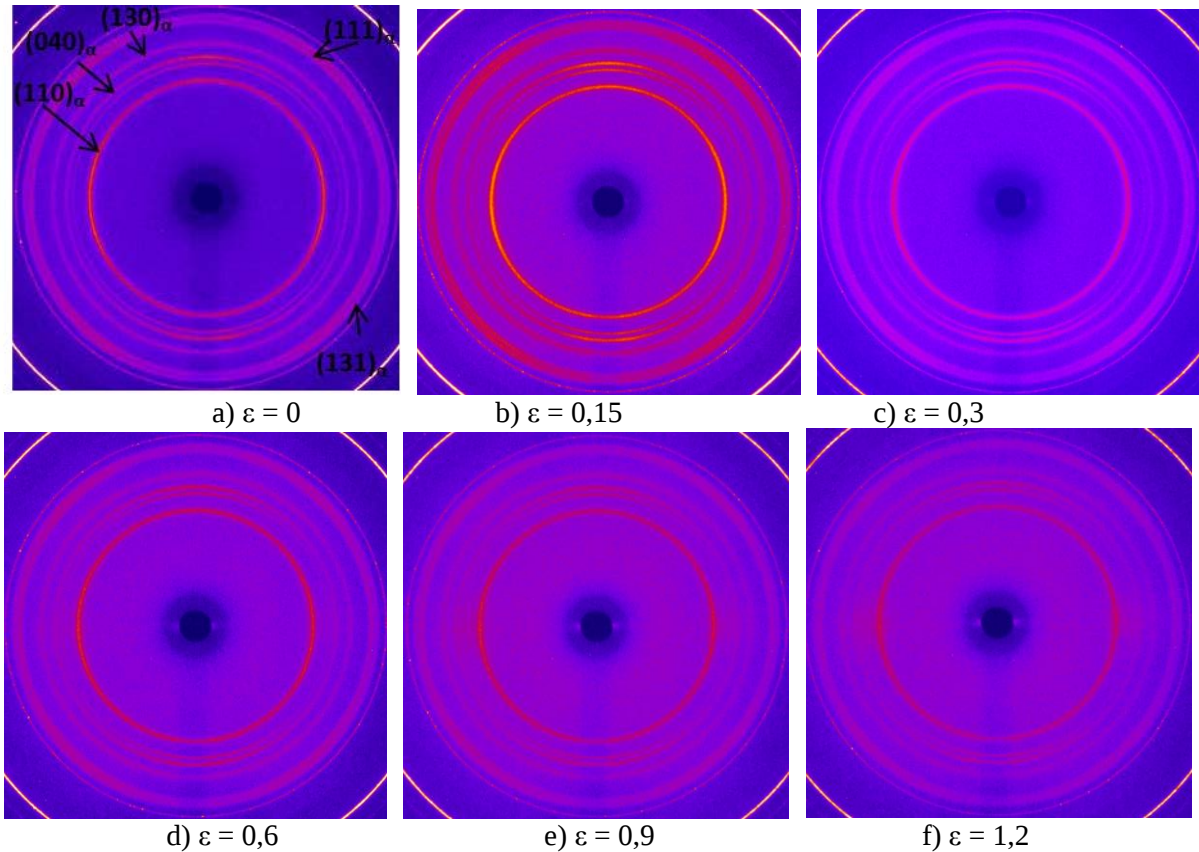


Figure III.2.7 : Evolution des diffractogrammes WAXS du PP/EPR chargé CaCO_3 obtenus *in situ* au cours de sa déformation à 22 °C et $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La direction de traction est verticale.

La figure III.2.7 a) présente le diffractogramme 2D du PP/EPR chargé CaCO_3 non déformé. Le plan (040) diffracte de façon privilégiée selon l'axe de traction. Cela est lié à la mise en forme des plaques dans lesquelles les éprouvettes sont prélevées perpendiculairement à l'axe d'injection (direction TD). Aux grandes déformations (Figures III.2.7 e) et f)) une diffraction privilégiée du pic relatif au plan (110) selon la perpendiculaire à l'axe de traction est observé. L'anneau de diffusion relatif au plan (040) devient isotrope. Sur les diffractogrammes de la figure III.2.8 a) et b) la phase hexagonale β est observée par la présence du pic de diffraction du plan (300), celui-ci ne disparaît pas au cours de la déformation plastique. Contrairement au iPP et au PP/EPR on ne distingue pas ou très peu l'apparition de la mésophase α_2 .

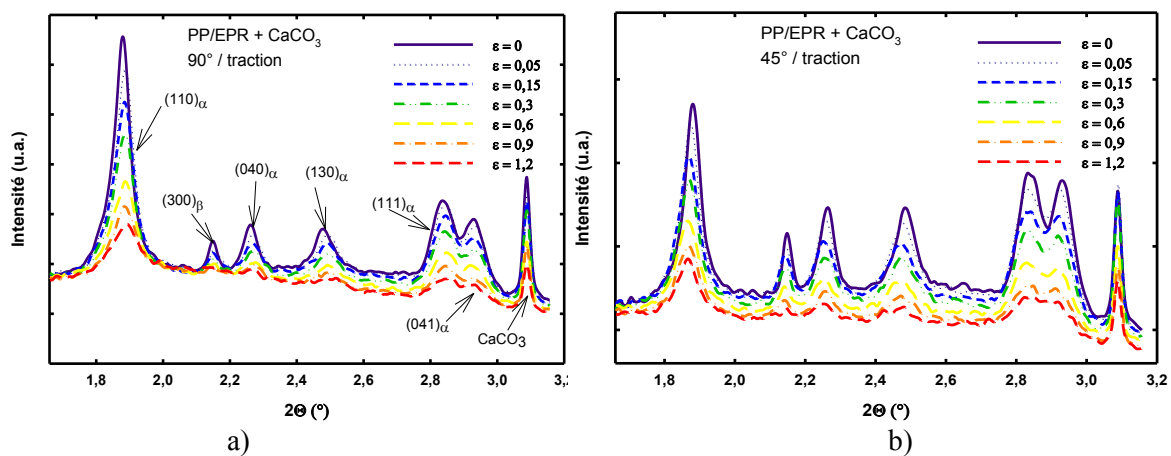


Figure III.2.8 : Evolutions des pics de diffraction du PP/EPR chargé CaCO_3 pour des angles azimutaux de a) 90° et b) 45° par rapport à l'axe de traction en fonction de la déformation vraie.

III.2.2 Observations de l'évolution de la maille cristalline α du PP dans le domaine viscoélastique.

Il est constaté sur l'ensemble des diffractogrammes 2D présentés aux figures III.2.2, III.2.4, III.2.6 et III.2.8 un décalage en position des pics de diffraction des matériaux entre leur état non déformé et déformé. Perpendiculairement à l'axe de traction, les pics de diffraction sont décalés vers les 2θ supérieurs, tandis qu'à 45° de l'axe de sollicitation (tout comme parallèlement à l'axe de traction) les pics de diffractions sont décalés vers les valeurs de 2θ inférieures. Une représentation de la position de l'anneau de diffraction correspondant au plan (110) à différentes déformations est présentée en figure III.2.9 dans le cas du iPP pour qui cet effet est le plus visible. On constate que l'angle de diffraction de l'anneau parallèlement à l'axe de traction diminue au cours de la déformation élastique (de 0 à 0,04), puis devient constante dans le domaine viscoélastique et plastique. Perpendiculairement à la traction l'angle de diffraction augmente légèrement.

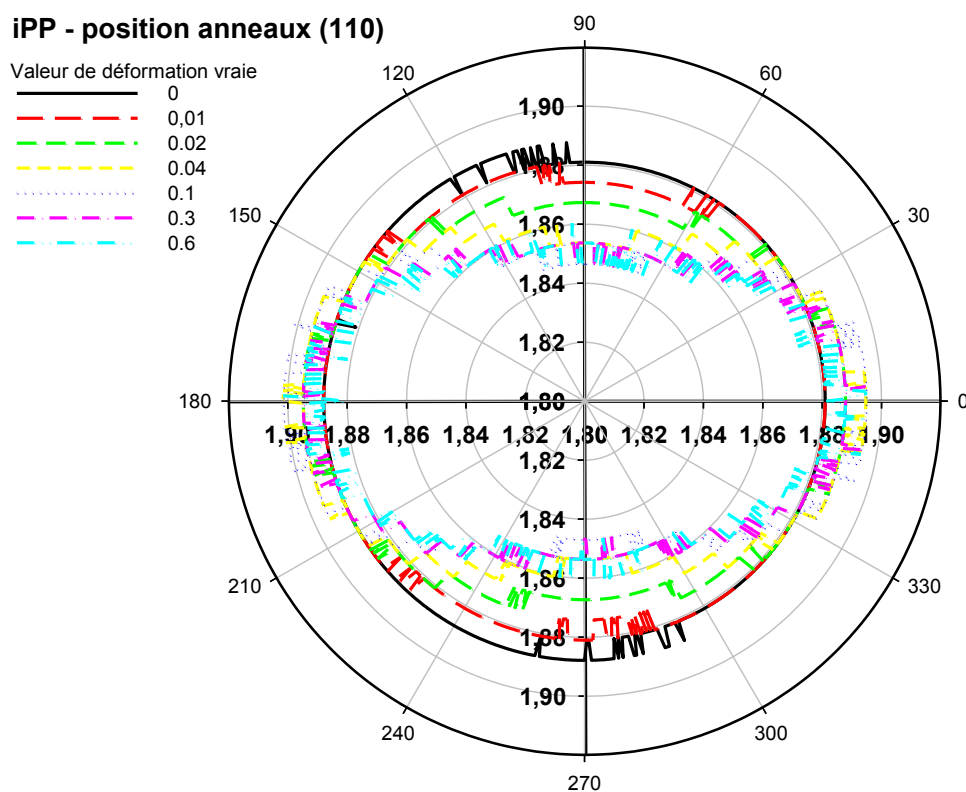


Figure III.2.9 : Position du pic de diffraction du plan $(110)_\alpha$ du iPP en fonction de l'orientation et au cours de la traction. L'axe de traction est vertical.

En termes de distance cela signifie que la distance entre les plans (110) de la maille monoclinique α augmente de $0,12 \text{ \AA}$, pour les cristallites orientées perpendiculairement à la traction. Tandis qu'une légère compression de $0,01 \text{ \AA}$ à lieu sur les cristallites orientées parallèlement à la traction.

Une seconde évolution des anneaux de diffractions de la phase monoclinique α de nos polypropylènes est remarquée. Il s'agit de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction qui augmente avec la déformation. Afin de caractériser ce phénomène, nous avons calculé la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des plans (040) et (130) dans la zone parallèle (0°) et la zone perpendiculaire (90°) par rapport à l'axe de traction. Ensuite en utilisant la formule de Debye-Scherrer (paragraphe II.1.3.2, équation II.1.13), nous avons déterminé la longueur L_{040} et la largeur L_{130} des lamelles cristallines de nos matériaux. Ces résultats sont présentés à la figure III.2.10.

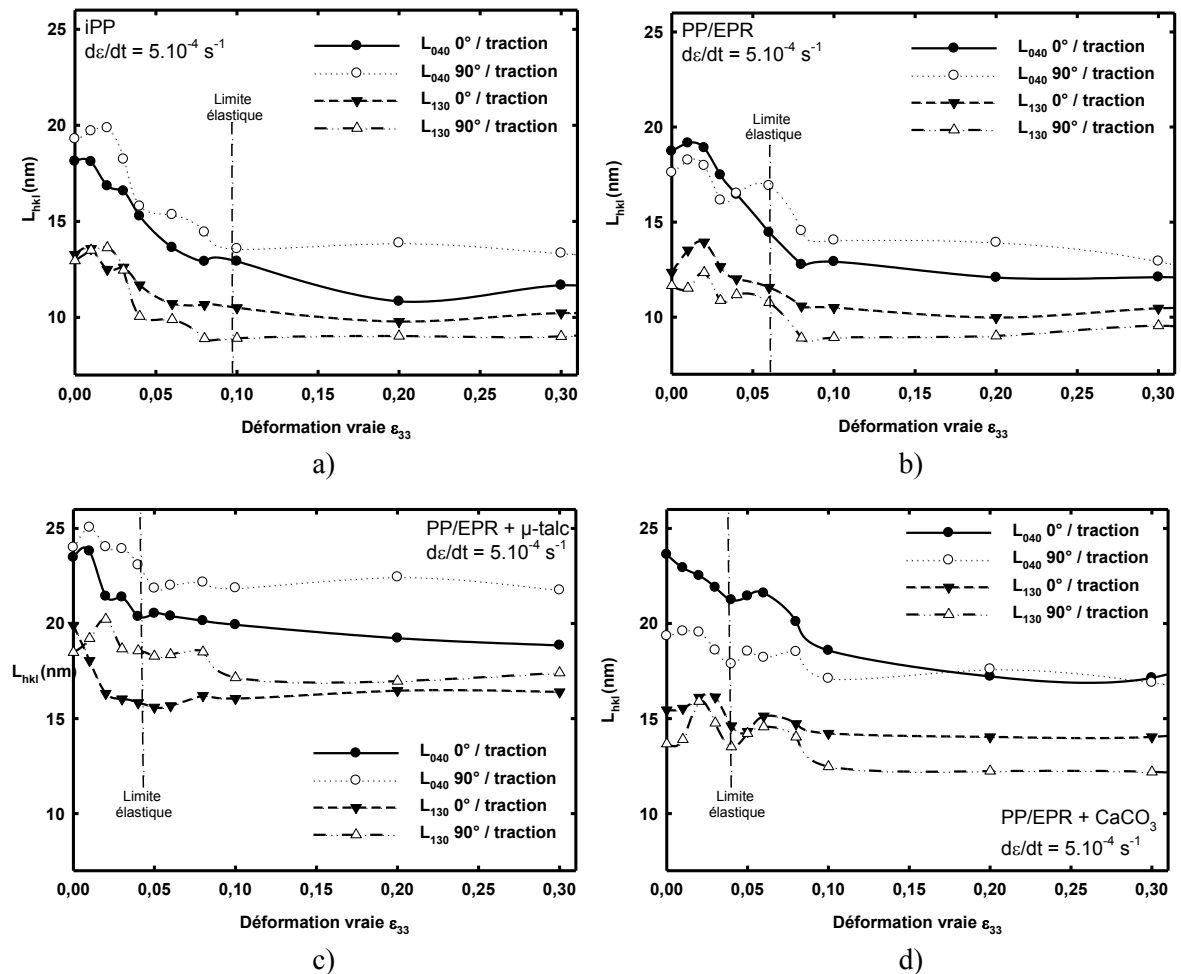


Figure III.2.10 : Evolution de la longueur L_{040} et de la largeur L_{130} des lamelles cristallines de la phase monoclinique α de la matrice de polypropylène des matériaux a) iPP b) PP/EPR c) PP/EPR chargé μ -talc et d) PP/EPR chargé CaCO_3 .

Les dimensions des lamelles cristallines diminuent pour les quatre matériaux entre leurs dimensions initiales et l'état de déformation $\varepsilon = 0,1$. Aux états de déformations supérieures, une stabilisation de L_{040} et L_{130} est observée. On note cependant que dans un certain nombre de cas les dimensions des lamelles cristallines augmentent légèrement aux très petites déformations avant de diminuer comme décrit précédemment. Pour chaque matériau, la longueur L_{040} diminue davantage que la largeur L_{130} . En particulier la longueur L_{040} de la zone des clichés WAXS à 0° par rapport à l'axe de traction diminue de façon plus importante que dans la zone perpendiculaire (90°) par rapport à l'axe de traction.

III.2.3 Quantification de l'évolution de l'orientation des plans cristallographiques de la matrice PP des matériaux par rapport à l'axe de traction

III.2.3.1 Facteur de Hermans

L'orientation macromoléculaire de la phase cristalline α du polypropylène est caractérisée ci-dessous par le facteur de Hermans $H_{(040)/I}$. Une détermination exacte de ce facteur nécessite la réalisation de mesure WAXS selon différentes directions. Mais étant donné la connaissance de l'orientation initiale de nos matériaux et en utilisant l'hypothèse, vérifiée par la littérature (Haudin (1982)), selon laquelle au cours de la traction uniaxiale les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline ont tendance à s'orienter selon l'axe de traction, il est alors possible d'utiliser le calcul du facteur de Hermans dans une direction unique pour caractériser l'orientation des macromolécules.

La figure III.2.11 présente les évolutions des facteurs de Hermans du plan (040) par rapport à l'axe de traction, I. Il est noté $H_{(040)/I}$. Plusieurs comportements sont à distinguer. Pour les PP/EPRs avec charges minérales, les valeurs de $H_{(040)/I}$ obtenues *in situ* sont cohérentes avec les valeurs connues *post mortem* sur ces mêmes matériaux (Ponçot (2009)). Une diminution de façon relativement constante de $H_{(040)/I}$ avec la déformation est observée. Dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 (figure III.2.11 d)) il n'y a pas d'influence de la vitesse de constaté. Tandis que pour le PP/EPR chargé talc (figure III.2.11 c)), un petit écart se crée avec la vitesse. L'orientation est plus faible avec une vitesse de déformation plus petite.

Dans le cas du iPP et du PP/EPR, les valeurs de $H_{(040)/I}$ calculées sont supérieures aux résultats post-mortem issus de la bibliographie (Dahoun (1992), Ponçot (2009), Martin (2009)). Une légère augmentation de la valeur de $H_{(040)/I}$ est observée pour les deux matériaux aux petites déformations, après quoi une diminution importante a lieu. Pour le iPP, $H_{(040)/I}$ tend de manière asymptotique vers -0,5 aux grandes déformations, tandis que pour le PP/EPR, la diminution de $H_{(040)/I}$ est relativement constante la valeur finale est de l'ordre de -0,25. Pour les deux matériaux une influence de la vitesse sur la valeur de $H_{(040)/I}$ est observée.

Cependant les valeurs de $H_{(040)/I}$ doivent être discutées avec attention, car nous avons montré l'apparition de la mésophase α_2 aux grandes déformations, en particulier dans le cas du iPP et du PP/EPR (figures III.2.2 et III.2.4). Le calcul de la fonction de Hermans (040) a été réalisé à partir du calcul de l'intensité du signal dans la gamme 2Θ [2,2-2,35] associé au pic (040), or aux grandes déformations ce pic est englobé dans un halo de diffusion de la mésophase α_2 .

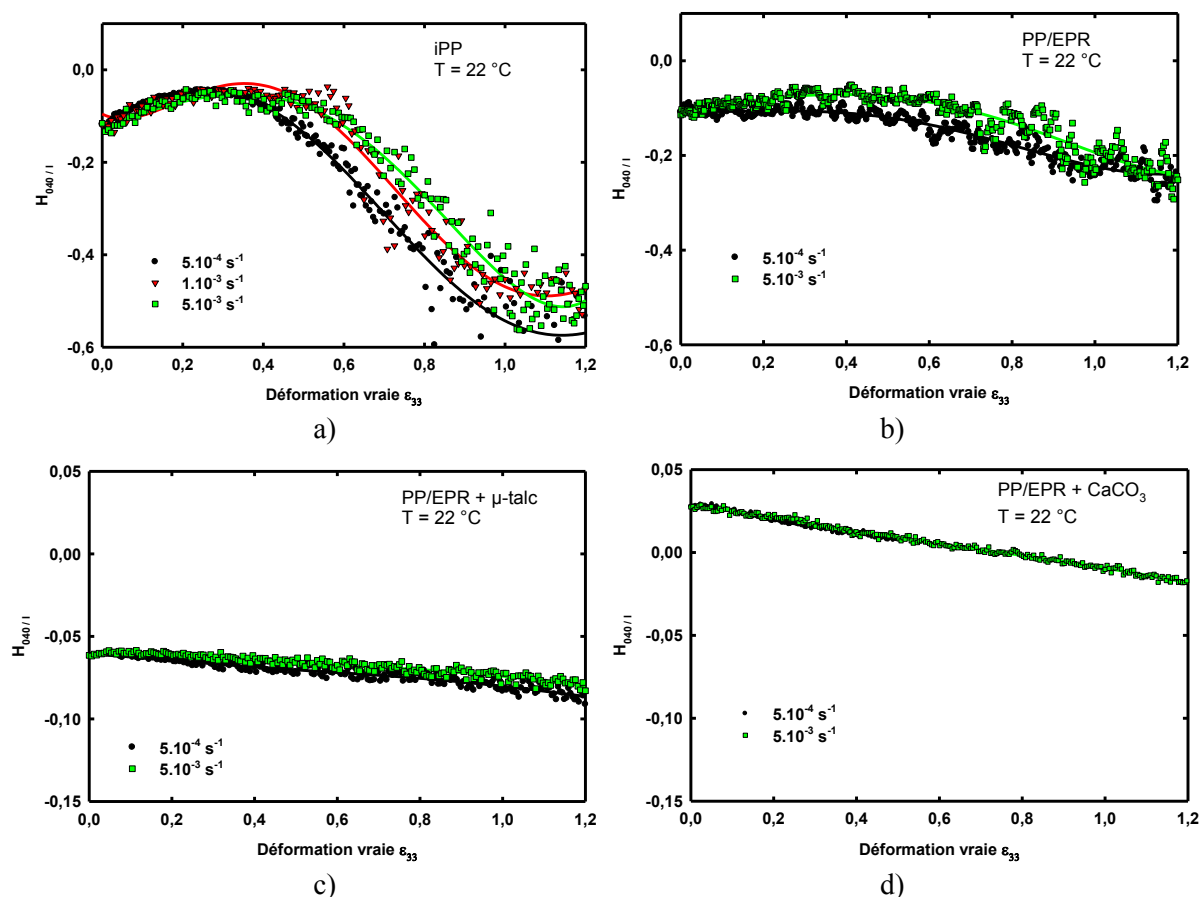


Figure III.2.11 : Facteur de Hermans du plan (040) en fonction de la déformation vraie

III.2.2.2 Orientation par Spectroscopie Raman

Des spectres Raman sont réalisés de manière *in situ* en lumière polarisée selon l'axe de traction. Les conditions d'obtention de ces spectres sont : une longueur d'onde de 785 nm, une puissance laser 300 mW et un temps d'acquisition moyenne de 15 secondes. Le suivi du ratio des intensités intégrées des bandes vibrationnelles situées à 973 cm^{-1} et 998 cm^{-1} nous renseigne sur l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline du polypropylène. La figure III.2.12 présente l'évolution de ce ratio d'intensité en fonction de la déformation et de la vitesse de déformation pour chaque matériau. La vitesse semble jouer un rôle sur l'orientation uniquement dans le cas du iPP (figure III.2.12 a)). Le critère d'orientation passe d'une valeur de 2 à des valeurs supérieures à 3 et 4 en fonction de la vitesse de déformation. Dans le cas du PP/EPR le critère d'orientation augmente assez régulièrement pour passer d'une valeur initiale de 2 à une valeur finale de 3. Pour les PP/EPRs chargés de talc et carbonate de calcium (respectivement figure III.2.12 c) et d)), le critère d'orientation varie seulement entre une valeur de 2 et de 2,5.

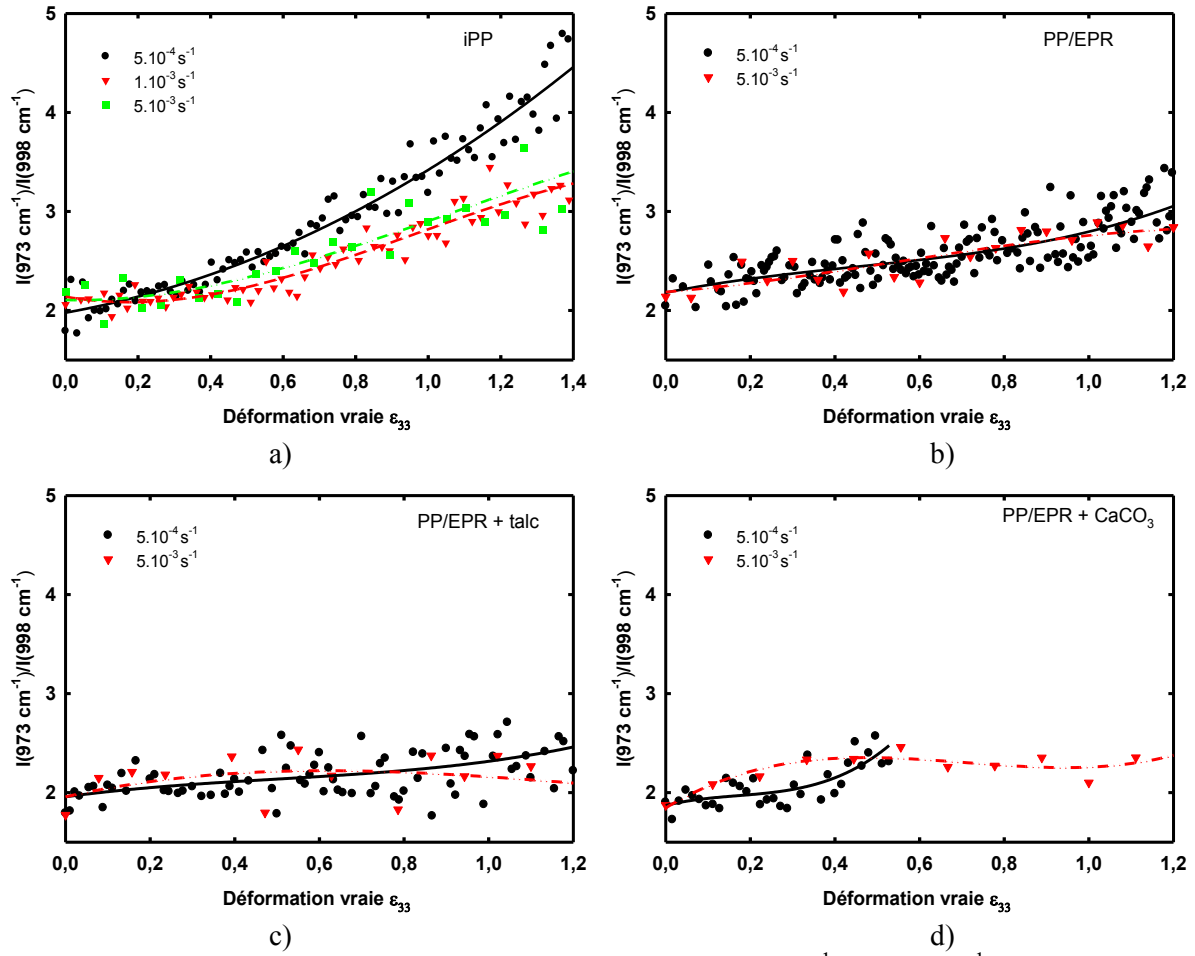


Figure III.2.12 : Evolution du rapport d'orientation $I(973 \text{ cm}^{-1})/I(998 \text{ cm}^{-1})$ lors d'essai de traction uniaxiale in situ par spectroscopie Raman des matériaux a) iPP b) PP/EPR c) PP/EPR chargé talc et d) PP/EPR chargé CaCO_3 .

III.3 Etude microstructural de l'endommagement volumique

Cette partie présente les principaux résultats obtenus au sujet de la caractérisation de l'endommagement volumique. Dans un premier temps les résultats de déformation volumique in situ calculé par VidéoTractionTM sont rappelés afin d'avoir un premier ordre de grandeur pour chacun des matériaux. Une analyse post-mortem, par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), a été réalisée sur le polypropylène isotactique, ainsi que des acquisitions par tomographie X des matériaux portés à la déformation maximale $\epsilon = 1,2$. Enfin on présentera des images MEB obtenues sur les différents matériaux. Les résultats post-mortem de radiographie X sont uniquement abordés dans la discussion (chapitre IV en corrélation avec la VidéoTractionTM).

III.3.1 Evolution de la déformation volumique par VidéoTractionTM

Les différentes mesures de déformation volumique ont été présentées dans la partie III.1 des figures III.1.5 à III.1.8. Nous rappelons ici les principales observations. La vitesse de déformation a une influence importante sur le iPP et le PP/EPR, cette influence est moins significative pour le PP/EPR chargé μ -talc et devient quasi-inexistante pour le PP/EPR chargé CaCO_3 . Le matériau possédant le plus fort taux de déformation volumique est le PP/EPR chargé CaCO_3 , puis le PP/EPR chargé μ -talc, vient ensuite le PP/EPR, puis le iPP dont la déformation volumique est de moitié inférieure aux matériaux à charges minérales.

III.3.2 Mesure SAXS

Les mesures ci-dessous de caractérisation par la diffusion des rayons-X aux petits angles de la cavitation ne sont présentées que dans le cas du polypropylène isotactique. L'iPP est le matériau central de l'étude et il a l'avantage d'être le seul matériau de l'étude à être composé exclusivement d'une matrice. La technique SAXS reposant sur les variations de densité électronique de la matière, il devient très complexe de déterminer des informations à propos de l'endommagement volumique par cavitation dans le cas, où le matériau présente des charges qui diffusent également, et de façon importante les rayons X. Dans le cas du iPP, l'origine de la diffusion est la conséquence de la différence de densité entre la phase amorphe et la phase cristalline, clairement observable à l'état initial, puis au cours de la déformation la différence de densité entre les zones faiblement endommagées et fortement endommagées devient la cause principale de la diffusion aux petits angles.

III.3.2.1 Evolution des clichés SAXS post mortem à différents taux de déformation

La série de clichés SAXS présentée ci-dessous a été obtenue à l'ESRF sur la ligne D2AM/BM2 réalisé par Laurent David de l'IMP, université Claude Bernard Lyon 1 et Cyrille Rochas du CERMAV, Grenoble. L'énergie incidente de la ligne est de 16,000 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 0,77 Å. Les clichés ont été réalisés à une distance échantillon-détecteur d'environ 160 cm en s'appuyant sur une calibration au béhénate d'argent (cf partie II.1.3).

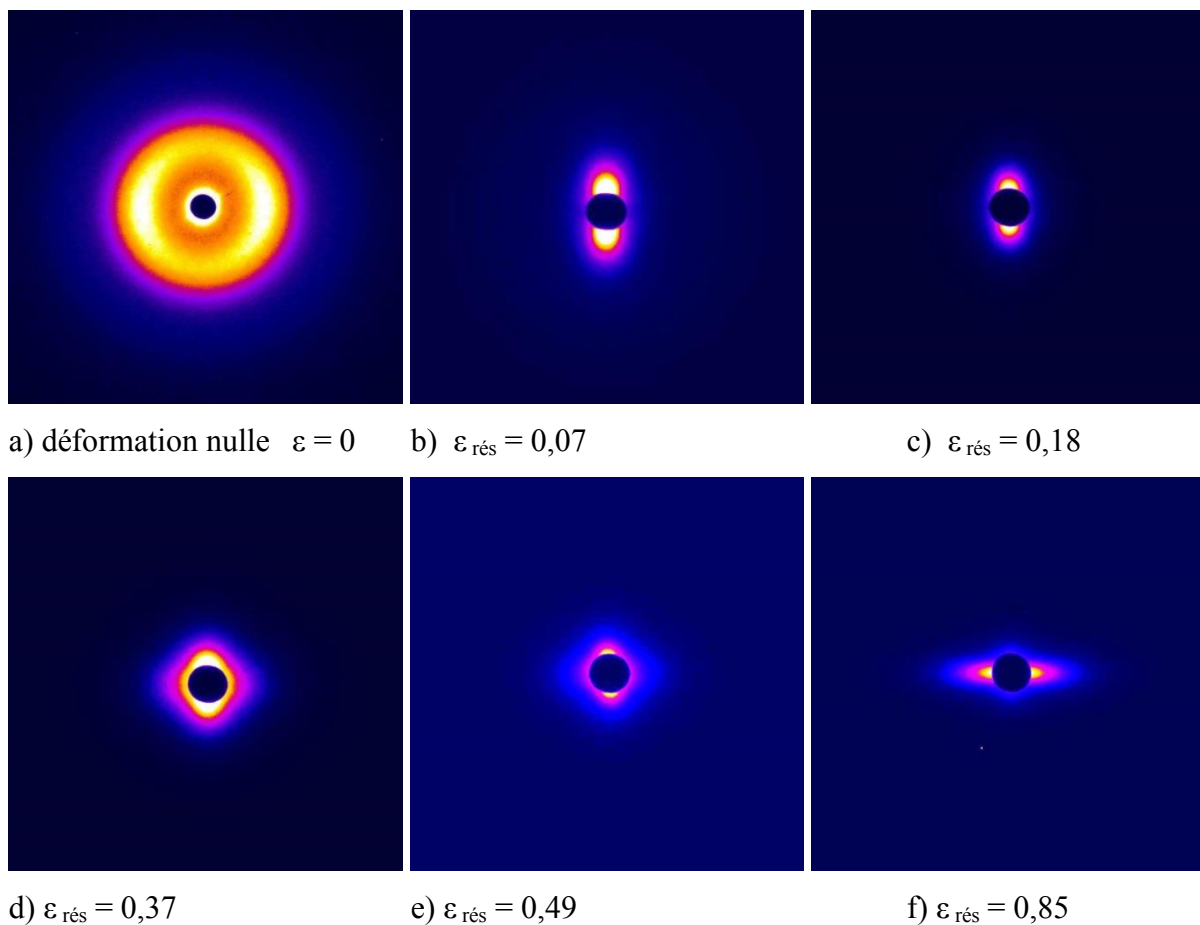


Figure III.3.1 : Clichés SAXS du iPP en fonction de la déformation vraie. La direction de traction est verticale.

Les 6 clichés de la figure III.3.1 caractérisent l'évolution de la structure du matériau au cours de sa déformation. Le cliché a. est caractéristique de la structure semi-cristalline du iPP cristallisé de façon homogène. L'anneau de diffusion observé en rouge a pour origine la diffusion isotrope du motif lamelle cristalline – phase amorphe interlamellaire. La caractérisation de cet anneau permet la mesure de la longue période. Pour cela un graphe

présentant $q^2 I(q)$ en fonction de q est tracé (Figure III.3.2), on obtient une longue période moyenne $L_p = 14,4$ nm. En étudiant les profils d'intensités SAXS horizontal et vertical on constate une légère texture induite par l'écoulement de la matière lors de la mise en forme des plaques. En effet la longue période dans le sens de l'écoulement (axe verticale) est de $L_p^V = 14,07$ nm tandis que la longue période dans le sens perpendiculaire à l'écoulement (axe horizontal) est de $L_p^H = 15,15$ nm.

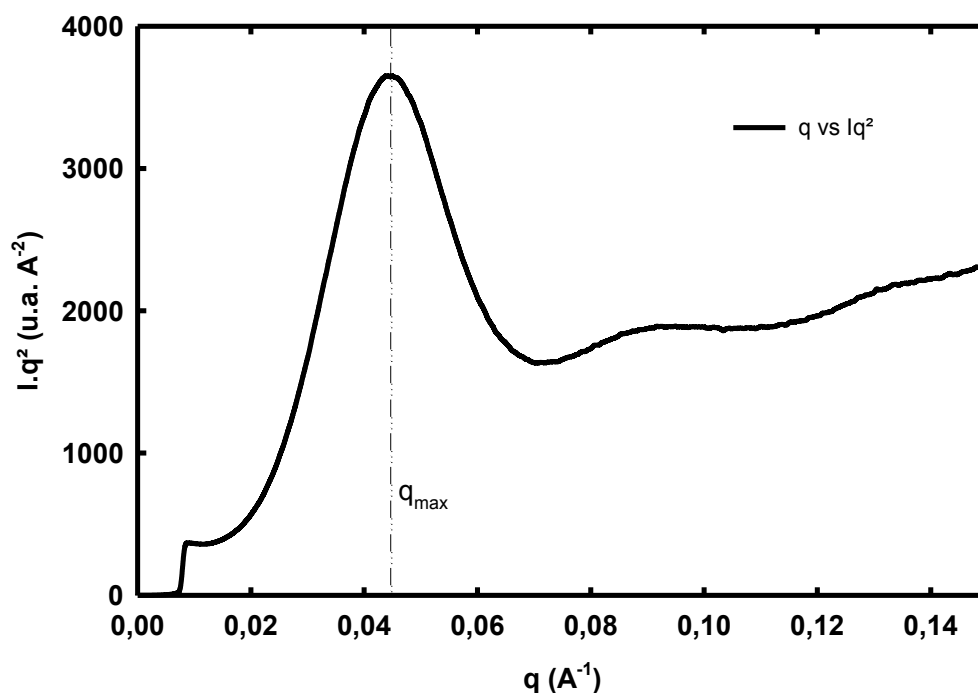


Figure III.3.2 : Evolution de $I.q^2$ en fonction de q , pour le iPP non déformé (moyenne azimutale)

En ce qui concerne l'évolution des 6 clichés de la figure III.3.1, on observe encore sur le cliché b la présence de l'anneau de diffusion semi-cristallin (de faible intensité) ainsi que la présence autour du beam-stop d'une diffusion parallèle à l'axe de traction (axe vertical). Cette diffusion dans le sens de la traction se retrouve au cliché c) pour la valeur de déformation résiduelle de 0,18. Cette anisotropie de diffusion nous indique que les diffuseurs ont une dimension principale perpendiculaire à l'axe de traction. On retrouve cette même diffusion sur les clichés d) et e) mais cette fois-ci elle est accompagnée d'une diffusion parallèle à l'axe de traction. Enfin le cliché f) présente une diffusion uniquement perpendiculaire à l'axe de traction induite par des diffuseurs orientés selon l'axe de traction.

III.3.2.2 Caractérisation des diffuseurs dans le domaine de Guinier

Différents modèles permettent la caractérisation de la forme, de la taille, voire du nombre de diffuseurs présents dans un matériau. Dans le cas présent, nous avons étudié 6 échantillons du iPP préalablement déformés à des valeurs de déformation vraie de 0, 0,15, 0,35, 0,6 0,8 et 1,2. Après recouvrance élastique et 3 heures de relaxation, les déformations vraies résiduelles sont déterminées. Les échantillons sont alors polis soigneusement, afin d'obtenir deux surfaces planes.

L'approximation de Guinier aux faibles valeurs de q (présentée au paragraphe II.1.3.3), permet de caractériser la taille des diffuseurs en calculant le rayon de giration. Les figures III.3.1 a. et b. présentent une diffusion résultant de la structure semi-cristalline. Les calculs des rayons de giration ne sont effectués qu'à partir du cliché c. Le tableau III.3.1 présente les résultats du fit des clichés SAXS par l'approximation de Guinier, le calcul des rayons de giration est effectué à l'aide d'une fonction de distribution de Schulz qui nous renseigne dans le même temps sur l'hétérogénéité possible des diffuseurs.

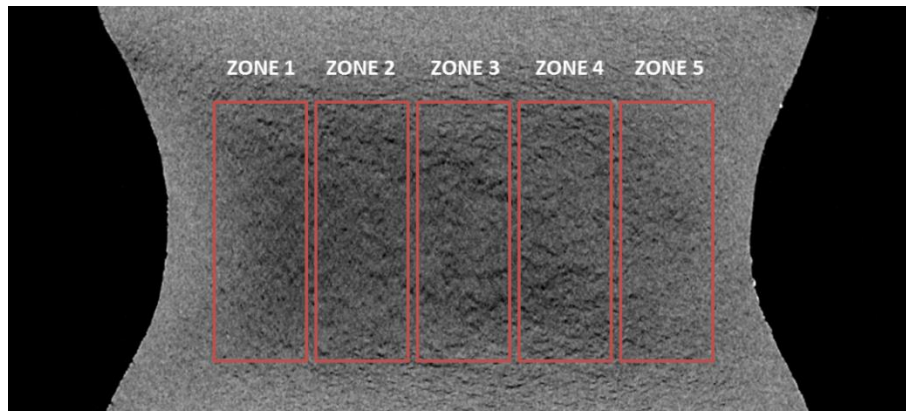
Les rayons de giration calculés varient peu, puisque les valeurs déterminées sont toutes comprises entre 4,2 et 5,1 nm.

Déformation résiduelle	Rayon de giration R_g (Å)	Polydispersion z	Orientation de la diffusion
0,18	47,1	0,006	// axe de traction
0,36	42,2	0,09	// et $\perp$ axe de traction
0,49	44,3	0,22	// et $\perp$ axe de traction
0,84	50,8	0,63	$\perp$ axe de traction

Tableau III.3.1 : Caractérisation des diffuseurs dans la zone de Guinier
(// : parallèle et $\perp$: perpendiculaire)

III.3.3 Caractérisation par tomographie aux rayons X

Nous avons caractérisé par Tomographie-X, l'état final relaxé des quatre matériaux de l'étude. Pour chaque matériau, 5 zones d'intérêt de volume équivalent ont été définies. Pour chacune de ces zones la moyenne des niveaux de gris est calculée. Il est ainsi possible de déterminer l'endommagement volumique zone par zone par rapport à une référence de moyenne de niveaux de gris pris dans une zone non déformé des éprouvettes.



iPP	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5
Porosité	26,2 %	34,0 %	35,3 %	27,7 %	23,4 %

Figure III.3.3 : Coupe (X_1X_3) par Tomographie X du iPP déformé ($\epsilon_{res}=0,85$),
Calcul du taux moyen d'endommagement volumique par zone.

La figure III.3.3 présente une coupe dans l'épaisseur d'une éprouvette de iPP déformée à $\epsilon_{33} = 1,2$, observé de façon *post-mortem* par tomographie X. Il apparaît clairement ici que l'endommagement volumique des éprouvettes de iPP n'est pas homogène dans le matériau. Le cœur du VER présenté en zone 3 est plus endommagé que les zones d'intérêt voisines (2 et 4), qui le sont elles aussi plus que les zones d'intérêt extérieures (1 et 5). On obtient un écart maximal de 11,9 % entre le cœur et le bord du VER.

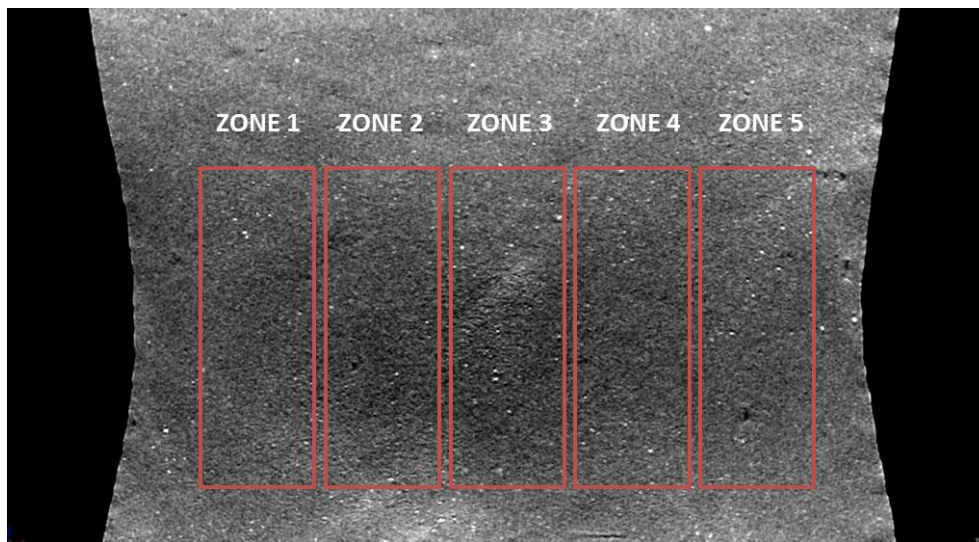


PP/EPR	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5
Porosité	36,4 %	38,6 %	39,3 %	37,8 %	34,9 %

Figure III.3.4 : Coupe (X_1X_3) par Tomographie X du PP/EPR déformé ($\epsilon_{res}=0,89$),
Calcul du taux moyen d'endommagement volumique par zone.

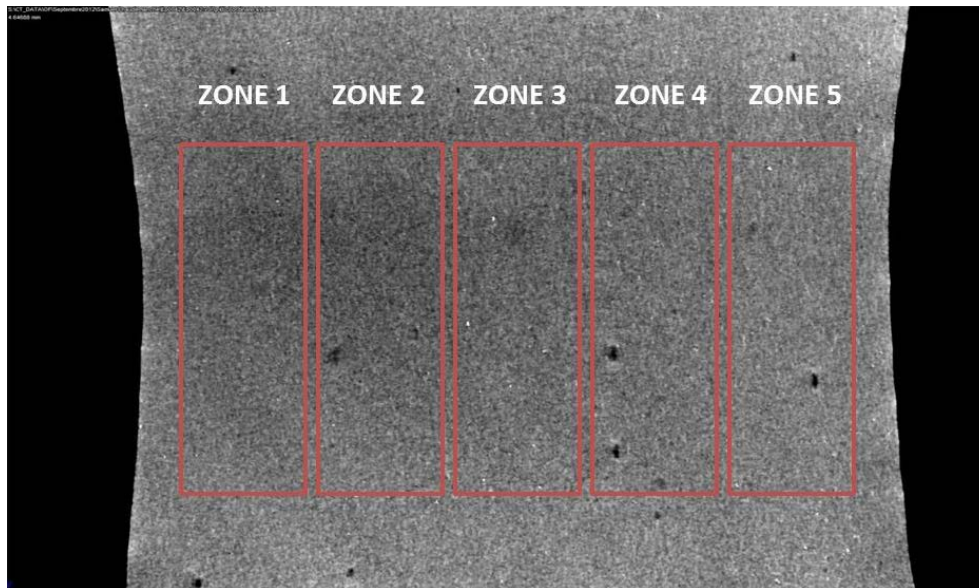
Dans le cas du PP/EPR (Figure III.3.4), l'évolution de l'endommagement entre le bord et le cœur du VER est moins marquée que pour le iPP. Un écart maximal de 4,4 % entre le bord et le cœur du VER est mesuré.

Les résultats de tomographie X des PP/EPR chargé talc et CaCO_3 sont présentés respectivement aux figures III.3.5 et III.3.6. On constate tout d'abord que contrairement aux matériaux précédents les valeurs ne sont pas croissantes des bords du VER vers le cœur du VER. Pour le PP/EPR chargé talc, un écart de 4,5 % est constaté entre les zones d'intérêts 2 et 5. Tandis que dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 un écart maximal de 2,6 % seulement est observé entre les zones 2 et 5.



PP/EPR talc	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5
Porosité	56,1 %	57,9 %	57,2 %	54,6 %	53,4 %

Figure III.3.5 : Coupe (X_1X_3) par Tomographie X du PP/EPR chargé talc déformé ($\epsilon_{\text{res}}=0,92$),
Calcul du taux moyen d'endommagement volumique par zone.



PP/EPR CaCO ₃	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5
Porosité	61,3 %	63 %	62,6 %	61,6 %	60,4 %

Figure III.3.6 : Coupe (X₁X₃) par Tomographie X du PP/EPR chargé CaCO₃ déformé ($\epsilon_{\text{res}}=0,91$), Calcul du taux moyen d'endommagement volumique par zone.

III.3.4 Observation au microscope électronique à balayage

III.3.4.1 Observations Post Mortem

On présente ici des micrographies du iPP et du PP/EPR obtenues sur des échantillons pré-déformés à différentes valeurs de déformation vraie. Les échantillons ont été sollicités en traction uniaxiale à 22 °C et à une vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1} . Les zones observées sont situées au cœur des VER. Les échantillons ont été soigneusement préparés selon le mode opératoire décrit au paragraphe X. La découpe des échantillons est réalisée selon l'axe de traction, qui est vertical sur les micrographies suivantes.

- iPP

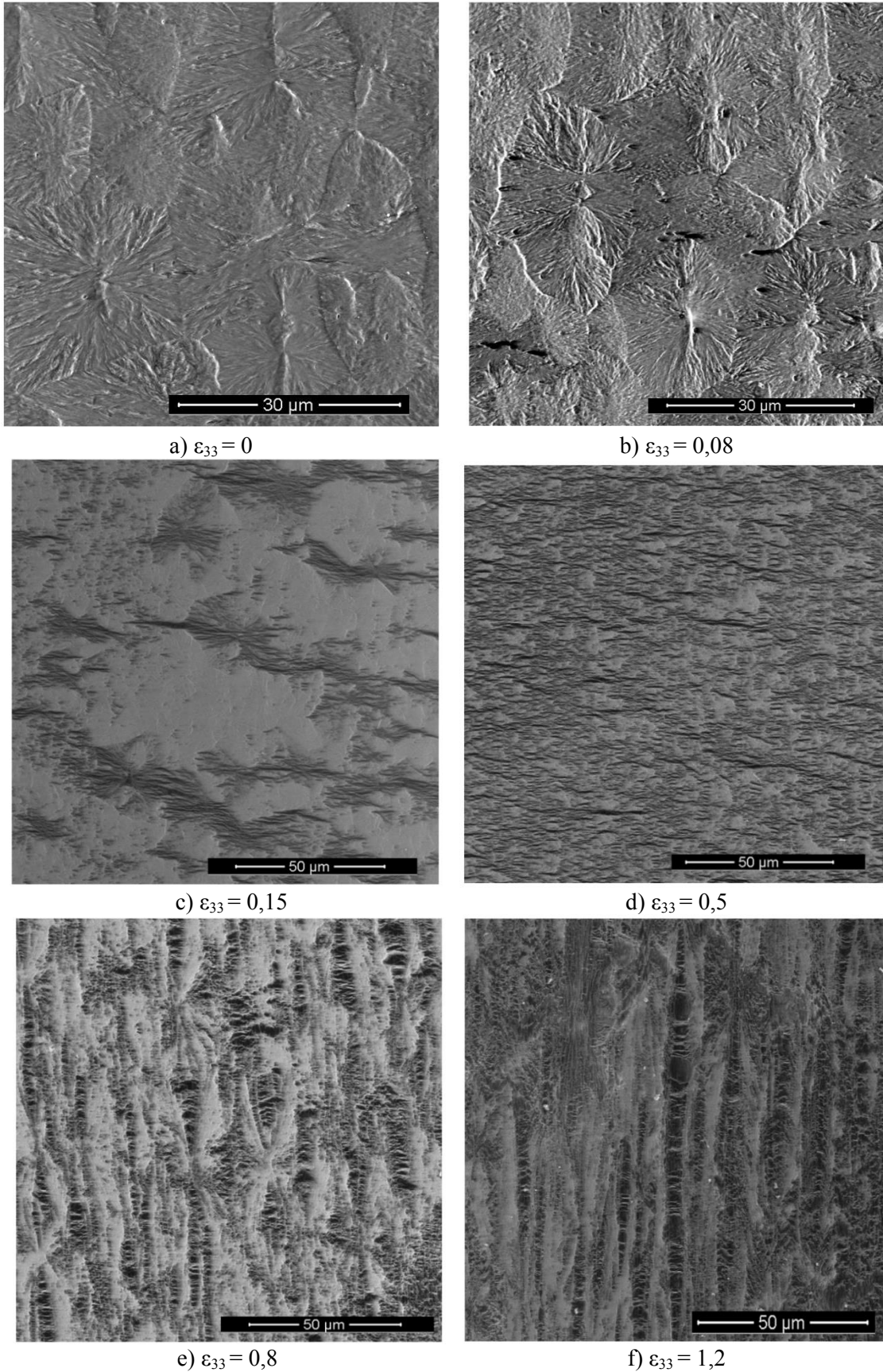
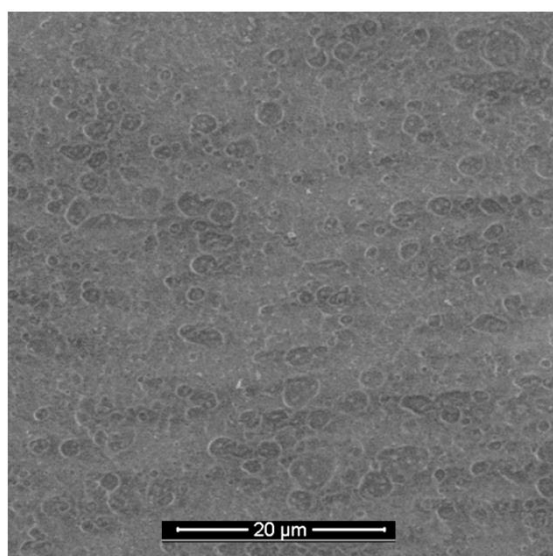


Figure III.3.7 : Clichés MEB du cœur des VER des éprouvettes de iPP déformées à différentes valeurs en traction uniaxiale à 22 °C et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. L'axe de traction est vertical

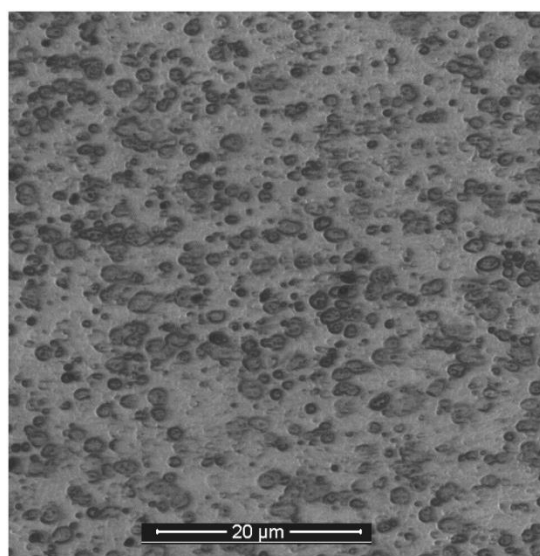
L'évolution de l'endommagement volumique est observable par MEB. Les micrographies de la Figure III.3.7 présentent les différentes étapes de l'endommagement structural. Entre la micrographie III.3.7 a) et b) on observe l'apparition de zones endommagées en noir, en faible nombre et orientées selon l'axe de traction. Au cours de l'écoulement plastique (Figure III.3.7 c)), on observe que l'endommagement n'est pas homogène et concerne en particulier les zones équatoriales et diagonales des sphérolites. Au cours du plateau plastique (figure III.3.7 d)), l'endommagement se développe tous les sphérolites sont concernés. Les craquelures s'étendent et coalescent, toujours perpendiculairement à l'axe de traction. Puis au cours du durcissement structural (figures III.3.7. e) et f)), la microstructure devient fibrillaire, les cavités s'ouvrent dans l'axe de traction et deviennent de plus en plus longue.

- PP/EPR

La figure III.3.8 présente l'évolution microstructurale du PP/EPR post-mortem à différents taux de déformation. On y distingue les différentes étapes d'évolution de l'endommagement structural. La figure III.3.8 b) correspond à l'élongation des nodules d'EPR dans la direction de traction (van der Wal et Gaymans (1999)), après quoi la cavitation s'initie à l'interface entre les nodules et la matrice et/ou au cœur même des nodules (figure III.3.8 c)), dans les zones les nodules sont proches et orienté à un angle de 45°. Ces cavités forment des 'crazes' (Argon et Shi, 1983) ou de bandes de cisaillement visible à la figure III.3.8 d). Ces lignes de cavitation s'ouvrent avec la déformation, jusqu'à l'apparition de fibrilles (figure III.3.8 e)) et enfin d'une structure fibrillaire (figure III.3.8 f)) aux grandes déformations.



a) $\epsilon_{33} = 0,0$



b) $\epsilon_{33} = 0,05$

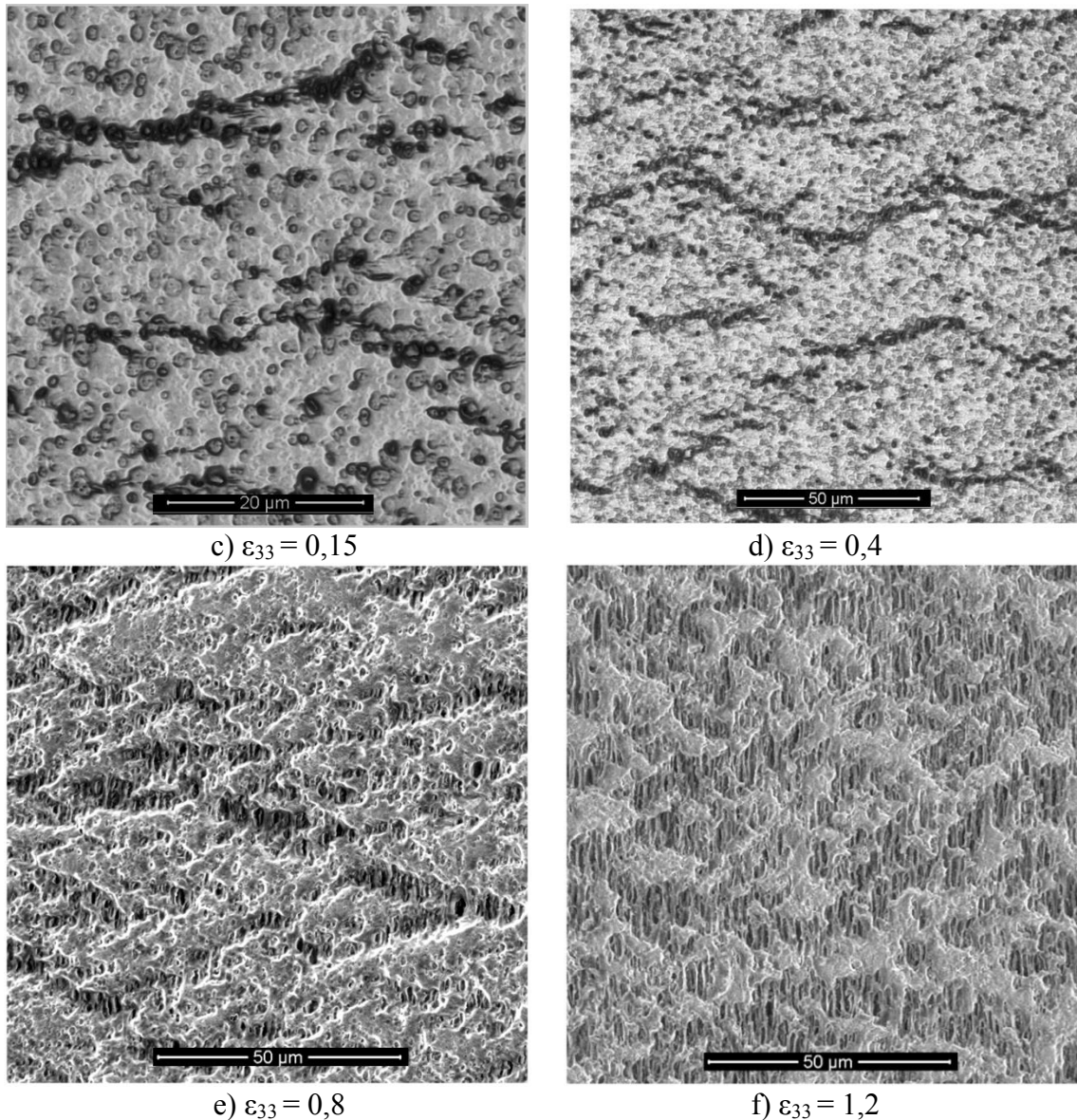


Figure III.3.8 : Clichés MEB du cœur des VER des éprouvettes de PP/EPR déformées à différentes valeurs en traction uniaxiale à 22 °C et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. L'axe de traction est vertical

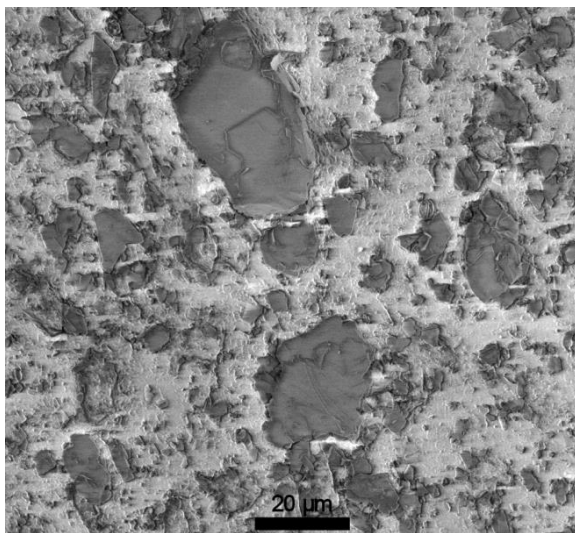
III.3.4.2 Observations MEB in situ (sur film)

Des essais de traction in situ au sein d'un MEB ont été réalisés par Marc Ponçot (Ponçot (2009)). Pour cela une mini-machine de traction est placée dans la chambre du microscope. Les essais ont été réalisés sur des films de PP/EPR chargés de μ -talc ou de CaCO_3 . L'intérêt de cette technique est de réaliser des observations in situ des mécanismes d'endommagement sans tenir compte de la recouvrance élastique et de la relaxation des matériaux. Les essais sont réalisés à 30 °C et à une vitesse de 10 $\mu\text{m/s}$. Les essais de traction plane sur le PP/EPR ne montrent pas ou peu de développement de l'endommagement contrairement au PP/EPR massif (Ponçot (2009)). Dans le cas des PP/EPR chargés de

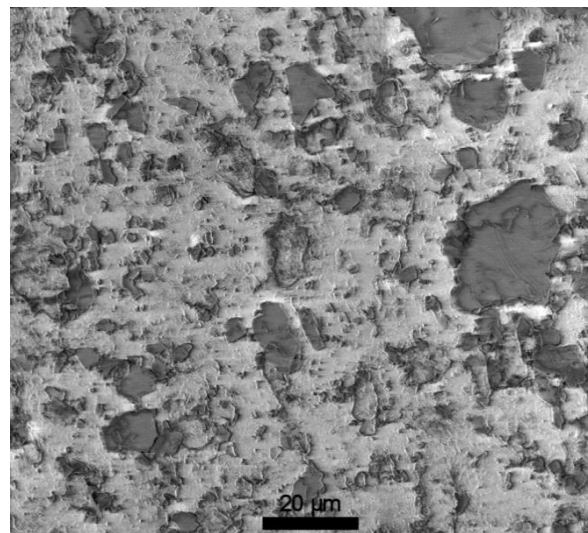
particules minérales les mécanismes d'endommagement sont présents dans le cas de la traction plane.

- PP/EPR chargé talc

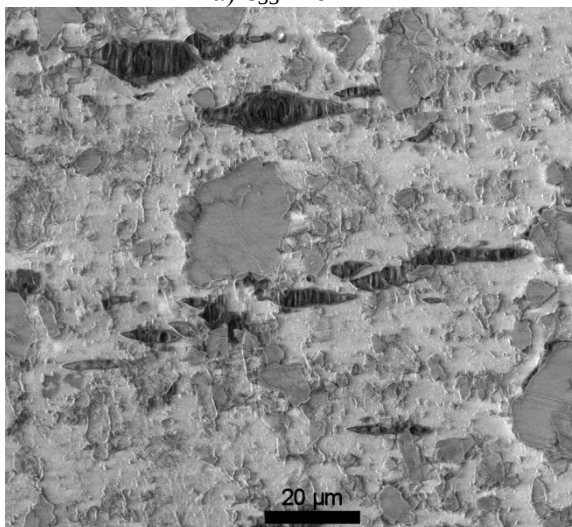
La figure III.3.9. présente des micrographies prises au cours d'un essai de traction plane du PP/EPR chargé talc. On observe les particules de talc dont la taille peut atteindre 40 μm de longueur (figure III.3.9 a)). On n'observe pas d'évolution de la microstructure pour une déformation de 0,065 (figure III.3.9 b)). A la figure III.3.9 c), on observe l'apparition de fissures orientées perpendiculairement à la traction. Au sein des fissures on distingue un nombre important de fibrilles alignées selon l'axe de traction.



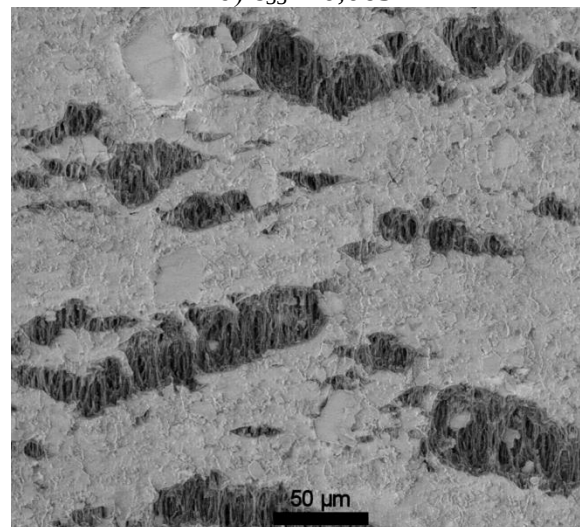
a) $\varepsilon_{33} = 0$



b) $\varepsilon_{33} = 0,065$



c) $\varepsilon_{33} = 0,3$



d) $\varepsilon_{33} = 0,46$

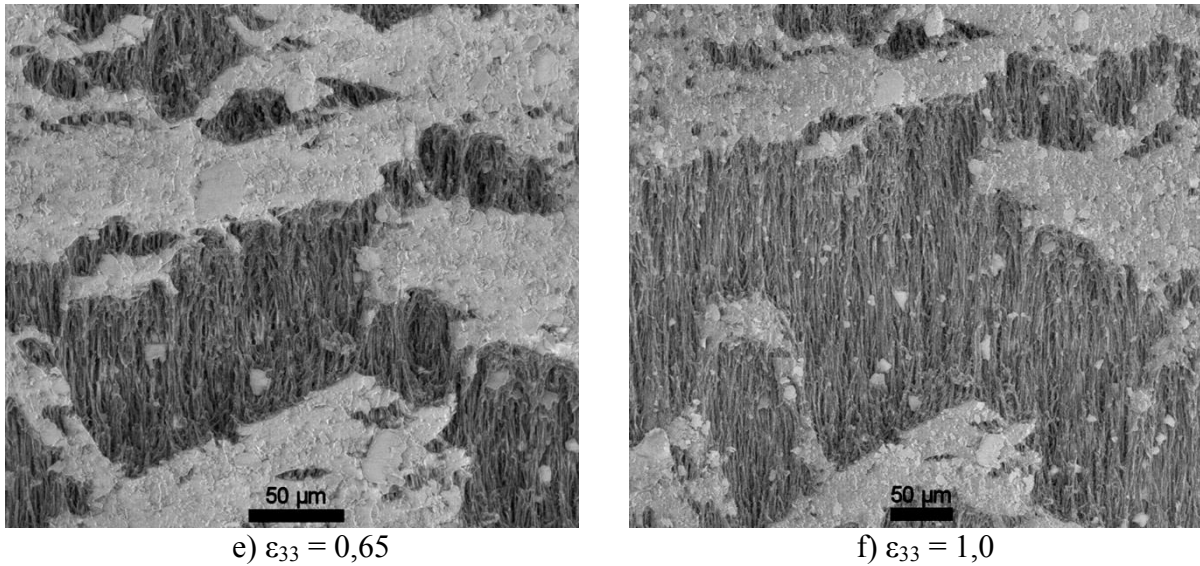
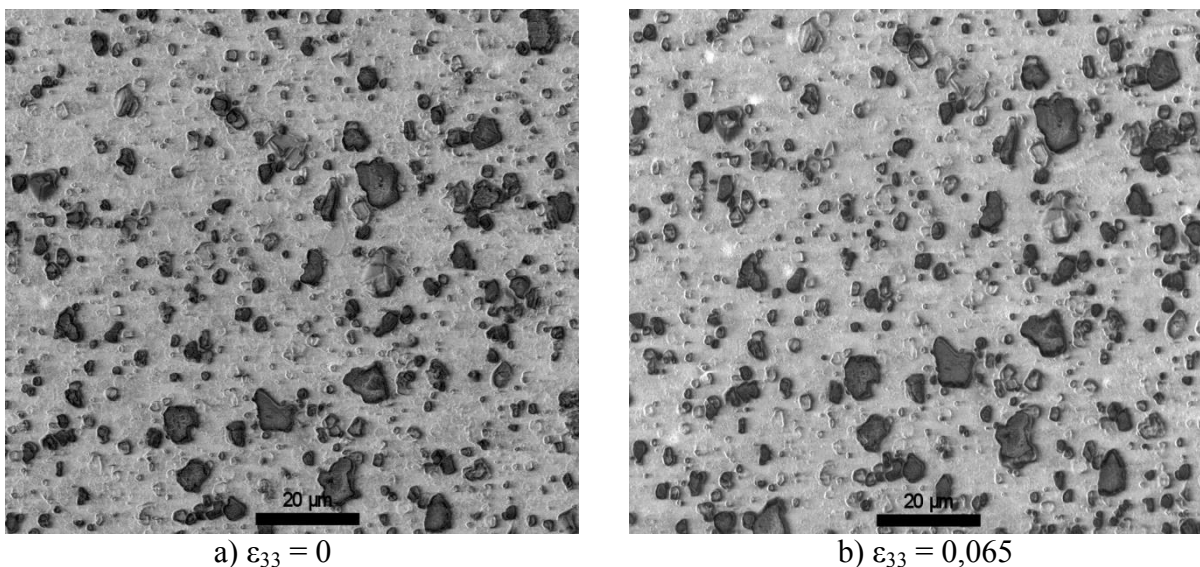


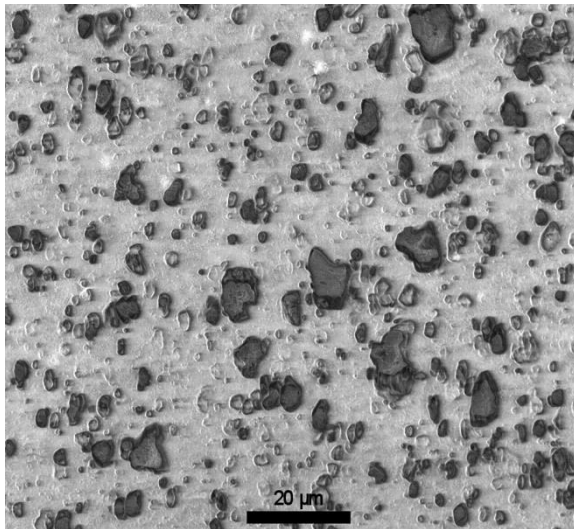
Figure III.3.9 : Clichés MEB au centre du VER de film de PP/EPR chargé μ -talc au cours d'un essai de traction plane in situ à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$. (L'axe de traction est vertical)

L'évolution des micrographies III.3.9 c) d) e) et f) montre la propagation des fissures perpendiculairement à la direction de traction. Aux grandes déformations, la structure fibrillaire du matériau devient importante, elle contient en son sein des particules de talc.

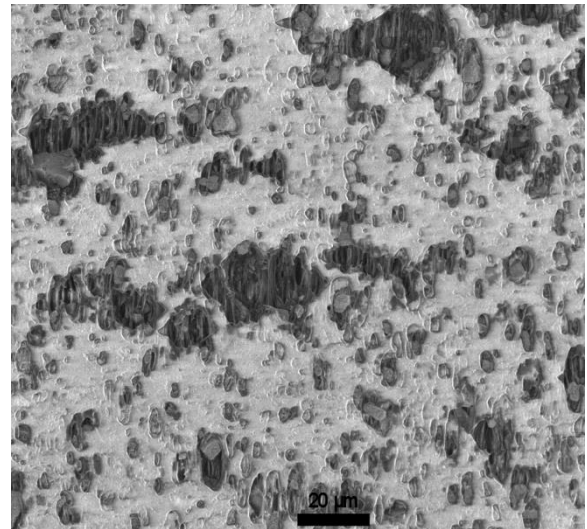
- PP/EPR chargé CaCO_3

La figure III.3.10 montre l'évolution de la microstructure d'un film de PP/EPR chargé CaCO_3 en présentant des micrographies MEB réalisées in situ au cours d'un essai de traction plane. En observant attentivement les contours des charges de carbonate de calcium des figures III.3.10 a) b) et c), on constate l'apparition de microcavités par décohésion entre les particules de CaCO_3 et la matrice PP, dès les premières déformations.

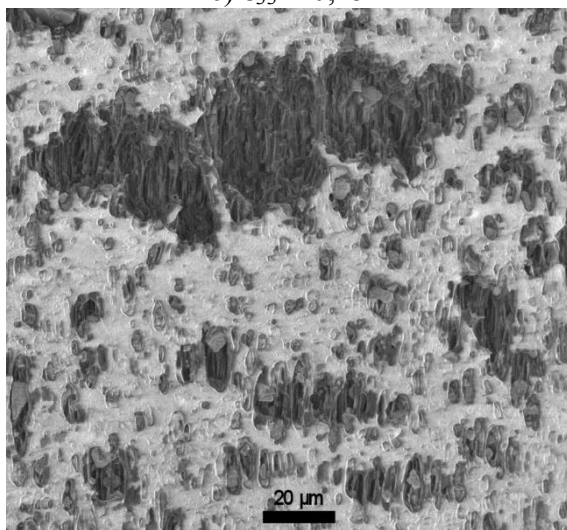




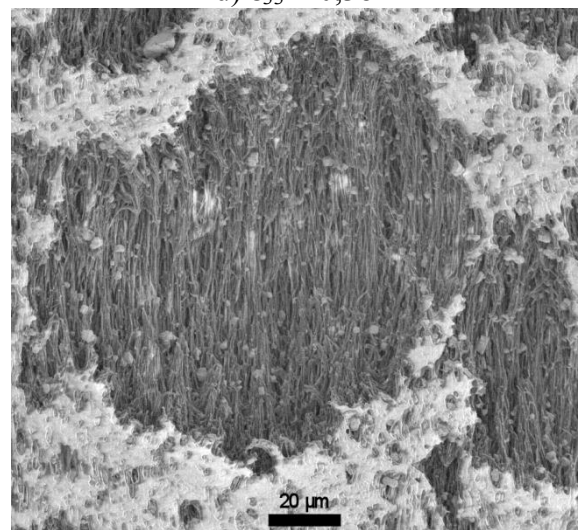
c) $\varepsilon_{33} = 0,15$



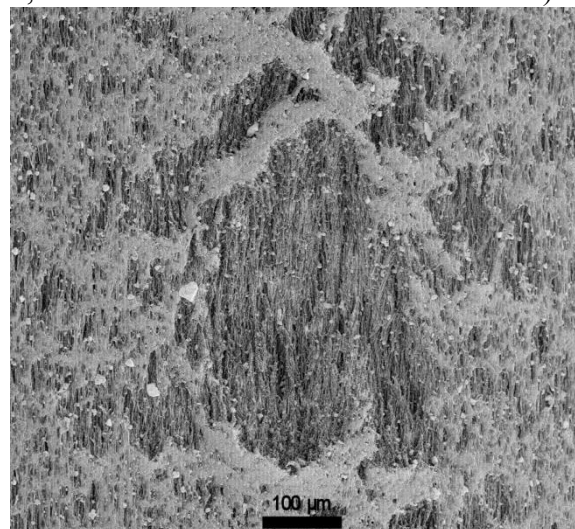
d) $\varepsilon_{33} = 0,38$



e) $\varepsilon_{33} = 0,5$



f) $\varepsilon_{33} = 0,87$



g) $\varepsilon_{33} = 1,2$

Figure III.3.10 : Clichés MEB au centre du VER de film de PP/EPR chargé CaCO_3 au cours d'un essai de traction plane in situ à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$. (L'axe de traction est vertical)

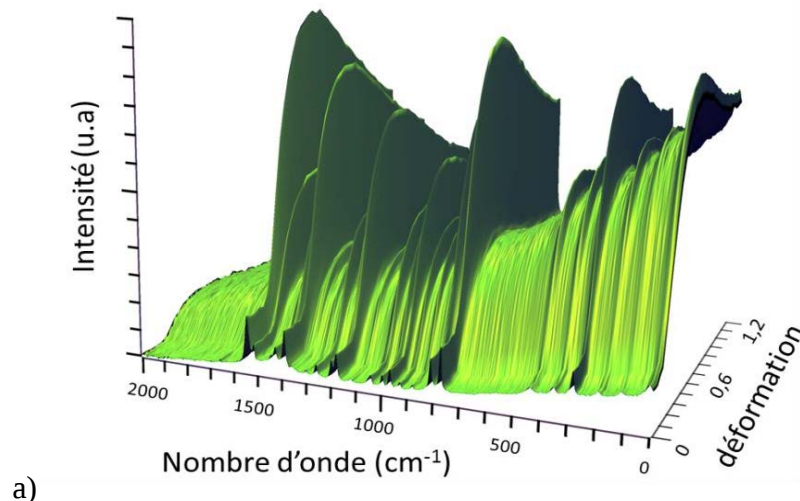
Les cavités grandissent et coalescent avec leurs voisines (figure III.3.10 d)) formant des fissures qui grandissent perpendiculairement à l'axe de traction (figure III.3.10 e) et f)). La figure III.3.10 g) nous montre une microstructure hautement fibrillaire, avec la présence de particules minérales libres (en clair) au sein des cavités.

III.3.5 Caractérisation de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman

Les résultats de spectroscopie Raman présentés ci-dessous ont tous été réalisés à partir du couplage expérimentale Raman-VidéoTraction présenté au paragraphe (II.1.6).

III.3.5.1 Représentation en 3D des spectres Raman au cours d'un essai de traction

Au cours des essais de traction, on constate une augmentation rapide de l'intensité rétrodiffusée au moment où l'éprouvette blanchit. Puis à partir d'une certaine déformation on constate une diminution de l'intensité Raman (figure III.3.11.b) au cours de la déformation, tandis que le bruit se stabilise (figure III.3.11.a). Nous nous sommes donc intéressés en particulier à l'intensité Raman des spectres traités, nous allons suivre son évolution dans les spectres Raman au cours de la déformation, afin de calculer l'endommagement volumique *in situ* d'après le critère simple établi par Martin (2009) et Ponçot (2009) (dont les détails seront donnés dans le chapitre IV au paragraphe IV.2.5).



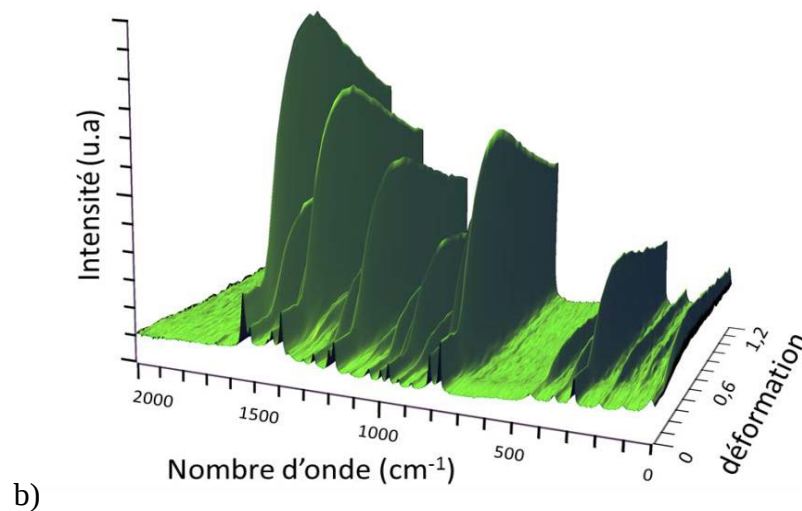


Figure III.3.11 : Représentation en 3D des spectres Raman bruts (a) et traités (b) d'un essai de traction sur iPP à 5.10^{-4} s^{-1} et 22°C

III.3.5.2 Evolution de l'intensité Raman pour chaque matériau en fonction de la vitesse

On présente ci-dessous l'évolution de l'intensité intégrée du spectre Raman rétrodiffusée lors d'essai de traction réalisé aux trois vitesses de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} , 10^{-3} s^{-1} et 5.10^{-4} s^{-1} . Dans un premier temps, on soustrait le bruit de fond à l'aide d'un polynôme d'ordre 3, puis l'intensité des spectres Raman est normée par rapport à l'intensité maximum obtenue au cours d'un essai. Il s'agit de l'intensité intégrée sur la totalité du spectre (de 100 à 3200 cm^{-1}).

La figure III.3.12 présente l'évolution de l'intensité Raman en fonction de la vitesse de déformation du iPP. On distingue trois zones différentes dans cette évolution. Pour les déformations vraies $\varepsilon \leq 0,05$, on observe une très légère diminution de l'intensité Raman. Le second stade est une augmentation brutale de l'intensité jusqu'à atteindre une intensité maximum pour des valeurs de déformation d'autant plus faibles que la vitesse de déformation est grande. Enfin, le dernier stade l'intensité décroît de façon assez linéaire aux grandes déformations.

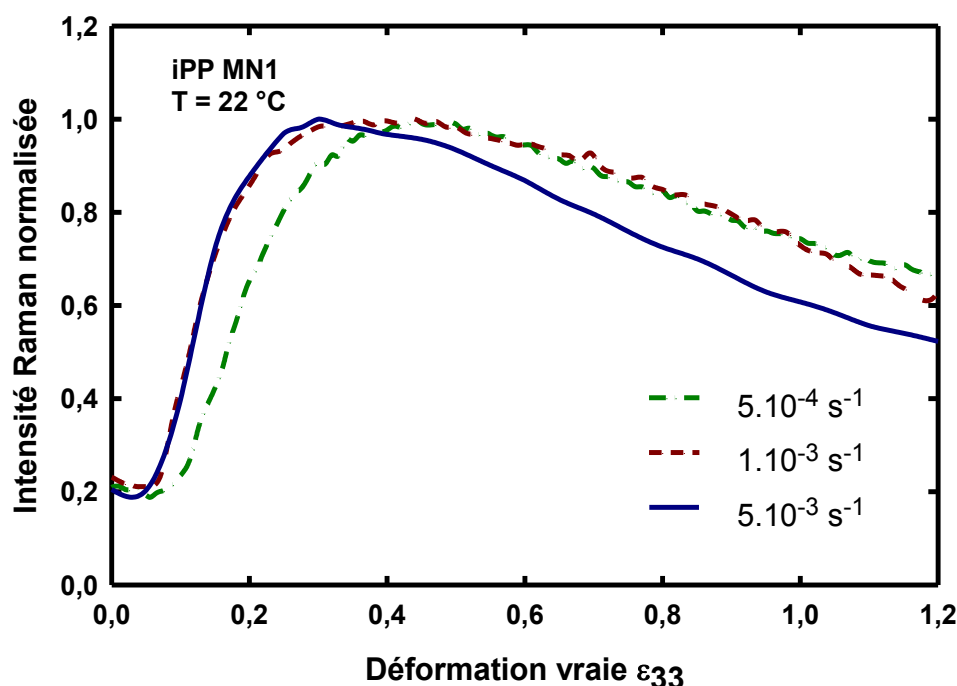


Figure III.3.12 : Evolution de l'intensité Raman au cours de la déformation du iPP en fonction de différentes vitesses de déformation

La Figure III.3.13 présente l'évolution de l'intensité Raman du PP/EPR au cours d'un essai de traction. On constate la présence des trois stades décrits précédemment. L'augmentation rapide de l'intensité est observée à partir d'une déformation vraie $\varepsilon = 0,03$. L'intensité Raman maximale est obtenue pour les trois vitesses à la valeur de déformation vraie $\varepsilon = 0,25$. Enfin on observe des diminutions de l'intensité d'autant plus importantes que la vitesse de déformation est grande.

L'évolution de l'intensité Raman au cours de la déformation du PP/EPR chargé talc est présentée à la figure III.3.14. Le premier stade observé précédemment n'est pas visible. Cela dit le premier spectre réalisé au cours de la déformation est de même intensité qu'à l'état non déformé. On constate l'augmentation de l'intensité Raman à partir d'une valeur de déformations vraies $\varepsilon = 0,02$. L'intensité maximale est atteinte pour des valeurs de déformation comprise entre 0,06 et 0,075. Au-delà on observe une diminution de l'intensité très similaire en fonction des différentes vitesses de déformation.

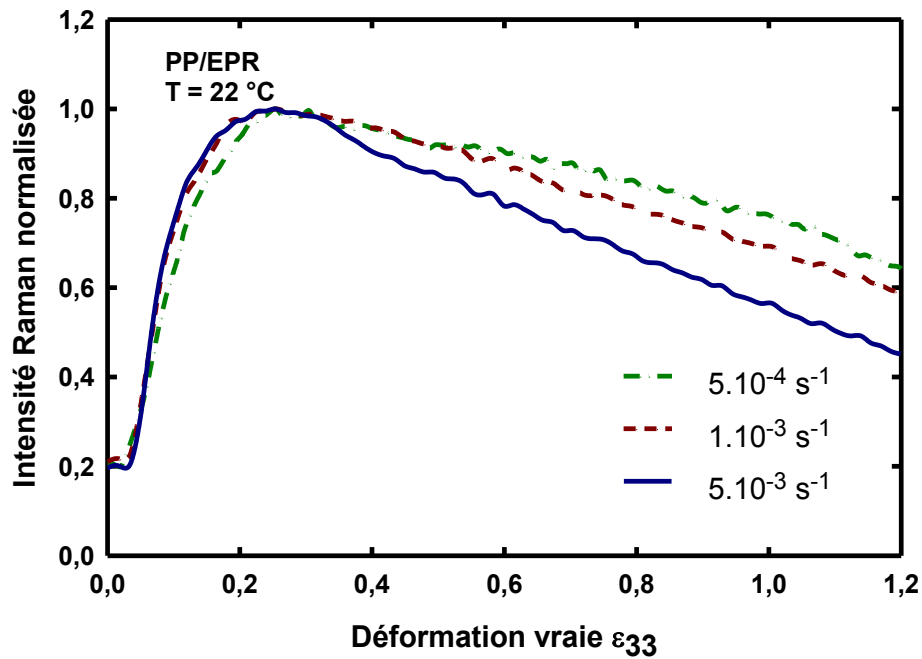


Figure III.3.13 : Evolution de l'intensité Raman au cours de la déformation du PP/EPR en fonction de différentes vitesses de déformation

La Figure III.3.15 présente l'évolution de l'intensité Raman au cours de la déformation du PP/EPR chargé CaCO_3 . On ne constate pas d'évolution de l'intensité en fonction des vitesses de déformation, l'intensité maximum est atteinte pour une valeur de déformation $\varepsilon = 0,05$.

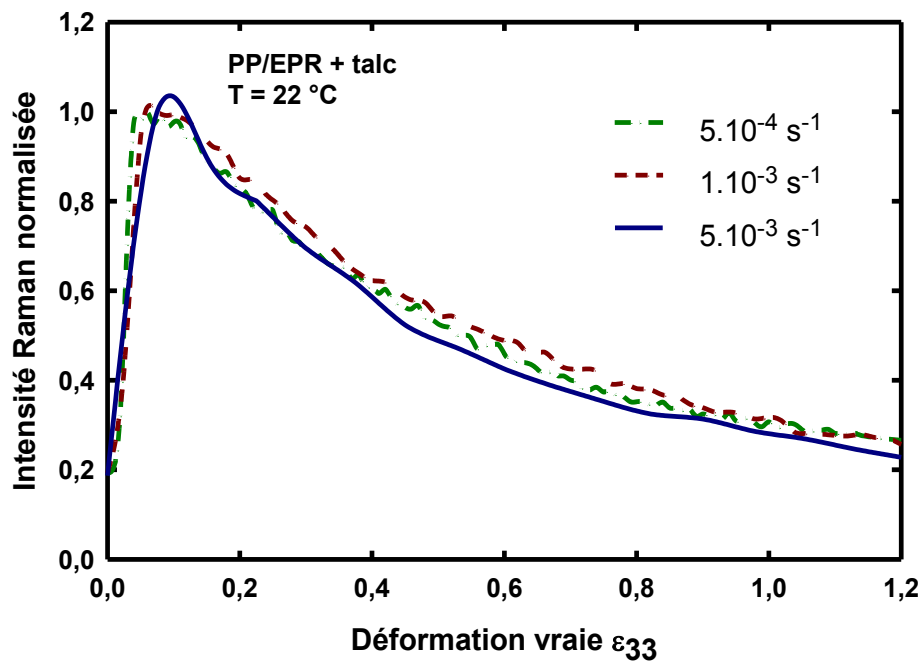


Figure III.3.14 : Evolution de l'intensité Raman au cours de la déformation du PP/EPR chargé talc en fonction de différentes vitesses de déformation

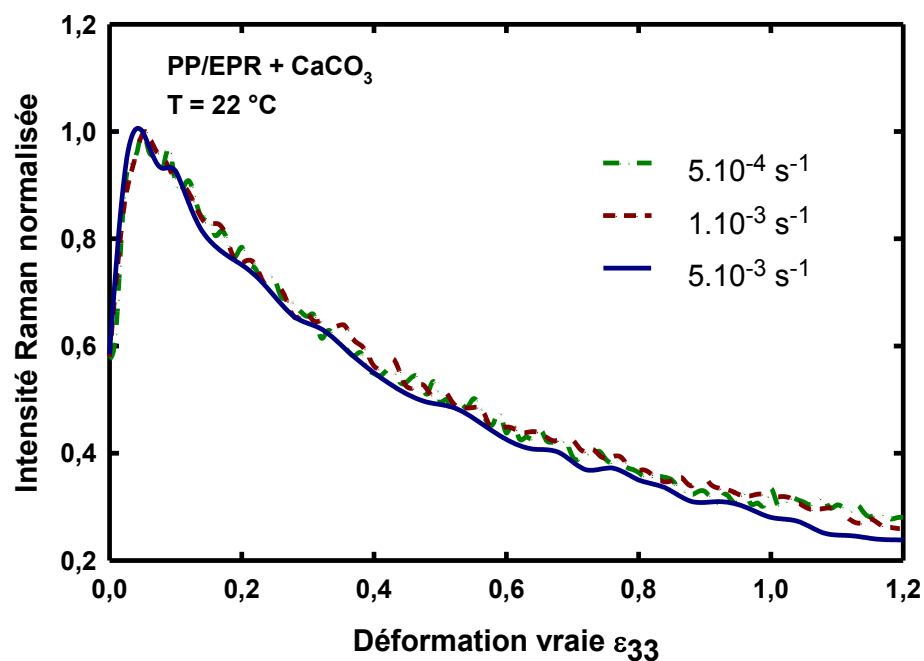


Figure III.3.15 : Evolution de l'intensité Raman au cours de la déformation du PP/EPR chargé CaCO₃ en fonction de différentes vitesses de déformation

III.4 Diffusion de Lumière

Afin d'expliquer les variations d'intensité Raman observées au cours de la déformation des différents matériaux de l'étude, une caractérisation par diffusion de lumière a été réalisée au sein de laboratoire Lemta (Nancy) avec l'aide de Stéphane André.

III.4.1 Evolution de la diffusion de la lumière avec la déformation

La figure III.4.1 présente les images de rétrodiffusion enregistrées au cours d'un essai de traction sur une éprouvette de iPP à la vitesse de traverse de $8 \mu\text{m.s}^{-1}$. Cette vitesse s'approche d'un essai de traction à vitesse de déformation constante de 5.10^{-3} s^{-1} . L'axe de traction est vertical. On peut observer au cours de la déformation l'évolution de la diffusion dans un premier temps avec une anisotropie parallèle à la traction (figure III.5.1 b) et c)), puis avec un changement progressif de l'anisotropie selon la direction perpendiculaire à la traction (figure III.4.1 d) e) et f)).

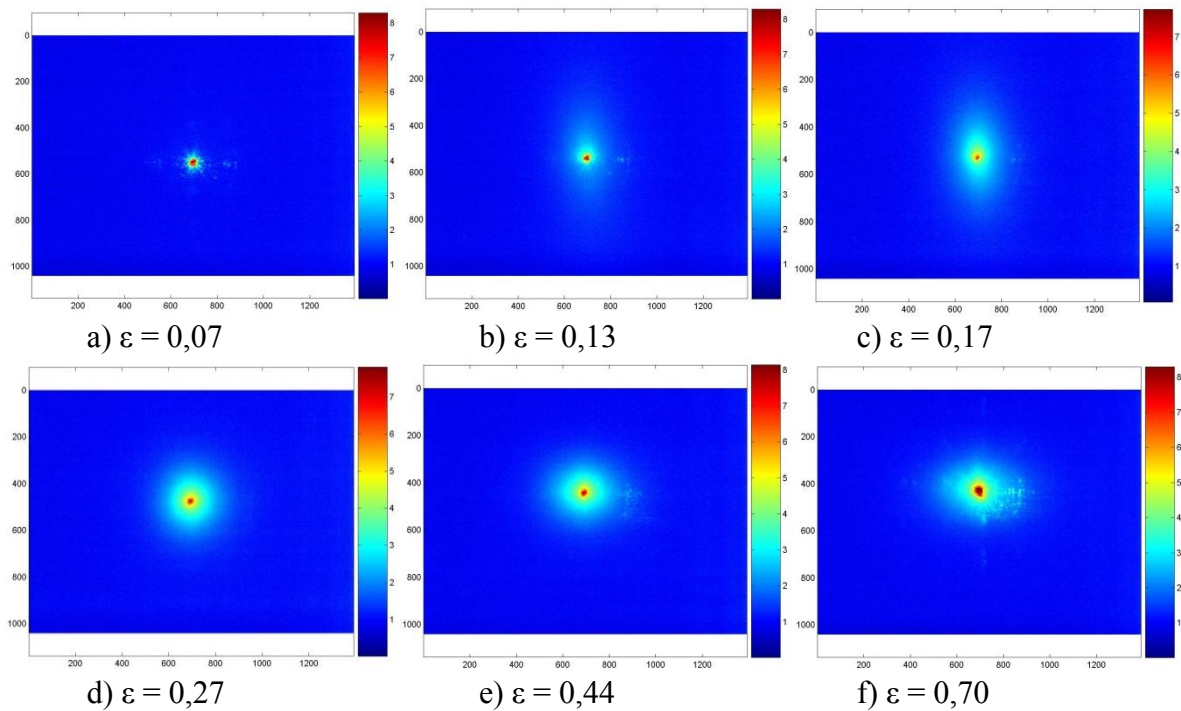


Figure 4.1 : Evolution de la diffusion de lumière ($\lambda = 785 \text{ nm}$) *in situ* au cours d'un essai de traction sur iPP à $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $8 \mu\text{m.s}^{-1}$. L'axe de traction est vertical

III.4.2 Evolution de la longueur de transport L_{TR}

La longueur de transport de la lumière dans les matériaux est calculée à partir de la moyenne azimutale de l'intensité autour du point de focalisation du laser (paragraphe II.1.7). La figure III.4.2 présente les résultats obtenus pour les quatre matériaux de l'étude. Dans le cas du iPP, la longueur de transport initiale est trop grande pour être calculée, en effet

l'épaisseur de l'échantillon est insuffisante. On observe des évolutions similaires de L_{TR} pour chaque matériau. Dans un premier temps on observe une diminution de L_{TR} , puis L_{TR} se stabilise à une valeur seuil minimale. Le iPP est le plus transparent des quatre matériaux étudiés, sa longueur de transport L_{TR} initiale est supérieure à 1,4 mm. Elle décroît au cours de la déformation pour atteindre son seuil aux environs de $\varepsilon = 0,3$. Le PP/EPR qui est de couleur blanc turbide à une longueur de transport initiale de 1 mm et atteint son seuil pour les mêmes valeurs de déformation que le iPP. Les PP/EPRs chargés talc et carbonate de calcium ont des valeurs de L_{TR} initiales plus faibles respectivement 0,5 mm et 0,3 mm. Ils atteignent rapidement leurs seuils respectifs de L_{TR} pour des déformations proches de 0,05.

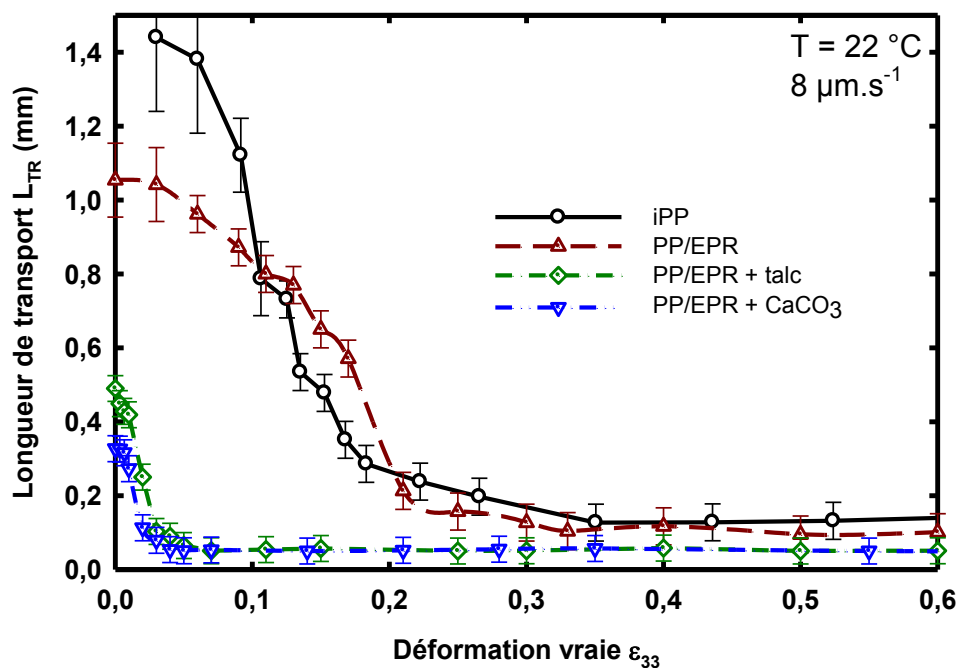


Figure III.4.2 : Evolution de la longueur de transport au cours de la déformation des différents matériaux

III.4.3 Indice d'anisotropie du milieu

L'anisotropie du milieu déjà observée qualitativement à la figure III.4.1 est quantifiée ici (figure III.4.3) à l'aide de l'indice A d'anisotropie (présenté au paragraphe II.1.7). Une valeur négative de cet indice indique que les objets diffusants sont orientés perpendiculairement à l'axe de traction, et inversement une valeur positive de A indique des diffuseurs orientés selon l'axe de traction.

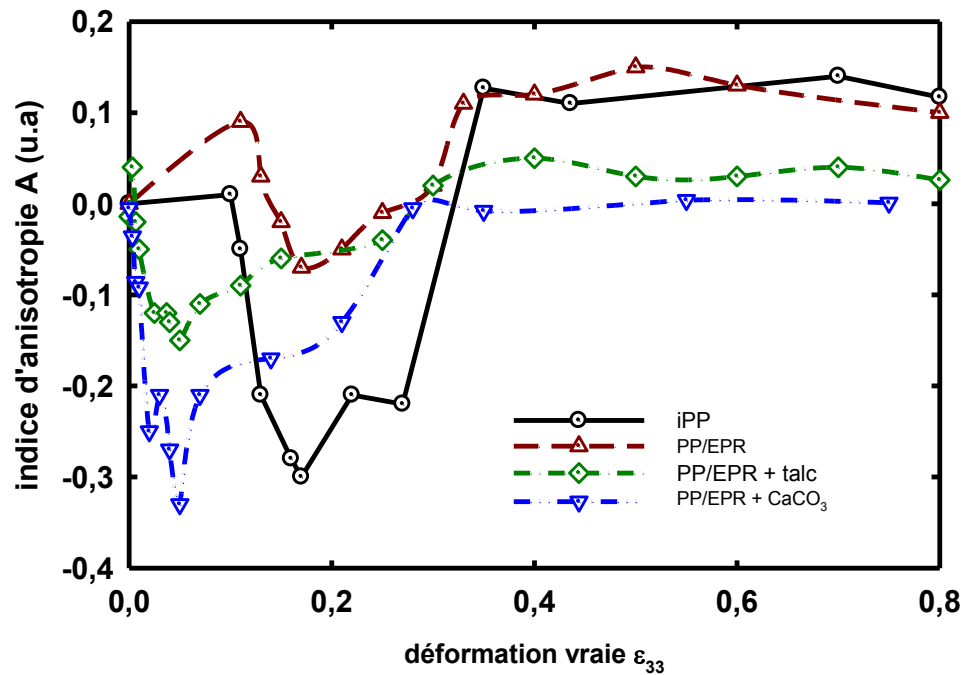


Figure III.4.3 : Mesure de l'indice d'anisotropie A déterminé *in situ*, en fonction de la déformation des matériaux.

Une fois encore, on peut décrire séparément les deux PP/EPRs à charges minérales des deux autres matériaux. Pour les PP/EPRs chargés, l'indice d'anisotropie devient rapidement négatif, puis nul pour une déformation $\epsilon = 0,3$. Tandis que pour le PP/EPR et le iPP, il faut attendre une déformation $\epsilon = 0,1$ pour que A devienne négatif. Enfin pour les déformations $\epsilon \geq 0,35$, A est positif indiquant une légère anisotropie parallèlement à l'axe de traction. On note que c'est le iPP et le PP/EPR chargé de CaCO₃ qui obtiennent les valeurs de A les plus extrêmes (environ -0,3).

CHAPITRE IV : DISCUSSION

Ce chapitre a pour objectif de discuter les résultats précédemment présentés en s'appuyant sur des informations bibliographiques ainsi qu'en utilisant de façon croisée les résultats. Pour cela, le chapitre est articulé en trois parties distinctes.

La première partie a pour but d'établir les relations existantes entre la microstructure de nos matériaux et les lois de comportement vraie établies par VidéoTractionTM. Cette discussion s'appuie en particulier sur l'évolution des processus d'orientation des chaînes macromoléculaires et d'endommagement volumique mis en compétition lors d'un essai de traction. L'influence de la vitesse de déformation sur les micro-mécanismes de déformation est mise en évidence, ainsi que le rôle des charges organiques (nodules d'EPR) et des charges minérales (μ -talc et CaCO_3). La comparaison des résultats déterminés de manière *in situ* et *post mortem* nous montre l'importance du suivi en temps réel de la déformation et nous permet de caractériser les phénomènes de relaxation et de recouvrance viscoélastiques dépendant de la formulation des matériaux de l'étude.

La seconde partie a pour finalité la détermination de l'endommagement volumique de nos matériaux *in situ* par spectroscopie Raman. Pour cela il est nécessaire d'expliquer les différents phénomènes observés au cours des essais de traction uniaxiale. La caractérisation de la diffusion de lumière incohérente par la longueur de transport mise en relation avec nos observations par MEB nous permet d'identifier la nature des diffuseurs responsables du blanchiment des matériaux. Il s'avère que ces diffuseurs correspondent aux zones fortement endommagées. Le Raman se révèle être sensible dans un premier temps à la diffusion, puis dans un second temps à la déformation volumique. Un critère de mesure de l'endommagement volumique par Raman est alors proposé, il permet sa quantification une fois les effets de diffusion stabilisés.

Pour conclure cette discussion, les mesures d'endommagement volumique déterminées *in situ* sont utilisées pour établir les lois de comportement intrinsèque des différents matériaux de l'étude. Ces lois tiennent compte de l'évolution de l'endommagement volumique dans la détermination de la contrainte et de la déformation. La modélisation tient compte de la forme des cavités à travers un facteur de forme β , déterminé pour chacun de nos matériaux.

IV.1 Lois de comportement vrai et évolution de la microstructure des matériaux en traction uniaxiale

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les courbes des comportements vraies des matériaux sollicités en traction uniaxiale à 22 °C. Celles-ci ont été décrites en termes de variations de la contrainte vraie et de déformation vraie à différentes vitesses de déformation. Les différents stades de la déformation des polymères semi-cristallins ont été identifiés à savoir le domaine viscoélastique, l'adoucissement structural, le plateau de plasticité et le domaine de durcissement structural. Nous allons dans la partie suivante discuter de l'influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques de nos matériaux. Dans un second temps, ces résultats seront confrontés aux analyses microstructurales *in situ* réalisées sur les matériaux afin de déterminer les micromécanismes principaux de la déformation en traction uniaxiale de chaque matériau de l'étude. Enfin les analyses microstructurales réalisées *in situ* sont comparées aux microstructures *post mortem* obtenues après trois heures de relaxation des matériaux à contrainte nulle.

IV.1.1 Influence de la vitesse de déformation et des charges sur les propriétés mécaniques

De nombreux auteurs ont mis en évidence l'influence de la vitesse sur le comportement mécanique du polypropylène déclinés sous de nombreuses formes (polypropylènes vierges, choc, à charges minérales) (Séguéla *et al.* (1999), van der Wal et Gaymans (1999), Dasari *et al.* (2003), Zhou *et al.* (2005)). Cette influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique de nos matériaux s'exprime par un décalage positif de la contrainte vraie des matériaux avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Afin de discuter des modifications induites par la variation de vitesse de déformation, des points caractéristiques des courbes sont comparés pour chaque matériau. Nous discutons ainsi de l'évolution du module de Young E , de la déformation vraie et contrainte vraie du seuil de plasticité apparent (ϵ_y et σ_y), la contrainte du plateau de plasticité (notée σ_p) ainsi que la valeur de la contrainte vraie pour la déformation $\epsilon_{33} = 1,2$ notée ($\sigma_{1,2}$).

La figure IV.1.1 montre les évolutions de ces différents paramètres décrits précédemment. Ceci nous permet la caractérisation des courbes de comportement mécanique vrai en traction uniaxiale en fonction de la vitesse de déformation pour les quatre matériaux de l'étude.

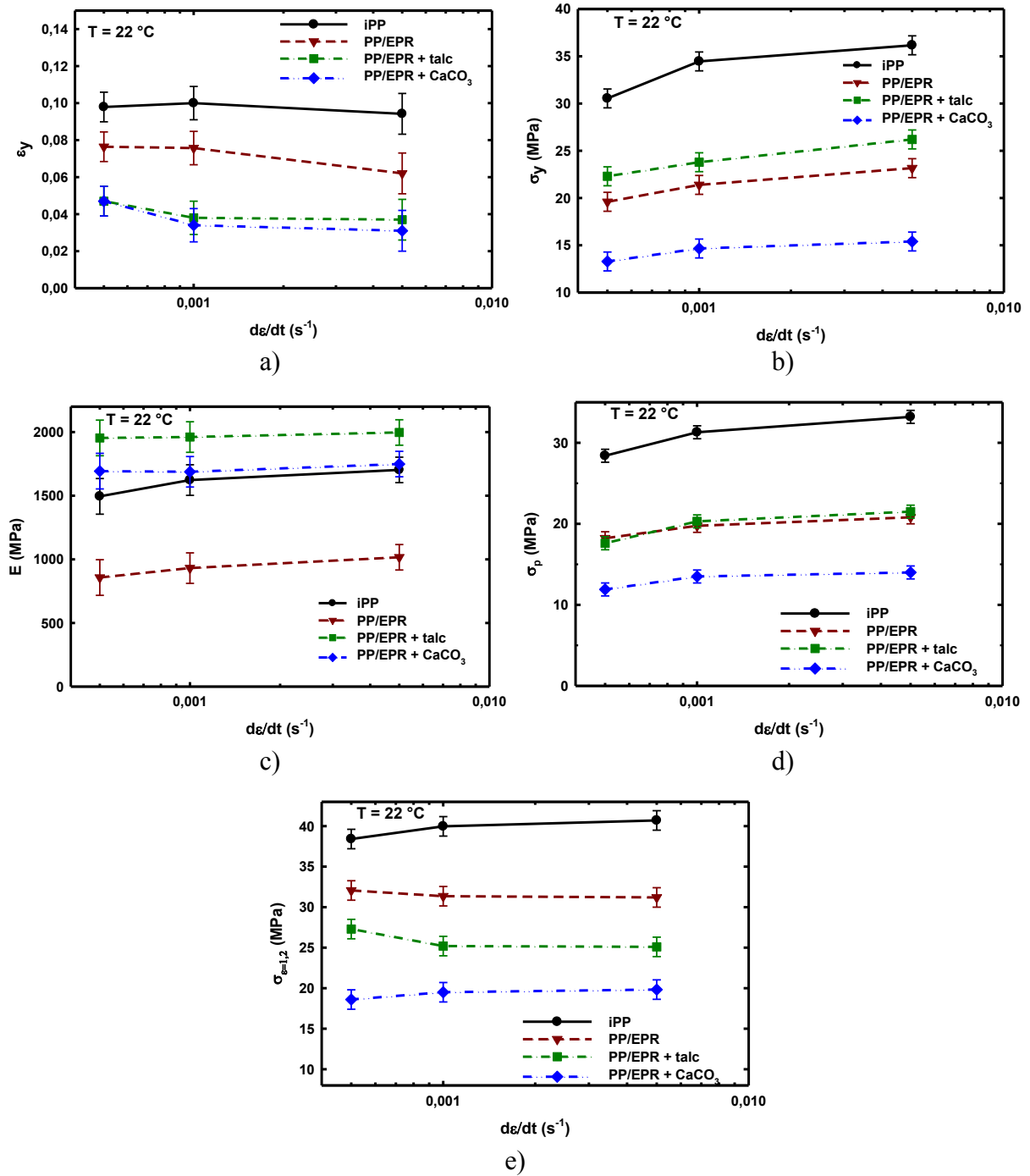


Figure IV.1.1 : Evolutions des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la vitesse de déformation (échelle logarithmique) en traction uniaxiale à 22 °C.

- a) déformation au seuil de plasticité (ϵ_y)
- b) contrainte au seuil de plasticité (σ_y)
- c) module d'Young (E)
- d) contrainte du plateau de plasticité (σ_p)
- e) contrainte pour la déformation vraie de 1,2 ($\sigma_{1,2}$)

Domaine viscoélastique

L'influence de la vitesse de déformation en traction uniaxiale se manifeste par une augmentation de la contrainte du seuil de plasticité (figure IV.1.1 b)), d'après Zhou *et al.* (2005) cette augmentation est linéaire. La déformation vraie au seuil de plasticité ε_y (figure IV.1.1 a), quant à elle, a tendance à diminuer légèrement avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Elle est la déformation maximale du domaine viscoélastique du matériau. Cette étape est essentiellement gouvernée par les mécanismes de déformation de la phase amorphe interlamellaire, à savoir le glissement et la séparation interlamellaire. Ces mécanismes conduisent à l'augmentation de la longue période des lamelles cristallines orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation (Balta-Calleja et Peterlin (1970) ; Butler *et al.* (1997) ; Toki *et al.* (2006)).

Tandis que l'élasticité « vrai » résulte des modifications des liaisons de Van der Waals qui agissent à la manière de ressort entre les chaînes (Kausch (1978)). Le domaine anélastique ou viscoélastique se caractérise par des mouvements issus des rotations conformationnelles des chaînes amorphes qui donnent lieu à une élasticité entropique (Glenz et Peterlin (1971) ; Kausch (1978) ; G'sell *et al.* (1994)). Le comportement du matériau est alors visqueux. Les chaînes amorphes interlamellaires subissent des phénomènes d'écoulement visqueux (Castagnet *et al.*, 2000). Cette capacité d'écoulement ou d'orientation de la phase amorphe est à l'origine de la cavitation (Castagnet et Deburck. 2007). On le constate dans le cas du iPP, où de l'augmentation de la vitesse de déformation entraîne un accroissement de la déformation volumique (figure III.1.5). Les chaînes amorphes ayant moins le temps de s'accommoder par écoulement à la contrainte, les cavités apparaissent dans la phase amorphe interlamellaire. Selon Butler *et al.* (1998) la cavitation débiterait après le seuil de plasticité suggérant que la nucléation des cavités est une conséquence du cisaillement des cristallites. Tandis que les travaux de Pawlak *et al.* (2005) et Pawlak (2007) montrent dans un certain nombre de cas la présence de cavités en amont du seuil de plasticité, celles-ci modifiant la contrainte et initiant la plasticité. Nos conclusions des expériences de diffusion de lumière et de spectroscopie Raman, discutées à la partie IV.2, nous amènent à penser que les diffuseurs apparaissant dans le domaine anélastique de nos matériaux et résultent de la présence de nanocavités en amont du seuil de plasticité.

La distance entre les plans de la maille monoclinique α du iPP augmente dans les cristallites orientées perpendiculairement à la traction (Figure III.2.9). Cette variation de la distance inter-réticulaire a lieu en particulier dans le domaine purement élastique. Elle montre

une certaine activité élastique de la phase cristalline, comme rapporté par Kaufman et Schultz (1973) pour le polyéthylène. De plus la variation des dimensions des lamelles cristallines a été mise en évidence (figure III.2.10). Au tout premier stade de la déformation, les longueurs et largeurs des cristallites sont stables ou en légère augmentation. Cette observation va dans le sens d'une déformation élastique de la phase cristalline. Mais très rapidement, les dimensions des cristallites diminuent. Nous avons vu par WAXS en particulier que ces sont les cristallites dont les chaînes sont orientées perpendiculairement à l'axe de traction qui subissent la plus grande diminution de leurs longueurs (Figure III.2.10).

L'influence de la vitesse de déformation sur le comportement vrai des matériaux en traction uniaxiale dans le domaine viscoélastique est identique pour les quatre matériaux de l'étude, à savoir une augmentation de la contrainte vraie avec la vitesse. Cependant la modification de la matrice iPP par des charges organiques (nodules d'EPR) et des charges minérales (μ -talc ou CaCO_3) influence considérablement les valeurs caractéristiques du domaine viscoélastique.

En premier lieu, la contrainte au seuil de plasticité (figure IV.1.1 b)) est bien plus importante dans le cas du iPP pur. L'ajout des nodules d'EPR abaisse d'une dizaine de MPa la valeur de la contrainte σ_y , qui devient moins sensible de la vitesse de déformation.

L'ajout des charges minérales de μ -talc et de carbonate de calcium ont un effet inverse sur la rigidité du matériau. Les particules micrométriques de talc augmentent de quelques MPa (2 à 3 MPa selon la vitesse) la contrainte σ_y du matériau, tandis que la présence du CaCO_3 fait chuter σ_y d'environ 6 MPa. Cette différence de comportement a plusieurs origines, à savoir la différence de proportion massique, la nature, la forme et la taille des charges. Lie *et al.* (2004) montre que l'ajout de particules nanométriques de CaCO_3 dans de faible quantité (4 % en poids) augmente la contrainte au seuil de plasticité, puis des concentrations plus élevées baissent de façon considérable la contrainte au seuil de plasticité. Obata *et al.* (2001) ainsi que Choi et Kim (2004) montrent que l'augmentation de la rigidité du polypropylène chargé μ -talc provient en particulier de la bonne interaction entre les particules en forme de plaquette et la matrice. Pukanszky *et al.* (1994) indique que les particules de μ -talc ont des surfaces de haute-énergie. Ainsi au cours du procédé d'extrusion-mélangeage les sites-actifs à la surface du μ -talc absorbent des macromolécules de la matrice, ceci induit la formation d'une couche transcristalline entre la matrice et les charges (Naiki *et al.* (2001) ; Qhan *et al.* (2005)). Cette bonne compatibilité entre la matrice et les charges induit un meilleur transfert des contraintes lors des sollicitations mécaniques.

En ce qui concerne l'évolution du module de Young (figure IV.1.1 c)), on constate que l'ajout des nodules d'EPR adoucit nettement le matériau. La mobilité induite par les nodules d'EPR, qui ont tendance à s'allonger dans la direction de traction au cours de la déformation viscoélastique (van der Wal et Gaymans (1999)), explique cette baisse du module d'élasticité. Au contraire l'ajout de charges minérales μ -talc et CaCO_3 au sein de la matrice PP/EPR implique une nette augmentation du module d'Young et cela sur une large gamme de concentration (Zuiderduin et al. (2003), Leong *et al.* (2004a)). La grande dureté des particules minérales et la faible mobilité qu'elles induisent aux chaînes macromoléculaires de la matrice expliquent cette augmentation (Leong *et al.* (2004b)). Dans notre cas, on constate que l'ajout de 7 % en poids de μ -talc est plus efficace que de 33 % en poids de CaCO_3 .

Enfin la largeur du domaine viscoélastique illustrée à la figure IV.1.1 a) par le paramètre ε_y diffère selon les matériaux. Le domaine viscoélastique le plus étendu est celui du iPP, celui-ci décroît par l'ajout des nodules d'EPR et enfin l'ajout des charges minérales restreint davantage celui-ci. Le déclenchement de l'adoucissement étant associé à la présence de défaut tel qu'un nombre de craquelure limite, on remarque que le domaine viscoélastique est d'autant plus faible que le processus d'endommagement volumique est important dans nos matériaux.

Domaine de plasticité

Afin de caractériser les domaines d'adoucissement structural et de durcissement structural, les valeurs de contraintes référencées aux figure IV.1.1 b), d) et e) sont utilisées pour le calcul de l'amplitude de l'adoucissement structural noté AS et du durcissement structural noté DS. AS est défini comme la différence entre la contrainte au seuil de plasticité et la contrainte du plateau de plasticité, tandis que DS est déterminé par la différence entre la contrainte vraie (associée à la déformation vraie 1,2) et la contrainte vraie du plateau de plasticité. La figure IV.1.2 présente les paramètres AS et DS en fonction de la vitesse de déformation pour les quatre matériaux de l'étude.

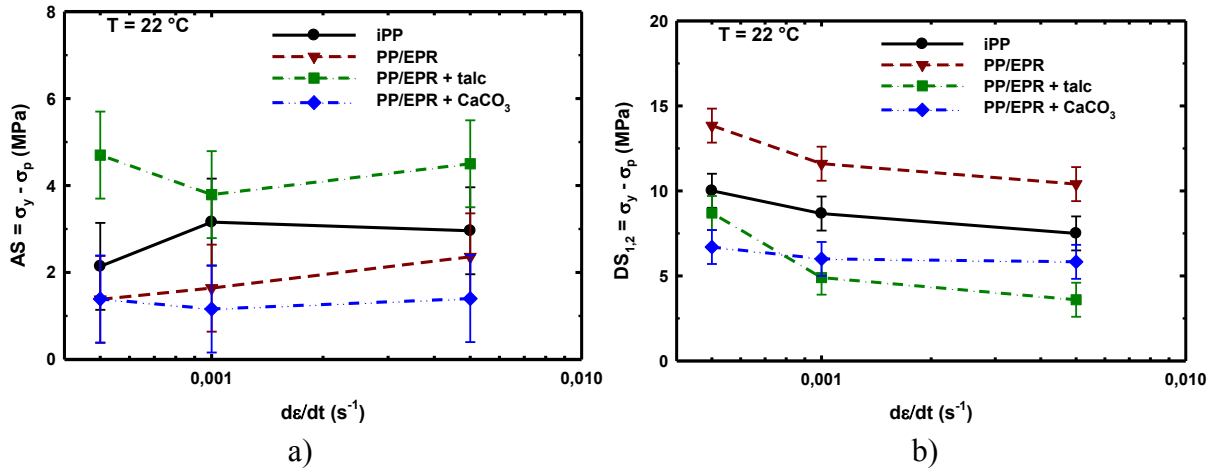


Figure IV.1.2 : Evolutions des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la vitesse de déformation (en échelle logarithmique) en traction uniaxiale à 22 °C.

a) amplitude de l'adoucissement structural (AS)

b) amplitude du durcissement structural à la valeur de déformation vraie 1,2 ($DS_{1,2}$)

D'un point de vue macroscopique, la déformation plastique en traction uniaxiale d'un polymère se réalise la plupart du temps par le développement et la propagation d'une striction. Ce phénomène d'instabilité plastique débute à la limite élastique, il est le résultat de la localisation de la déformation plastique. Dans le cas présent, la localisation de cette déformation est induite par le défaut géométrique réalisé lors de l'usinage des éprouvettes. Autrement son lieu d'apparition est imprévisible, il peut être lié à la présence d'impuretés, de défauts de surface ou d'autres inhomogénéités de la matière jouant un rôle de concentrateur de contrainte.

L'initiation de la striction résulte de la création de défauts microstructuraux tels que les bandes de cisaillement, les craquelures. Ces défauts deviennent des concentrateurs de contraintes et facilitent alors la déformation. Le stade d'adoucissement structural débute. L'apparition du stade d'adoucissement structural, caractérisé par la limite élastique (ϵ_y) présenté à la figure IV.1.1 a), varie très peu en fonction de la vitesse de déformation. On note toutefois une légère diminution de la déformation initiale avec la vitesse de déformation.

Une triaxialité élevée se développe au sein de la striction, en particulier au niveau des épaules de la striction (figure IV.1.3 a)) (G'sell *et al.* (1983) ; Séguéla (2007)). A la figure IV.1.3 a) σ_{eff} représente la contrainte effective (second invariant du tenseur des contraintes) qui est égale à σ_x (la contrainte axiale) lorsque le profil de l'éprouvette est uniforme, tandis que les profils convexe et concave résultent de contrainte radiale (σ_r) respectivement négative et positif modifiant σ_{eff} .

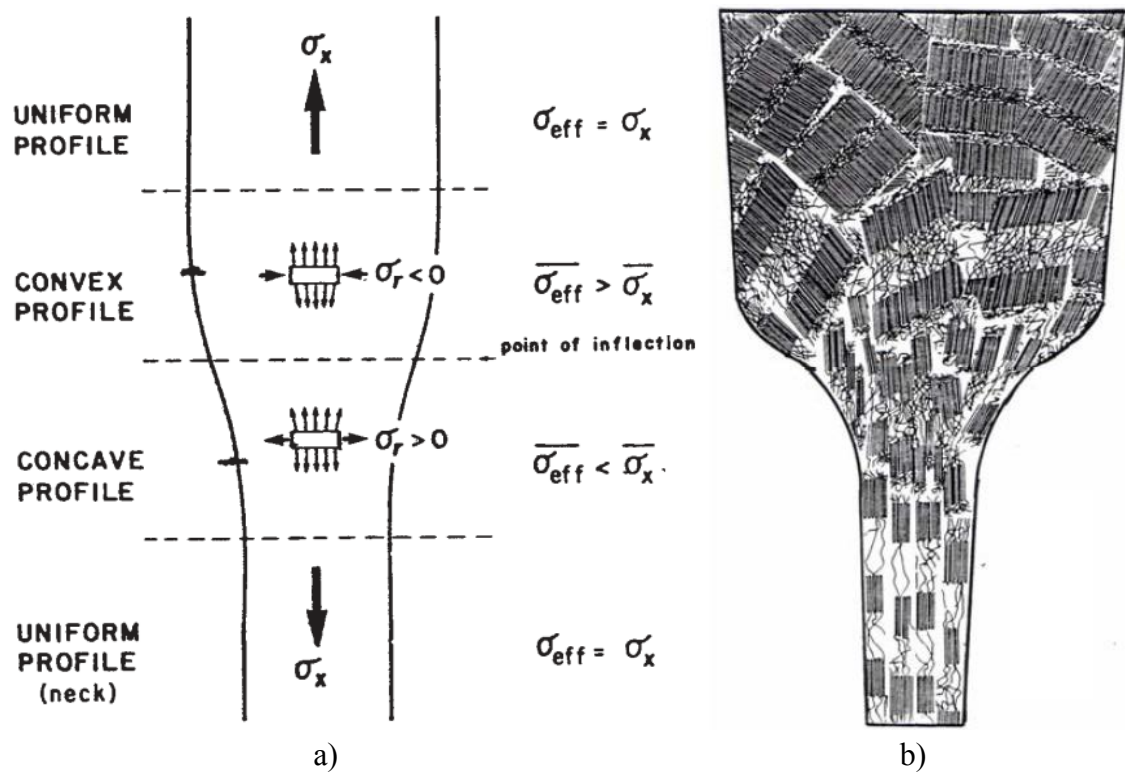


Figure IV.1.3 : Représentation schématisée de la striction d'une éprouvette étirée d'un polymère semi-cristallin en traction uniaxiale dans la direction verticale.

a) évolution de la triaxialité (cas du PEHD), G'sell *et al.* (1983).

b) évolution de la structure semi-cristalline (sans cavitation), Dahoun (1992)

Une fois la striction établie, celle-ci se propage vers les têtes de l'éprouvette. Peterlin (1971) relie l'aspect macroscopique de la striction aux mécanismes microstructuraux (des polymères semi-cristallin non-chargés) en distinguant trois zones dans l'éprouvette, sans tenir compte du processus de cavitation. Dans la région où la striction ne s'est pas encore propagée la déformation est viscoélastique : les mécanismes de glissement (Lin et Argon (1994)) et séparation des lamelles (Butler *et al.* (1998)) ont lieu, puis les chaînes au sein des lamelles cristallines glissent et basculent. A cet instant la structure sphérolitique est allongée mais préservée. Dans la striction, on assiste à la fragmentation des lamelles cristallines et au dépliement de ses chaînes. La morphologie semi-cristalline devient micro-fibrillaire. Enfin après le passage de la striction, la déformation se poursuit par alignement des blocs cristallins, et l'étirement de plus en plus important des molécules de liaison dans la phase amorphe.

Le processus de striction induit un auto-échauffement du matériau qui résulte d'une transformation adiabatique du travail de plasticité en énergie thermique (Billon (2003)). Cet effet d'auto-échauffement est d'autant plus important que la vitesse de déformation est élevée. Temimi-Maaref (2006) mesure un échauffement maximal de 5 °C aux grandes déformations pour un polypropylène non chargé et chargé talc à la vitesse de déformation 0,2 s⁻¹. Nos essais étant réalisés à des vitesses bien inférieures, cet effet est négligé.

La transformation de la phase β hexagonale en phase α monoclinique a lieu au cours de la striction (Grein *et al.* (2002) ; Riekel et Karger-Kocsis (1999), Séguéla (2005)) pour le iPP, le PP/EPR et le PP/EPR chargé talc (observé par WAXS aux figures III.2.2, III.2.4 et III.2.6). En revanche la phase β persiste dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 . Cette observation tend à affirmer que la matrice iPP joue un rôle moins important dans les mécanismes de déformation du PP/EPR chargé CaCO_3 que pour les trois autres matériaux de l'étude.

Le plateau de plasticité est caractérisé par une évolution constante de la contrainte avec la déformation. Sa contrainte σ_p augmente avec la vitesse de déformation (figure IV.1.1 d)). L'ajout de charges (organiques ou minérales) réduit la valeur de σ_p par rapport à la matrice iPP vierge. La plus faible valeur de σ_p est obtenue pour le PP/EPR chargé CaCO_3 , sa forte concentration en charge (33 % en poids) ainsi que la faible contrainte de son seuil de plasticité explique cela. L'amplitude du stade d'adoucissement structural noté AS (figure IV.2.2 a)) ne permet pas de tirer de conclusion sur son évolution avec la vitesse de déformation. Le PP/EPR chargé talc possède la plus grande amplitude d'adoucissement, suivi du iPP. Les PP/EPR et PP/EPR chargé CaCO_3 possède les plus faibles amplitudes de variation de contrainte au cours de l'adoucissement.

Le dernier stade de la déformation plastique de nos matériaux est le durcissement structural. Il correspond au développement de la striction dans les épaules de l'éprouvette. Le centre de la striction est alors constitué de lamelles cristallines toutes orientées perpendiculairement à l'axe de traction et les molécules de lien sont étirées au maximum au sein de la phase amorphe. La microstructure est alors clairement fibrillaire comme l'atteste les clichés MEB de la partie III.3.4. C'est également au cours de cette étape que nous avons observé l'apparition nette de la mésophase α_2 du polypropylène (en particulier dans le cas du iPP et du PP/EPR), impliquant que les fragments cristallins sont dans un état de tension élevée.

L'influence de la vitesse de déformation sur le durcissement structural est illustré à la figure IV.1.1 e) par la contrainte $\sigma_{1,2}$. La microstructure fibrillaire est caractérisée par une orientation macromoléculaire élevée dans le sens de la sollicitation. L'augmentation de la vitesse de déformation réduit la mobilité des chaînes ce qui devrait faire augmenter la contrainte. Or, on constate que si $\sigma_{1,2}$ augmente bien avec la vitesse dans le cas du iPP et du PP/EPR chargé CaCO_3 , cela n'est pas le cas pour le PP/EPR et le PP/EPR chargé talc. Il est nécessaire de prendre en compte le mécanisme d'endommagement volumique qui lorsqu'il se développe réduit la quantité de matière réellement sollicitée.

La figure IV.1.2 b) présente l'amplitude du durcissement structural DS. Pour le iPP et le PP/EPR chargé CaCO_3 DS est relativement constant, tandis que DS diminue de façon significative avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Cette observation rejoint celle du paragraphe précédent à savoir qu'il est important de prendre en compte le processus d'endommagement volumique dans la description du durcissement structural. Nous aborderons dans la partie IV.3 le calcul du comportement intrinsèque. Pour le moment l'amplitude du durcissement structural peut être discutée en fonction des matériaux. C'est le PP/EPR qui a la plus grande amplitude de durcissement, vient ensuite le iPP, puis selon la vitesse les deux PP/EPRs chargés.

L'analyse des courbes du comportement vrai des matériaux de l'étude a permis de mettre en avant des différences de comportement entre chacun de nos matériaux, en particulier du point de vue des domaines mécaniques. La figure IV.1.4 résume de façon schématique la gamme de déformation associée à chacun de ces domaines. La connaissance des micro-mécanismes de déformation issus de la littérature nous a permis d'expliquer certaines différences notables entre une matrice iPP pur ou intégrant des charges organiques et minérales. Pour aller plus loin dans nos conclusions, il est maintenant nécessaire de caractériser la microstructure de manière *in situ*, afin d'obtenir un maximum d'information sur l'état microstructural des matériaux de l'étude.

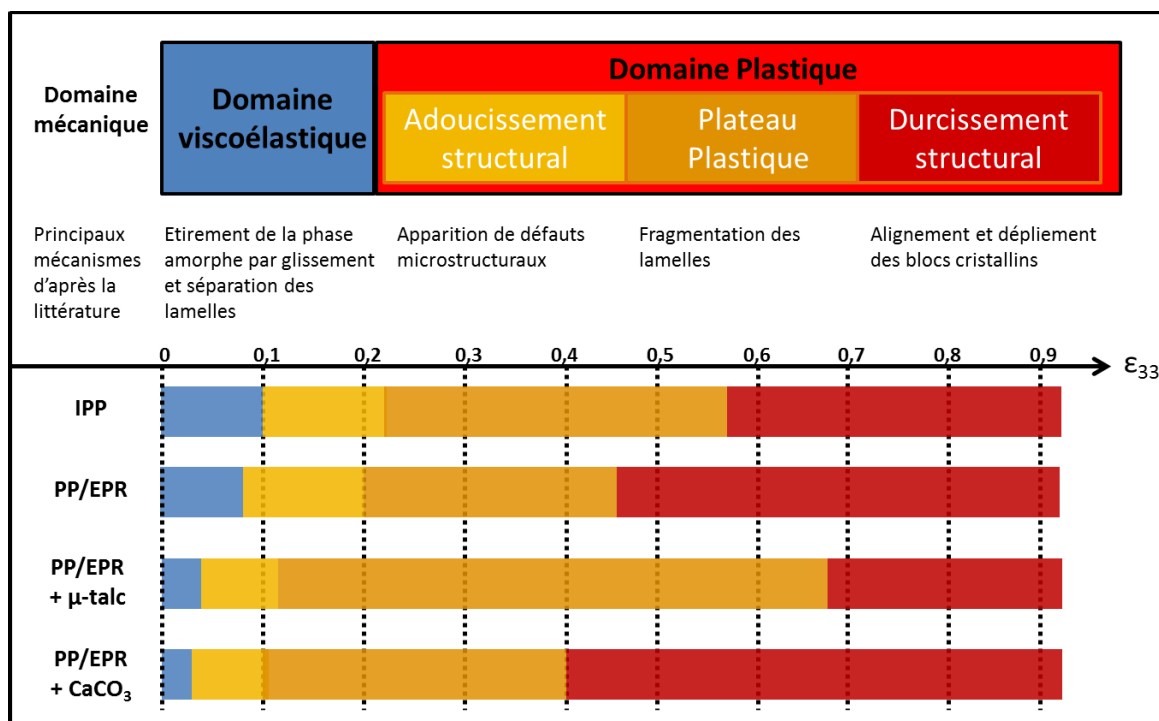


Figure IV.1.4 : Représentation schématique des différents domaines mécaniques des quatre matériaux de l'étude déterminée à partir de leur comportement vrai pour la vitesse de déformation 5.10^{-4} s^{-1} .

IV.1.2 Evolution de la microstructure semi-cristalline in situ

L'analyse des comportements mécaniques de nos différents matériaux déformés en traction uniaxiale a confirmé l'importance de la prise en compte de l'endommagement volumique dans la description du comportement plastique en particulier dans le stade de durcissement structural. Des auteurs tel que Pawlak (2005), Ponçot (2009) Martin (2009), Ponçot *et al.*, (2013)) ont mis en évidence la compétition des mécanismes responsables de l'endommagement volumique et de l'orientation des chaînes macromoléculaires. Dans cette partie, nous discutons dans un premier temps des mécanismes d'orientation en nous appuyant sur les résultats obtenus dans le cas du iPP. Dans un second temps, nous confrontons les résultats d'orientation des macromolécules de la phase cristalline (déterminée *in situ* par WAXS et spectroscopie Raman polarisée) avec l'évolution de l'endommagement volumique déterminée *in situ* par vidéo-extensométrie.

IV.1.2.1 Les micromécanismes de l'orientation macromoléculaire

Les principales étapes de l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sont largement décrites dans la littérature depuis les années 70 (Balta-Calleja et Peterlin (1970), Schultz (1974), Peterlin (1977), Haudin (1982), Ahzi *et al.* (1991), Dahoun, (1992), G'sell et Dahoun, (1994)). Dans ce paragraphe sont décrits les mécanismes de l'orientation macromoléculaire en s'appuyant sur le polypropylène isotactique qui est le matériau de notre étude présentant l'orientation des macromolécules la plus forte (figure III.2.11 et 12). Puis dans un second temps sont discutés les mécanismes d'orientation de chaque matériau au cas par cas, en fonction de la vitesse de déformation et en confrontation avec le développement de la déformation volumique.

Dans la figure IV.1.5 sont regroupées la loi de comportement mécanique vrai du iPP ainsi que l'orientation macromoléculaire mesurée par Raman et par diffractions des rayons X aux grands angles en fonction de la déformation vraie lors d'un essai de traction uniaxiale à 22 °C et à une vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1} . Il est rappelé que le facteur de Hermans $H_{(040)/1}$ suit l'orientation du plan (040), de la phase α du iPP, qui est parallèle aux chaînes macromoléculaires. Tandis que le ratio Raman mesure la proportion de liaison C-C du iPP s'orientant selon l'axe de traction, par rapport au nombre de liaison C-CH₃ du iPP orientée selon le même axe.

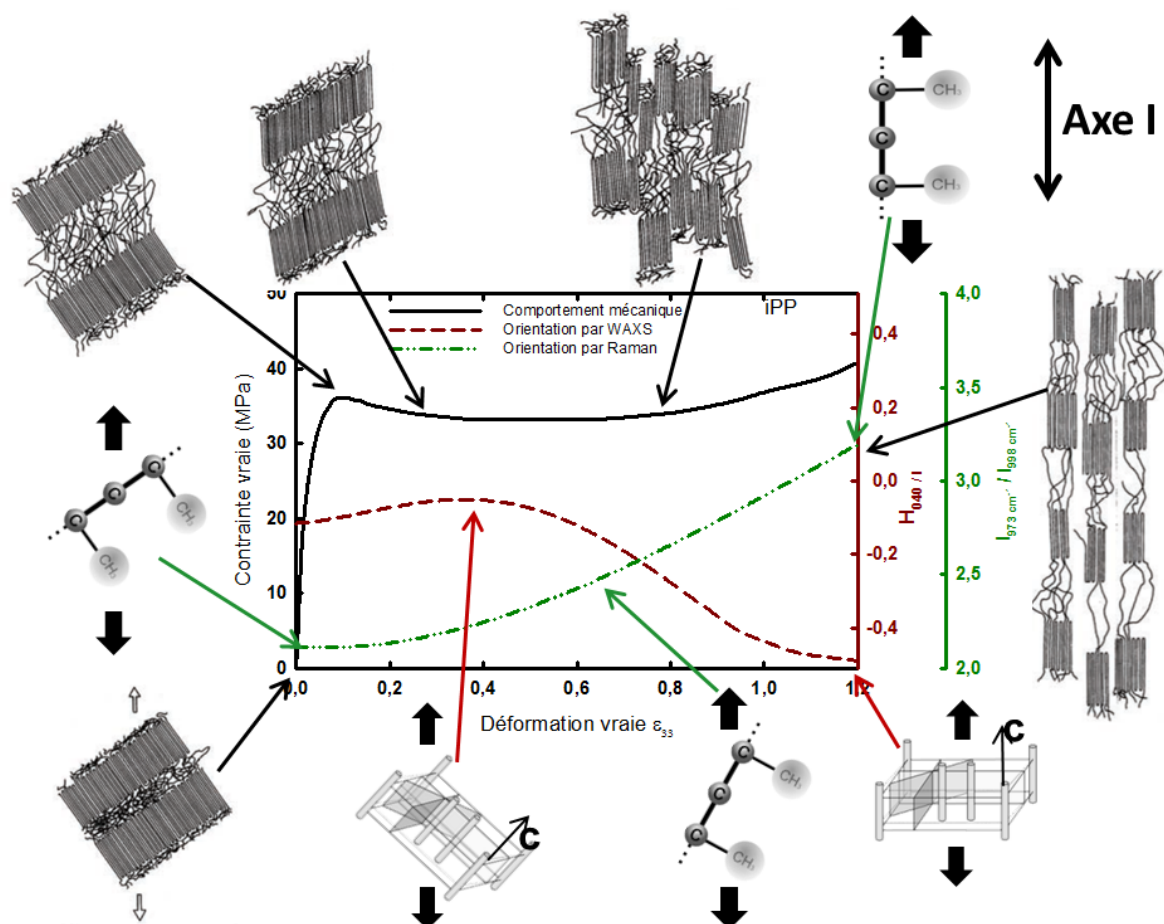


Figure IV.1.5 : Schéma de l'orientation d'un polymère semi-cristallin associant les étapes de déformation de Schultz aux valeurs illustrées du facteur de Hermans $H_{040/I}$, du ratio Raman $I_{973\text{cm}^{-1}}/I_{998\text{cm}^{-1}}$ en fonction du comportement vrai du iPP en traction uniaxiale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Schultz (1974), Dahoun (1992) et Martin (2009)). L'axe I est la direction de traction.

Dans le domaine viscoélastique, selon Schultz (1974), les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe se désenchevêtrent et s'étirent dans le sens de la traction par les mécanismes de cisaillement et de séparation interlamellaire. Au niveau de la limite élastique la phase amorphe est totalement étirée et les molécules de lien assurent la transmission des efforts aux lamelles cristallines. La spectroscopie Raman n'indique pas d'orientation des macromolécules de la phase cristalline. Le facteur de Hermans $H_{040/I}$ croît lentement dans le domaine viscoélastique et même au-delà (au début de la déformation plastique). Cette première orientation des chaînes de la phase cristalline résulte du fait que les cristallites ont tendance dans un premier temps à s'orienter à 45° par rapport à la traction au cours des processus de glissement interlamellaire et de séparations des lamelles. A partir de la valeur de déformation 0,4 attribuée à la fin de l'adoucissement, le facteur de Hermans $H_{040/I}$ décroît, signifiant que la famille de plans (040) s'oriente parallèlement à la direction de traction donc les macromolécules de la phase cristalline s'orientent selon l'axe de traction I. Cette orientation se poursuit dans le stade de durcissement structural suite à la fragmentation des lamelles cristallines. $H_{040/I}$ tend alors vers -0,5 indiquant que les macromolécules des blocs

cristallins sont toutes orientées selon l'axe de traction. Le critère Raman, quant à lui, montre une orientation progressive des macromolécules à partir de la déformation 0,2. Les différences observées entre les mesures d'orientation par Raman et WAXS peuvent s'expliquer par les différences entre ces deux techniques. La spectroscopie Raman suit uniquement les liaisons chimiques orientées dans la direction de traction, alors que le facteur de Hermans prend en compte la distribution des plans diffractant selon l'angle azimutal.

La figure IV.1.6 montre l'évolution de l'orientation des chaînes (fonction de Hermans et du critère Raman) en fonction de la déformation vraie pour les quatre matériaux déformés en traction uniaxiale à une vitesse de 5.10^{-3} s^{-1} . Le iPP est le matériau de l'étude pour lequel le processus d'orientation de la phase cristalline est le plus important. D'après la valeur du facteur de Hermans $H_{040/l}$ aux grandes déformations, quasiment toutes les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sont orientées selon l'axe de traction (Figure IV.1.6 a)). L'ajout des nodules d'EPR estompe ce processus d'orientation, comme en atteste la valeur du facteur de Hermans, mais aussi celle du critère Raman. Enfin, l'ajout des charges de μ -talc comme de carbonate de calcium annihile le processus d'orientation de la phase cristalline. La diminution de l'orientation des macromolécules de la phase cristalline par l'ajout de charges organiques (EPR) et la non-orientation résultant de l'ajout de charges minérales s'expliquent par la forte compétition entre les deux principaux micromécanismes de déformation que sont l'orientation macromoléculaire et l'endommagement volumique. L'ajout de charges organiques et/ou minérales favorise à des degrés différents le processus d'endommagement volumique. Il est donc nécessaire afin d'avoir une vision plus globale des processus de déformation de présenter de façon jointe l'évolution de l'orientation et de l'endommagement volumique.

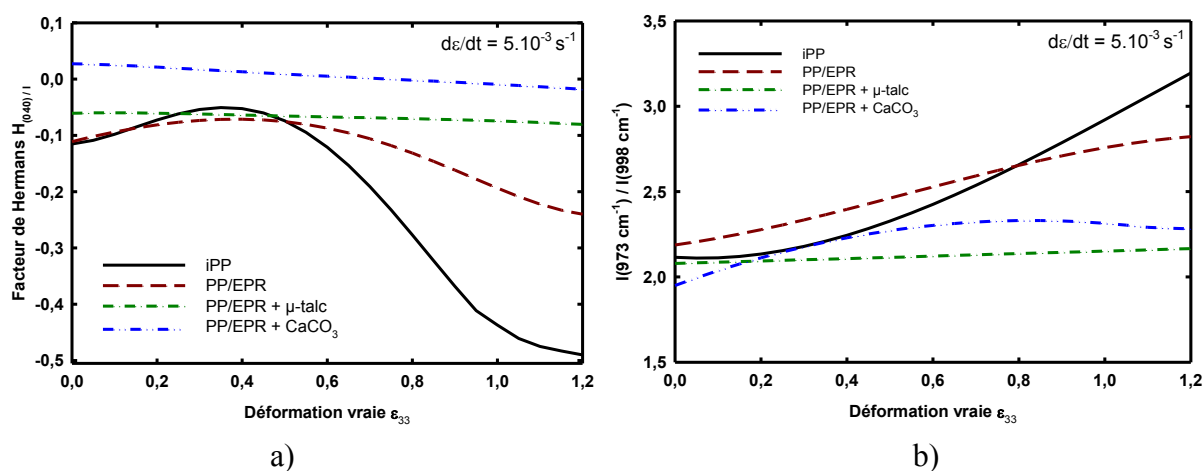


Figure IV.1.6 : Evolutions comparées de l'orientation des chaînes de la phase cristalline des quatre matériaux de l'étude déterminées in situ par (a) WAXS et par (b) Spectroscopie Raman.

IV.1.2.2 Evolutions comparées de l'orientation de la phase cristalline et de l'endommagement volumique *in situ*

Cette partie a pour objectif de discuter de l'orientation macromoléculaire de nos différents matériaux en tenant compte de l'endommagement volumique et de l'influence de la vitesse de déformation vraie.

Cas du iPP

La figure IV.1.7 présente les évolutions de l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline (déterminées par WAXS et Raman) ainsi que les évolutions de l'endommagement volumique (mesurées par VidéoTractionTM) en fonction de la déformation vraie dans le cas du iPP pour différentes vitesses de déformation vraie.

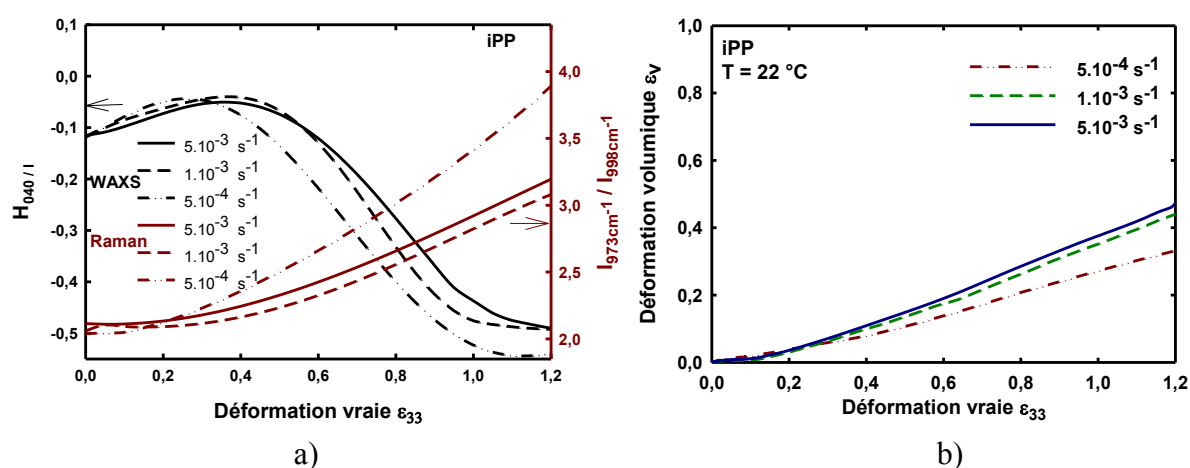


Figure IV.1.7 : Evolution *in situ* au cours d'un essai de traction de a) l'orientation des chaînes de la phase cristalline par spectroscopie Raman et WAXS et de b) l'endommagement volumique déterminée par VidéoTractionTM du iPP à différentes vitesses de déformation vraie.

Dans le cas du iPP, les mesures d'orientations (déterminées par WAXS et par spectroscopie Raman) sont sensibles à la vitesse de déformation. L'augmentation de la vitesse de déformation induit une orientation des chaînes macromoléculaires moins prononcée et simultanément un endommagement volumique plus important. Seules les mesures d'orientation par Raman aux vitesses 1.10^{-3} et 5.10^{-3} s^{-1} ne vont pas dans ce sens, mais elles sont très proches l'une de l'autre, il en est conclu que l'écart entre ces deux vitesses a peu d'influence sur l'évolution de la microstructure du matériau. Les mesures WAXS montrent que l'activation du glissement des chaînes dans la phase cristalline débute plus tôt pour la vitesse de déformation la plus faible : 5.10^{-4} s^{-1} . En effet, aux faibles vitesses de déformation la plus grande mobilité des chaînes de la phase amorphe permet un meilleur arrangement des contraintes, ce qui limite l'apparition de l'endommagement volumique par cavitation (Figure

IV.1.6 b)) et ce qui favorise le glissement (Argon (1973)). Au contraire, l'accroissement de la vitesse de déformation diminue l'écoulement des chaînes de la phase amorphe et induit le phénomène de cavitation (Castagnet (2000), Addiego *et al.* (2006)). Les cavités ainsi présentes dans la phase amorphe interlamellaire limitent le rôle des molécules de lien et par la suite le basculement des lamelles perpendiculairement à l'axe de traction.

Il est aussi possible de justifier l'influence de la vitesse de déformation sur l'endommagement volumique par le mode de déformation en cisaillement de la phase cristalline. Comme dans le cas du polyéthylène où Gaucher-Miri et Séguéla (1997) différencient un mode de glissement homogène et inhomogène des lamelles. L'augmentation de la vitesse de déformation favorise le glissement inhomogène qui conduit à la fragmentation en bloc cristallin des lamelles. A la différence du glissement homogène qui produit un cisaillement continu traversant le volume de la lamelle qui n'est pas fragmentée.

Cas du PP/EPR

La figure IV.1.8 présente les évolutions de l'orientation des chaînes de la phase cristalline (déterminées par WAXS et Raman) ainsi que les évolutions de l'endommagement volumique (mesurées par VidéoTractionTM) en fonction de la déformation vraie dans le cas du PP/EPR à différentes vitesses de déformation.

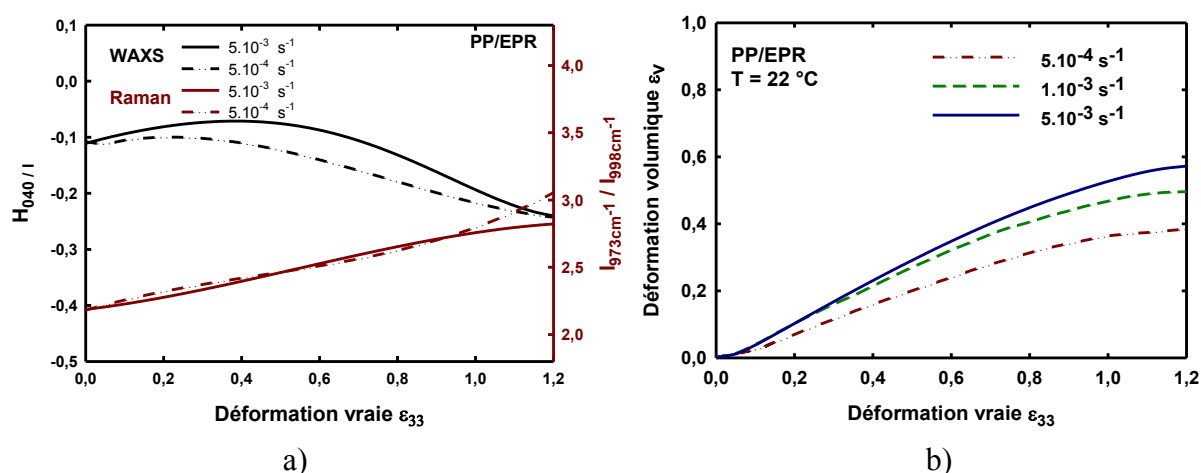


Figure IV.1.8 : Evolution *in situ* au cours d'un essai de traction de a) l'orientation des chaînes de la phase cristalline par spectroscopie Raman et WAXS et de b) l'endommagement volumique déterminée par VidéoTractionTM du PP/EPR à différentes vitesses de déformation vraie.

Les mesures de l'orientation réalisées par WAXS et Raman vont dans le même sens. La vitesse de déformation ne semble pas avoir d'influence sur l'orientation de la phase cristalline. Cette faible orientation (à comparer à celle du iPP), tend à confirmer l'évolution de l'endommagement volumique qui croît de façon importante avec la vitesse de déformation.

Le critère d'orientation par Raman ne montre pas d'influence de la vitesse sur l'orientation excepté aux grandes déformations, où l'orientation est plus importante pour la vitesse de déformation faible.

Cas du PP/EPR chargé μ -talc

La figure IV.1.9 présente les évolutions de l'orientation des chaînes de la phase cristalline (déterminées par WAXS et Raman) ainsi que les évolutions de l'endommagement volumique (mesurées par VidéoTractionTM) en fonction de la déformation vraie dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc pour différentes vitesses de déformation.

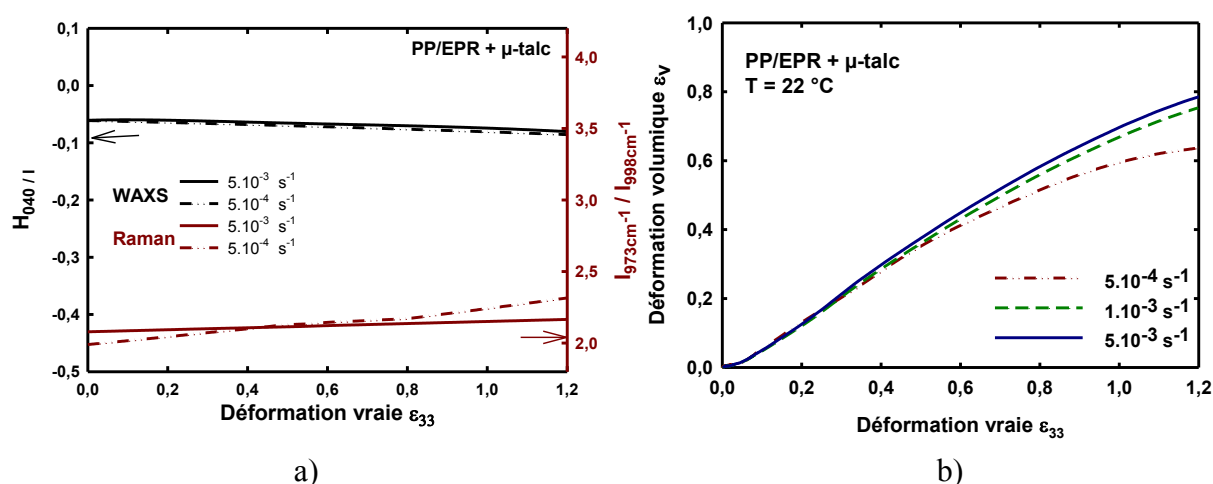


Figure IV.1.9 : Evolution *in situ* au cours d'un essai de traction de

- a) l'orientation des chaînes de la phase cristalline par spectroscopie Raman et WAXS et de
 - b) l'endommagement volumique déterminée par VidéoTractionTM
- du PP/EPR chargé μ -talc à différentes vitesses de déformation vraie.

Les valeurs de la fonction de Hermans $H_{040/I}$ diminuent de façon très faible avec la déformation (une diminution faible comparée au cas du PP/EPR), ce qui indique que la phase cristalline s'oriente peu au cours de la traction uniaxiale. La vitesse de déformation a une influence quasi nulle sur l'orientation. Cependant le critère $I_{973\text{cm}^{-1}}/I_{998\text{cm}^{-1}}$, mesuré par Raman et qui varie lui aussi peu avec la déformation, montre une orientation plus importante à vitesse de déformation plus faible. Cette différence entre WAXS et spectroscopie Raman est certainement due au principe des mesures : pour les rayons X une moyenne de l'orientation sur l'angle azimutal est effectuée tandis que pour la mesure par Raman ne tient compte que des chaînes orientées parallèlement et perpendiculairement à la direction de traction (du fait de la polarisation du laser). La seconde origine possible des écarts entre WAXS et Raman se trouve dans le volume de matière analysé. Le faisceau de rayon X est rectangulaire, il fait $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ et traverse l'épaisseur complète du VER, tandis que le Raman sonde un volume fluctuant au cours de l'essai, comme nous le verrons pas la suite. L'endommagement

volumique, quant à lui, se développe rapidement dans le matériau du fait des mécanismes de décohésion entre les charges minérales et la matrice observés par MEB (figure III.3.10). Il résulte de cette cavitation, une faible orientation des lamelles cristallines (Ponçot (2009), Mae *et al.*, (2009)).

Cas du PP/EPR chargé CaCO_3

La figure IV.1.10 présente les évolutions de l'orientation des chaînes de la phase cristalline (déterminées par WAXS et Raman) ainsi que les évolutions de l'endommagement volumique (mesurées par VidéoTractionTM) en fonction de la déformation vraie dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 à différentes vitesses de déformation.

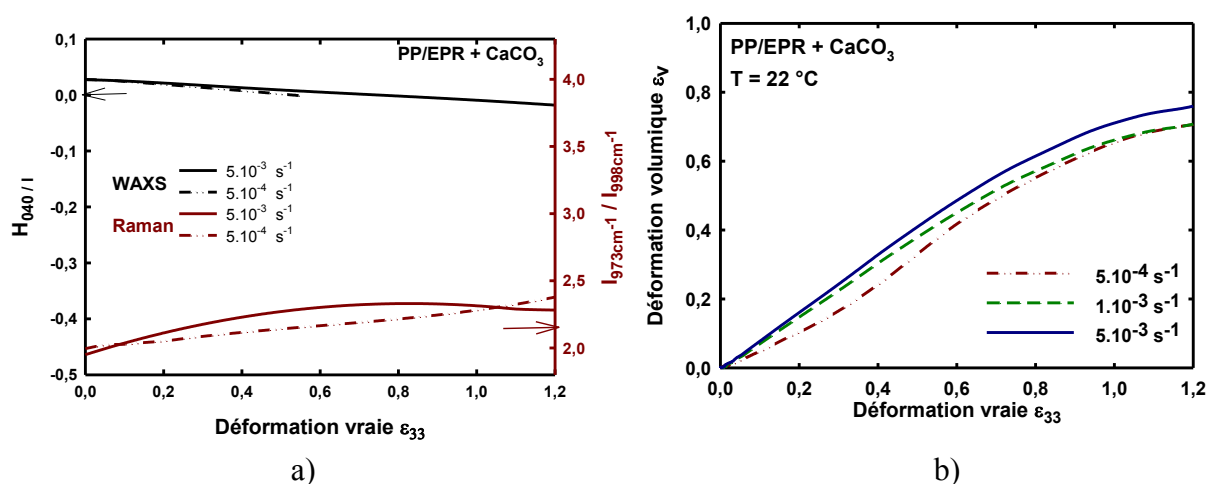


Figure IV.1.10 : Evolution *in situ* au cours d'un essai de traction de
a) l'orientation des chaînes de la phase cristalline par spectroscopie Raman et WAXS et de
b) l'endommagement volumique déterminée par VidéoTractionTM
du PPEPR chargé CaCO_3 à différentes vitesses de déformation vraie.

Le facteur de Hermans décroît de façon régulière et faible au cours de l'essai indiquant que la phase cristalline s'oriente peu avec la déformation, en comparaison aux iPP et PP/EPR. Les résultats WAXS ne permettent pas de conclure sur le rôle de la vitesse aux grandes déformations, cependant jusqu'à la déformation 0,55 une orientation légèrement plus importante est notée à faible vitesse, mais celle-ci n'est pas significative. Les valeurs de $I_{973\text{cm}^{-1}}/I_{998\text{cm}^{-1}}$ restent proche en fonction de la vitesse, malgré quelques écarts constatés au cours de l'essai. Le ratio augmente peu indiquant une faible augmentation de l'orientation. On conclut ainsi que la vitesse de déformation n'influence pas ou très peu l'orientation de la phase cristalline, ce qui corrobore l'évolution de l'endommagement volumique qui s'initie dès les premières déformations et se développe ensuite de façon importante. L'effet de la vitesse

sur l'endommagement volumique est observé par VidéoTractionTM, mais celui-ci est moins important que dans le cas des autres matériaux.

Comparaison de l'orientation des matériaux

Les valeurs de l'orientation de nos différents matériaux ont été précédemment comparées (figure IV.1.6). Le iPP est le matériau de l'étude pour lequel le processus d'orientation de la phase cristalline est le plus important, d'après la valeur du facteur de Hermans $H_{040/I}$ aux grandes déformations quasiment toutes les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sont orientées selon l'axe de traction (Figure IV.1.6 a)). La vitesse joue un rôle important sur l'orientation, en corrélation avec l'influence de la vitesse sur la mobilité de la phase amorphe et ses conséquences sur le développement de la cavitation. L'ajout de nodules EPR modifie les mécanismes de déformation. La grande différence de rigidité entre la matrice et les nodules induit une forte dépression hydrostatique au sein des nodules d'où résulte la cavitation (Dagli *et al.* (1995)). Les observations au MEB (figure III.3.9) ont montré l'arrangement en bandes de dilatation par cisaillement des nodules ayant cavité (Lazzeri et Bucknall (1993)). L'endommagement volumique est ainsi plus important dans le PP/EPR que dans le iPP, et limite le rôle des molécules de liens et par conséquent l'orientation de la phase cristalline.

L'ajout des particules minérales modifie considérablement les valeurs de l'orientation de la matrice. Si les nodules d'EPR limitent l'orientation de la phase cristalline de la matrice, l'ajout des 7% en poids de particules de μ -talc et des 33% en poids de particules de carbonate de calcium empêche le matériau de se déformer par orientation des chaînes et l'endommagement volumique devient le processus dominant. Il est initié à l'interphase entre les particules minérales et la matrice comme le montre Pukansky *et al.* (1994) et Ponçot, (2009) dans le cas du CaCO_3 et Mae *et al.* (2008) dans le cas du talc. Puis dans un second temps la déformation volumique apparaît au sein des nodules, et seulement après, aux grandes déformations, la matrice se retrouve impactée et se transforme en une structure fibrillaire. La prépondérance du processus d'endommagement volumique explique donc les très faibles valeurs d'orientation mesurées pour le PP/EPR chargé μ -talc et PP/EPR chargé CaCO_3 .

IV.1.3 Evolution de la microstructure à l'état relaxé

Les essais de traction réalisés au synchrotron Petra III de Hambourg en couplant un système de VidéoTractionTM, un spectromètre Raman avec un dispositif de diffraction des

rayons X aux grands angles, ont permis de déterminer de manière *in situ* l'orientation macromoléculaire de la phase cristalline et l'endommagement volumique. Ces deux paramètres microstructuraux sont primordiaux pour la caractérisation mécanique de nos matériaux. Il est d'une importance notable de connaître l'évolution de ces paramètres une fois les phénomènes de recouvrance élastique et de relaxation achevés. Pour cela des éprouvettes ont été préalablement étirées à différents taux de déformation puis laissées au repos à contrainte nulle pendant trois heures. Tout d'abord nous confrontons les valeurs d'orientations, obtenues par WAXS et Raman, du iPP et du PP/EPR et dans un second temps nous analysons l'endommagement volumique et sa caractérisation *post mortem* réalisée par différentes méthodes.

IV.1.3.1 Cas de l'orientation du iPP et du PP/EPR

Influence de la recouvrance et de la relaxation sur l'orientation

Le phénomène de relaxation voit le passage des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe d'un état fortement étiré à un état de pelotte statistique (Toki *et al.* 2006). Les macromolécules de la phase cristalline orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation subissent elles aussi une désorientation lors du relâchement de la contrainte. L'influence de la décharge du matériau sur l'orientation microstructurale est mise en évidence en confrontant des résultats obtenus *post mortem* et *in situ* par les techniques WAXS et Raman. Ces résultats sont abordés uniquement dans le cas du iPP et du PP/EPR pour lesquels les mécanismes d'orientation de la phase cristalline sont nécessaires à la déformation en traction uniaxiale.

La figure IV.1.11 présente l'évolution de l'orientation de la phase cristalline du iPP déterminé de façon *in situ* ainsi que *post mortem* par WAXS (a) et Raman (b). Des vecteurs indiquent par leurs origines les valeurs *in situ* d'orientation et à leurs extrémités l'orientation résiduelle après relaxation. La composante horizontale des vecteurs correspond ainsi au recouvrement élastique $\Delta\epsilon$ et la composante verticale à la valeur de désorientation $\Delta H_{(040)}/I$ ou $\Delta I_{973\text{cm}^{-1}}/I_{998\text{cm}^{-1}}$ selon la technique utilisée.

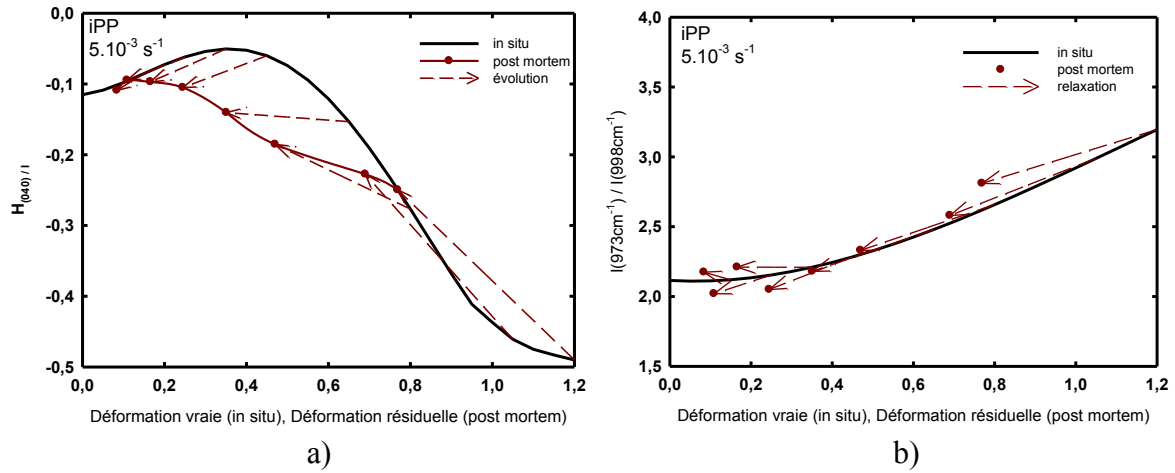


Figure IV.1.11 : Réorientation de la phase cristalline à l'état relaxé pour le iPP à 5.10^{-3} s^{-1} . Evolution a) du facteur de Hermans $H_{(040)/I}$ et b) du ratio Raman $I(973\text{cm}^{-1})/I(998\text{cm}^{-1})$.

La réorientation du iPP au cours de la relaxation est d'autant plus importante que la déformation est avancée, aussi bien d'après le facteur de Hermans que par le ratio Raman. En particulier aux grandes déformations ($\epsilon_{33} \geq 1$), le facteur de Hermans qui tend vers -0,5 retourne à une valeur de -0,25 avec un recouvrement élastique important $\Delta\epsilon = 0,4$. Le facteur de Hermans $H_{(040)/I}$ résiduel ne montre pas d'orientation importante du matériau relaxé jusqu'à la déformation résiduelle 0,2. Pour les déformations résiduelles supérieures le facteur décroît régulièrement. Cela nous indique que les mécanismes de glissement des chaînes de la phase cristalline s'activent pour $\epsilon_{\text{rés}} \geq 0,2$.

La figure 4.1.12 présente l'évolution de l'orientation de la phase cristalline du PP/EPR déterminée de façon in situ ainsi que post mortem par WAXS (a) et Raman (b).

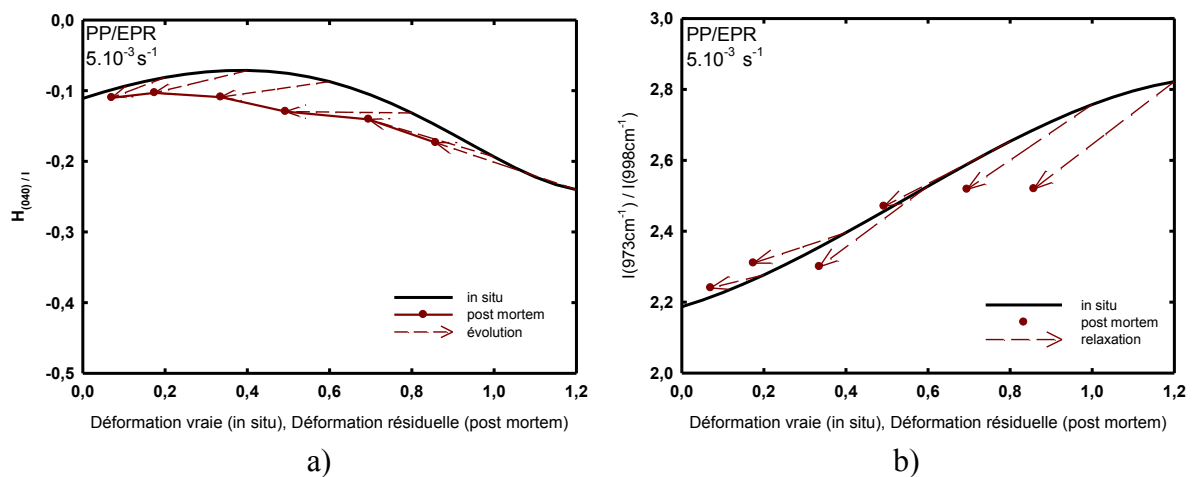


Figure 4.1.12 : Réorientation de la phase cristalline à l'état relaxé pour le PP/EPR à 5.10^{-3} s^{-1} . Evolution du a) facteur de Hermans $H_{(040)/I}$ b) du ratio Raman $I(973\text{cm}^{-1})/I(998\text{cm}^{-1})$.

Comme pour le iPP, il est observé une désorientation importante du matériau suite aux phénomènes de recouvrance et de relaxation. Cette désorientation est d'autant plus grande que la déformation résiduelle est avancée. Très peu d'orientation résiduelle est observée pour $\epsilon_{\text{rés}} \leq 0,3$, puis une orientation résiduelle progressive apparaît aux déformations supérieures (figure 4.1.12 a)).

La comparaison des résultats d'orientation déterminés de façon *in situ* et *post mortem* montre bien que les phénomènes de relaxation et de recouvrance du iPP et du PP/EPR ne résultent pas uniquement de la désorientation des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe, mais aussi et de façon importante de celles de la phase cristalline. Le retour à l'état de pelotte statistique de la phase amorphe s'accompagne d'un basculement des cristallites. Ces mécanismes facilitent le retour à l'équilibre des chaînes macromoléculaires le plus stable.

Influence de la vitesse de déformation sur l'orientation des macromolécules à l'état relaxé

L'influence de la vitesse de déformation sur le processus d'orientation macromoléculaire *in situ* a été mise en évidence (paragraphe IV.1.2.2). Il a été montré qu'une faible vitesse de déformation privilégie l'orientation macromoléculaire de la phase cristalline, sans constater des écarts forts de l'orientation en fonction de la vitesse. La figure IV.1.13 présente les valeurs de l'orientation des macromolécules de la phase cristalline déterminées *post mortem* pour le iPP et le PP/EPR à deux vitesses de déformation.

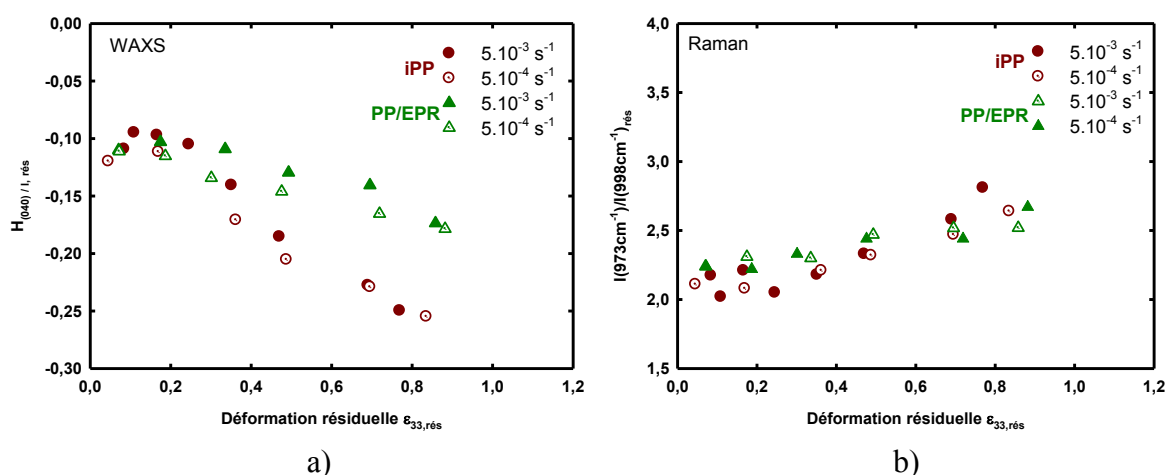


Figure 4.1.13 : Réorientation de la phase cristalline à l'état relaxé pour le PP/EPR à 5.10^{-3} s^{-1} . Evolution a) du facteur de Hermans $H_{(040)}/I$ et b) du ratio Raman $I(973\text{cm}^{-1})/I(998\text{cm}^{-1})$ déterminés *post mortem*.

L'orientation déterminée par Raman (figure 4.1.13 b)) ne montre pas d'influence de la vitesse sur l'orientation résiduelle. Par contre l'évolution du facteur de Hermans en fonction de la déformation résiduelle indique une orientation résiduelle plus importante à la vitesse de déformation la plus faible (5.10^{-4} s^{-1}) pour les deux matériaux. Cependant aux grandes déformations résiduelles l'influence de la vitesse sur l'orientation n'est plus évidente.

IV.1.3.2 Evolution de la déformation volumique résiduelle

Les mécanismes et processus de création de l'endommagement volumique ont été discutés en corrélation avec les mesures d'orientation des chaînes réalisées *in situ*. L'endommagement volumique est un paramètre microstructural clé qui se doit d'être intégré dans la détermination des lois de comportements vrais intrinsèques des matériaux étudiés (Ponçot et al., (2013), Laiarinandrasana et al. (2009)). Le système VidéoTractionTM permet de le mesurer *in situ* via le calcul de la déformation volumique suivant le principe d'extensométrie vidéo de surface (partie II.1.1.2). La Radiographie X permet ensuite de confirmer ces mesures par une mesure en volume mais en 2D (partie II.1.4). Tandis que la Tomographie X et la microscopie électronique à balayage (MEB) permettent quant à elles d'obtenir des informations précieuses sur la distribution et les formes des cavités développées au sein de nos matériaux. Il est nécessaire, comme dans le cas de l'étude menée sur l'orientation des macromolécules, de garder à l'esprit qu'au cours des processus de recouvrance et de relaxation les cavités formées changent de forme et diminuent en taille. Ainsi les mesures *post mortem* sous-estiment les valeurs d'endommagement volumique obtenues *in situ* (Addiego (2006), Ponçot (2009)). Dans ce paragraphe, nous examinons, matériau par matériau, les résultats de la caractérisation *post mortem* de l'endommagement volumique (obtenus par les différentes méthodes citées ci-dessus) et discutons ensuite de la différence observée par rapport aux mesures *in situ* par VidéoTractionTM.

Cas du iPP

Le polypropylène isotactique est le matériau de l'étude pour lequel la déformation volumique est la moins importante. En effet, l'homogénéité de la microstructure semi-cristalline du matériau (à comparer aux trois PP/EPR de l'étude) ne facilite pas la nucléation de cavités, au profit des glissements macromoléculaires. La figure IV.1.14 nous présente les valeurs de la déformation volumique résiduelle déterminée par VidéoTractionTM et Radiographie X pour deux vitesses de déformation.

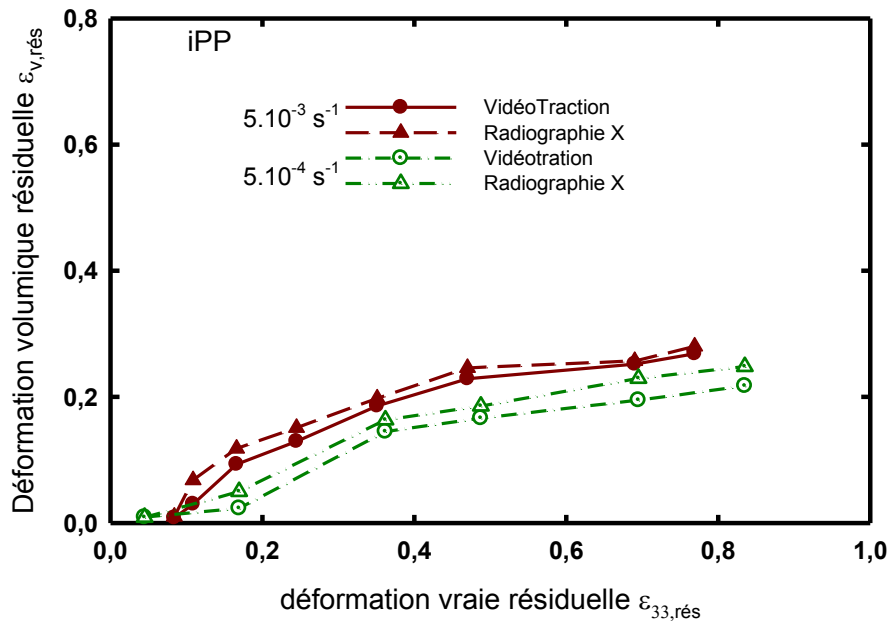


Figure IV.1.14 : Evolution de la déformation volumique résiduelle du iPP en traction uniaxiale à 22 °C mesurée par VidéoTractionTM et Radiographie X.

Comme observé *in situ*, la déformation volumique *post mortem* du iPP est plus importante à grande vitesse de déformation (Dijkstra *et al.* (2002)). Les valeurs obtenues par radiographie X sont supérieures à celles obtenues par VidéoTractionTM mais elles restent du même ordre de grandeur. Cette différence peut s'expliquer par les différences de mesure des deux techniques. La radiographie X mesure l'endommagement volumique maximum de nos éprouvettes, tandis que le système VidéoTractionTM calcul un endommagement volumique moyen du VER. Etant donné que l'endommagement volumique se développe localement dans le cas du iPP (cf Tomographie X : Figure III.3.3), il n'est pas surprenant que la valeur par Radiographie X soit supérieure. De même ces résultats confirment bien ceux obtenus par Addiego (2006) qui estime, dans le cas d'un matériau non chargé, une différence de 5 à 8 % entre les mesures en surface par VidéoTractionTM et les mesures volumiques par radiographie ou MEB. Jean-Romain (2005) montre également la même différence dans le cas du PMMA.

Les valeurs résiduelles de la déformation volumique indiquent une recouvrance finale d'environ 15 % par rapport à la déformation volumique déterminée *in situ* par VidéoTractionTM. Cet écart notable souligne que le processus de recouvrance élastique et de relaxation s'accompagne d'une réduction de la taille des cavités.

Une analyse *post mortem* par diffusion des rayons X aux petits angles a permis, dans le cas du iPP, d'estimer la taille des cavités. L'analyse du domaine de diffusion de Guinier montre qu'il n'y a pas d'évolution notable des rayons de giration des cavités du iPP à l'état relaxé en fonction de la déformation vraie résiduelle. Le rayon de giration est d'environ 5 nm

(Tableau III.1). En revanche, le coefficient de polydispersion augmente de façon importante avec la déformation résiduelle, soulignant que la distribution de la taille des cavités est de plus en plus grande avec la déformation. La non évolution des rayons de giration alors que la déformation volumique résiduelle augmente peut s'expliquer de deux manières. Soit il y a une augmentation de la population de cavités sans augmentation de leurs rayons de giration, soit les principales cavités responsables de l'endommagement volumique sont trop grandes pour être visible par SAXS. Nous ne pouvons pas comparer tous les échantillons par leurs intensités, car les conditions d'acquisition du faisceau ont été modifiées au cours de nos mesures. Cependant pour les échantillons comparables (figure IV.1.15), il est observé une augmentation de l'intensité dans le domaine de Guinier avec la déformation, cette observation va dans le sens de l'augmentation de notre population de cavités. Enfin si le rayon de giration des cavités n'évolue pas avec la déformation, leurs formes, quant à elles, changent au cours de la traction comme en témoigne l'anisotropie de la diffusion. Aux petites déformations, l'anisotropie de la diffusion SAXS indique que la longueur principale des cavités est selon la perpendiculaire à l'axe de sollicitation (Figures III.3.1 b) et c)). Tandis qu'aux grandes déformations, l'anisotropie de la diffusion souligne le caractère allongé des cavités selon la direction de traction.

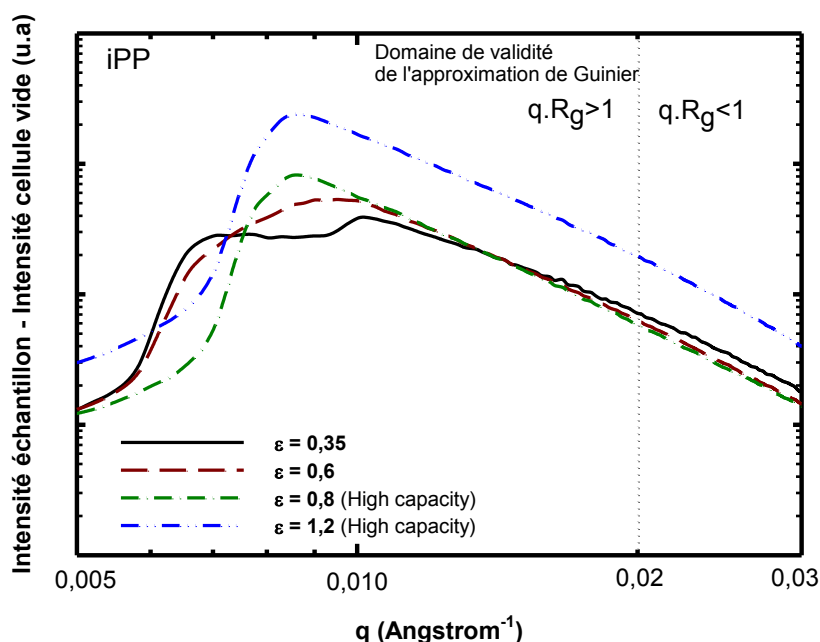


Figure IV.1.15 : Représentation du domaine de Guinier d'échantillon de iPP à différents taux de déformation (mesure post mortem) Les échelles du graphe sont logarithmique.

L'analyse par tomographie X d'une éprouvette de iPP (Figure III.3.3) nous montre que la répartition des cavités responsables de l'endommagement volumique n'est pas homogène dans la striction. La porosité à cœur est très supérieure à celle des bords de la striction. La cause d'une telle dispersion de l'endommagement volumique résulte des importantes variations du champ de contraintes au cours de la déformation (Boisot *et al.* (2011) ; Cayzac *et al.* (2013)).

Nozue (2007) suit la déformation d'un film de iPP in situ par SAXS et WAXS. Son système est couplé avec un microscope optique à lumière polarisée lui permettant ainsi de suivre la déformation au sein des régions d'un sphérolite α . Il montre que les mécanismes de la plasticité apparaissent en premier dans la région équatoriale des sphérolites. Nos images MEB (figure III.3.7) confirme bien ses observations. En particulier, la figure III.3.7 c) montre la présence de zone sombre (endommagée), perpendiculaire à la traction, localisée dans les zones équatoriales de certains sphérolites. Les images MEB suivantes indiquent que l'endommagement se propage dans la matrice impactant tous les sphérolites. Les craquelures se propagent perpendiculairement à l'axe de traction (Seyed (2008)). Dans le domaine de durcissement structural, les cavités s'ouvrent selon l'axe de sollicitation et la microstructure devient fibrillaire.

Dans le cas éventuel de la présence de sphérolite β au sein de la microstructure, celle-ci plus ductile que la structure mères-filles de la phase α , ce qui facilite la propagation des craquelures.

Cas du PP/EPR

La figure IV.1.16 présente les valeurs de la déformation volumique résiduelle obtenues par le système VidéoTractionTM et par radiographie X après 3h de relaxation du matériau à contrainte nulle.

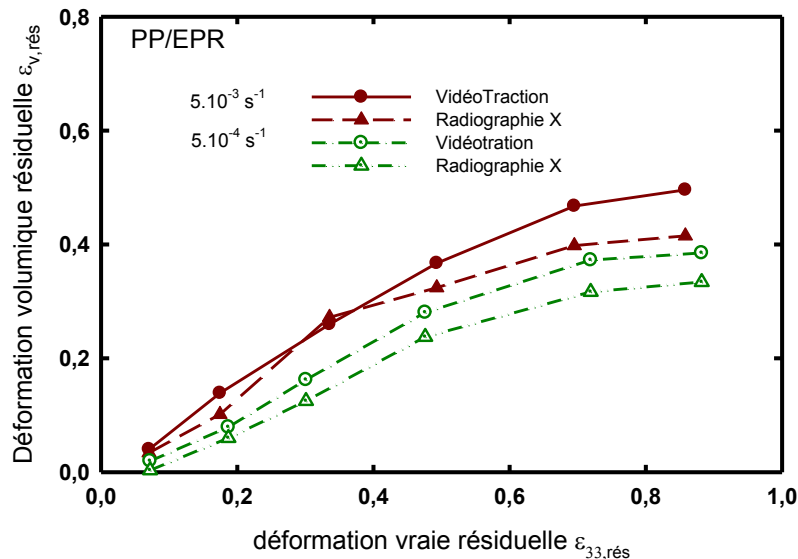


Figure IV.1.16 : Evolution de la déformation volumique résiduelle du PP/EPR en traction uniaxiale à 22 °C déterminée par VidéoTractionTM et Radiographie X.

A l'inverse du iPP, la déformation volumique résiduelle du PP/EPR calculée par radiographie X est inférieure à celle déterminée par VidéoTractionTM. Le processus d'endommagement volumique est beaucoup moins local dans le cas du PP/EPR que dans celui du iPP (comparaison des figures de tomographie X III.3.3 et III.3.4), ce qui justifie cette inversion. L'influence de la vitesse de déformation sur le développement de l'endommagement volumique constaté *in situ*, est aussi observée de façon *post mortem*. La mobilité moléculaire explique que le taux d'endommagement volumique est supérieur à grande vitesse de déformation.

Les observations par tomographie X réalisées sur des éprouvettes préalablement déformées montrent que l'endommagement volumique est comme pour le iPP plus important au cœur de la striction et qu'il décroît jusqu'aux bordures des éprouvettes. Cependant, ce gradient d'endommagement est moins important que dans le iPP. La présence des nodules d'EPR de structure core-shell favorise l'apparition des cavités. Tout d'abord, de fortes concentrations de contraintes se développent à l'interphase matrice-nodule et plus particulièrement au niveau de leur zone équatoriale. Ces nodules s'allongent suivant l'axe de traction avec la déformation de la matrice de polypropylène isotactique (van der Wal et Gaymans (1999)). Selon Kim *et al.* (1998), des cavités apparaissent au sein des nodules aux interphases entre les cristallites de polyéthylène (partie rigide) et la phase éthylène-propylène (partie visco-élastique). Elles résultent du champ de contrainte important développé au sein des nodules plus ductiles que la matrice iPP. Les nodules endommagés s'organisent alors en bandes de cisaillement orientées à 45° par rapport à l'axe de traction. Ces bandes sont observées par MEB à la figure III.3.8 c) et d). Le développement des bandes de cisaillement provoque ensuite des craquelures au sein de la matrice (Jang *et al.*, (1985) ; Chen et Argon

(1981)). Les craquelures se propagent préférentiellement en direction des nodules voisins, créant ainsi des « bandes de cisaillement et de dilatation » selon Lazzeri et Bucknall (1993). La figure IV.1.17 illustre ces bandes (Ponçot (2009)), où sont schématisés au sein des nodules d'EPR en noir les cristaux d'éthylène, en gris l'éthylène-propylène et en blanc les cavités. Enfin aux grandes déformations, la rencontre des lignes de cavitation les unes avec les autres aboutie à une structure fibrillaire observée par MEB (figure III.3.9 e) et f)).

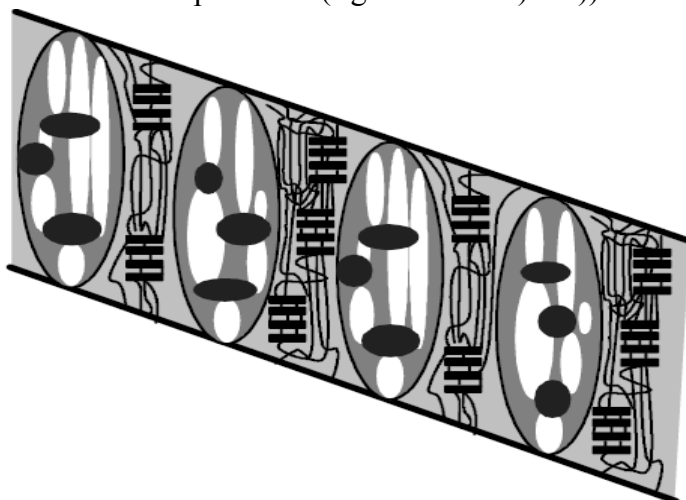


Figure IV.1.17 : Représentation des « bandes de cisaillement et de dilatation » créées lors d'une déformation en traction uniaxiale et dues à la proximité des nodules endommagés (Ponçot (2009)).

Cas des PP/EPR à charges minérales

Du point de vue de l'endommagement volumique, les particules de μ -talc et de CaCO_3 jouent un rôle similaire. La figure IV.1.18 présente les évolutions *post mortem* de la déformation volumique résiduelle des deux matériaux en fonction de la déformation vraie résiduelle à deux vitesses de déformation mesurées par VidéoTractionTM et Radiographie X.

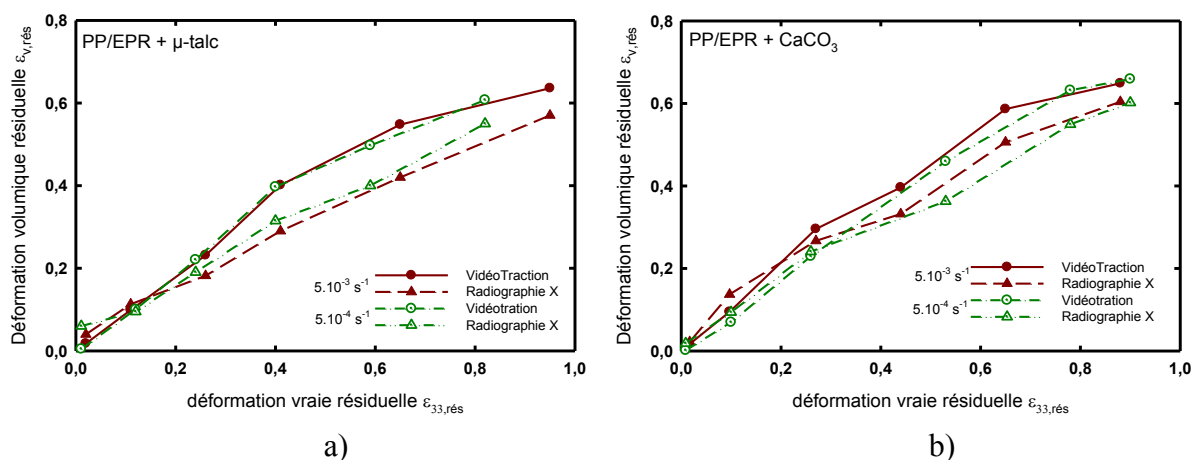


Figure IV.1.18 : Evolution de la déformation volumique résiduelle du PP/EPR chargé a) de μ -talc et b) de carbonate de calcium en traction uniaxiale à 22 °C déterminée par VidéoTractionTM et Radiographie X.

Les déformations volumiques résiduelles confirment bien la non-influence de la vitesse de déformation (dans cette gamme de vitesse) sur le développement de l'endommagement volumique lorsque les matériaux présentent des charges minérales.. Les deux matériaux présentent une déformation volumique résiduelle élevée aux grandes déformations (d'environ 20 % et 35 % supérieure à celle du PP/EPR et du iPP respectivement).

La caractérisation par tomographie X réalisée sur des éprouvettes de PP/EPR à charges minérales préalablement déformées montre un endommagement homogène dans le VER, contrairement aux deux matériaux précédents. La présence des charges minérales favorise de façon importante la création des cavités. Le PP/EPR chargé CaCO_3 montre une déformation volumique résiduelle plus importante (par tomographie X comme par VidéoTractionTM) que son homologue chargé μ -talc. Les particules de μ -talc ont une plus grande compatibilité que les particules de carbonate de calcium avec la matrice de polypropylène (Pukanszky (1995) ; Quan *et al.* (2005)). Cela est en particulier dû à la faible taille des particules de talc, comparées à celles de CaCO_3 qui induit une plus grande surface de contact entre les particules de μ -talc et la matrice.

Le développement de la cavitation au sein des matériaux chargés par des particules minérales a lieu à l'interface entre la matrice et la charge, plus spécifiquement au niveau des pôles des charges où la contrainte est maximale (Zuiderduin *et al.* (2003)). Les observations MEB in situ réalisées sur film confirment ce mécanisme (en particulier dans le cas des charges de CaCO_3 : figure III.3.10). Mae *et al.* (2008) ont réalisé une modélisation par dynamique moléculaire sur du PP/EPR à charges minérales. Ils concluent de leurs travaux que quel que soit la qualité de l'adhésion entre la matrice et les charges minérales, le phénomène de cavitation débute toujours à leur interface, avant d'apparaître au niveau des nodules d'EPR.

La figure IV.1.19 résume les évolutions de l'orientation macromoléculaire et de l'endommagement volumique en parallèle des différents stades mécaniques du comportement vrai des quatre matériaux étudiés. Elle met en particulier en avant la compétition entre les mécanismes responsables de l'endommagement et ceux responsable de l'orientation des chaînes de la phase cristalline.

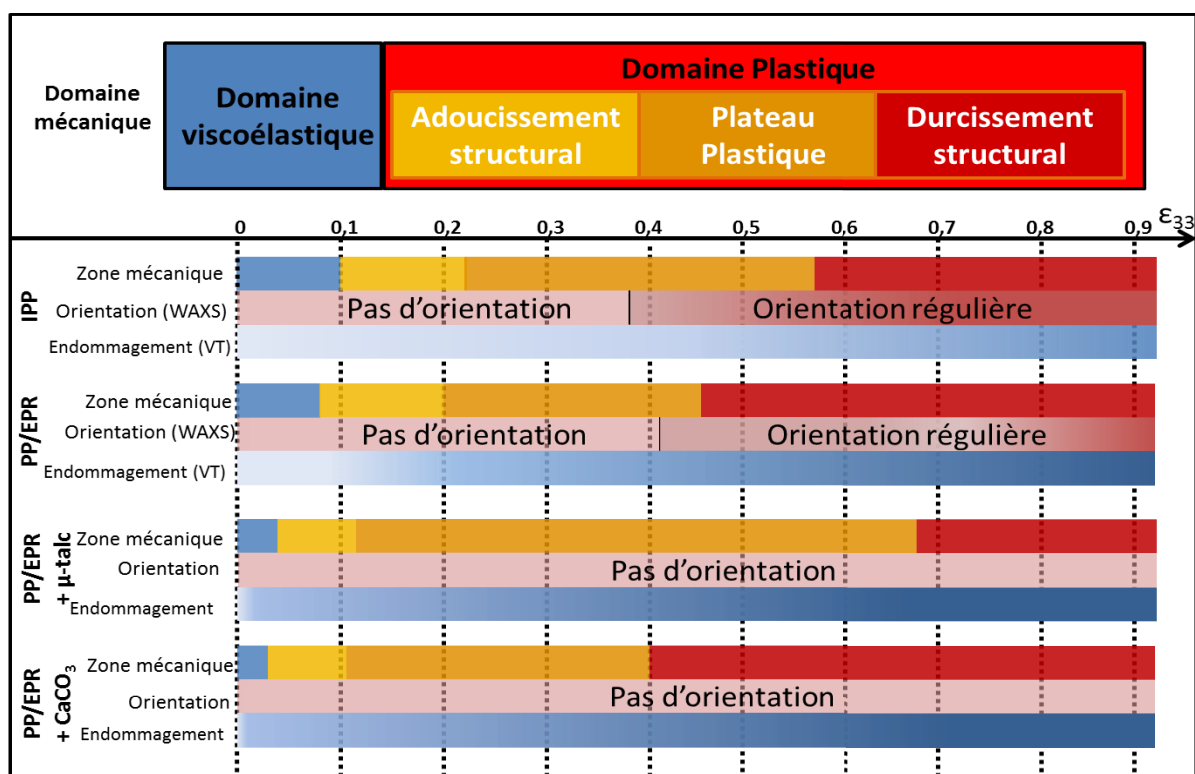


Figure IV.1.19 : Représentation schématique des différents domaines de déformation, ainsi que de l'évolution des processus d'orientation macromoléculaire et d'endommagement volumique déterminés *in situ* des quatre matériaux de l'étude pour un essai de traction uniaxiale à 5.10^{-4} s^{-1} .

Le système VidéoTractionTM est la technique qui nous permet une mesure de l'endommagement volumique par la mesure de la déformation volumique. Cette dernière est déterminée en surface et avec l'utilisation de l'hypothèse d'isotropie transverse de nos éprouvettes. Il serait le bienvenue de disposer d'autres techniques *in situ* au sein du laboratoire, afin de détecter les mécanismes clés de ce processus majeur de la déformation plastique. Dans l'espoir d'une meilleure connaissance du processus d'endommagement volumique, nous avons utilisé la spectroscopie Raman *in situ*. Son utilisation a été rendu possible par de nombreuses expériences préliminaires permettant de mieux comprendre les volumes d'analyse de celle-ci et les phénomènes annexes qui l'entourent. La partie suivante discute des résultats obtenus par Raman *in situ* en relation avec d'autres techniques plus communes, afin d'appuyer nos dires.

IV.2. Evolution de l'intensité Raman au cours d'un essai mécanique en traction uniaxiale

Dans le chapitre précédent, les résultats expérimentaux concernant l'évolution en temps réel de l'intensité Raman au cours de divers essais de traction uniaxiale ont été présentés pour l'ensemble des matériaux considérés. Trois domaines ont alors été mis en évidence. Leurs gammes propres de déformation s'étendent selon le matériau étudié. Une influence de la vitesse de déformation vraie sur cette évolution de l'intensité Raman a été observée. Dans cette partie nous donnerons des pistes pouvant expliquer ces variations en comparant dans un premier temps les évolutions Raman aux résultats obtenus par diffusion de lumière, puis dans un second temps, aux lois de comportement mécanique vrai des matériaux.

IV.2.1. Rappel de notions clés sur la spectroscopie Raman et la diffusion de lumière.

Le spectromètre Raman est utilisé en configuration de rétrodiffusion. Le laser choisi pour les analyses a comme longueur d'onde 785 nm. L'optique adaptée sur la tête Raman portable est une lentille de distance focale de 200 mm. Dans ce document le terme « intensité Raman » renvoie à l'intensité Raman rétrodiffusée perçue par le capteur CCD après excitation des liaisons chimiques de l'éprouvette, calculé par intégration de l'aire sous le spectre, après soustraction de la ligne de base. D'après le choix de la lentille (Annexe A), le volume d'analyse est de l'ordre de 0,16 mm². Le cylindre de focalisation a un diamètre d_0 de 80 μ m et une résolution axiale L de 35 mm. L'influence de la focalisation sur l'intensité Raman a été étudiée et les résultats sont présentés dans l'annexe A. Cette étude montre que la réponse Raman n'évolue pas dans un domaine de 2 cm centré autour de la distance focale. Afin de faciliter la discussion, les zones caractéristiques de l'évolution de l'intensité Raman en fonction de la déformation vraie axiale sont numérotées de 1 à 3 sur la figure IV.2.1 ci-après. Les deux transitions de zones sont repérées par leurs valeurs de déformation vraie : la transition entre les zones 1 et 2 est indiquée par la déformation ε_{st} (*start*) et la transition entre les zones 2 et 3 est repérée par la valeur de déformation vraie ε_{cr} (*critique*).

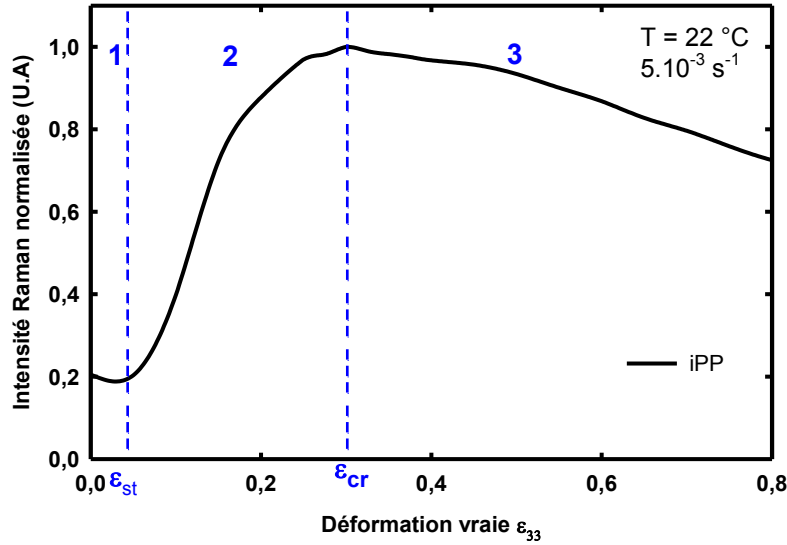


Figure IV.2.1 : Représentation des trois domaines d'évolution de l'intensité Raman au cours d'un essai mécanique (cas de l'iPP déformé à 5.10^{-3} s^{-1} à température ambiante).

La diffusion de la lumière s'explique à travers la théorie de Mie qui permet de déterminer le champ électromagnétique autour de la particule siège de l'interaction. Comme précédemment expliquée au paragraphe I.6, la diffusion de lumière se résume au calcul de trois grandeurs de dispersion que sont la section efficace de dispersion (notée C_{scat}), la fonction de phase et un facteur d'anisotropie (noté g).

La longueur de transport est dépendante des trois grandeurs précédentes. Son expression dépend du rapport des indices de réfraction de la phase diffusante et du milieu (noté m), du paramètre de taille des diffuseurs (noté x) et de la fraction volumique de diffuseurs (notée ϕ), elle peut s'écrire:

$$l_{TR}(x, m, \phi) \approx \frac{4.\pi.a^3}{3.C_{scat}(x, m).(1-g(x, m))} \cdot \frac{1}{\phi} \quad (\text{IV.2.1})$$

où a est le diamètre des diffuseurs (Blaise (2011)).

Dans le cas présent, la longueur de transport est inversement proportionnelle à la fraction volumique de diffuseurs. Ce n'est pas toujours le cas, en effet dans un milieu très concentré en diffuseurs dont la taille est inférieure à la longueur d'onde, il est nécessaire de prendre en compte des phénomènes de diffusion dépendante (Baravian (2004), Caton *et al.* (2007)), c'est-à-dire que la diffusion est modifiée par la proximité entre les diffuseurs. Or, nous justifierons par la suite que la taille de nos diffuseurs est supérieure à la longueur d'onde utilisée.

Une importante cohérence est remarquée entre les zones définies par spectroscopie Raman au cours de la déformation et la diffusion de la lumière. C'est pourquoi nous

discutons par la suite de l'évolution simultanée de l'intensité Raman et de la longueur de transport du matériau au cours de la déformation.

IV.2.2. Corrélation entre les résultats de l'intensité Raman et de la diffusion de lumière au cours d'un essai mécanique en traction

La figure IV.2.2 présente les évolutions respectives de l'intensité Raman et de la longueur de transport de la lumière de chaque matériau en fonction de la déformation vraie axiale. L'expérience de diffusion de lumière a été réalisée à une vitesse de déplacement de la traverse constante égale à $8 \mu\text{m.s}^{-1}$, cette vitesse s'approche de la vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1} (figure II.1.6).

- *Zone 1*

De façon générale, de fortes corrélations entre les évolutions de la longueur de transport et de l'intensité Raman sont observées.

Dans le cas de l'iPP et du PP/EPR non chargé (figure IV.2.2 a)), la zone 1 est clairement visible, elle s'arrête pour des valeurs de ε_{st} proche de 0,05. Simultanément la longueur de transport varie peu aux très petites déformations.

Dans le cas des deux PP/EPRs chargés par des particules minérales (figure IV.2.2 b)), la zone 1 est trop réduite pour être observée. Il en est de même en diffusion de lumière, où la longueur de transport chute dès les premières valeurs de déformation.

En conclusion, lorsque la zone 1 est visible par Raman (cas du iPP et du PP/EPR), aux mêmes déformations la longueur de transport varie peu attestant qu'il n'y a pas ou très peu de modification des propriétés optiques de ces matériaux, à savoir l'apparition de diffuseurs au sens de la diffusion de Mie pour les déformations inférieures à ε_{st} . Enfin lorsque la zone 1 n'est pas visible (cas des PP/EPRs chargés), la longueur de transport diminue dès les premières déformations indiquant la modification de la diffusion de la lumière par l'apparition de diffuseurs.

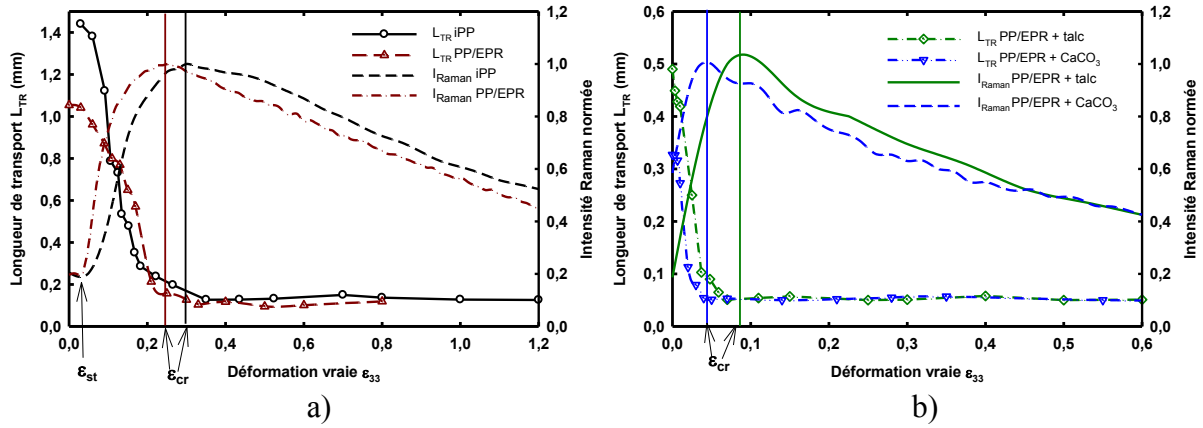


Figure IV.2.2 : Corrélation entre les évolutions de l'intensité Raman et de la longueur de transport en fonction de la déformation vraie axiale à vitesse de déformation équivalente a) pour le iPP et PP/EPR et b) pour les PP/EPR chargés μ -talc et CaCO_3

- Zone 2

La zone 2, qui décrit l'augmentation de l'intensité Raman avec la déformation, correspond parfaitement à la diminution de la longueur de transport. De plus, le maximum de l'intensité Raman (repéré par ε_{cr}) correspond, quel que soit le matériau considéré, à la valeur de la déformation ($\pm \varepsilon = 0,02$) où la longueur de transport devient minimale.

La chute de la longueur de transport observée dans la zone 2 peut alors s'expliquer par l'augmentation de la fraction volumique des diffuseurs soit par l'accroissement de leur nombre, soit par leur grossissement, soit par les deux phénomènes simultanés. En effet, la longueur de transport caractérise le trajet moyen effectué par des photons dans la matière avant de perdre leurs directions incidentes. Ainsi, quand la longueur de transport diminue avec l'augmentation de la taille et ou du nombre de diffuseurs, la lumière est plus rapidement déviée de sa direction initiale. Cette diffusion croissante dans le matériau justifie l'augmentation du signal Raman, en effet si les photons sont davantage déviés ils sont alors davantage rétrodiffusés.

- Zone 3

Au sein de la zone 3, tandis que l'intensité Raman décroît, la longueur de transport pour les différents matériaux atteint un seuil minimum pour les déformations vraies supérieures à ε_{cr} . Ce plateau nous indique que la diffusion dans le matériau reste constante à la longueur d'onde choisie (785 nm). Pour des diffuseurs de suffisamment grande taille, c'est-à-dire supérieure à quelques fois la longueur d'onde, la longueur de transport est

proportionnelle au produit du diamètre a des diffuseurs (sphériques dans le cas idéal) par l'inverse de leur fraction volumique ϕ :

$$L_{TR} \propto \frac{a}{\phi}. \quad (\text{IV.2.2})$$

Ainsi dans la zone 3 où la longueur de transport se stabilise, il est probable que les dimensions des diffuseurs n'évoluent plus ou peu.

Influence du type de matériau sur les évolutions de l'intensité Raman au cours d'un essai de traction

Deux types d'évolution de l'intensité Raman en fonction des matériaux étudiés se distinguent :

Dans un premier cas, pour le iPP et le PP/EPR non chargé (figure IV.2.2.a), la zone 1 s'étend sur une large plage de déformation vraie : jusqu'à la déformation $\varepsilon_{st} = 0,06$ pour le iPP et $\varepsilon_{st} = 0,025$ pour le PP/EPR. La zone 2 se termine à des valeurs de ε_{cr} élevées ($\varepsilon_{cr}^{iPP} = 0,3$ et $\varepsilon_{cr}^{PP/EPR} = 0,25$). Le maximum de l'intensité atteint en fin de zone 2 n'est pas aussi bien définie que dans le cas des deux PP/EPRs chargés. Enfin la diminution de l'intensité (zone 3) se fait de façon quasi-linéaire.

Le second cas concerne les deux matériaux PP/EPR chargés par des particules minérales. La zone 1 est alors très étroite (seul le premier spectre après le lancement de l'essai mécanique correspond à la zone 1). Les valeurs de ε_{cr} sont très faibles ($\varepsilon_{cr}^{talc} = 0,07$ et $\varepsilon_{cr}^{CaCO_3} = 0,05$), et le maximum d'intensité Raman est très bien localisé. Il s'en suit une rapide diminution de cette intensité.

En résumé :

Les similitudes observées entre diffusion de lumière et intensité Raman au cours des essais de traction uniaxiale nous ont permis de justifier l'augmentation de l'intensité Raman (zone 2). La spectroscopie Raman est donc sensible aux diffuseurs caractérisés par diffusion de lumière et tandis que celle-ci devient constante, une chute de l'intensité Raman est observée. Les matériaux ont pu être classés en deux groupes. Le premier groupe est constitué du iPP et du PP/EPR, pour lesquels la diffusion ne débute qu'après une certaine déformation ε_{st} (zone 1 étendue). Tandis que pour le second groupe, formé des PP/EPRs à charges minérales, la diffusion débute dès les premières déformations nous indiquant que les diffuseurs apparaissent tôt.

IV.2.3. Evolution de l'intensité Raman corrélée au comportement mécanique des différents matériaux

Afin de s'assurer d'une précision optimale quant à la gamme de déformation sur laquelle s'étend l'acquisition d'un spectre Raman, les résultats suivants sont présentés pour la vitesse de déformation vraie constante la plus faible : 5.10^{-4} s^{-1} . Ainsi, le temps d'acquisition d'un spectre Raman correspond à une plage de déformation vraie de l'ordre de 0,005. Les figures IV.2.3 a) et b) présentent les évolutions simultanées du comportement mécanique et de l'intensité Raman pour chacun des matériaux.

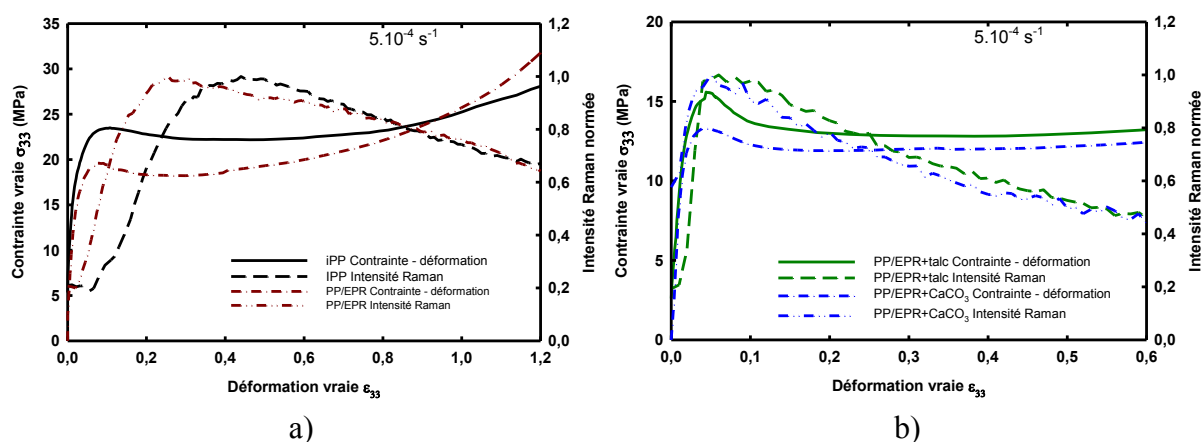


Figure IV.2.3 : Evolution de l'intensité Raman et de la contrainte axiale vraie en fonction de la déformation vraie axiale a) pour le iPP et PP/EPR ainsi que b) pour le PP/EPR chargé talc et chargé CaCO₃

Zone 1

Dans le cas des matériaux PP/EPR chargés (Figure IV.2.3 b)), la zone 1 est très restreinte. Elle s'étend sur un intervalle de déformation de 0,015 pour le PP/EPR chargé μ -talc et de 0,008 pour le PP/EPR chargé CaCO₃. La transition de la zone 1 à la zone 2 correspond à l'apparition des premiers diffuseurs de taille proche du micron provoquant la diffusion de la lumière du laser. Les images MEB présentées à la figure IV.1.7, ainsi que les investigations MEB *in situ* réalisée par Ponçot (2009) confirment l'apparition de cavités par décohésion entre les charges minérales et la matrice PP aux très faibles déformations. Il pourrait ainsi avoir une relation entre ces cavités et la diffusion de la lumière observée.

Le iPP et le PP/EPR non chargé ont tous les deux une zone 1 plus étendue. Afin d'examiner plus en détails les relations liant le comportement mécanique à l'évolution de l'intensité Raman, la figure IV.2.4 propose un zoom sur le domaine viscoélastique de ces deux matériaux. Cette zone 1 s'étend sur une plage de déformation de 0,02 et de 0,06 pour le

iPP et le PP/EPR, respectivement. Dans le cas du iPP, la diminution en intensité est de 10 % tandis qu'elle est de 4 % pour le PP/EPR. Pour ces petites valeurs de déformation vraie, les mécanismes de déformation prédominants sont l'étirement et le désenchevêtrement des chaînes amorphes, en particulier dans les zones équatoriales des sphérolites. Il en résulte une dilatation de la phase amorphe du matériau. Dans le cas du PP/EPR, la déformation élastique de la matrice s'accompagne de l'allongement des nodules d'EPR (van der Wal et Gaymans (1999)). Or le signal Raman du polypropylène à température ambiante est majoritairement dû à la phase cristalline de la matrice iPP (Martin (2009), Chalmers *et al.* (1991)). Ainsi, il est possible que la baisse d'intensité Raman observée soit directement liée à la diminution de la quantité de phase cristalline sondée.

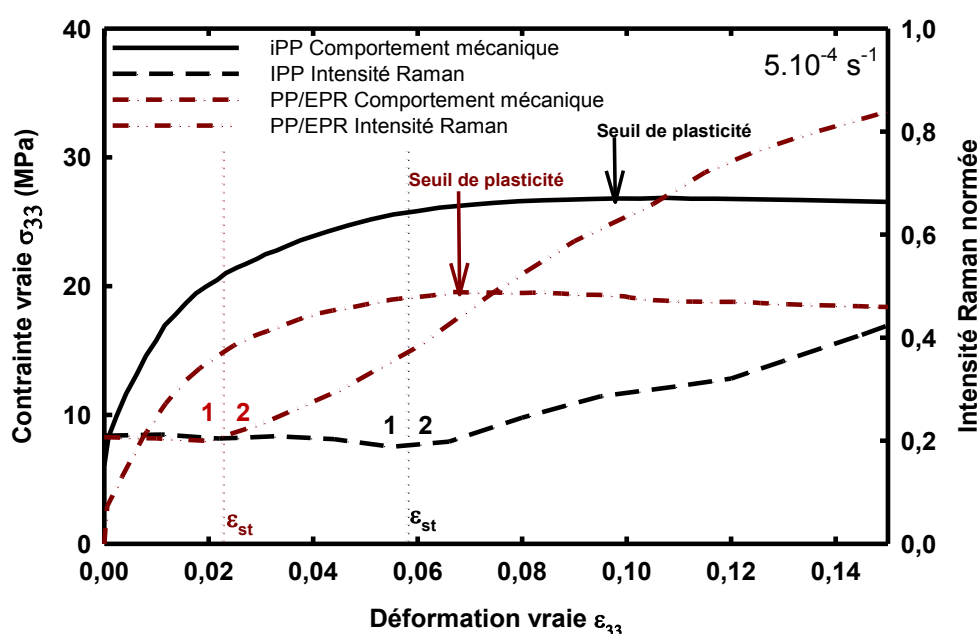


Figure IV.2.4 : Courbes du comportement mécanique et de l'évolution de l'intensité Raman aux petites déformations pour le iPP et le PP/EPR déformés en traction uniaxiale à 5.10^{-4} s^{-1} .

Zone 2

Le domaine viscoélastique des lois de comportements mécaniques obtenus est constitué de deux déformations successifs. Aux plus petites valeurs de la déformation vraie, il s'agit du domaine « purement » élastique où la contrainte est proportionnelle à la déformation selon la Loi de Hooke. A ce stade, lorsque la force de traction est relâchée, le matériau revient à son état initial instantanément. Ensuite vient le domaine de la déformation anélastique (ou visqueux) qui s'achève au seuil de plasticité. Cette déformation est recouvrable au court du temps par relaxation du matériau. D'après Chabert (2002), la déformation anélastique des polymères amorphes correspond à la nucléation et croissance de micro domaines cisailés, la percolation de ces domaines se développant au cours de la

déformation viscoplastique. D'après la figure IV.2.4, c'est justement dans cette zone anélastique que la transition entre les zones 1 et 2 a lieu pour les deux matériaux (iPP et PP/EPR). Puisque l'augmentation de l'intensité Raman est liée à l'apparition de diffuseurs, elle confirme que des diffuseurs (ou défauts) au sein de la matrice iPP et du PP/EPR apparaissent en amont du seuil de plasticité. Ces diffuseurs pourraient être dû à l'apparition de micro domaines cisailés (défaut sans déformation volumique) au sein de la phase amorphe décrit par Chabert (2002). Butler et al. (1998) exclut la présence de cavitation avant le seuil de plasticité en suggérant que leur nucléation est la conséquence du cisaillement des cristallites. Cependant les travaux de Pawlak et al. (2005) et (2007) montrent dans un certain nombre de cas la présence de cavité en amont du seuil de plasticité. Ainsi les objets responsables de cette diffusion peuvent aussi bien être des micro-domaines cisailés que des cavités. Dijkstra et al. (2002) note que dans le iPP, le développement de bande de cisaillement est favorisé par les faibles vitesses de déformation, tandis que les plus grandes vitesses favorise la nucléation de cavités. Ainsi ces deux entités pourraient être responsables de la diffusion en fonction de la vitesse de déformation.

Que cela soit un phénomène de cavitation (Pawlak et al. (2005), (2007)) où la présence de micro-domaines cisailés analogues à des boucles de dislocation (Brown (1986), G'sell et Haudin (1995)), l'apparition dans le matériau de ces défauts structuraux est responsable du déclenchement de l'adoucissement structural (Zok et Shinozaki (1987)). Il n'est alors pas surprenant d'observer la même hiérarchie pour nos quatre matériaux dans le tableau IV.2.1, qu'ils soient classés en fonction de la valeur de la limite élastique ϵ_y (lié à la présence de défauts structuraux) ou bien en fonction de ϵ_{st} (déformation qui indique le début de la diffusion détectée par Raman).

	iPP	PP/EPR	PP/EPR + talc	PP/EPR + CaCO ₃
Transition Raman 1-2 : ϵ_{st}	0,06	0,025	0,010	0,005
Limite élastique ϵ_y	0,097	0,06	0,042	0,037
Transition Raman 2-3 : ϵ_{cr}	0,44	0,26	0,06	0,05

Tableau IV.2.1 : Valeurs de déformations vraies attribuées à différents phénomènes observables, lors d'un essai de traction uniaxiale à 22 °C et 5.10^{-4} s^{-1} .

La zone 2 s'étend jusqu'à une déformation de 0,44 (milieu du plateau de plasticité) et 0,26 (début du plateau de plasticité) pour l'iPP et le PP/EPR, respectivement. Dans les deux cas, la déformation ϵ_{cr} est donc liée à la valeur de la contrainte du plateau, contrainte la plus faible de la zone de la déformation plastique. Cette observation nous montre que le maximum de « défauts » mesuré par spectroscopie Raman est atteint pour ces deux matériaux une fois l'adoucissement structural terminé.

En ce qui concerne le PP/EPR chargé μ -talc et CaCO_3 , le début de l'augmentation de l'intensité Raman a lieu comme pour les autres matériaux dans le domaine viscoélastique. Cependant, la déformation ϵ_{cr} correspondant au maximum de l'intensité Raman est obtenue dès le début de l'adoucissement structural (Figure IV.1.3.b)). Cette différence de comportement entre les deux PP/EPR chargés et les deux matériaux sans charges minérales suggère que les mécanismes de création et ou de croissance des défauts sont différents. Contrairement au iPP et au PP/EPR, où la diffusion de la lumière augmente jusqu'à atteindre la contrainte du plateau, ici la diffusion devient maximale avant la fin de l'adoucissement structural.

Zone 3

La zone 3 débute lorsque la diffusion de la lumière devient constante dans nos matériaux, c'est à dire lorsque les évolutions de L_{tr} en fonction de la déformation vraie axiale atteignent leurs asymptotes. Les diffuseurs ont alors atteint une taille suffisante pour ne plus modifier la diffusion de la lumière de longueur d'onde 785 nm. Simultanément l'intensité Raman commence à décroître et l'anisotropie de la diffusion change, elle indique que les diffuseurs qui était jusqu'alors orientés perpendiculairement à l'axe de traction s'orientent à présent selon l'axe de traction. Des propositions d'identité des diffuseurs ont été faites en observant dans quel stade mécanique à lieu leur apparition. Il est maintenant nécessaire d'étayer ces identifications des diffuseurs responsables de la diffusion de lumière visible en zone 2 Raman, en utilisant toutes les informations disponibles les concernant.

IV.2.4 Caractérisation de la nature possible des diffuseurs

Les mesures de diffusion de lumière nous ont montré l'apparition de diffuseur de la lumière au sein de nos matériaux avec la déformation. Cette diffusion se traduit à l'œil nu par le blanchiment des éprouvettes. Le iPP passe d'une transparence turbide à un blanc intense, tandis que les PP/EPRs de consistance plus opaque passe d'un blanc ou beige terne à un blanc intense également. Dans la partie qui suit, nous tentons d'identifier les diffuseurs responsables

de ce blanchiment. Pour cela nous mettons en relation les évolutions de la diffusion, l'anisotropie de nos diffuseurs avec le comportement mécanique et les observations microstructurales MEB de nos matériaux.

Cas de l'iPP

La diminution de la longueur de transport au cours de la déformation nous indique l'apparition et le développement de diffuseurs au sein de l'iPP. Cette diffusion devient maximale pour la valeur de la déformation vraie axiale ε_{cr} relevée sur l'évolution de l'intensité Raman rétrodiffusée dépendante de la vitesse de déformation vraie.

De nombreux travaux en diffraction des rayons X aux petits angles corrélient le phénomène de blanchiment des polymères semi-cristallins au phénomène de nano-cavitation qui se développent simultanément (Hughes et al. (1997) ; Butler et al. (1998) ; Pawlak et Galeski (2008)). De manière phénoménologique, nous avons également pu constater que le blanchiment de nos éprouvettes apparaissait au même instant que l'évolution de la diffusion de lumière. La diffusion de la lumière au sein d'un matériau n'est possible que par la variation de l'indice de réfraction entre des diffuseurs et la matrice environnante. En outre d'après la théorie de Mie, si ces diffuseurs sont de taille micrométrique (i.e. de l'ordre de grandeurs des longueurs d'onde visible), ils dispersent alors toutes les longueurs d'onde du visible à peu près de la même manière, ce qui explique le phénomène de blanchiment. D'après les travaux de Voshchinnikov *et al.* (2005, 2007) et Kolokolova (2001), la diffusion par un ensemble de particules hétérogènes de taille inférieure à 10 fois la longueur d'onde peut être modélisé selon la théorie de Mie par une particule homogène d'indice de réfraction unique. Il paraît donc légitime de considérer les régions spécifiques des sphérolites (région équatoriale) dans lesquelles la concentration en nano-cavités est élevée comme des objets individuels de taille micrométrique et d'indice de réfraction distinct de celui de la matrice environnante. Lafarge *et al.* (2013) confirme cette hypothèse dans le cas d'un polypropylène au moment du blanchiment du matériau. Ils observent par tomographie X des régions de basses densités de taille comparable au rayon des sphérolites (8 à 10 μm) initialement présents. Dans le cas du iPP, les micrographies MEB réalisées *post mortem* à différents taux de déformation vont dans le même sens (Figure III.3.8). La micrographie III.3.8 c) (rappelée à la figure IV.2.5) correspondant à une déformation vraie $\varepsilon = 0,15$ indique que les zones principalement endommagées des sphérolites sont les régions équatoriales (de niveaux de gris supérieures). Les zones endommagées sont ainsi perpendiculaires à l'axe de traction, alors qu'à ce niveau de déformation l'intensité Raman croît fortement du fait de l'augmentation de la diffusion.

Sur la micrographie il est constaté aussi que l'endommagement est loin d'être homogène, un grand nombre de sphérolites sur l'image ne semble pas avoir subi de dommage. Tandis qu'à la micrographie III.3.8 d) pour laquelle $\varepsilon = 0,5 \geq \varepsilon_{cr}$, l'endommagement est bien plus homogène.

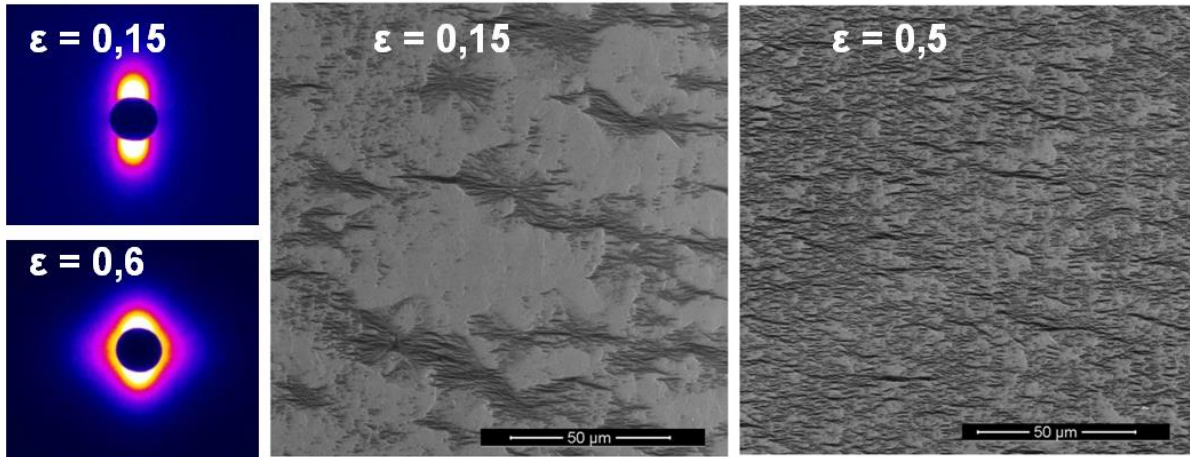


Figure IV.2.5 : Clichés SAXS et micrographie MEB du iPP à des valeurs de déformations inférieures et supérieures à ε_{cr} . La direction de traction est verticale pour les clichés SAXS comme pour les images MEB.

Les analyses faites de l'anisotropie de la diffusion de lumière (réalisée de manière *in situ* Figure III.5.3) nous permettent de suivre l'orientation de ces diffuseurs. Au cours de la déformation apparaît dans un premier temps une anisotropie perpendiculaire à l'axe de traction (Figure IV.2.6), cette anisotropie devient maximale avec $A \approx -0,3$ pour une déformation vraie de 0,16 soit dans le début de la zone de durcissement structural de l'iPP. La diffusion de lumière incohérente caractérise à ce niveau de la déformation des zones équatoriales des sphérolites contenant une grande concentration de micro et/ou nano cavités. Le cliché SAXS de la figure IV.2.5 indique en parallèle que les nano-cavités présentes dans le matériau à l'état relaxé sont elles aussi orientées perpendiculairement à l'axe de traction.

L'ensemble des clichés SAXS réalisés *post-mortem* et présenté dans la partie III.3.2.1 montre une certaine constance dans la dimension des nano-cavités en présence. Si le rayon de giration varie peu (environ 5 nm), (Tableau III.3.1) l'anisotropie de l'orientation des nano-cavités évolue. La diffusion SAXS devient pour $\varepsilon_{res} \geq 0,5$ équivalente selon l'axe de traction et sa perpendiculaire. Il en est de même pour les diffuseurs micrométriques caractérisés par la diffusion de lumière. On constate à la figure IV.2.6, que l'indice d'anisotropie devient positif ($A \approx 0,12$) indiquant une orientation préférentielle selon l'axe de traction pour la valeur de déformation ε_{cr} . Enfin aux grandes déformations les diffuseurs micrométriques conservent

cette anisotropie avec un indice d'anisotropie A stable. Tandis que les diffuseurs nanométriques (caractérisés à l'état relaxé) s'orientent de plus en plus selon l'axe de traction.

Les techniques SAXS et de diffusion de lumière qui caractérisent tous deux les diffuseurs mais à des échelles différentes (respectivement nanométrique et micrométrique) ont cependant des anisotropies similaires au cours de la déformation. La taille des nano-cavités (Tableau III.3.1) mesurée par l'approximation de Guinier ne montre pas de croissance de celles-ci, cela dit l'intensité de la diffusion aux faibles valeurs de q indique une augmentation de leurs nombres jusqu'à $\varepsilon = 0,6$. Des modifications des paramètres d'acquisition SAXS (activation du mode « High capacity » du faisceau), nous empêche de comparer les valeurs d'intensité obtenues pour les échantillons de valeurs de déformation supérieures à 0,6.

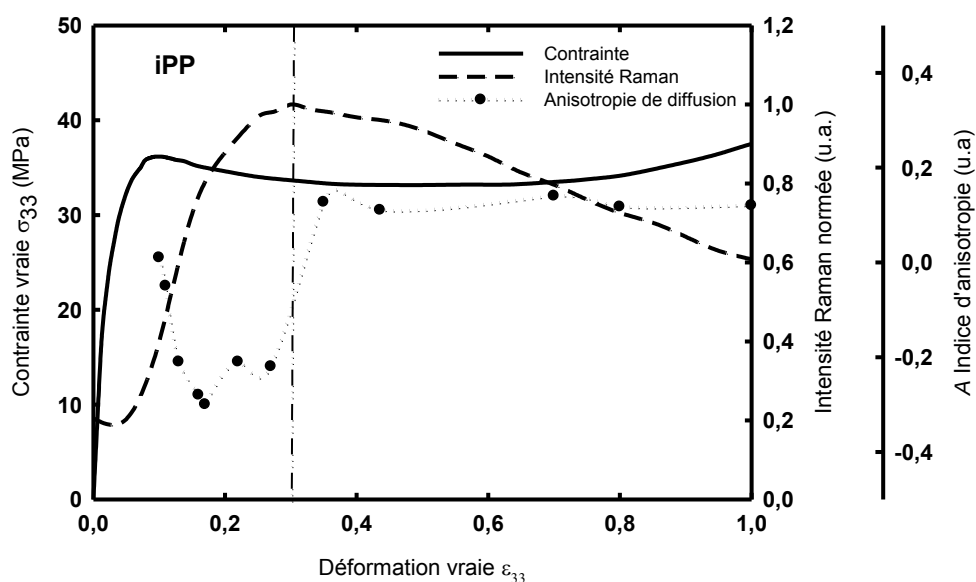


Figure IV.2.6 : Evolution pour le iPP de l'intensité Raman rétrodiffusée et de l'anisotropie de la diffusion à 785 nm en fonction de la déformation vraie axiale, lors d'un essai de traction uniaxiale à 22 °C et 5.10^{-3} s^{-1} .

Nous venons d'observer dans le cas du iPP les corrélations entre évolution de la diffusion de lumière et présence d'endommagement en microscopie électronique, ainsi que comparaison des anisotropies de diffusion à l'échelle des SAXS ($\lambda = 0,7748 \text{ \AA}$) et de la lumière ($\lambda = 785 \text{ nm}$). Nous n'avons pas généralisé nos investigations SAXS à la caractérisation des PP/EPRs. Cela dit il est intéressant de regarder si les différentes corrélations observées dans le cas du iPP le sont dans le cas des PP/EPRs dont les mécanismes d'endommagement différent.

L'apparition de la diffusion par Raman est détecté en amont du seuil de plasticité. Cela rejoint les conclusions de Zok et Shinozaki (1987) qui associent le passage à la limite élastique à un nombre critique de craquelures.

Cas des PP/EPRs

La figure IV.2.7 présente dans un même graphique le comportement mécanique vrai en traction uniaxiale, l'évolution de l'intensité Raman ainsi que l'évolution de l'indice d'anisotropie de la diffusion de lumière au cours de la déformation. Pour chacun des matériaux sont associées deux micrographies MEB. La première correspond à une déformation maximale inférieure à ε_{cr} et la seconde à un état de déformation supérieure.

Dans le cas du PP/EPR non chargé (figure IV.2.7 a)), l'apparition du phénomène de diffusion visible par Raman correspond bien aux observations MEB, où est observé l'apparition de dommage dans les bandes de cisaillement qui résultent d'une cavitation initiale au cœur des nodules d'EPR (entre les valeurs de déformation $\varepsilon = 0,05$ et $\varepsilon = 0,15$ relevées sur la figure III.3.9). Durant cette étape de nucléation des cavités, A devient tout d'abord positif indiquant une anisotropie parallèle à l'axe de sollicitation. Très rapidement A décroît et devient négatif indiquant une anisotropie perpendiculaire à la traction. Cette anisotropie progresse jusqu'aux environs de $\varepsilon = 0,2$, cela correspondant bien à la création des bandes de cisaillement orientées à 45° que l'on commence à observer à $\varepsilon = 0,15$. Ensuite l'indice d'anisotropie croît, signe que les diffuseurs grandissent selon l'axe de traction. Rapidement au cours de cette croissance, la valeur ε_{cr} marquant le seuil de diffusion maximal visible par le spectromètre Raman est atteinte. Les bandes de cisaillement sont en train de s'ouvrir, comme illustré sur la micrographie de la figure III.3.9 d). Enfin A reste positif aux grandes déformations, tandis que la structure devient fibrillaire, indiquant une diffusion préférentielle selon l'axe de traction.

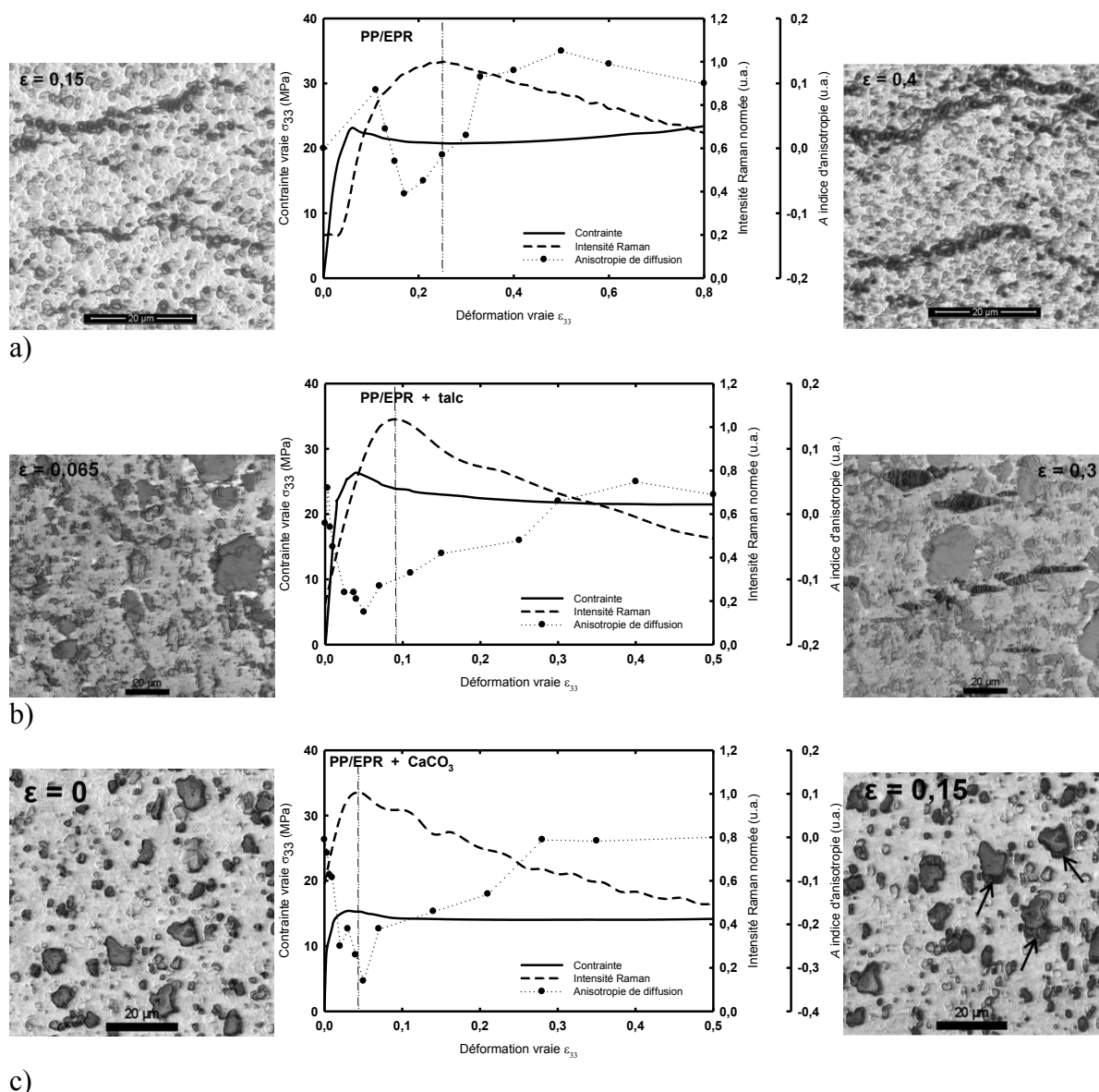


Figure IV.2.7 : Evolution de l'intensité Raman et de l'indice d'anisotropie de diffusion en fonction de la déformation vraie axiale, lors d'un essai de traction uniaxiale à 22 °C et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, accompagné de micrographies MEB inférieures (à gauche) et supérieures (à droite) à ϵ_{cr} . a) cas du PP/EPR b) cas du PP/EPR chargé μ -talc et c) cas du PP/EPR chargé CaCO₃.

Le cas du PP/EPR chargé μ -talc (figure IV.2.7 b)) est le moins concluant en ce qui concerne les observations MEB. En effet il faut attendre des déformations supérieures à 0,2 (ici $\epsilon = 0,3$) pour observer l'endommagement volumique qui consiste en la propagation de fissures perpendiculairement à la traction. Ces fissures s'ouvrent et évoluent vers une structure fibrillaire contenant les particules minérales. Alors que l'endommagement par MEB ne s'observe que tardivement, le phénomène de diffusion visible en Raman augmente ($\epsilon \leq 0,08$) et l'anisotropie A est négatif et devient minimale. La corrélation de la diffusion avec l'endommagement observé par MEB n'est donc pas évidente. Aux environs de ϵ_{cr} , l'indice

d'anisotropie A augmente indiquant l'ouverture des diffuseurs selon l'axe de traction. Cette croissance se poursuit jusqu'à la déformation $\varepsilon = 0,4$, après quoi A devient stable. Il est important de préciser que les clichés MEB des PP/EPR chargé μ -talc et carbonate de calcium ont été réalisés *in situ* sur des films de 300 μm d'épaisseur. Ce type d'observations permet de s'affranchir des phénomènes de recouvrance et de relaxation de l'éprouvette par rapport à des observations *post mortem*. En revanche, la mise en forme par extrusion de ces films et le mode de déformation (traction plane) induisent des différences sur les mécanismes d'endommagement par rapport aux échantillons massifs déformés en traction uniaxiale (Ponçot (2009)).

Les observations MEB réalisés *in situ* sur les films de PP/EPR chargé CaCO_3 sont en accord avec l'évolution de la diffusion (figure IV.2.7 c)). En effet, la diffusion observable par Raman apparait dès les toutes premières valeurs de la déformation. La nucléation des cavités par décohésion entre les charges et la matrice a lieu aux petites déformations. Dès l'apparition de la diffusion, A devient négatif et atteint son minimum pour ε_{cr} . Ensuite, les cavités initiées aux interfaces charge-matrice s'étirent dans le sens de la traction, comme illustré par les flèches sur le cliché MEB à la déformation $\varepsilon = 0,15$. Cette croissance axiale des cavités s'accompagne de l'augmentation de A , qui devient finalement nul à partir de la déformation $\varepsilon = 0,3$.

La confrontation du phénomène de diffusion et de sa caractérisation par l'indice d'anisotropie avec les observations MEB nous permet de proposer des pistes quant à la nature des diffuseurs. Le fait de l'observation d'un blanchiment global de nos matériaux indique que la taille des défauts responsables de la diffusion est supérieure aux longueurs d'onde du visible. Nous concluons donc au vue de ces observations et des résultats existants dans la littérature que la diffusion du iPP résulte d'amas de nano-cavités identifiées par la lumière visible comme des objets uniformes. L'endommagement présent au sein des nodules d'EPR, ou les arrangements de nodules endommagés s'avèrent être de bons candidats à la diffusion de la lumière dans le PP/EPR. Enfin les craquelures et les cavités apparaissant aux interfaces matrice-charges minérales expliquent la diffusion au sein des PP/EPRs à charges minérales. L'identité de ces diffuseurs est liée à la présence d'endommagement volumique dans nos matériaux. Cependant les diffuseurs ne sont pas des cavités uniformes et vides. La diffusion se stabilise à partir d'une certaine déformation ε_{cr} signifiant que les diffuseurs n'ont plus d'influence sur la propagation de la lumière dans le matériau. Cette constance de la diffusion

dans la matière est utilisée par la suite afin de proposer un critère Raman fiable permettant la mesure de l'endommagement volumique.

IV.2.5 Proposition d'un critère Raman pour la mesure de l'endommagement volumique

Nous avons montré au travers des paragraphes précédents qu'il existe d'étroites relations entre l'augmentation de l'intensité Raman (zone 2) et la diffusion de la lumière due à l'apparition de diffuseurs dans le matériau. Selon toutes vraisemblances en s'appuyant sur l'état de l'art et les observations MEB réalisées, les diffuseurs en présence sont des cavités micrométriques ou des zones micrométriques de forte concentration en nano-cavités. Nous avons aussi pu constater que le maximum de l'intensité Raman indiqué par la déformation critique ϵ_{cr} correspond à un seuil de diffusion, puisque la longueur de transport y devient constante. De plus d'après l'indice d'anisotropie la croissance des diffuseurs selon l'axe de traction débute quel que soit le matériau aux environs de ϵ_{cr} . La zone 2 de l'évolution de l'intensité Raman est désormais bien comprise.

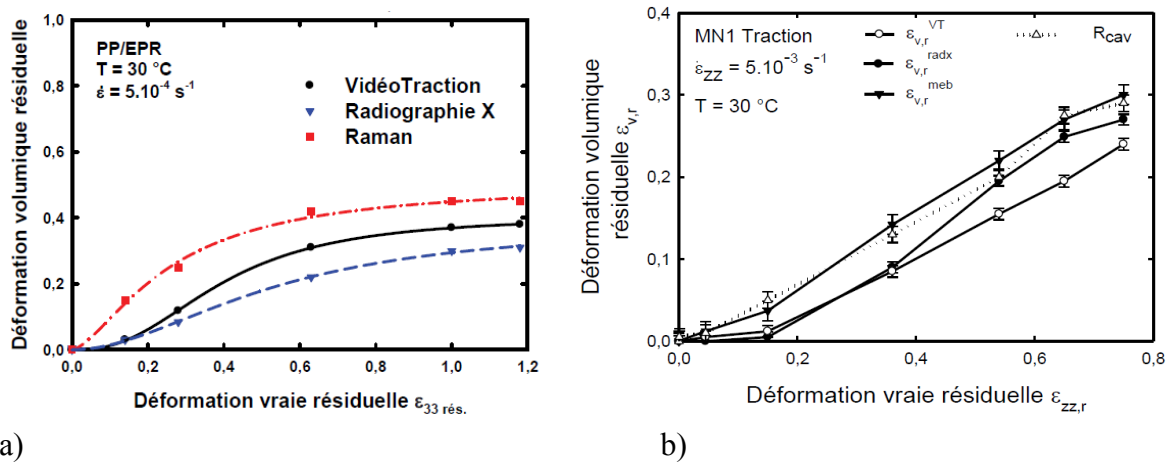


Figure IV.2.8 : Evolution de la déformation volumique résiduelle calculée par Raman corrélée par les méthodes a) de VidéoTractionTM et de Radiographie X (Ponçot 2009), et b) de VidéoTractionTM et de Microscopie électronique à balayage (Martin 2009).

Suite aux travaux prometteurs de Ponçot (2009) et Martin (2009), la réalisation d'une mesure *in situ* fiable par spectroscopie Raman est devenue l'un des principaux objectifs de cette étude. Ponçot (2009) et Martin (2009) ont pu réaliser dans le cas de la caractérisation *post mortem* de films polymères déformés en traction plane des mesures d'endommagement volumique par spectroscopie Raman. Ils ont pu corrélérer leurs résultats avec d'autres techniques telles que la radiographie X (figure IV.2.8 a)), la microscopie électronique à balayage (figure IV.2.8 b)), la VidéoTractionTM et la tomographie X. Cependant la détermination de l'endommagement volumique *in situ* par Raman s'est avérée difficile. En

effet la sensibilité de la mesure Raman à la focalisation dans l'échantillon introduit une grande dispersion des résultats (Figure IV.2.9).

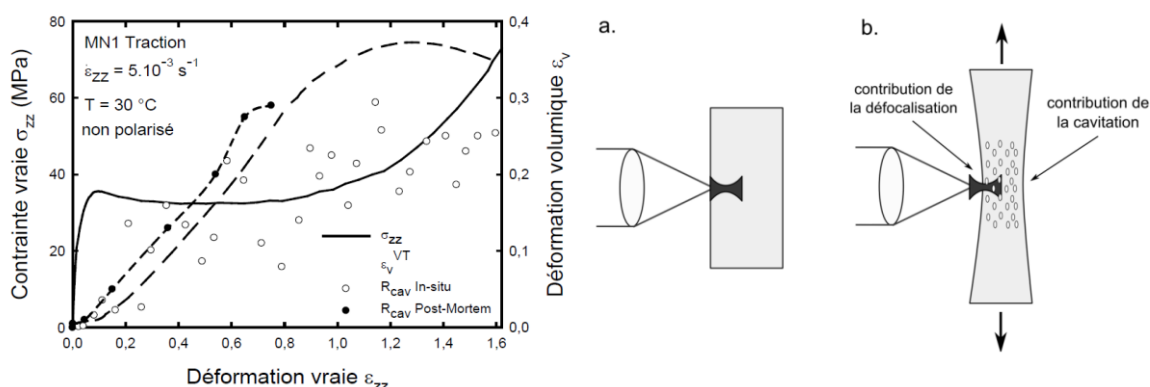


Figure IV.2.9 : A gauche : Comparaison de l'endommagement volumique par Raman (R_{cav}) déterminé *in situ* et *post mortem*. A droite : Schéma représentant l'influence des conditions de focalisation sur la mesure de l'endommagement volumique par Raman (Martin (2009))

Dans l'objectif de généraliser ces mesures aux matériaux polymères massifs et de réaliser des mesures *in situ*, nous avons réalisé une étude préliminaire du couplage entre spectromètre Raman et machine de VidéoTractionTM. Cette étude est détaillée à l'annexe A. Elle montre dans le cas de matériaux massifs la nécessité d'avoir un volume d'analyse Raman important, en effet on ne peut se permettre de sonder un volume de matière trop faible et donc non représentatif de l'endommagement volumique moyen au sein du VER. La mesure de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman étant établie selon le principe que l'intensité Raman est proportionnelle à la quantité de matière sondée, il est ainsi nécessaire de s'affranchir des autres phénomènes pouvant entraîner une variation de l'intensité. Ainsi une étude des variations de l'intensité avec la focalisation et la nécessité de grand volume d'analyse nous ont conduits au développement d'un système VidéoTractionTM-Raman équipé de lentille à grande distance focale (200 mm).

Le passage d'objectif de microscope (utilisé par Martin et Ponçot (2009)) aux lentilles convergentes a provoqué l'apparition du phénomène de diffusion (zone 2) dans la mesure Raman. Cette diffusion interdit l'utilisation du critère initial de mesure de l'endommagement volumique par Raman puisque l'intensité Raman est dépendante de la diffusion.

Critère de mesure de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman

Nous proposons ici un nouveau critère permettant le suivi de l'endommagement volumique des polymères semi-cristallins à partir de la déformation critique ε_{cr} . Il est noté $\varepsilon_{vol}^{Raman}$ et se définit :

$$\varepsilon_{vol}^{Raman}(\varepsilon_{33}) = 1 - \frac{I_{\varepsilon_{33}}}{I_{\varepsilon_{cr}}} \quad \forall \quad \varepsilon_{33} \geq \varepsilon_{cr} \quad (IV.2.3)$$

Les intensités notées I_x sont définies comme étant l'intensité totale intégrée du spectre Raman entre 100 et 3200 cm^{-1} . Les spectres Raman sont réalisés avec une lentille convergente de 200 mm de distance focale.

Ce critère est basé sur le principe que l'intensité Raman d'un spectre est proportionnelle à la quantité de matière sondée (Colomban et Badot (1992) ; Herrera *et al.* 2004 ; Kim *et al.* 2009). Ainsi le développement de l'endommagement volumique diminue la quantité de matière sondée au sein du WAIST comme illustré à la figure IV.2.10. Ce principe a été utilisé par Kim *et al.* (2009) afin de classer des polyéthylènes de basse densité selon leurs grades. Nous avons montré que dans le cas de grand volume d'interaction ($0,16 \mu\text{m}^3$ pour la lentille de 200 mm, voir l'annexe A), la diffusion par des objets micrométriques de basse densité joue un rôle important sur l'intensité Raman rétrodiffusée. Cela dit les mesures de longueurs de transport réalisées à la même longueur d'onde ont montrées une stabilité de la diffusion à partir de ε_{cr} . On peut dès lors considérer que le volume d'interaction dans le matériau reste inchangé pour les déformations supérieures à ε_{cr} et conclure que la diminution d'intensité Raman observée (zone 3) est la conséquence de la croissance des cavités au sein du volume d'interaction.

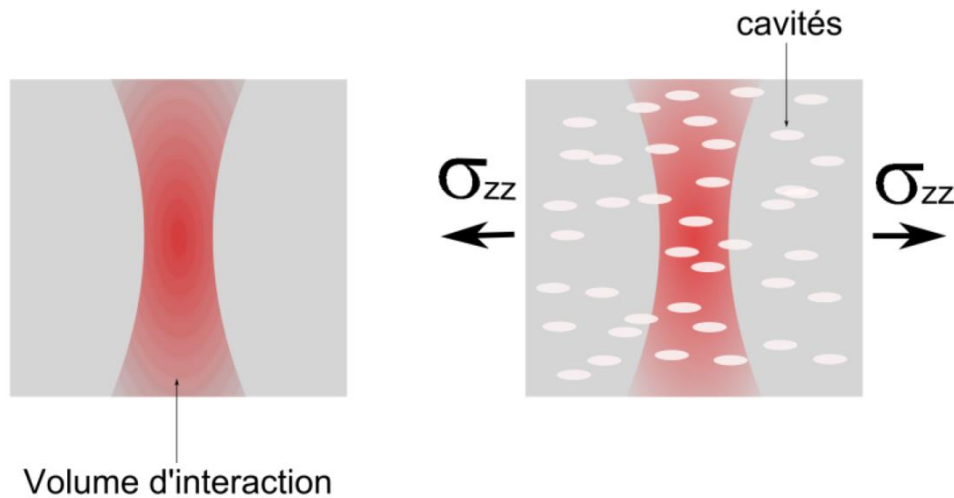


Figure IV.2.10 : Représentation schématique du principe de la mesure de la déformation volumique par diffusion Raman (Martin 2009)

Mesure de la transmittance et de la réflectance du iPP

Afin de prendre des précautions supplémentaires à propos des variations d'intensité Raman au cours de la déformation du iPP, nous avons souhaité caractériser le comportement plus générale de la lumière dans notre matériau. Pour cela des spectres de transmission et de réflexion sur des échantillons de iPP préalablement déformés à différentes valeurs ont été réalisés. Cette étude présentée à l'annexe E montre que si la transmittance et la réflectance du iPP varient avec la déformation, elles varient principalement à l'apparition du phénomène de blanchiment, c'est-à-dire pour des déformations inférieures à ε_{cr} . De plus la réflexion et la transmission reste très faible ($\approx 0,7$ % de l'intensité incidente) pour le domaine du visible et du proche infra-rouge quel que soit l'état de déformation du iPP. La majorité de l'intensité incidente est absorbée puis réémise. La littérature confirme nos observations puisque les tables d'émissivités calculées par les fabricants de thermographe infrarouge donnent une valeur d'émissivité comprise entre 0,95 et 0,97 pour le polypropylène (ThermoWorks, Optotherm, ETI Ltd) dans l'infrarouge (2 à 5,6 μm) à 0 °C.

Evolution de l'intensité liée au phénomène de striction

D'après l'annexe A, une défocalisation de plus ou moins 10 mm autour de la distance focale n'influe pas ou très peu l'intensité Raman des spectres collectés. Les variations observées sont en effet inférieures à 2 %. Le phénomène de striction qui apparaît au sein des éprouvettes n'implique donc pas de variation d'intensité par variation de la focalisation. Cependant travaillant avec une lentille de grande focale (200 mm), la résolution axiale de notre WAIST est élevée, ainsi le phénomène de striction qui implique une réduction significative de l'épaisseur des éprouvettes au cours de la déformation, peut induire une variation de la quantité de matière sondée.

La résolution axiale théorique L pour une lentille de focale $f = 200$ mm est de 35 mm. Cette valeur justifie aisément la faible variation d'intensité observée lors du déplacement d'une éprouvette sur une distance de 20 mm centrée autour de la distance focale. Il paraît nécessaire de prendre en compte la variation de l'épaisseur des éprouvettes avec la déformation, puisque leur épaisseur est inférieure à L . Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur des échantillons sur l'intensité Raman rétrodiffusée une série de mesure a été réalisée sur des éprouvettes des différents matériaux. L'expérience consistant en la réalisation de spectre Raman sur un échantillon dont on fait varier l'épaisseur par polissage entre chaque acquisition Raman. Les résultats de cette étude sont présentés à l'annexe D. En conclusion de cette étude nous notons que pour les 4 matériaux étudiés les variations de l'épaisseur sont négligeables

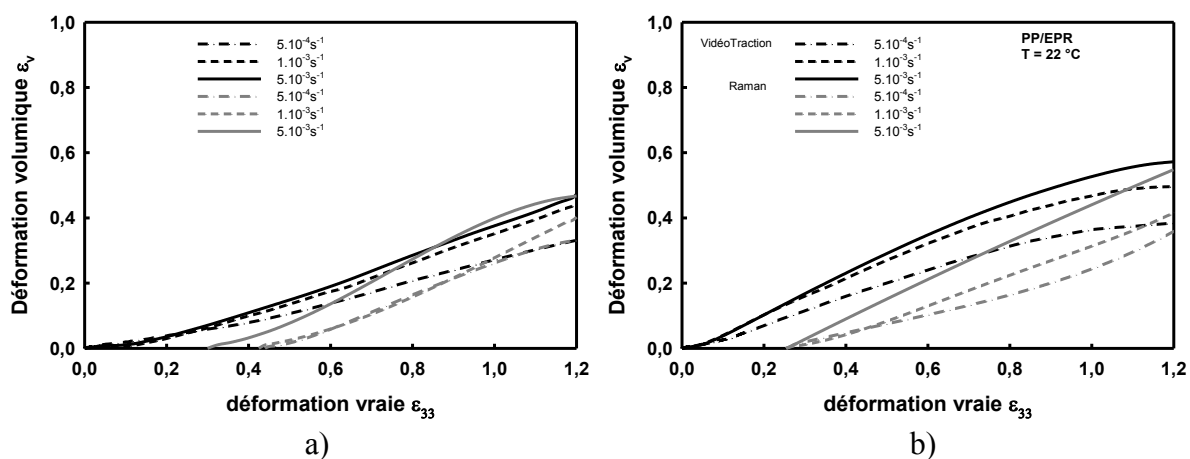
pour les éprouvettes d'épaisseur supérieure à 1,25 mm. On observe des variations de l'intensité inférieures à 5 % tant que l'épaisseur des éprouvettes est supérieure ou égale à 1 mm. Pour les épaisseurs inférieures au millimètre la chute d'intensité Raman devient importante avec la variation d'épaisseur.

Des mesures d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'un palmer sur les éprouvettes sous contrainte à l'état de déformation vraie 1,2. Le iPP est le matériau dont l'épaisseur diminue le plus au cours de l'essai, cependant son épaisseur est de 1,4 mm en fin de traction. Pour une telle épaisseur n'a pas d'influence sur la mesure de l'intensité Raman. Il en est de même pour les PP/EPRs dont l'épaisseur reste supérieure à 2 mm aux grandes déformations.

IV.2.6 Evolution de l'endommagement volumique déterminé par spectroscopie Raman

A la suite de nos diverses études nous avons déterminé un critère de mesure de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman. Ce critère est maintenant utilisé pour le calcul de l'endommagement volumique à partir des résultats présentés au paragraphe III.3.5.2. La technique Raman est mise en confrontation avec la technique d'extensométrie VidéoTractionTM.

La figure IV.2.11 regroupe les évolutions de la déformation volumique déterminée in situ par VidéoTractionTM et par spectroscopie Raman en fonction de la déformation vraie et pour différentes vitesses de déformation.



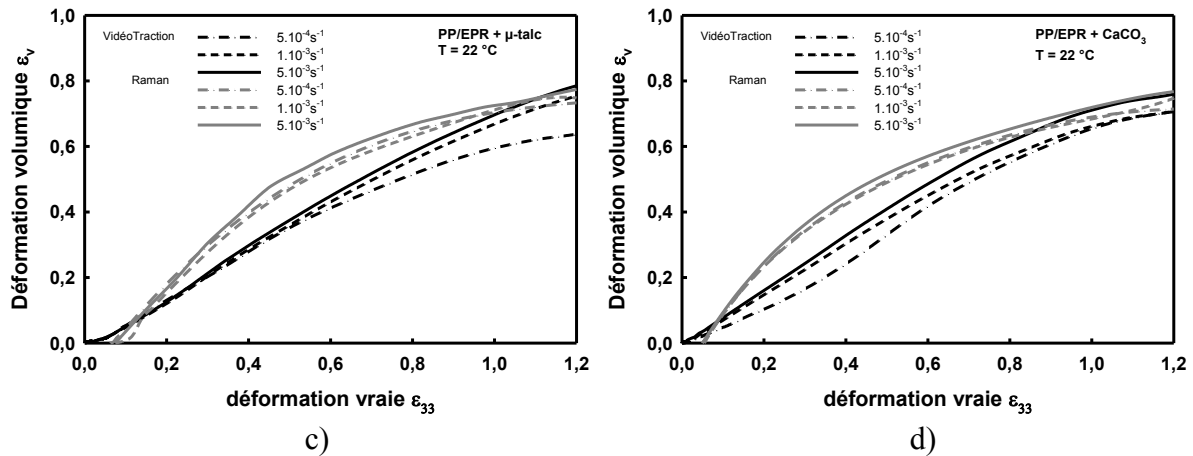


Figure IV.2.11 : Comparaison de la déformation volumique déterminé *in situ* par le système VidéoTractionTM et par spectroscopie Raman, lors d'essai de traction uniaxiale à 22 °C.

Les valeurs de déformation volumique déterminée par Raman et par VidéoTractionTM sont relativement proches. Pour le iPP et le PP/EPR pour lesquels ϵ_{cr} est grand, la mesure de l'endommagement volumique par Raman débute donc à un état de déformation avancé. Cependant les mesures Raman et VidéoTractionTM converge aux grandes déformations. La spectroscopie Raman ne mesure pas l'endommagement volumique qui apparait dans la zone 2 (avant ϵ_{cr}) du fait de la diffusion. Sa mesure débute donc avec un retard sur la mesure par VidéoTractionTM. La mesure de l'endommagement par Raman est sensible à la vitesse de déformation de la même manière que la mesure par VidéoTractionTM.

Pour les PP/EPRs à charges minérales la mesure Raman débute tôt (ϵ_{cr} est petit), les valeurs d'endommagement volumique sont du même ordre de grandeur pour les deux techniques utilisées. Cependant la mesure Raman augmente plus rapidement aux faibles valeurs de déformation, puis on observe une convergence des valeurs aux grandes déformations lorsqu'un seuil d'endommagement maximum est atteint au sein de nos matériaux. La non sensibilité des mécanismes d'endommagement à la vitesse de déformation est mis en évidence par la méthode Raman (figure IV.2.11 c) et d)).

La géométrie des courbes du développement de l'endommagement volumique par Raman sont différentes en fonction des matériaux. Pour le iPP, l'endommagement évolue doucement dans un premier temps, puis il croît de façon quasi-linéaire avec la déformation. Le PP/EPR, lui, croît de façon quasi-linéaire dès le début de la mesure de ϵ_v . Les deux PP/EPRs chargés ont le même type d'évolution, c'est-à-dire un taux de croissance fort au début de la mesure et celui-ci décroît tout au long de l'essai jusqu'à ce que l'endommagement volumique atteigne sa valeur seuil. Les différentes évolutions de ces courbes coïncident bien avec les mécanismes responsables de l'endommagement. En effet pour le iPP, la création d'endommagement volumique est difficile, les mécanismes de glissement et d'orientation des

macromolécules étant privilégiés. Le PP/EPR, quant à lui, voit l'apparition de l'endommagement facilité, par rapport au iPP, par la nucléation de cavité au sein des nodules d'EPR. Cela explique alors l'augmentation plus rapide de l'endommagement. Enfin dans le cas des PP/EPR chargés, il a été montré que l'endommagement débutait par la décohésion entre la matrice et les charges minérales, mécanisme ayant lieu de façon homogène au sein de l'échantillon, cela explique la forte variation de ε_v constatée aux faibles déformations. Après quoi l'endommagement apparaît dans les nodules d'EPR puis dans la matrice, or ces processus sont plus lents et peuvent ainsi expliquer la baisse du taux de variation de l'endommagement volumique observé.

La figure IV.2.12 rappelle les évolutions observées par spectroscopie Raman et diffusion de lumière incohérente pour les quatre matériaux de l'étude. Elle met en évidence les différences de mécanismes existants entre les matériaux incluant ou non des charges minérales. A savoir l'observation en Raman du domaine 1 et la présence d'un domaine 2 étendu dans le cas des matériaux sans charges minérales.

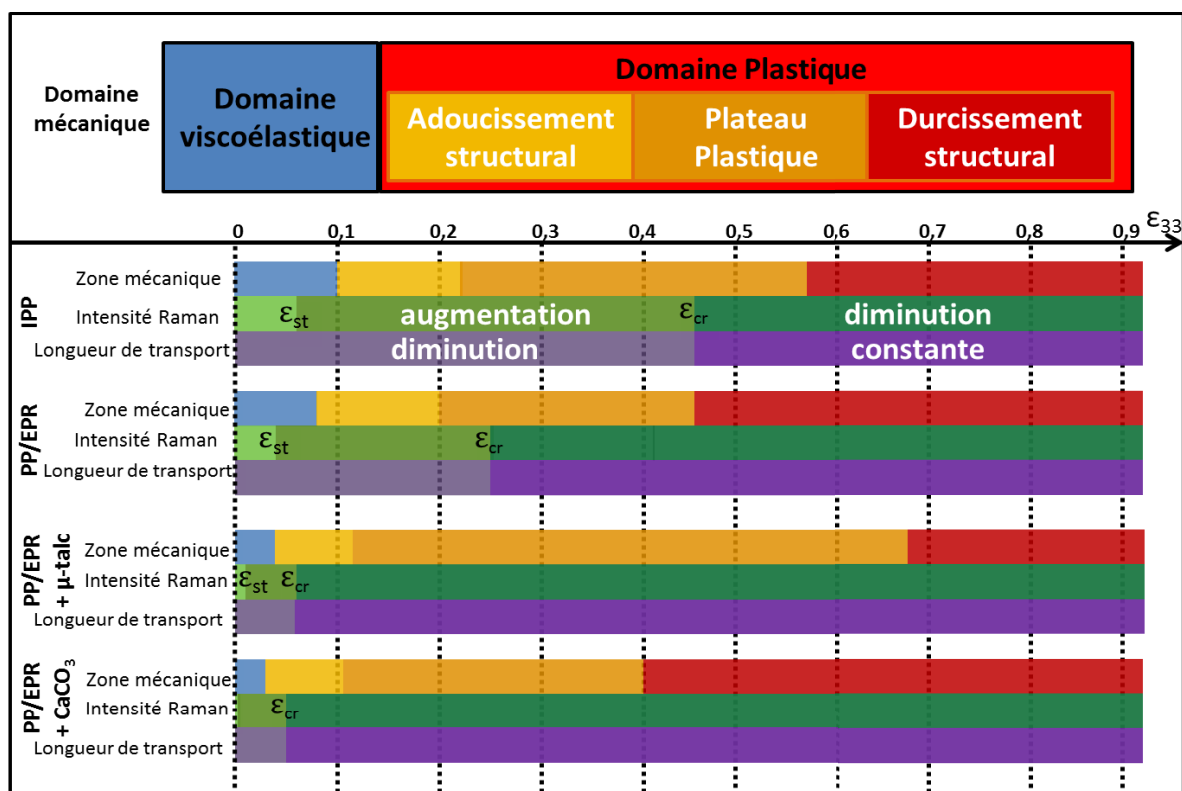


Figure IV.2.12 : Résumé des phénomènes observés par spectroscopie Raman (intensité) et diffusion de lumière (longueur de transport) pour chaque matériau en fonction des domaines mécaniques déterminés pour le comportement vrai lors d'un essai de traction uniaxiale à 5.10^{-4} s^{-1}

IV.3 Lois de comportement intrinsèque

IV.3.1 Détermination des lois de comportement intrinsèque

Les lois de comportement vrai des matériaux sont déterminées par le système VidéoTractionTM. Elles ont l'avantage de tenir compte du phénomène de striction qui intervient de façon courante dans la déformation des polymères semi-cristallins. Pour cela, un volume élémentaire représentatif (le VER) est défini au sein de cette striction. Cependant nous venons de mettre en évidence le phénomène d'endommagement volumique qui a lieu au sein du VER et qui en modifie donc le volume réel de matière (figure IV.3.1). La prise en compte de l'endommagement volumique dans le calcul des lois de comportement mécanique définit le comportement vrai intrinsèque du matériau (ou comportement déviatorique).

Dahoun (2004) propose afin de déterminer le comportement vrai intrinsèque d'un polymère, de considérer celui-ci tel un composite constitué de sa matrice et de cavités. Ainsi d'après la figure IV.3.1, la surface réelle de la matrice qui supporte les forces extérieures est plus petite que la surface totale observée, étant donnée la surface des cavités. De surcroît, la matrice entre les cavités supporte une déformation plastique inférieure à la déformation totale puisque la déformation des cavités participe aussi à la déformation totale.

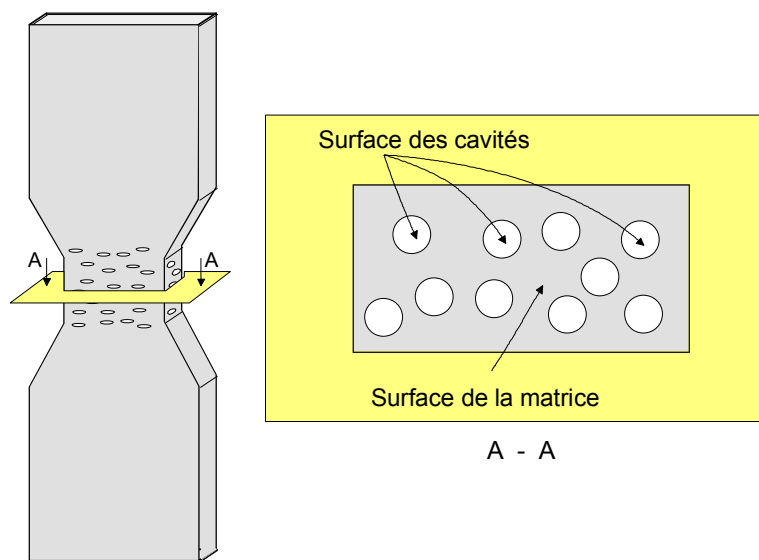


Figure IV.3.1 : Schéma d'un matériau endommagé appa­rénté à un composite constitué d'une matrice polymère et de micro-cavités (Dahoun, 2004).

Le système VidéoTractionTM, dans le cas d'un essai de traction uniaxiale, permet de déterminer expérimentalement les valeurs de la contrainte axiale σ_{33} , de la déformation vraie

axiale ε_{33} , et de la déformation transverse ε_{11} , égale à la seconde déformation transverse ε_{22} selon l'hypothèse d'isotropie transverse. La déformation volumique est, quant à elle, calculée de deux façons par VidéoTractionTM ($\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$) et par spectroscopie Raman. L'objectif est maintenant de déterminer la déformation vraie axiale de la matrice à partir des données citées ci-dessus. Pour cela, il est nécessaire de supposer les cavités comme étant vides (pas de fibrilles).

La méthode permettant d'arriver au calcul des paramètres mécaniques du comportement vrai intrinsèque est décrite dans la littérature (Dahoun (2004), Dahoun (2006), Addiego (2006), Ponçot (2009) et Ponçot *et al.* (2013). Nous en rappelons ici les étapes clés.

Au sein du VER, on définit un élément de matière déformée, de volume $V = L_1.L_2.L_3$ contenant N cavités par unité de volume (figure IV.3.2).

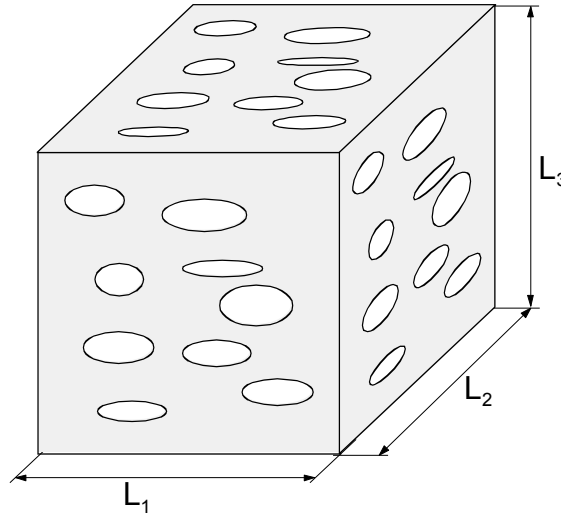


Figure IV.3.2 : Élément de matière déformée contenant N cavités par unité de volume (Dahoun (2006)).

Le volume V est ainsi constitué de $N.L_1.L_2.L_3$ cavités de dimension $C_1.C_2.C_3$ chacune.

L'élément de matière à l'état non déformé avait un volume $V_0 = L_1^0.L_2^0.L_3^0$. Les coefficients de proportionnalité entre les dimensions à l'état initial et déformé α_i permettent décrire :

$$\begin{cases} L_1 = \alpha_1.L_1^0 \\ L_2 = \alpha_2.L_2^0 \\ L_3 = \alpha_3.L_3^0 \end{cases} \quad (IV.3.1)$$

Si toutes les cavités sont regroupées dans un même endroit de l'espace, comme illustré à la figure IV.3.3 pour la direction 3. On peut alors définir les longueurs L_1^c , L_2^c et L_3^c correspondant à l'espace occupé par les cavités dans les directions 1, 2 et 3.

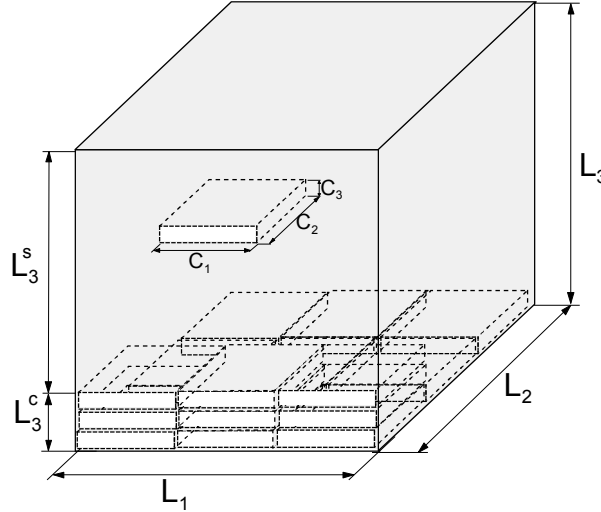


Figure IV.3.3 : Répartition de $N.L_1.L_2.L_3$ cavités de dimension $C_1C_2C_3$ rangées dans un volume minimum (Dahoun (2006)).

Calcul de la déformation intrinsèque (sans cavité) selon l'axe 3

Dans l'hypothèse de cavités de forme isotrope, la probabilité de rencontrer une cavité est identique dans les trois directions de l'espace. Elle est égale à la fraction volumique f_c des cavités. Dans ces conditions, les expressions des coefficients α_i s'exprime en fonction de f_c de la façon suivante :

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{L_1}{L_1^s} = \frac{L_1}{L_1 - L_1^c} = \frac{L_1}{L_1 - f_c L_1} = \frac{1}{1 - f_c} \\ \alpha_2 = \frac{L_2}{L_2^s} = \frac{L_2}{L_2 - L_2^c} = \frac{L_2}{L_2 - f_c L_2} = \frac{1}{1 - f_c} \\ \alpha_3 = \frac{L_3}{L_3^s} = \frac{L_3}{L_3 - L_3^c} = \frac{L_3}{L_3 - f_c L_3} = \frac{1}{1 - f_c} \end{cases} \quad (IV.3.2)$$

d'où

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{1}{1 - f_c} = \alpha \quad (IV.3.3)$$

Or la déformation volumique s'écrit :

$$\varepsilon_v = \ln(\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3) = 3 \ln \alpha \quad (IV.3.4)$$

d'où

$$\ln \alpha = \frac{\varepsilon_v}{3} \quad (IV.3.5)$$

La déformation selon l'axe 3 peut s'écrire selon les formes suivantes en introduisant L_3^s , puis en remplaçant L_3/L_3^s par sa valeur α_3 :

$$\varepsilon_{33} = \ln\left(\frac{L_3}{L_3^0}\right) = \ln\left(\frac{L_3^s}{L_3^0} \cdot \frac{L_3}{L_3^s}\right) = \ln\left(\frac{L_3^s}{L_3^0} \cdot \alpha_3\right) \quad (\text{IV.3.6})$$

L'expression de ε_{33} devient alors :

$$\varepsilon_{33} = \ln\left(\frac{L_3^s}{L_3^0}\right) + \ln \alpha_3 = \varepsilon_{33int.} + \ln \alpha_3 \quad (\text{IV.3.7})$$

où $\varepsilon_{33int.}$ est la déformation vraie intrinsèque de la matrice (sans cavités) suivant la direction 3 (axe de traction).

La déformation vraie intrinsèque de la matrice suivant la direction 3 ($\varepsilon_{33int.}$) s'exprime en fonction de la déformation vraie ε_{33} et de la déformation volumique ε_v , telle que :

$$\boxed{\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \frac{\varepsilon_v}{3}} \quad (\text{IV.3.8})$$

Cette valeur de la déformation intrinsèque de la matrice selon l'axe 3 est valable dans le cas de cavités isotropes pour lesquelles la probabilité de rencontrer du vide est identique dans les trois directions de l'espace. Dans le cas de cavités non isotropes, telles que des cylindres les équations IV.3.2 et IV.3.8 ne sont plus valables.

Calcul de la contrainte vraie intrinsèque du matériau sans cavité

La contrainte moyenne au sein d'un matériau composite se définit comme égale à la somme des contraintes élémentaires dans un volume de matière donné. Ainsi la contrainte peut être décomposée en deux parties :

$$\sigma = f_c \cdot \sigma_c + (1 - f_c) \cdot \sigma_m \quad (\text{IV.3.9})$$

où σ_c et σ_m représentent respectivement la contrainte moyenne au sein des cavités et dans la matrice.

Soit A l'aire totale de la section et A_s l'aire de la matrice (sans cavités) incluse dans A. La contrainte intrinsèque $\sigma_{33int.}$ selon l'axe 3 peut s'écrire :

$$\sigma_{33int.} = \frac{F}{A_s} = \frac{F}{A_s} \frac{A}{A} = \sigma_{33} \cdot \frac{A}{A_s} = \sigma_{33} \cdot \frac{V}{V_s} \quad (\text{IV.3.10})$$

Où V_s représente le volume de la matrice au sein du volume V, le passage du rapport des aires au rapport des volumes est rendu possible dans le cas d'un matériau homogène où la probabilité de trouver un trou est identique dans les trois directions de l'espace.

$$\text{Or} \quad \varepsilon_v = \ln\left(\frac{V}{V_s}\right) \quad (\text{IV.3.11})$$

Ainsi la contrainte intrinsèque selon l'axe 3 s'écrit :

$$\sigma_{33int.} = \sigma_{33} \cdot \exp(\varepsilon_v) \quad (IV.3.12)$$

Nous venons ainsi de déterminer les expressions de la déformation vraie intrinsèque $\varepsilon_{33int.}$ et de la contrainte vraie intrinsèque $\sigma_{33int.}$ à partir des données expérimentales de déformation vraie ε_{33} , de contrainte vraie σ_{33} et d'endommagement volumique ε_v :

$$\begin{cases} \varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \frac{\varepsilon_v}{3} \\ \sigma_{33int.} = \sigma_{33} \cdot \exp(\varepsilon_v) \end{cases} \quad (IV.3.13)$$

Les expressions de l'équation (IV.3.13) sont valables dans le cas de cavités isotropes. Maintenant que le principe du calcul de la contrainte et de la déformation intrinsèques sont établis, pour une meilleure modélisation, il est nécessaire de prendre en compte la géométrie des cavités.

- Equation du comportement vrai intrinsèque tenant compte de la géométrie des cavités (Dahoun (2006) ; Addiego (2006) ; Ponçot (2009) et Ponçot *et al.* (2013)).

Afin de considérer la forme des cavités dans le calcul du comportement vrai intrinsèque un facteur de forme β est introduit. Considérant l'égalité d'isotropie transverse valable en traction uniaxiale, les dimensions C_1 et C_2 de nos cavités sont égales. Le facteur de forme β est alors défini tel que :

$$\beta = \frac{C_3}{C_1} \quad (IV.3.14)$$

Trois morphologies de cavités sont alors considérées :

- les craquelures fines normales à l'axe de traction pour lesquelles $C_1 = C_2 \gg C_3$ (figure A) : $\beta \rightarrow 0$,
- les bulles sphériques pour lesquelles $C_1 = C_2 \approx C_3$ (figure B) : $\beta \rightarrow 1$,
- les tubes allongés suivant l'axe de traction pour lesquels $C_1 = C_2 \ll C_3$ (figure C) : $\beta \rightarrow \infty$.

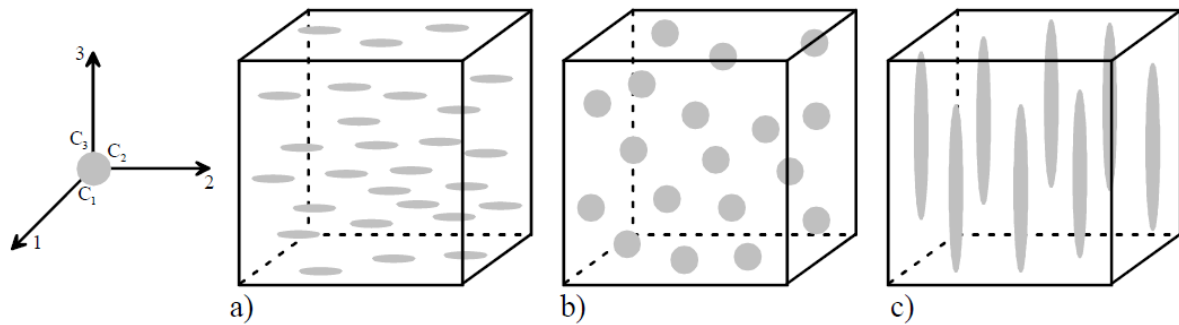


Figure IV.3.4 : Morphologie des cavités dans les polymères semi-cristallins.

a) Craquelures ($\beta \rightarrow 0$), b) Sphères ($\beta \rightarrow 1$) et c) Tubes ($\beta \rightarrow \infty$). (Dahoun (2006))

Dans le cas des craquelures ($\beta \rightarrow 0$), la déformation a lieu essentiellement selon l'axe d'étirage (axe 3), sans contraction transverse, la déformation volumique totale est donc égale à la déformation volumique selon l'axe 3. Alors la déformation vraie intrinsèque s'écrit :

$$\boxed{\varepsilon_{33int} = \varepsilon_{33} - \varepsilon_v} \quad (IV.3.15)$$

Tandis que la section de la matrice qui supporte la charge reste invariable, la contrainte vraie intrinsèque s'écrit :

$$\boxed{\sigma_{33int.} = \sigma_{33}} \quad (IV.3.16)$$

Dans le cas des bulles sphériques ($\beta \rightarrow 1$) réparties de manière aléatoire dans le volume, la déformation volumique est isotrope. Ainsi :

$$\boxed{\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \frac{\varepsilon_v}{3}} \quad (IV.3.17)$$

La composante axiale de la contrainte intrinsèque s'écrit :

$$\boxed{\sigma_{33int.} = \frac{F}{A_s} = \sigma_{33} \frac{A}{A_s} = \sigma_{33} \cdot \exp\left(\frac{2}{3} \varepsilon_v\right)} \quad (IV.3.18)$$

où A et A_s sont les aires respectives de la section totale et de la section sans cavité et F est la force appliquée.

La dernière morphologie considérée est de type tube allongé selon l'axe de sollicitation ($\beta \rightarrow \infty$). La dimension axiale de ces cavités est très importante devant ses dimensions transverses. On considère qu'elles subissent uniquement une contraction transverse. La déformation volumique selon l'axe 3 est nulle, ainsi la déformation vraie intrinsèque s'écrit :

$$\boxed{\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33}} \quad (IV.3.19)$$

et l'expression de contrainte intrinsèque est donnée par :

$$\boxed{\sigma_{33int.} = \frac{F}{A_s} = \sigma_{33} \frac{A}{A_s} = \sigma_{33} \cdot \exp(\varepsilon_v)} \quad (IV.3.20)$$

Dahoun (2006) illustre à la figure IV.3.5 les différences obtenues sur le comportement vrai intrinsèque d'un polyéthylène en traction uniaxiale selon le choix du facteur de forme β . Les différences sont faibles et se distinguent uniquement aux grandes déformations où l'endommagement volumique est maximum.

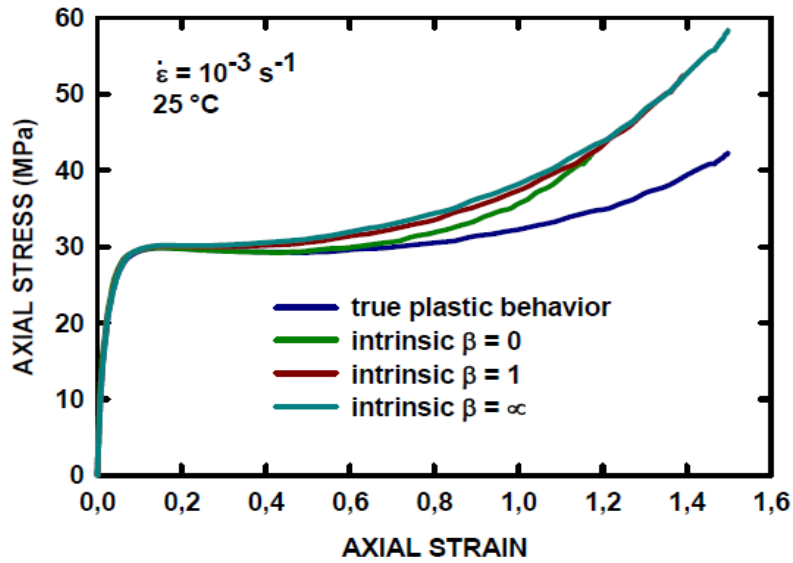


Figure IV.3.5 : Courbes du comportement intrinsèque du PE déformé en traction uniaxiale selon le facteur de forme β associé à la géométrie des cavités (Addiego *et al.* 2006).

IV.3.2 Applications aux matériaux de l'étude

Choix du facteur de forme β

Le calcul de nos lois de comportement dépend de la géométrie de cavités observées au sein de nos matériaux. L'influence du facteur β étant maximale lorsque l'endommagement volumique devient maximum (Dahoun (2006)), les facteurs de formes sont donc déterminés d'après les observations MEB réalisées aux grandes déformations.

La figure IV.3.6 présente les observations de la microstructure du iPP et du PP/EPR réalisées *post mortem* au cœur du VER après une déformation de 1,2.

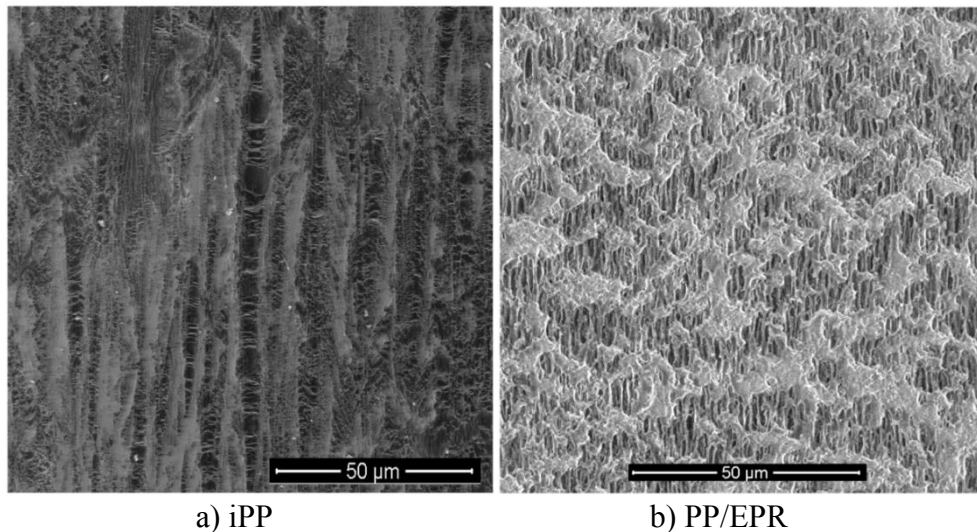


Figure IV.3.6 : Observations *post mortem* MEB a) du iPP et b) du PP/EPR après une traction uniaxiale jusqu'à la déformation vraie 1,2 à $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et 22°C .

L'axe vertical correspond à l'axe de traction.

La microstructure des deux matériaux est de type fibrillaire. Les cavités définissent les intervalles entre les fibrilles, elles sont allongées dans le sens de la sollicitation. Cette géométrie correspond au modèle des cavités de forme tubulaire ($\beta \rightarrow \infty$).

Les microstructures déterminées *in situ* par MEB du PP/EPR chargé μ -talc (figure III.3.10 f)) et du PP/EPR chargé CaCO_3 (figure III.3.11 g)) sont elles aussi de nature fibrillaire. Les cavités ont une direction principale alignée avec l'axe de sollicitation, le facteur de forme $\beta \rightarrow \infty$ est alors le mieux adapté pour leur caractérisation.

Calcul du comportement vrai intrinsèque

Le calcul du comportement vrai intrinsèque utilisé dans le cas de nos matériaux est décrit par les équations (IV.3.19) et (IV.3.20), en accord avec les observations MEB. Les comportements vrais présentés dans la partie III.1 sont modifiés afin d'y inclure les endommagements volumiques déterminés par Raman. Les comportements vrais intrinsèques des matériaux de l'étude sont alors obtenus, ils sont présentés à la figure IV.3.7.

D'après les équations IV.3.19 et IV.3.20, la déformation vraie intrinsèque est identique à la déformation vraie tandis que la contrainte vraie intrinsèque est supérieure à la contrainte

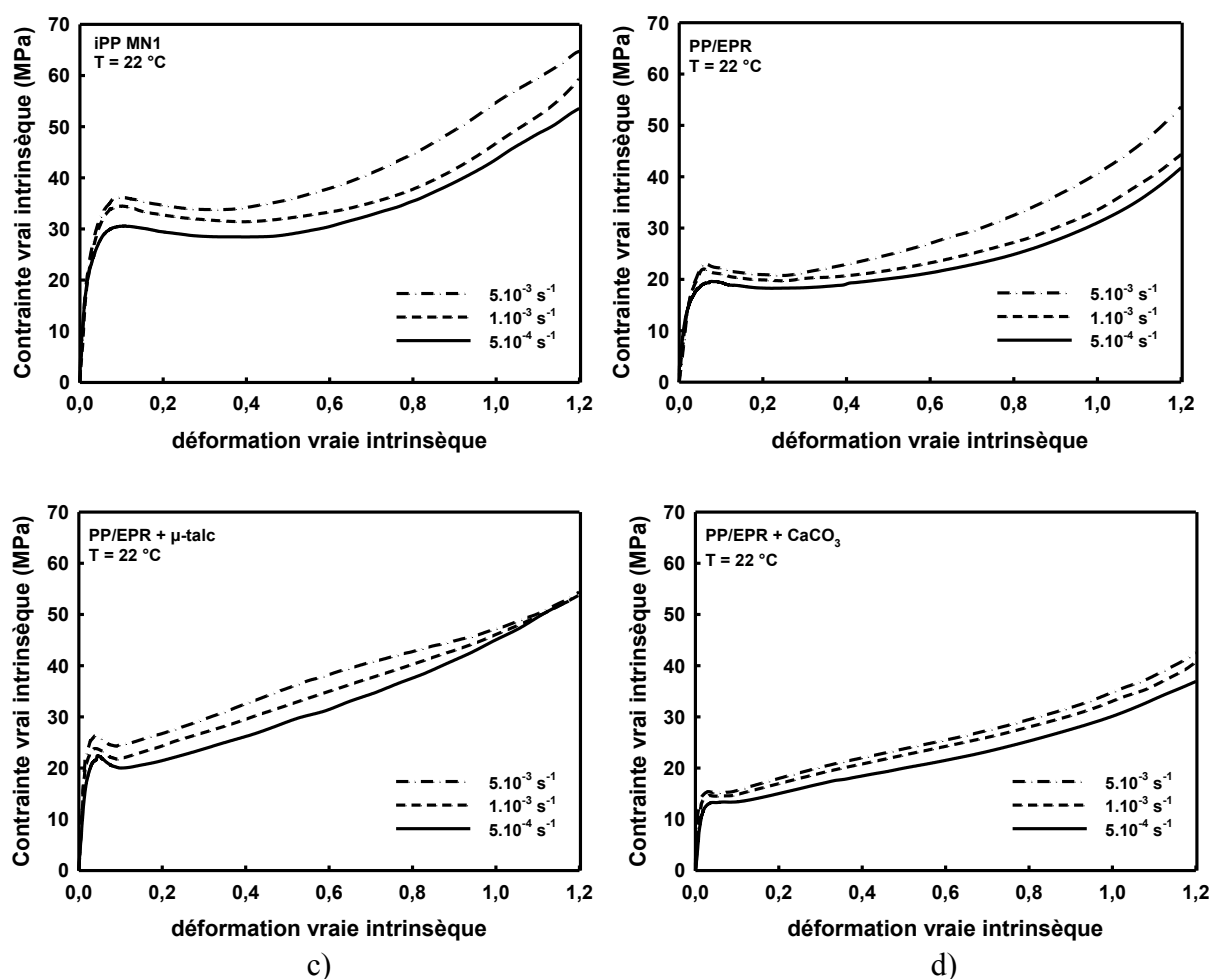


Figure IV.3.7 : Comportement mécanique vrai intrinsèque en traction uniaxiale des matériaux de l'étude à différentes vitesses de déformation.

Pour nos quatre matériaux le durcissement plastique intrinsèque est très supérieur au durcissement plastique global en raison du développement de l'endommagement dans la zone de durcissement structural. Les courbes de comportement vrai intrinsèque en fonction de la vitesse de déformation sont quasiment parallèles tout au long de la déformation, excepté dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc pour lequel il y a convergence de la contrainte intrinsèque aux grandes déformations ($\epsilon > 1.0$). En effet les mesures d'endommagement volumique par Raman, ne montre quasiment pas d'influence de la vitesse aux grandes déformations pour le PP/EPR chargé μ -talc. La convergence des comportements vrais intrinsèques en fonction de la vitesse de déformation du PP/EPR chargé μ -talc peut s'expliquer de différentes manières. Premièrement si le matériau ne possède pas de sensibilité à la vitesse de déformation aux grandes déformations. Cette première hypothèse est peu probable. Deuxièmement, les particules de μ -talc perturbe la mesure d'endommagement par Raman, nous n'en voyons pas cause, mais cela reste possible. Enfin, troisièmement, il existe une erreur dans l'une de nos mesures : soit dans les mesures de comportement vraie du PP/EPR chargé μ -talc, où bien dans les mesures d'endommagement volumique par Raman. Cette dernière hypothèse est à mon sens la plus probable. Elle pourrait s'expliquer par la non-homogénéité du matériau. Il a été notamment observé par tomographie X la présence de fissure interne (Figure IV.3.8).

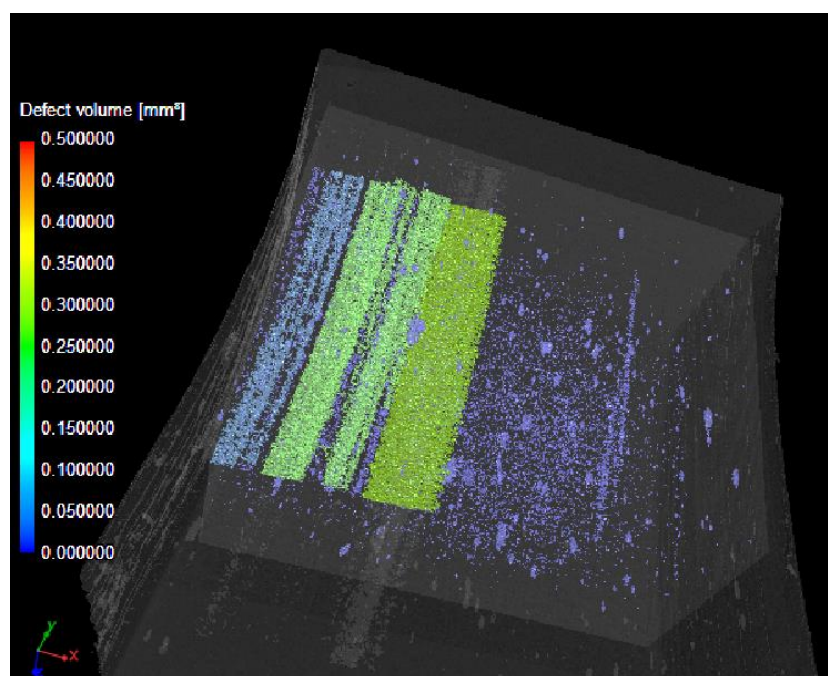


Figure IV.3.8 : Représentation 3D d'une éprouvette de PP/EPR chargé μ -talc déformée dans laquelle se sont développées des fissures longitudinales de grandes tailles.

Pour les autres matériaux de l'étude, les intersections de courbes (cas du PP/EPR) et les convergences de contrainte (cas du iPP et du PP/EPR chargé CaCO_3) observés aux grandes déformations du comportement vraie n'ont plus lieu.

En ce qui concerne l'évolution du durcissement structural, nous avons noté que celui-ci est bien plus important dans le comportement vrai intrinsèque (Figure IV.3.8). Les observations de nos lois de comportement vrai globale montre que le durcissement décroît lorsque la vitesse de déformation augmente (Figure IV.3.8 a). Tandis que le durcissement structural déterminé à partir des contraintes vraies intrinsèques indique une tendance inverse, excepté dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc.

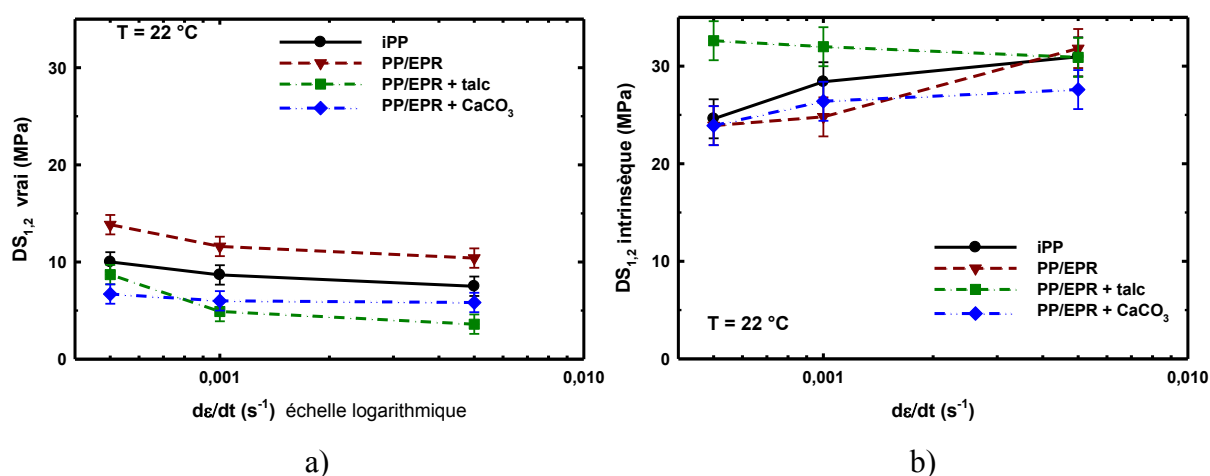


Figure IV.3.8 : Evolutions de l'amplitude du durcissement structural en fonction de la vitesse de déformation pour les quatre matériaux de l'étude déformés en traction uniaxiale déterminés à partir a) des comportements vrais (globaux) et b) des comportements vrais intrinsèques.

Tandis que l'amplitude du durcissement structural vrai est supérieure pour le PP/EPR, que pour ses déclinaisons à charges minérales. Le durcissement intrinsèque du PP/EPR chargé μ -talc est supérieur (ou de même valeur) à celui du PP/EPR, indiquant que les fibrilles de la matrice, du PP/EPR chargé μ -talc, sont soumises à de fortes contraintes preuve que l'endommagement se développe fortement au sein de la matrice. Au contraire le durcissement intrinsèque du PP/EPR chargé CaCO_3 demeure inférieur à celui du PP/EPR. Cette observation atteste du rôle prépondérant des charges de carbonate de calcium dans le développement de l'endommagement volumique. Cette différence entre le PP/EPR chargé μ -talc et chargé CaCO_3 a deux sources probables : i) les charges de μ -talc ont une surface plus fonctionnelle que celle de CaCO_3 , et ii) la quantité de charge de CaCO_3 (33 % en poids) est bien plus importante que celle de μ -talc (7 % en poids).

Pour conclure :

L'endommagement volumique a été introduit dans les lois de comportement vrai de nos matériaux afin de déterminer le comportement de nos matrices polymères seules (comportement vrai intrinsèque) à l'aide de modèle géométrique simple (détermination de la fonction de forme β).

Une différence de comportement mécanique entre la matrice seule et le matériau global est remarquée et analysée, en particulier par l'amplitude du durcissement structural très supérieure pour la matrice seul. L'influence du type et de la quantité de charge minérale est également visible à partir du comportement intrinsèque. Enfin l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement vrai intrinsèque est plus en adéquation avec la réalité. L'ensemble de ces résultats montre que l'analyse du comportement vrai intrinsèque permet une caractérisation plus fine des mécanismes de déformation plastique.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion générale :

Ce projet de recherche s'est développé autour de la caractérisation de l'endommagement volumique des polymères semi-cristallins. Le système VidéoTractionTM-Raman montage innovant fruit de la collaboration de l'IJL et du LMOPS a été au cœur de ce travail.

La première tâche a été d'adapter la spectroscopie Raman à la mécanique des polymères. Une meilleure compréhension de la zone d'interaction entre l'onde électromagnétique excitatrice et la matière a été réalisée. En particulier, il était nécessaire de connaître les origines et les facteurs jouant sur l'intensité du signal Raman rétrodiffusé. Pour cela, une étude a été menée comparant l'utilisation d'optique fine telle que les objectifs de microscope à des optiques de grandes dimensions les lentilles convergentes. Une série de tests a permis d'établir que les lentilles de grandes distances focales sont de meilleures candidates dans le cadre de nos applications. En effet, les lentilles de grandes distances focales permettent l'obtention d'un volume d'interaction important avec la matière, suffisamment élevé pour être représentatif. De plus, les petites variations de focalisation (de l'ordre du millimètre) sont négligeables devant la grande amplitude de leur résolution axiale.

Ainsi après un certain nombre d'études préliminaires et de développement technique le dispositif VidéoTractionTM-Raman est devenu robuste et prêt à l'emploi. Les apports effectués au nouveau système permettent l'utilisation de celui-ci par un seul expérimentateur.

De façon générale, l'ensemble des études des comportements mécaniques réalisées de nos quatre matériaux déformés en traction uniaxiale, au-dessus de leur température de transition vitreuse, permet la confirmation et l'observation des micromécanismes de déformation des polymères semi-cristallins non chargés et chargés connus et décrits dans la littérature. Les différents stades mécaniques déterminés à partir des courbes de comportement vrai ont été observés. L'influence de la vitesse de déformation a été montrée et justifiée par les micro-mécanismes actifs selon la formulation de nos matériaux. En particulier, des études de l'orientation macromoléculaire et de l'endommagement volumique ont été menées.

Différentes formulations de polypropylènes ont été étudiées. Elles ont toutes en commun une matrice polypropylène isotactique. Les matériaux étudiés sont au nombre de quatre : Un polypropylène isotactique (iPP) pur, un polypropylène choc (PP/EPR) renforcé par des nodules élastomères (EPR) 17% en poids ainsi que ce même PP/EPR modifié par l'ajout de 7% en poids de μ -talc et de 33% en poids de carbonate de calcium. Des essais mécaniques de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes massives prélevées dans des plaques injectées de nos matériaux. L'influence de la peau d'injection, résultant de la mise en forme des plaques injectées, a été observée lors d'essai mécanique. Elle caractérise l'hétérogénéité de la microstructure avec la présence de la phase cristalline hexagonale- β en surface. Le cœur des plaques est uniquement constitué de sphérolites de phase monoclinique- α dont la croissance s'est déroulée de façon radiale et isotrope.

Il ressort des études mécaniques et microstructurales comparées de ces matériaux en traction uniaxiale, que le matériau pur, le iPP se déforme par allongement des sphérolites selon les mécanismes de Schultz dans le sens de la sollicitation principale. La fragmentation lamellaire qui en résulte s'accompagne du développement de l'endommagement volumique par cavitation et de la transformation à un état fibrillaire de la microstructure. La présence de nodules d'EPR diminue les sollicitations de la matrice de iPP, la cavitation s'amorce au sein des nodules d'EPR, sites privilégiés de l'apparition de concentration de contrainte. En présence de charges minérales, la cavitation est facilitée. Elle apparaît dès le domaine viscoélastique par la décohésion entre les charges minérales et la matrice iPP, puis se développe fortement au cours de la déformation plastique.

Les travaux de Julien Martin (2009) et Marc Ponçot (2009) concernant la mesure de l'orientation des chaînes macromoléculaires du polypropylène par spectroscopie Raman ont pu être vérifiés de manière *in situ*. Pour cela, la réalisation d'un montage inédit a été effectuée : le couplage du système VidéoTractionTM-Raman à un banc d'essai WAXS sur le synchrotron Petra III du centre Desy Lab d'Hambourg.

L'étude de l'endommagement volumique a été menée par une caractérisation *post mortem* de celle-ci. La radiographie X a permis une mesure de l'endommagement volumique résiduelle, la tomographie X a révélé la distribution de l'endommagement volumique dans nos éprouvettes. Notamment il a été mis en avant que l'endommagement volumique est beaucoup plus localisé dans le iPP que dans le PP/EPR, et qu'il est quasi-homogène dans les PP/EPR chargés de particules minérales. La microscopie électronique à balayage a permis de caractériser la forme des cavités.

Suite à de nombreuses précautions (définition du volume d'interaction, étude de la focalisation, influence de la variation de l'épaisseur des échantillons et étude de la réflexion et transmission des échantillons) l'intensité Raman a été définie comme étant proportionnelle à la quantité de volume sondée, permettant ainsi la détermination de l'endommagement volumique. Cependant, un obstacle de taille apparut : le phénomène de diffusion élastique de la lumière par des défauts structuraux (diffuseur) au sein du matériau apparaît au cours de la déformation. Ce phénomène se traduit à l'œil nu par le blanchiment des éprouvettes au cours de leur déformation plastique. Afin de mieux comprendre ce phénomène, des expériences de diffusion de lumière *in situ* ont été menées au Lemta (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée). Le calcul de la longueur de transport, qui caractérise le déplacement des photons dans un milieu, a confirmé l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de l'intensité Raman observée, au cours de la déformation, est liée à la diffusion de la lumière. En s'appuyant sur ces mesures de diffusion de lumière mise en parallèle des comportements mécaniques ainsi que des microstructures observées par MEB, nous avons pu envisager quels étaient les défauts responsables de cette diffusion selon le matériau étudié. Il semblerait que dans le cas du iPP, des zones à forte concentration en nano cavités soit vu comme des diffuseurs de dimension micrométrique. Dans le cas du PP/EPR, la proximité entre les nodules fortement endommagés cause la diffusion. Dans le cas des deux PP/EPRs comportant des charges minérales (talc et CaCO₃) la diffusion proviendrait de l'apparition des cavités initiées aux interfaces charges minérales – matrice. L'un des points importants sur laquelle s'appuient nos hypothèses est que les diffuseurs sont de taille micrométrique puisqu'ils diffusent de la même manière l'ensemble des longueurs d'onde du

visible (blanchiment des éprouvettes), ainsi ils doivent être observables par MEB. Par ailleurs, l'apparition des diffuseurs se réalise de façon très rapide dans le cas des matériaux chargés, tandis que le processus est plus lent pour le PP/EPR et le iPP. Or les processus d'endommagement volumique ont des cinétiques d'apparition équivalentes aux cinétiques de diffusion.

Enfin, nous avons proposé un critère de mesure de l'endommagement volumique par Spectroscopie Raman. Celui-ci ne débute qu'après la stabilisation du processus de diffusion. Ayant attribué la diffusion à un certain niveau d'endommagement, on peut conclure que notre critère sous-estime la proportion réelle de l'endommagement volumique. En comparant les mesures de l'endommagement déterminées par Raman, à la déformation volumique calculée par VidéoTractionTM, il s'avère que les écarts entre les mesures réalisées par les deux techniques sont faibles. On retrouve une sensibilité à la vitesse de déformation pour le iPP et le PP/EPR, tandis que cette sensibilité ne s'observe pas pour le PP/EPR chargé CaCO₃. Cependant, les mesures réalisées sur le PP/EPR chargés μ -talc ne donnent pas entière satisfaction, car si elles sont du même ordre de grandeur que les mesures VidéoTractionTM, la détermination du comportement vrai intrinsèque de ce matériau ne voit pas de sensibilité de la vitesse aux grandes déformations. Cette mesure nous montre que la détermination de l'endommagement volumique par Raman en est encore à un stade expérimental et nécessite d'autres expérimentations.

Pour conclure sur cette mesure, le suivi de l'intensité Raman au cours de la déformation permet tout de même une bonne approche de la valeur de l'endommagement volumique, comme en atteste la corrélation avec la déformation volumique par VidéoTractionTM. Elle caractérise avec précision l'apparition des défauts structuraux responsables de la diffusion de la lumière dans le matériau (blanchiment du matériau) ainsi que la stabilisation de cette diffusion.

Les études microstructurales de l'orientation macromoléculaire et de l'endommagement volumique ont mis en évidence la compétition couramment observée de ces deux processus. Le iPP se déforme plastiquement principalement par orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline, tandis que les PP/EPRs à charges minérales favorisent largement l'endommagement volumique à l'orientation. La spectroscopie Raman se révèle être une technique adaptée au suivi de ces deux processus de manière *in situ*. Cela est un atout dans la caractérisation de la microstructure étant donné l'importante évolution entre l'état déformé sollicité et ce même état après recouvrance élastique et relaxation.

Cependant, il faut rappeler un certain nombre d'entrave au bon fonctionnement et/ou à l'utilisation de la spectroscopie Raman. L'ajout de certains additifs comme le CaCO₃ augmente fortement la fluorescence du signal et nécessite donc des temps d'acquisition plus longs pour obtenir des spectres acceptables. L'utilisation de noir de carbone peut rendre les matériaux trop absorbants, comme observé lors d'une tentative de caractérisation d'un élastomère noir qui s'est enflammé sous l'excitation du faisceau laser Raman. Enfin, les essais de traction dynamique (à haute vitesse de déformation) sont trop brefs pour la réalisation de spectre Raman.

Perspectives :

Les travaux réalisés et les résultats obtenus laissent place à de nombreuses perspectives :

En premier lieu, des améliorations techniques pourraient être amenées au dispositif VidéoTractionTM-Raman. En particulier l'utilisation couplée d'un polariseur et de deux retardateurs à cristaux liquides permettrait par le contrôle de la tension au sein des retardateurs de générer n'importe quel type de polarisation. Ainsi, le dispositif pourrait alterner des mesures non polarisées, polarisées verticalement, et horizontalement lors d'un même essai de traction, permettant la réalisation de mesure d'endommagement et d'orientation par Raman de façon alternée.

Nous avons réalisé nos essais de traction uniaxiale à différentes vitesses de déformation. Il serait intéressant de réaliser des essais à différentes températures, d'autant plus qu'avec l'utilisation de lentille de grandes distances focales la mesure Raman peut être réalisée depuis l'extérieur d'une étuve.

L'utilisation du dispositif VidéoTractionTM-Raman dans l'étude du fluage des matériaux est intéressante. Il serait possible de déterminer entre autres une mesure de l'orientation des chaînes macromoléculaires au cours du temps.

Il serait nécessaire par la suite de réaliser des essais couplés du dispositif VidéoTractionTM-Raman, avec le dispositif de diffusion de lumière. Cela n'a pas pu être fait au cours de la thèse, le dispositif de diffusion de lumière du Lemta était en maintenance. Nous avons donc réalisé les mesures à l'aide d'une mini-machine de traction sur un banc d'essai de diffusion de lumière dédié aux solutions liquides. La réalisation des essais simultanés permettrait de consolider les résultats déjà obtenus notamment en faisant varier la vitesse de déformation.

Bien entendu pour finir, il serait intéressant d'ouvrir nos expérimentations à d'autres matériaux polymères. Il a été évoqué précédemment la restriction de l'utilisation de la spectroscopie Raman à certains matériaux. Cependant, les données spectrales obtenues par le dispositif VidéoTractionTM-Raman ont un fort potentiel inexploité. L'utilisation de la chimiométrie, qui consiste en des méthodologies statistiques du traitement des données spectrales est très prometteuse. Des résultats préliminaires ont été obtenus sur le iPP et le HIPS. L'utilisation de la chimiométrie afin d'obtenir des informations supplémentaires subtiles cachées dans les spectres valoriserai encore davantage les résultats obtenus par le dispositif VidéoTractionTM-Raman.

La finalité à long terme de ce travail est l'écriture d'un code permettant de tenir compte de l'orientation macromoléculaire, de l'endommagement volumique *in situ*. Cela permettrait le calcul en temps réel du comportement intrinsèque du matériau, ainsi que le pilotage de l'essai à vitesse d'orientation constante des chaînes. Une telle application permettrait par exemple de comparer les résultats obtenus aux modélisations par dynamique moléculaire qui se développent de façon importante.

Annexe A :

Etude préliminaire au couplage Spectromètre Raman et VidéoTractionTM

Cette annexe est dédiée à l'étude du couplage VidéoTraction - Spectromètre Raman. L'objectif est de faire évoluer le montage expérimental initial développé par Martin (2009) et Ponçot (2009). Pour cela après avoir présenté le montage précédent pour en souligner les améliorations possibles, une série d'objectifs auxquels le nouveau couplage doit répondre est donnée. Plusieurs études permettent de répondre à ces objectifs, notamment à travers la caractérisation de lentilles et d'objectifs de microscope. Enfin on décrira le montage expérimental choisi destiné à une mesure de l'endommagement volumique.

A.1 Description du montage initial

A.1.1 Matériel utilisé

Le montage expérimental associant un système VidéoTractionTM avec un spectromètre Raman, a permis de suivre l'évolution de la microstructure du polypropylène isotactique *in situ* au cours de la déformation. L'ensemble de ses travaux ont été réalisé avec le spectromètre Raman iHR de Jobin-Yvon en configuration de rétrodiffusion équipé un laser de longueur d'onde 785 nm. Le choix de cette longueur d'onde n'est pas anodine en effet des études réalisées à différentes longueurs d'onde notamment à 633 nm montre l'influence de la longueur d'onde sur le phénomène de fluorescence (Figure A.1.1), ce phénomène interférant avec le signal Raman. Le choix de l'optique s'était porté sur un objectif de microscope x50, d'ouverture numérique N.A = 0,5. Cet objectif d'une distance focale de 1,5 cm permet d'obtenir un volume d'analyse précis. Le montage réalisé demandait la présence de deux personnes, afin de contrôler manuellement la focalisation du laser dans le centre de l'éprouvette (V.E.R.), et de lancer les mesures Raman et le contrôle VidéoTractionTM. L'essai de VidéoTractionTM étant réalisé sous éclairage Ultra-violet, il était nécessaire de couper la mesure extensométrique vidéo ainsi que l'éclairage, pour effectuer une mesure Raman, cette alternance entre mesure vidéométrique et Raman limitait les essais aux vitesses de déformation lentes.

Le nouveau montage VidéotractionTM Raman doit permettre les mesures vibrationnelles et mécaniques simultanées, afin de réaliser des mesures *in situ* sans modifier la courbe de comportement mécanique du matériau, et permettre des mesures à des vitesses de déformation plus élevées. La limite en terme de vitesse de déformation correspondra au temps d'acquisition nécessaire à l'obtention d'un spectre Raman de qualité représentatif d'un état de déformation spécifique au matériaux.

A.1.2 Type de mesure réalisée

Les principaux résultats obtenus par ce montage sont l'étude de l'orientation de la phase amorphe et de la phase cristalline du polypropylène isotactique au cours de sa déformation en traction, ainsi que le suivi de la fusion du matériau polymère semi-cristallin au cours de divers traitements thermiques. D'autres études ont été menées, notamment une sur la caractérisation de l'endommagement volumique par spectrométrie Raman en partant du principe que l'intensité du signal Raman est proportionnelle à la quantité de matière sondée. C'est bien dans ce contexte que s'inscrit le développement actuel du système Raman-VidéoTractionTM.

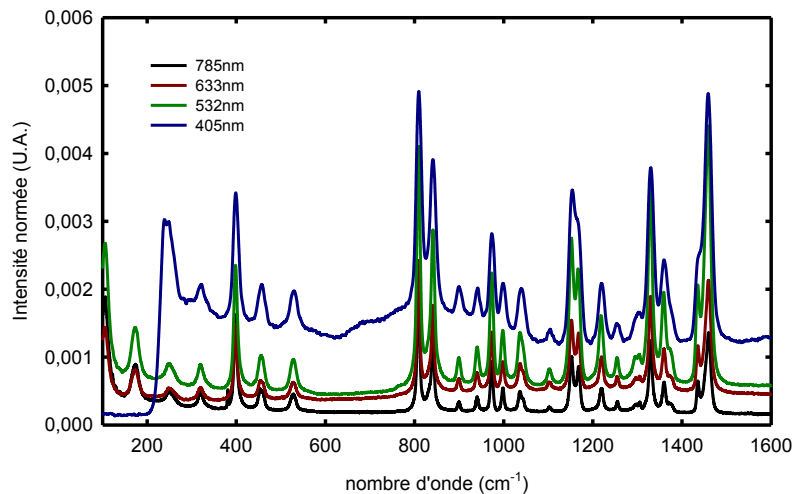


Figure A.1.1 Spectre Raman normé de l'iPP à différentes longueurs d'onde. Conditions d'acquisition : 30 secondes, objectif x50 N.A 0,50, réseau 1200 traits par millimètre.

A.2 Etude pour la réalisation du couplage Raman-VidéoTractionTM

Nous réalisons une étude afin d'optimiser au mieux le couplage du spectromètre Raman avec le système de Vidéotraction. Avant cela, il est nécessaire de définir un certains nombres d'objectifs et de prérogatives auxquels notre montage doit répondre.

III.2.1 Définitions des objectifs

Suivi du V.E.R

Tout d'abord le spectromètre Raman doit toujours être focalisé dans le V.E.R du matériau étudié, afin de sonder la microstructure 'vraie' de l'essai mécanique réalisé. Pour cela il faut qu'au cours de l'essai la tête Raman puisse suivre la descente du V.E.R au cours de l'essai de traction, et rester focalisée dans l'échantillon malgré la variation d'épaisseur de l'éprouvette, jusqu'à la fin du développement de la striction. On souhaite donc que le cylindre de focalisation du laser (appelé *WAIST*) reste focalisé au centre du V.E.R.

Variation de l'intensité Raman

Le principe de la mesure de l'endommagement volumique par Raman dépendant de l'intensité Raman, il est nécessaire que l'intensité mesurée au cours de l'essai ne soit pas

dépendante de la focalisation, où que la focalisation reste la plus constante et précise possible. La variation de l'intensité Raman rétrodiffusée doit être indépendante du phénomène de défocalisation.

Volume sondé

Le volume de matière sondé est un paramètre important à prendre en compte, étant donné que l'on souhaite mesurer un volume de matière représentatif du V.E.R. Si le volume sondé est petit devant le développement de la cavitation, la mesure Raman ne sera pas représentative du développement de l'endommagement volumique. Il faut donc définir le volume sondé par Raman, que celui-ci doit être suffisamment grand pour rester représentatif de la microstructure au coeur du V.E.R. et de l'évolution de l'endommagement volumique se développant au cours de l'essai mécanique.

Réalisation des mesures simultanées

Il est nécessaire que les mesures Raman et VidéoTractionTM fonctionnent en même temps, et non en alternance, afin de bien réaliser des mesures en temps réel du comportement vrai du matériau. Cependant, il ne faut pas qu'il y est de perturbation par l'un des deux systèmes sur les mesures de l'autre. Or la mesure vidéo nécessite un éclairage important afin de définir un contraste net entre la surface des éprouvettes et les marqueurs extensométriques déposés dessus. Une étude de cet éclairage est donc nécessaire, ainsi que de l'indépendance de la mesure vidéométrique, vis à vis du laser.

A.2.2 Etude préliminaire au montage expérimental

Il existe dans notre cas deux types d'optique Raman utilisable pour la réalisation du montage : les objectifs de microscope que l'on caractérise par leurs grossissements et leurs ouvertures numériques notées N.A., ainsi que les lentilles convergentes caractérisées par leurs distances focales notées f . Ces deux types d'optiques ont été étudiés afin de déterminer lequel correspond le mieux aux différents objectifs soulevé au paragraphe précédent A.2.1.

A.2.2.1 Etude des objectifs de microscope

Description d'un objectif de microscope

L'objectif de microscope est un système optique composé d'un ensemble de lentilles optiques arrangées en doublets ou triplets. Il est caractérisé par différents paramètres, généralement signalés sur l'objectif, que sont le grandissement, l'ouverture numérique N.A., le milieu d'immersion et une distance de travail WD. Dans le cadre de notre étude, l'ouverture numérique est le paramètre principal (figure A.2.1). Elle est définie comme le produit de l'inverse de l'indice de réfraction, n , de l'échantillon sondé par le sinus de la moitié de l'angle, θ , d'ouverture de la lentille frontale :

$$N.A. = \frac{\sin \theta}{n} \quad (A.1)$$

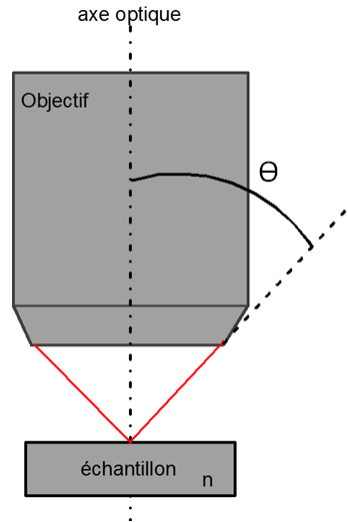


Figure A.2.1 Schéma d'un objectif de microscope

Détermination du volume sondé

La zone du laser focalisé dans l'échantillon a la forme d'un sablier nommé « *WAIST* » (étranglement) du laser. Le *WAIST* se définit par deux longueurs principales, L déterminant la profondeur du volume analysé, et d_0 définissant le diamètre central du *WAIST* (figure A.2.2).

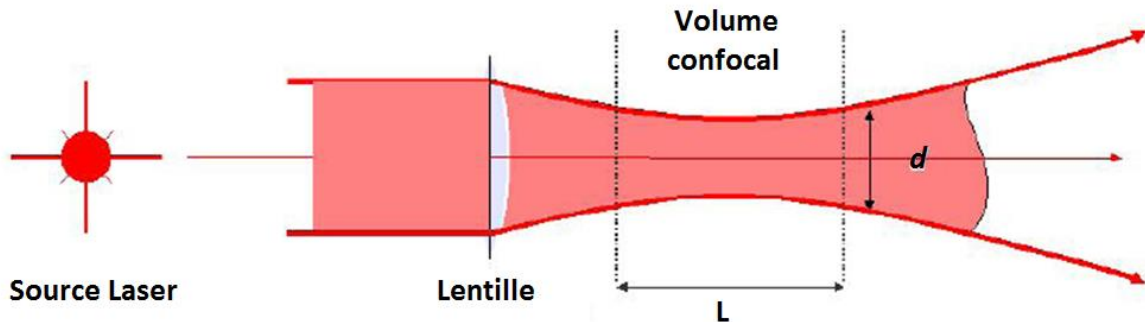


Figure A.2.2 Modélisation du *WAIST* du laser

Les lois de l'optique permettent de modéliser les dimensions du *WAIST*. Le diamètre d_0 correspond à la valeur du diamètre du disque d'Airy, dépendant uniquement de la valeur de l'ouverture numérique et de la longueur d'onde du laser. Tandis que la profondeur du *WAIST* dépend en plus de l'indice de réfraction, n , du milieu analysé.

$$d_0 \approx \frac{1,22 \lambda}{N.A.} \quad , \quad L \approx \frac{4n\lambda}{N.A.^2}$$

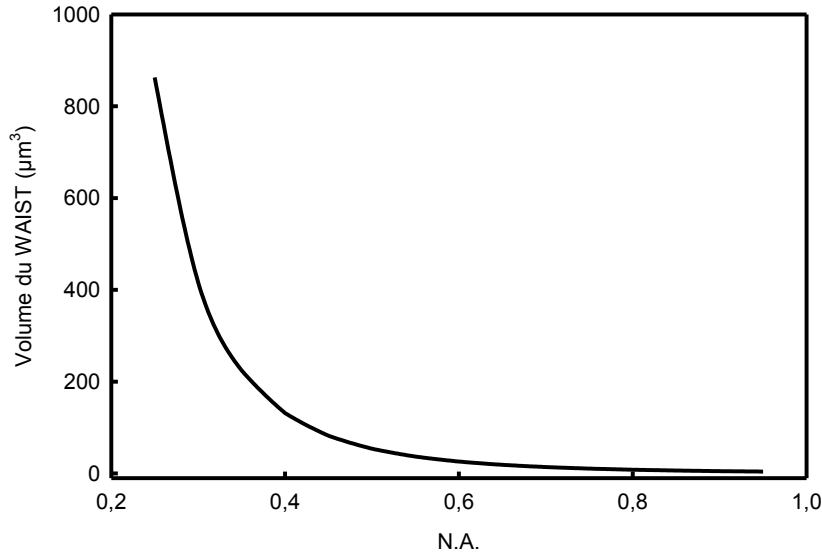


Figure A.2.3 Evolution du volume théorique du *WAIST* en fonction de l'ouverture numérique N.A. pour une longueur d'onde de 785 nm et un indice de réfraction $n = 1,49$.

Le volume sondé diminue avec l'augmentation de l'ouverture numérique de l'objectif (figure A.2.3). Pour un objectif classique de N.A. faible égal à 0,25, le diamètre du *WAIST* sera d'environ 4 μm pour une profondeur d'environ 120 μm, soit un volume d'environ 900 μm³. A l'inverse, pour un objectif de N.A. élevé égal à 0,9, les dimensions latérales et longitudinales du *WAIST* seront respectivement d'environ 1 μm et 6 μm soit un volume d'analyse d'environ 5 μm³.

Les volumes accessibles avec des objectifs de microscopes varient beaucoup en fonction du N.A., mais ils restent faibles devant celui d'un sphérolite d'iPP dont le rayon moyen dans notre matériau est d'environ 20 μm (soit un volume de $3,4 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$).

Influence de la focalisation

En ce qui concerne le suivi du V.E.R., au cours de l'essai de traction, l'épaisseur des éprouvettes diminue avec le développement de la striction, passant des 4 millimètres d'épaisseur initiaux à environ 1,5 millimètres aux grandes déformations. Aussi il faut être capable de tenir compte de cette diminution de l'épaisseur. Pour les objectifs de microscope, des travaux ont été réalisés, quant aux investigations Raman dans l'épaisseur des matériaux, notamment pour la caractérisation de matériaux multicouches (Wang et Spencer (2003), Pastorczak et al. (2005)). Des corrections existent en ce qui concerne l'avancée réel du *WAIST* dans le matériau, par rapport à l'avancé mécanique de la tête Raman (Michielson (2000), Bruneel et al. (2002), Everall (2010)). Everall proposa en 2010 une équation permettant de calculer la distance réelle de focalisation dans le matériau, $DR + \Delta$, lorsque le laser est théoriquement focalisé à une distance Δ de la surface du matériau.

$$DR = \Delta \left\{ \left[\frac{NA^2(n^2-1)}{1-NA^2} + n^2 \right]^{1/2} - n \right\} \quad (\text{A.2})$$

Nous avons expliqué dans les prérequis du montage expérimental la nécessité d'avoir un minimum de dépendance de l'intensité avec les paramètres de focalisation. Comme précédemment expliqué, les éprouvettes d'iPP strictionnent au cours des essais mécaniques en traction, il est donc nécessaire de connaître la variation de l'intensité Raman rétrodiffusée en fonction de la focalisation et de l'épaisseur du matériau. Afin de connaître cette dépendance, nous avons réalisé l'expérience suivante : Un spectromètre Raman utilisé en mode de configuration rétrodiffusée est fixé sur un moteur pas à pas. La tête optique est munie d'un objectif de microscope de grossissement x50 correspondant à une ouverture numérique de 0,5. Sa distance théorique de travail est de 1,5 cm. Une éprouvette d'iPP non déformée est fixée dans l'axe optique du laser à une distance supérieure à la distance de travail de façon à ce que le laser soit focalisé dans l'air en amont de l'éprouvette. Puis un pas de 1,25 μm est donné au moteur dans la direction de l'éprouvette tel que pour chaque avancée de la tête Raman l'acquisition d'un spectre Raman est réalisée. Les conditions d'acquisitions sont les suivantes : un temps d'acquisition de 20 secondes répété deux fois, un réseau de 600 traits par millimètre, un trou confocal de 500 μm et une longueur d'onde de 785 nm. Les résultats de cette expérience sont représentés dans le graphe de la figure A.2.4. Une seconde courbe représente l'avancé du laser dans le matériau corrigé par la formule d'Everall, pour une valeur de n égale à 1,49.

La figure A.2.4 présente le profil d'intensité normée obtenu par avancée du laser dans l'échantillon. Avant que le *WAIST* ne 'rentre' dans l'échantillon, le fond continu du signal est de 40%. Puis l'intensité croît sur une distance de 175 μm avant que le signal ne devienne maximal (100%). Lorsque le *WAIST* passe de l'extérieur à l'intérieur du matériau, l'augmentation du signal Raman rétrodiffusé est élevée. La variation d'intensité est de l'ordre de 0,7 % par microns avant d'atteindre l'intensité maximum. Puis une fois le maximum d'intensité atteint le *WAIST* s'enfonce dans l'épaisseur de l'éprouvette, et le signal diminue de façon moins rapide. La variation d'intensité reste tout de même de 0,25 % par micron d'avancé. L'intensité diminue ensuite progressivement pour atteindre à nouveau les 40 %. Un déplacement total du laser d'environ 0,6 mm a suffi pour traverser une éprouvette d'un millimètre d'épaisseur de part en part. La correction du déplacement du *WAIST* à l'aide de l'équation A.2 donne une épaisseur de 0,7 mm au lieu de 1 mm réel. Cette correction est faible certainement dû en partie à une mauvaise estimation de l'indice de réfraction du matériau. En ce qui concerne l'évolution de l'intensité, il est constaté que l'intensité Raman rétrodiffusée varie de façon conséquente avec la focalisation. Si nous venions à utiliser ce type d'optique, il serait nécessaire d'avoir un système d'autofocalisation de grande qualité (précision inférieure à 5 μm) afin d'obtenir des variations de l'intensité non corrélées au phénomène de focalisation.

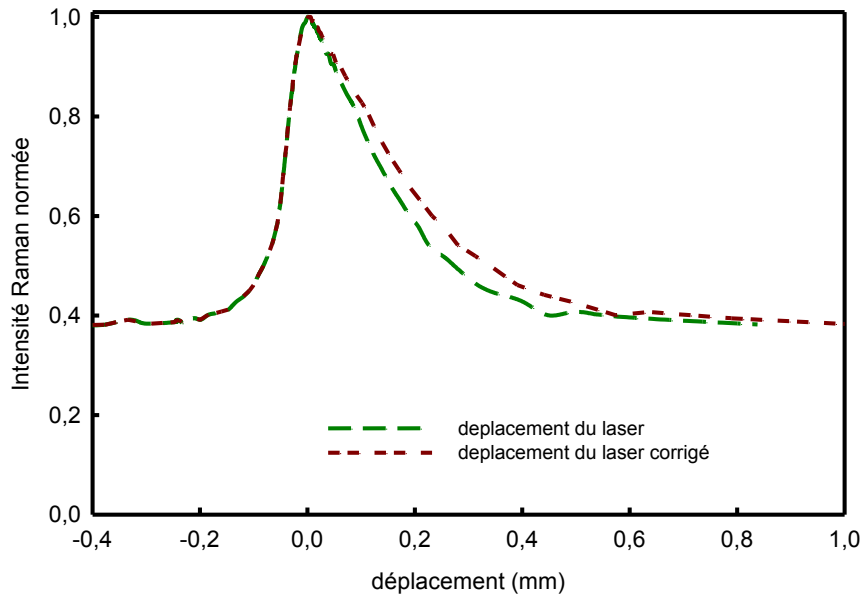


Figure A.2.4 Variation de l'intensité Raman en fonction de la focalisation du laser

Evolution du rapport d'intensité entre le matériau déformé et non déformé

Il est important de vérifier que les rapports d'intensité Raman du matériau non déformé (transparent ou turbide) et déformé (opaque ou blanc), ne soit pas dépendant de la valeur de l'ouverture numérique N.A. des objectifs de microscope. Pour cela, des mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Raman Aramis commercialisé par Jobin-Yvon qui est couplé à un microscope confocal et muni d'une platine porte échantillon motorisée autorisant des déplacements dans les trois directions de l'espace. Cette dernière permet de réaliser des acquisitions Raman à des points précis des éprouvettes. Le microscope confocal permet quant à lui de focaliser le laser à la surface de l'échantillon. On réalise ensuite une descente mécanique de l'objectif de 15 μm afin que le *WAIST* du laser soit totalement à l'intérieur de l'échantillon. Les spectres sont acquis avec les paramètres suivants : une longueur d'onde de 785nm, un temps d'acquisition de 30 secondes répétés trois fois, et un réseau 1200 traits par millimètre. La fenêtre d'acquisition spectrale est de 200 cm^{-1} à 3050 cm^{-1} . Trois objectifs de microscope différents, d'ouverture numérique de 0,25, 0,5 et 0,9, ont été utilisés. Avec chacun d'entre eux, nous réalisons l'acquisition de spectres Raman sur des échantillons d'iPP non déformé et déformé (blanchit). Le calcul du rapport de l'intensité Raman pour le matériau déformé par l'intensité Raman du matériau non déformé est calculé et présenté à la figure A.2.5.

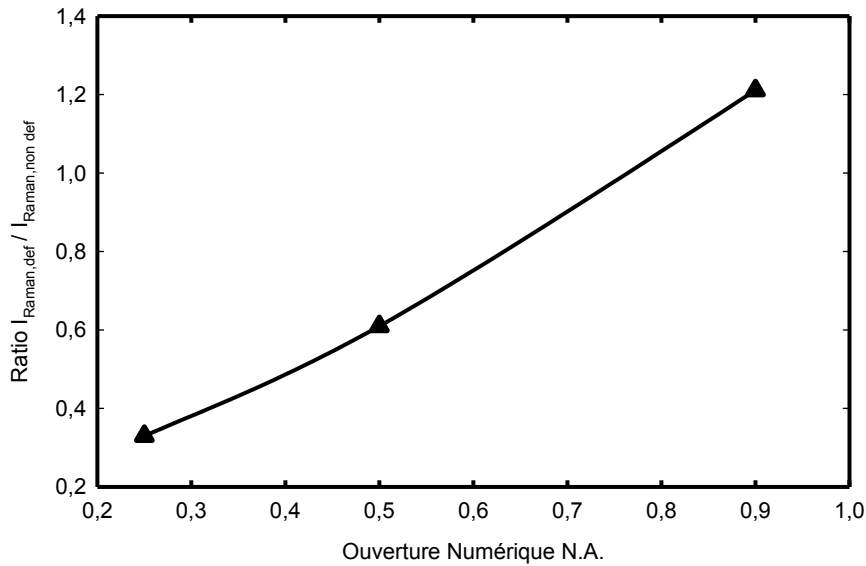


Figure A.2.5 Rapport de l'intensité Raman rétrodiffusée de l'iPP déformé ($\epsilon=1,2$) sur celle de l'iPP non déformé pour trois objectifs de microscope d'ouvertures numériques différentes.

L'étude montre un comportement quasi linéaire entre la valeur du ratio d'intensité et les ouvertures numériques. On constate que ce ratio est inférieur à 1 pour les objectifs de N.A. égaux à 0,25 et 0,5, tandis que pour l'objectif de N.A. égal à 0,9 le ratio est supérieur à 1.

L'un des phénomènes pouvant expliquer cette inversion de comportement est le volume d'analyse qui est multiplié par 180 entre l'objectif de N.A. 0,9 et celui de N.A. 0,25. Lorsque le volume d'analyse est très faible et que l'on sonde la matière déformée, seule la peau du matériau est sondée, or l'endommagement volumique se développe essentiellement à cœur du matériau, et la peau quant à elle ne développe pas d'endommagement (Jean-Romain (2005)). Ainsi la matière sondée est aussi dense dans le matériau déformé que dans le matériau non déformé.

Cette dernière étude nous montre qu'en fonction de la valeur de l'ouverture numérique choisie, il est possible d'obtenir des valeurs de l'évolution de l'intensité du matériau très différentes.

A.2.2.2 Etude des lentilles convergentes

Autre candidat pour notre montage expérimental, il s'agit des lentilles convergentes, les expériences réalisées sur les objectifs sont réitérées avec un jeu de lentille afin de déterminer leur potentiel par rapport à nos exigences expérimentales.

Description des lentilles

Les lentilles convergentes sont définies par leurs distances focales notées f . Nous étudions un ensemble de sept lentilles de différentes distances focales allant de 40mm à 300mm. Nous nous intéressons dans un premier temps à l'intensité du signal en fonction des lentilles utilisées. Pour cela pour chaque lentille un spectre Raman est réalisé à leur distance focale propre avec des paramètres d'acquisition identiques. La figure A.2.6 présente les

résultats obtenus. L'intensité Raman diminue de façon importante avec l'augmentation de la distance focale. L'intensité est 5 fois inférieure pour la lentille de focale 100 mm par rapport à la lentille de focale 40 mm. Aux plus grandes distances focales, les variations deviennent moins importantes, un facteur 3 est observé entre l'intensité obtenu avec la lentille de focale 100 mm et celle de focale 200 mm

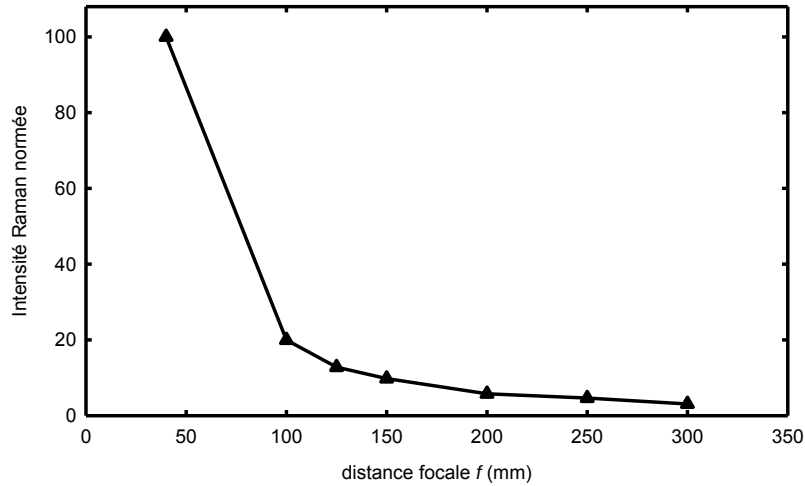


Figure A.2.6 Intensité Raman rétrodiffusée en fonction de la distance focale des lentilles étudiées.

Détermination du volume sondé

Comme pour les objectifs de microscopes, nous avons la nécessité de connaître le volume sondé par Raman en fonction des différentes lentilles convergentes. Les lois de l'optique géométrique permettent de déterminer une fois de plus la longueur et le diamètre du *WAIST*. Long (1977) propose un calcul des deux dimensions du cylindre de focalisation avec d_0 , le diamètre et L , la longueur du cylindre de focalisation.

$$\begin{cases} d_0 = \frac{4\lambda f}{\pi\phi} \\ L = \frac{16\lambda n f^2}{\pi\phi^2} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

où λ est la longueur d'onde du laser, n , l'indice de réfraction du matériau et ϕ , le diamètre du faisceau laser incident arrivant sur la lentille. Afin de calculer les volumes des *WAISTS* en fonction des différentes lentilles, il faut dans un premier temps déterminer la taille du faisceau laser incident. Pour cela nous avons utilisé la méthode des couteaux (Figure A.2.7), qui consiste en le suivi de l'intensité du faisceau laser par un puissance-mètre, tout en déplaçant une lame de rasoir qui pas à pas écrante une partie du faisceau laser.

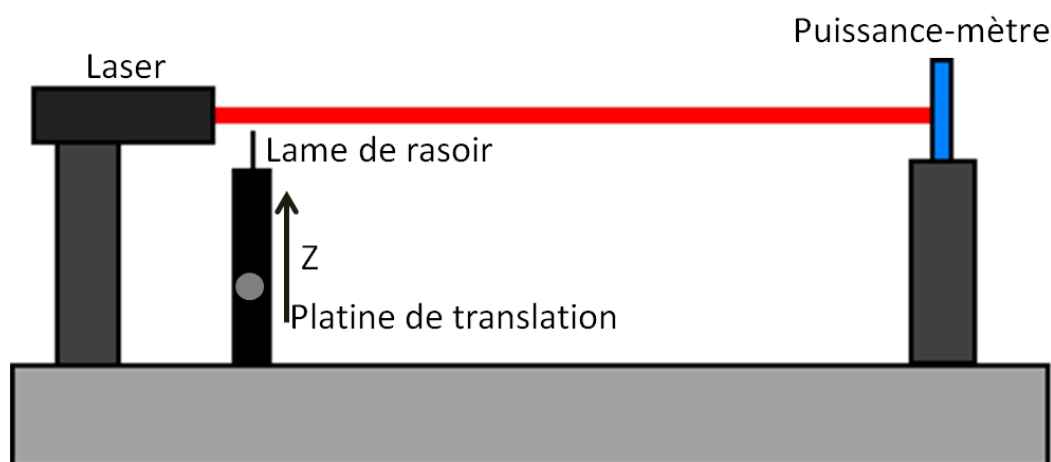


Figure A.2.7 Schéma du montage expérimental de la méthode des couteaux pour la détermination du diamètre du faisceau laser.

La méthode des couteaux nous permet d'obtenir la valeur de la puissance laser en fonction du déplacement de la lame de rasoir (figure A 2.8)

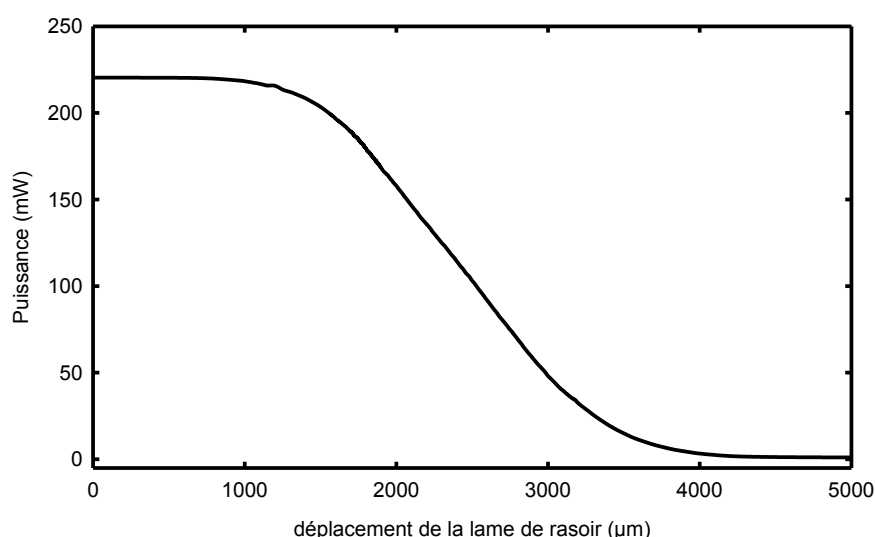


Figure A.2.8 Evolution de la puissance du laser en fonction de l'écrantage du laser par la lame de rasoir

Une fois les mesures de puissance réalisées, il suffit de déterminer la dérivée de la fonction puissance laser afin d'obtenir la distribution gaussienne en puissance du laser. La largeur du faisceau gaussien n'est pas déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur de la courbe gaussienne, mais elle est définie d'après les lois de l'optique gaussienne comme étant la largeur à $1/e^2 = 13,53\%$ de l'intensité maximale (Forget). Nous obtenons pour le faisceau laser du spectromètre Kaiser en sortie de sonde un diamètre $\phi = 2,6\text{ mm}$. La valeur de ce diamètre de faisceau nous permet de calculer les volumes sondés en fonction des différentes distances focales. La figure A.2.9 présente les longueurs, L , et diamètres, d_0 , du cylindre de focalisation en fonction des distances focales des lentilles étudiées. Les volumes sondés sont beaucoup plus importants que dans le cas des objectifs de microscopes. Pour une lentille de

200 mm de focale, le cylindre de focalisation a un diamètre d'environ 80 μm pour une longueur de 25 mm

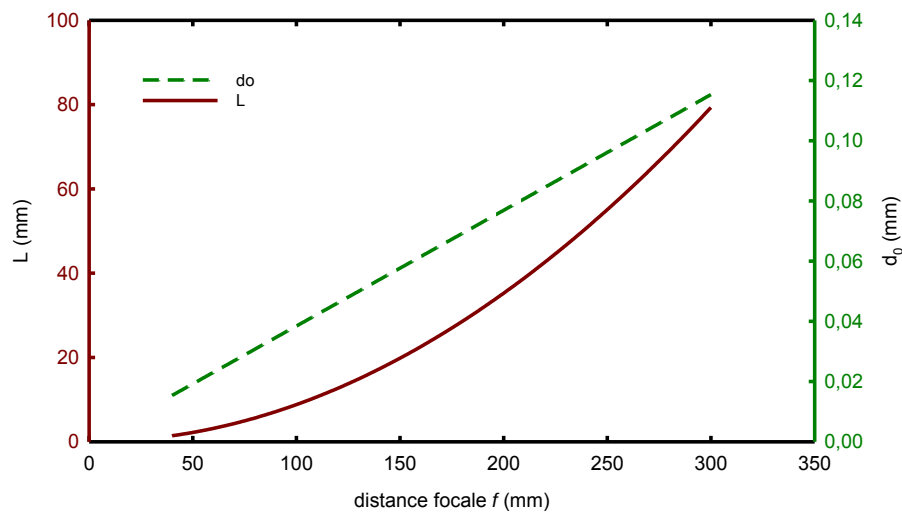


Figure A.2.9 Longueur, L , et diamètre, d_0 , théoriques caractérisant le volume du cylindre de focalisation

L'évolution des volumes des *WAIST* en fonction de la distance focale des lentilles sont représentés sur la figure A.2.10. Le volume varie en f^4 et vaut 0,01 mm^3 et 0,16 mm^3 pour les distances focales de 100 mm et 200 mm respectivement

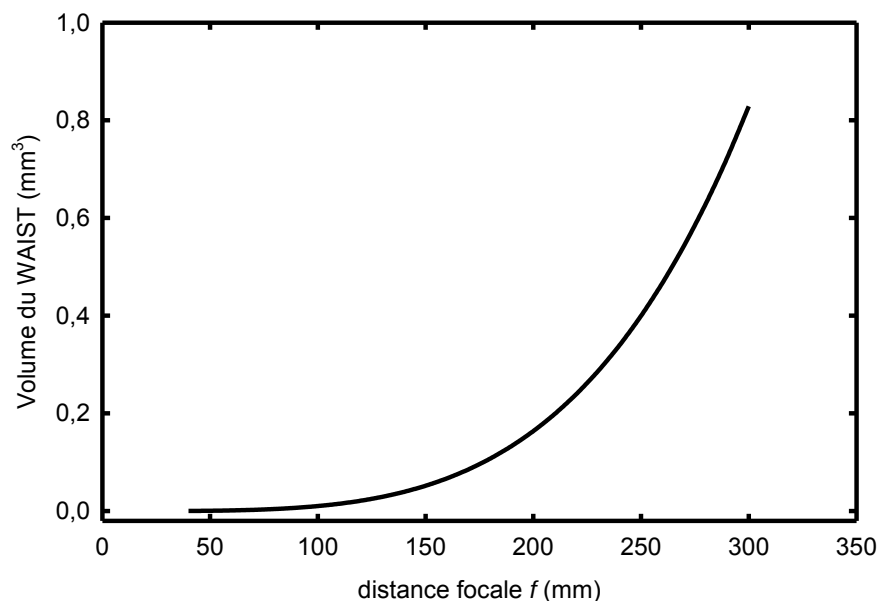


Figure A.2.10 Evolution du volume du *WAIST* en fonction de la distance focale de lentilles convergentes

Influence de la focalisation

Maintenant que le volume d'analyse propre à chacune des lentilles est connu, il est nécessaire de déterminer la dépendance de l'intensité Raman rétrodiffusée avec la focalisation de ce volume dans l'échantillon. Pour cela une expérience a été menée sur la lentille

convergente de distance focale 200 mm. De la même manière que pour l'étude des objectifs de microscope (partie A.2.2.1), nous avons équipé la tête Raman d'une lentille 200 mm et d'un moteur pas à pas, l'ensemble étant fixé sur un banc d'essai. On fixe sur ce même banc une éprouvette d'iPP dans l'axe du faisceau laser. Le pas choisit est de 1 mm. Pour chaque position un spectre Raman est obtenu. La première mesure correspond à une distance lentille-échantillon de 190 mm et la dernière à une distance de 210 mm, permettant ainsi un balayage de 20 mm centré autour de la distance focale de 200 mm. Le temps d'acquisition des spectres Raman est de 30 secondes répétés deux fois. La figure A.2.11 présente les résultats obtenus. Sur une plage de 2 cm autour de la distance focale, la variation de signal Raman est très faible avec le point le plus bas à 98 % du signal maximum. Par conséquent, une variation d'intensité Raman ne peut pas être liée au phénomène de défocalisation par striction de l'éprouvette au cours des es

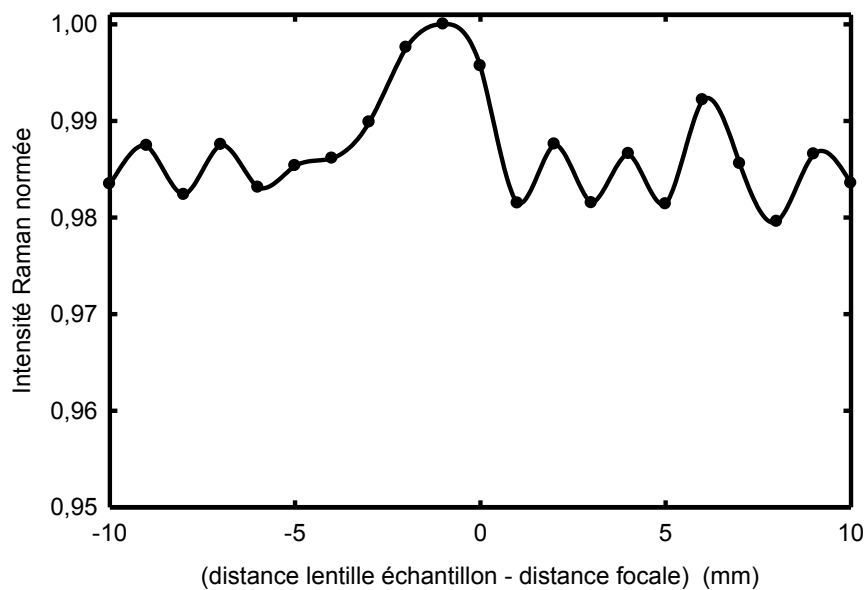


Figure A.2.11 Variation de l'intensité Raman autour de la distance focale $f=200\text{mm}$ de la lentille convergente sur un échantillon d'iPP

Evolution du rapport d'intensité entre le matériau déformé et non déformé

Il est important d'avoir des réponses en intensité indépendante des optiques choisis. Dans le cas des objectifs de microscope, nous avons constaté une évolution croissante du rapport d'intensité entre l'iPP déformé et non déformé avec l'augmentation du N.A. En parallèle, on constate, dans le cas des lentilles convergentes, que l'évolution du rapport augmente fortement avec la distance focale en dessous de 150 mm. A partir de la lentille 200 mm le rapport d'intensité reste croissant, mais de façon stable. Le rapport d'intensité varie de moins de 2 % entre la lentille 200 mm et 400 mm.

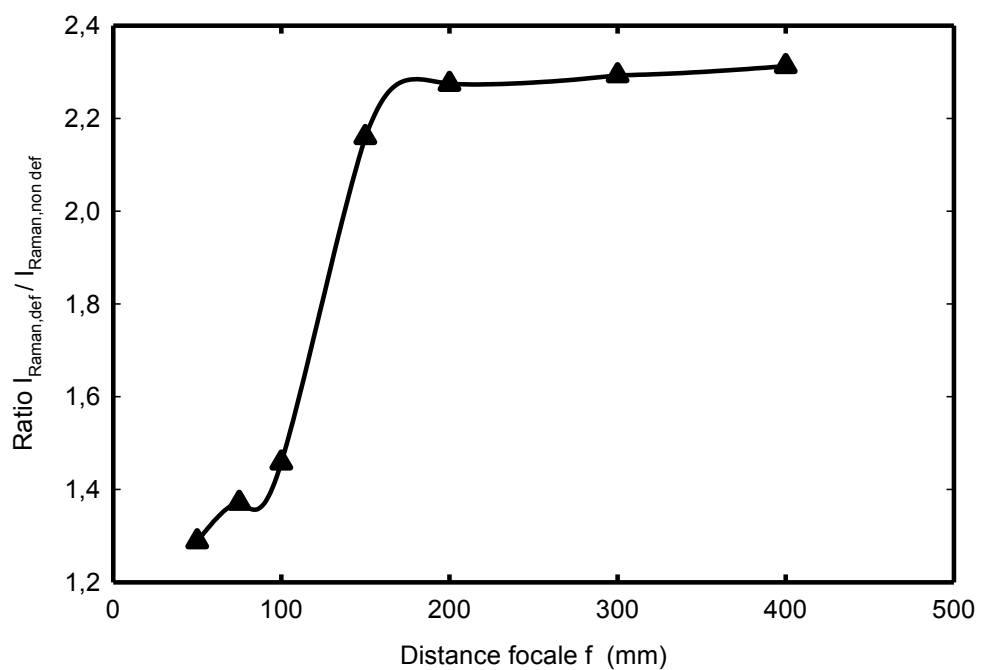


Figure A.2.12 Ratio de l'intensité Raman rétrodiffusée de l'iPP déformé ($\epsilon=1,2$) sur celle de l'iPP non déformé pour sept lentilles de distance focale différentes

A.2.2.3 Confrontation des études des lentilles et des objectifs

Le tableau A.2.1 permet de récapituler et de comparer directement les différents résultats obtenus dans l'étude des lentilles convergentes et des objectifs de microscope disponibles pour nos analyses par spectroscopie Raman.

	Objectifs de microscope	Lentilles convergentes
Caractéristique	Ouverture numérique N.A.	Distance focale f
Type de mesure	Mesure locale en surface ou à cœur du matériau par avancée mécanique	Mesure en volume, cylindre de focalisation grand devant l'épaisseur des éprouvettes (≤ 4 mm)
Volume d'analyse	Pour N.A. élevé (0,9) : $4\mu\text{m}^3$ Pour N.A. moyen (0,5) : $50\mu\text{m}^3$ Le volume sondé est bien défini, mais reste faible devant le volume d'un sphérolite d'iPP	Pour une lentille de focale 200mm : $\sim 0,2\text{mm}^3$ Volume réel moins bien défini, mais reste grand devant le volume d'un sphérolite
Variation de l'intensité avec la défocalisation	Forte dépendance Au minimum 0,25% de variation d'intensité pour un micron de défocalisation	Dépendance faible Moins de 2% de variation de l'intensité sur 2mm de défocalisation.
Mesure du ratio d'intensité entre l'iPP déformé et non déformé en fonction du N.A. ou de f	Grande dépendance Fonction quasi-linéaire pour les N.A. de 0,25 à 0,9.	Pas de dépendance aux grandes distances focales Le ratio est quasi-constant pour $f \geq 200\text{mm}$.
Encombrement Nécessité technique	Problème d'encombrement dû à la faible distance de travail des objectifs. Nécessité d'un autofocus	Pas de problème d'encombrement pour les grandes distances focales

Tableau A.2.1 Etude comparative des objectifs de microscope et des lentilles convergentes

En conclusion et au vue des résultats de cette étude préliminaire, nous avons choisi de travailler avec une lentille de grande distance focale. Si d'un point de vue de la luminescence, les spectres réalisés avec des objectifs sont beaucoup plus lumineux pour les mêmes temps d'acquisition, la nécessité de réaliser des mesures dans un volume important et d'avoir une faible dépendance de l'intensité avec la défocalisation nous a amené sans hésitation à l'utilisation de lentilles convergences de grandes distances focales. Pour des raisons de luminescence du signal nous décidons de choisir la lentille de 200 mm pour laquelle on obtient dans les mêmes conditions d'acquisition un signal deux fois plus important qu'avec la lentille de 300 mm.

A.2.2.4 Influence de l'éclairage extérieur sur la qualité des spectres Raman obtenus

La réalisation du couplage d'un spectromètre Raman avec le système VidéoTractionTM implique de réaliser des spectres Raman dans un environnement lumineux. Habituellement les acquisitions Raman sont effectuées dans l'obscurité afin d'éviter toute pollution lumineuse dans les spectres. Or le système VidéoTractionTM nécessite un minimum de lumière afin de pouvoir détecter les marqueurs sur la surface des éprouvettes. C'est pourquoi nous avons réalisé une série de spectres Raman de l'iPP sous différents types d'éclairage. Ces spectres sont représentés à la figure A.2.13. Ils ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes : un temps d'acquisition de 30 secondes répété deux fois, un réseau de diffraction de 1200 traits par millimètre et une lentille de 150 mm de distance focale sur un échantillon d'iPP. L'éclairage halogène ne modifie pas la définition des bandes vibrationnelles de l'iPP par rapport à des mesures faites dans l'obscurité, mais il triple quasiment le bruit de fond. L'éclairage par une lumière de source néon perturbe quant à elle considérablement le spectre Raman. Outre l'augmentation de la ligne de base, des spikes (pics parasites) apparaissent à des nombres d'onde précis au sein du spectre de l'iPP et écrantent totalement le signal en ces points précis. Enfin l'éclairage par une source lumineuse constituée de diodes blanches ne modifie que légèrement la ligne de base du spectre Raman aux basses fréquences. A partir de 500 cm^{-1} , les spectres acquis dans l'obscurité et sous ce dernier type d'éclairage se superposent. Nous choisissons donc d'utiliser l'éclairage par diodes blanches pour notre montage.

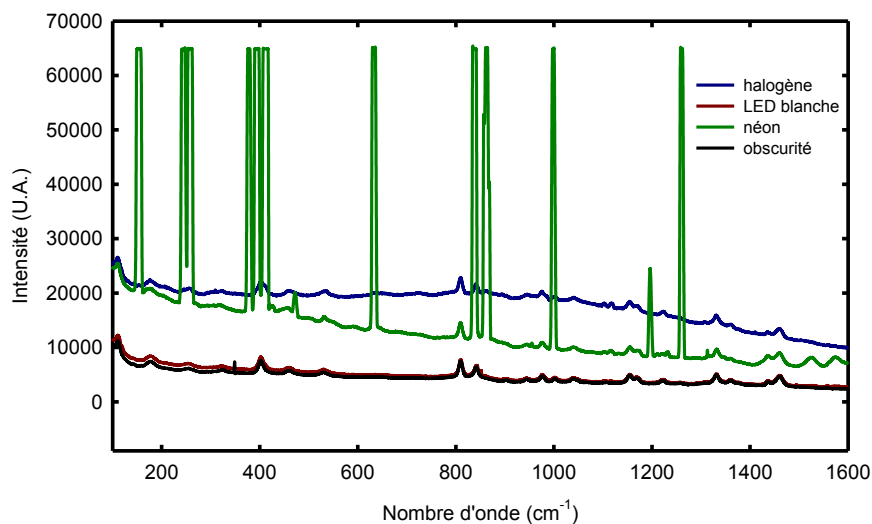


Figure A.2.13 Influence du type d'éclairage sur le spectre Raman de l'iPP

A.2.2.5 Suivi du VER

La machine de traction du système VidéoTractionTM est équipée d'une colonne asservie sur laquelle est fixée la caméra. Cet asservissement permet à cette dernière de toujours avoir les marqueurs centrés dans son champ de vision au cours de l'essai mécanique. La sonde Raman est donc aussi fixée sur cette colonne à côté de la caméra afin de toujours analyser le centre du V.E.R. des éprouvettes au cours de l'essai.

A.2.2.6 Influence de la présence du laser Raman sur les acquisitions vidéo du système VidéoTraction™

Le suivi des tâches se fait à partir d'une caméra dont la focalisation est réglée manuellement avant le lancement de l'essai mécanique. Le signal obtenu est numérisé et l'image est binarisée (tâches noires sur fond blanc). Trois paramètres permettent d'adapter la détection des tâches : le contraste, la brillance, et le seuillage. Or le couplage avec spectromètre Raman perturbe cette mesure. En effet le laser s'allume le temps de l'acquisition d'un spectre, puis s'éteint avant de reprendre une nouvelle mesure. L'éclairage alternatif par le laser du centre de l'éprouvette ne permet plus à la caméra de détecter en continu les tâches. La solution pour remédier à ce problème est l'utilisation d'un filtre proche infra-rouge sur la caméra permettant de filtrer la lumière du laser, et ainsi de ne pas perturber la mesure VidéoTraction™.

A.3 Le couplage spectromètre Raman - Vidéotraction™

La figure A.3.1 présente une photographie du montage. Nous rappelons ici les principaux éléments. La caméra et la tête optique Raman sont toutes les deux montées sur un vérin électrique permettant de toujours centrer les tâches sur la caméra. La tête Raman est de surcroît équipée d'un moteur pas à pas trois axes, permettant un réglage fin de la focalisation, et le centrage du *WAIST* dans l'échantillon. La caméra est équipée d'un filtre proche infra-rouge afin d'éviter le parasitage des tâches par le laser. Elle est déportée de l'axe normal à l'éprouvette avec un angle de 10°. Cet angle n'induit aucune modification de la mesure de la déformation axiale (ϵ_{33}), et la mesure de la déformation transversale ϵ_{22} peut être corrigée (correction de 2 %). Enfin les essais sont réalisés sous l'éclairage d'une lampe à LED blanches, toutes les autres sources de lumière (en particulier la lumière extérieure) doivent être occultées.

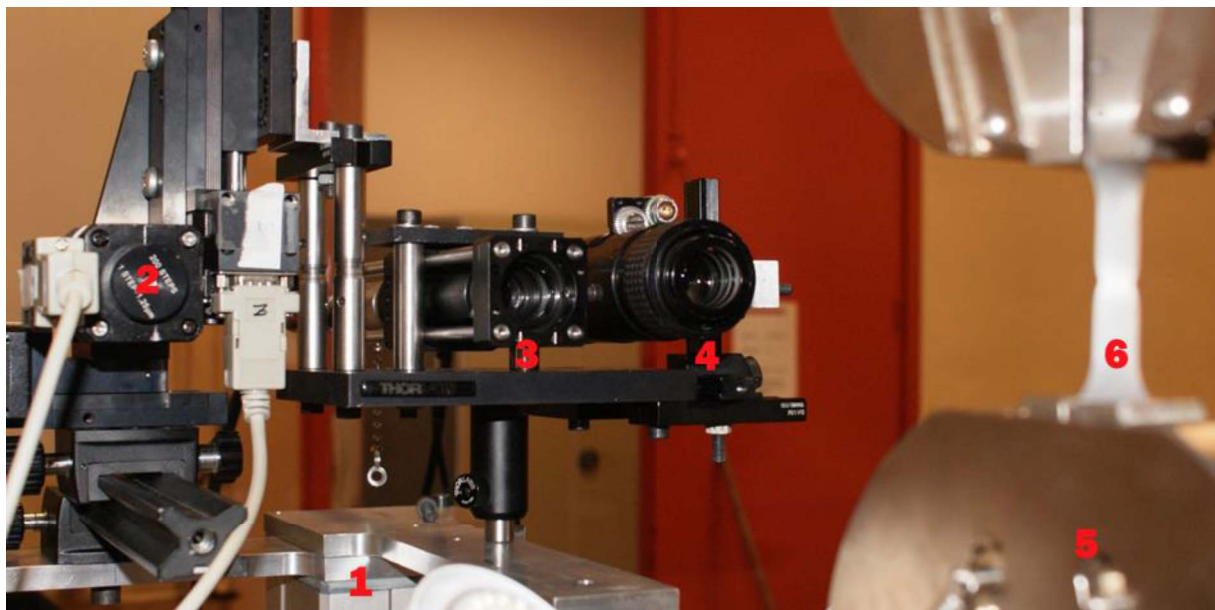


Figure A.3.1 Photo du montage Raman - Vidéotraction™. En légende : 1. Vérin, 2.Moteur pas à pas, 3. Sonde Raman, 4. Caméra, 5. Mors, 6. Eprouvette

Annexe B :

Etude de la microstructure initiale des plaques injectées de polypropylène isotactique MN1.

La connaissance de la microstructure initiale de nos matériaux est primordiale pour avoir une bonne compréhension des mécanismes microstructuraux de déformation. Une étude de la microstructure de nos plaques injectées a donc été réalisée par DSC et WAXS.

Deux plaques injectées ont été analysées. Dans chacune d'entre elles, trois zones de prélèvement ont été définies Pe1, Pe2 et Pe3 (figure II.2.8). Ces zones de prélèvement sont situées au sein de la zone utile des plaques injectées et correspondent soit à la fin de la zone de remplissage (Pe1) soit aux bords supérieurs (Pe2) et inférieurs (Pe3) des plaques.

Par symétrie dans l'épaisseur des plaques ont défini la zone de peau comme étant les millimètres extérieurs supérieur et inférieur de la plaque, tandis que la zone de cœur correspond au millimètre central de la plaque obtenu par l'élimination de 1,5 mm d'épaisseur sur chaque face par polissage (Figure B1 a)).

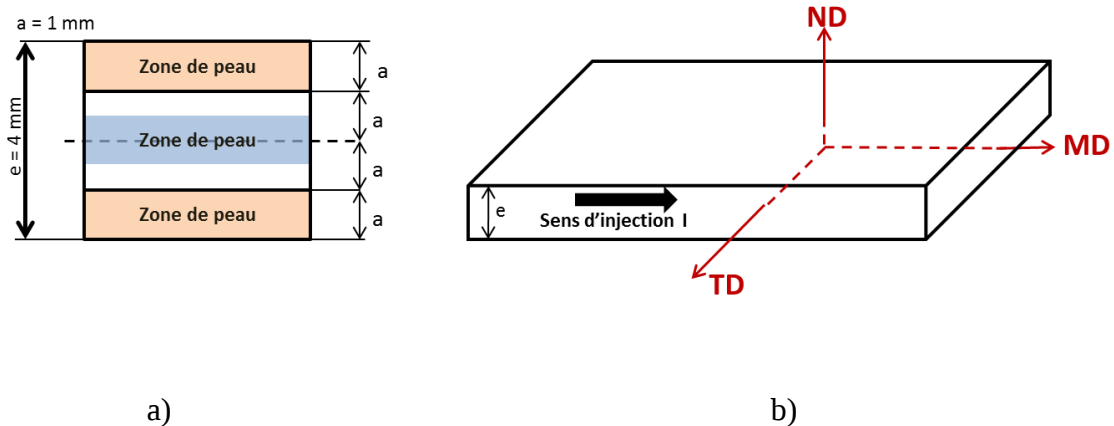


Figure B.1 : a) Illustrations du prélèvement des échantillons au sein des zones Pe1, Pe2 et Pe3 dans l'épaisseur d'une plaque injectée ; b) Illustrations des directions pour la réalisation des clichés WAXS (MD : *machine direction*, ND : *normal direction* et TD : *transverse direction*).

1. DSC :

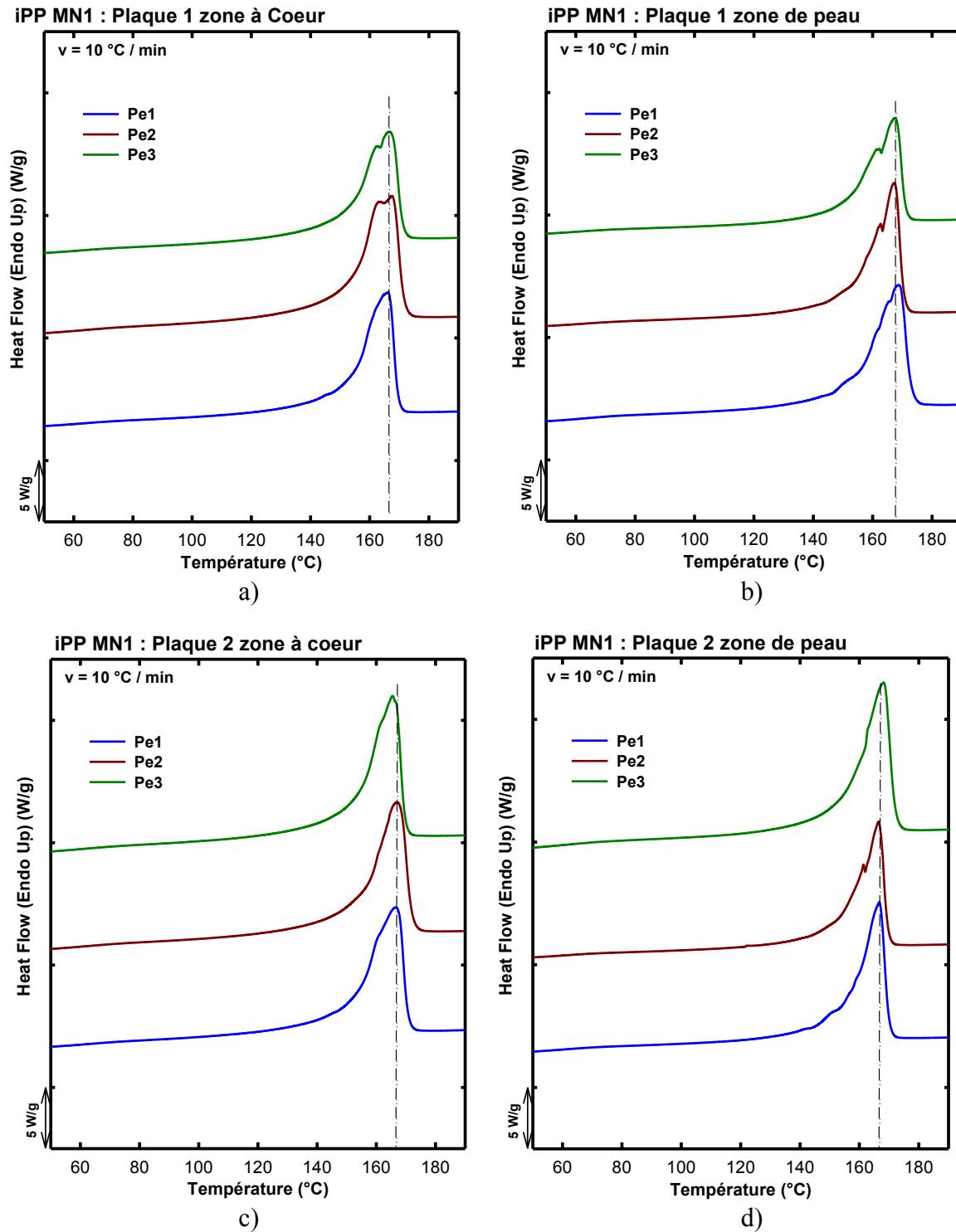


Figure B.2 : Thermogrammes du iPP MN1 en plaque injecté selon a) c) la zone de cœur de la, et b) d) la zone de peau respectivement des plaques 1 et 2.

Plaque 1		T _f (°C)			ΔH_f (J/g)	X _c (%)*
		onset	pic	end		
Pe1	cœur	153	166	171	108	65
	peau	154	169	173	103	62
Pe2	cœur	153	167	172	106	64
	peau	158	167	172	105	64
Pe3	cœur	152	167	171	110	67
	peau	156	168	172	106	64

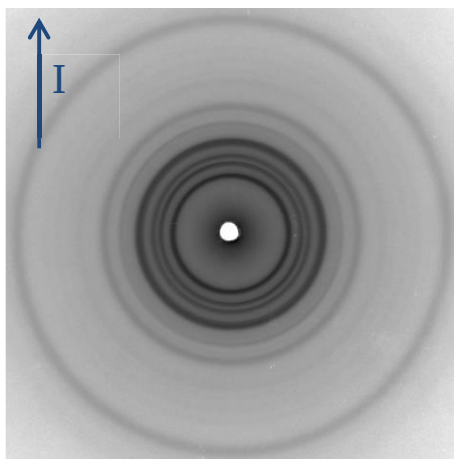
Tableau B.1 : Propriétés thermiques de la plaque 1 de iPP MN1 en fonction des zones de prélèvement des échantillons.

Plaque 2		T _f (°C)			ΔH_f (J/g)	X _c (%)*
		onset	pic	end		
Pe1	cœur	152	167	171	110	67
	peau	156	167	171	106	64
Pe2	cœur	153	167	171	111	67
	peau	157	167	172	107	65
Pe3	cœur	152	166	170	114	69
	peau	157	168	172	107	65

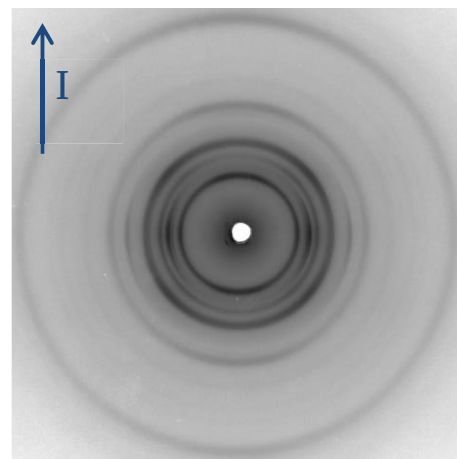
Tableau B.2 : Propriétés thermiques de la plaque 2 de iPP MN1 en fonction des zones de prélèvement des échantillons.

*La phase β est négligée dans le calcul de la cristallinité

2. WAXS :



Cœur (ND)



Peau (ND)

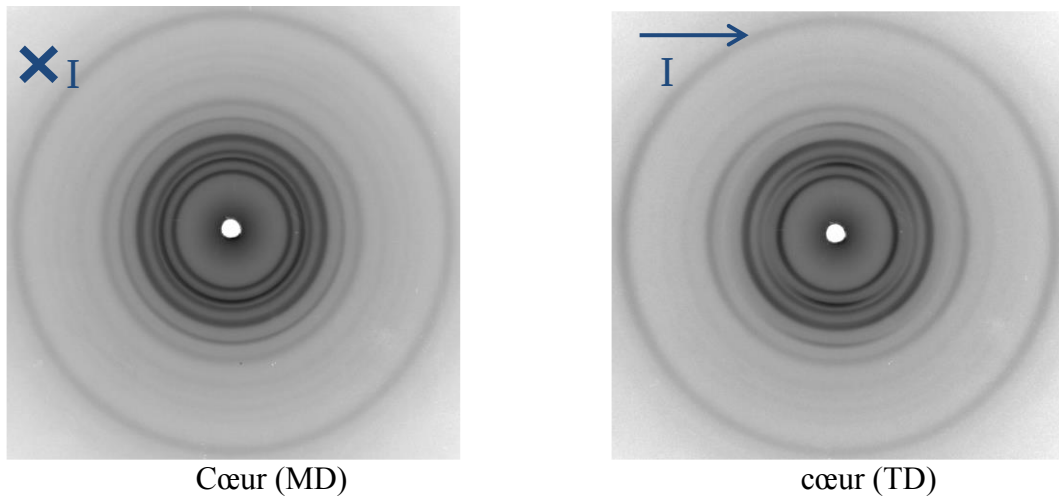


Figure B.3 : Diffractogrammes WAXS en transmission au niveau de la zone Pe1 de la plaque 1 de iPP MN1. Les clichés sont réalisés dans le cœur la peau selon la direction ND (normale à la plaque injectée) et dans l'épaisseur à cœur selon les directions latérales TD et MD. I indique la direction d'injection.

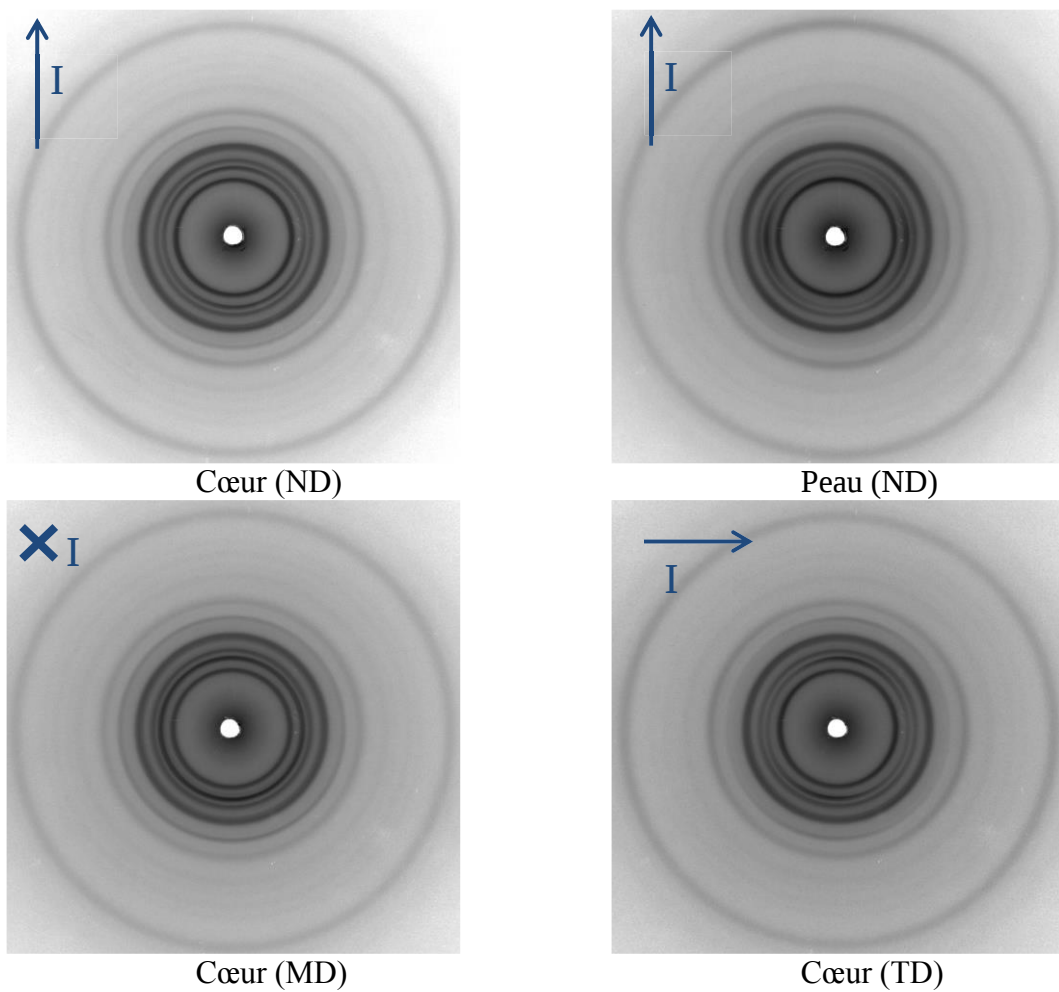


Figure B.4 : Diffractogrammes WAXS en transmission au niveau de la zone Pe2 de la plaque 1 de iPP MN1. Les clichés sont réalisés dans le cœur la peau selon la direction ND (normale à la plaque injectée) et dans l'épaisseur à cœur selon les directions latérales TD et MD. I indique la direction d'injection.

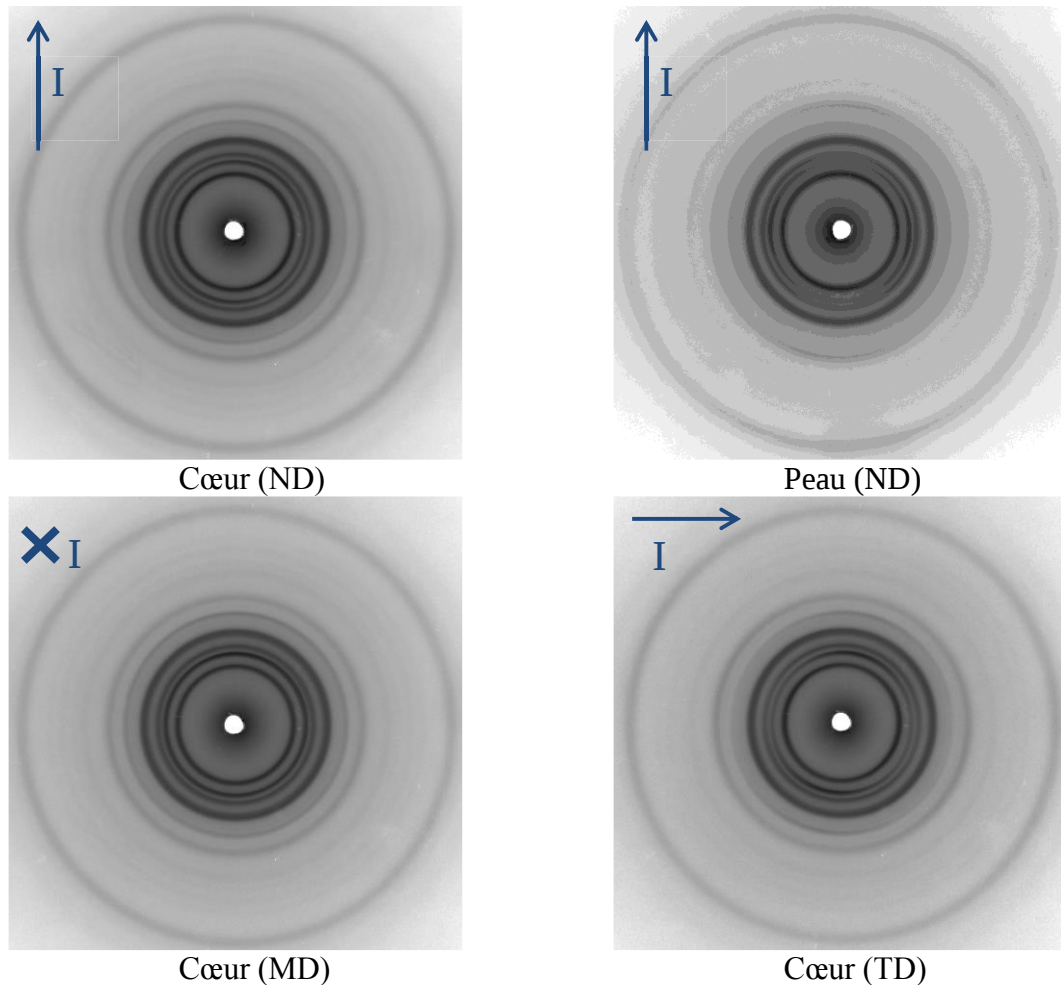


Figure B.5 : Diffractogrammes WAXS en transmission au niveau de la zone Pe3 de la plaque 1 de iPP MN1. Les clichés sont réalisés dans le cœur la peau selon la direction ND (normale à la plaque injectée) et dans l'épaisseur à cœur selon les directions latérales TD et MD. I indique la direction d'injection.

Le tableau suivant présente les facteurs de Hermans $H_{A/I}$, $H_{B/I}$ et $H_{C/I}$ calculé par rapport à l'axe d'injection I.

iPP Plaque 1			$H_{A/I}$	$H_{B/I}$	$H_{C/I}$
Pe1	peau	ND	0,01	-0,14	0,13
	cœur	ND	0,02	-0,01	0,01
		MD	-0,01	0,01	0,01
		TD	0,01	0,12	0,13
Pe2	peau	ND	-0,01	-0,10	0,11
	cœur	ND	0,02	-0,04	0,02
		MD	-0,02	0,00	0,02
		TD	0,00	0,09	0,09
Pe3	peau	ND	0,02	0,08	0,11
	cœur	ND	0,01	-0,01	0,00
		MD	-0,02	-0,01	0,03
		TD	0,01	0,10	0,11

Tableau B.3 : Facteurs de Hermans $H_{A/I}$, $H_{B/I}$ et $H_{C/I}$ de la plaque injectée n°1 (I représente l'axe d'injection).

Les tableaux suivants présentent les valeurs de cristallinité calculée à partir d'intégrales azimutales des clichés WAXS précédents.

plaque 1		Cristallinité X_c (%)	phase α (%)	phase β (%)
Pe1	cœur	64	100	0
	peau	63	94,5	5,5
Pe2	cœur	66	100	0
	peau	64	95,1	4,9
Pe3	cœur	66	100	0
	peau	64	95,7	4,3

Tableau B.4 : Cristallinité des différentes zones de la plaque 1 de iPP MN1

plaque 2		Cristallinité X_c (%)	phase α (%)	phase β (%)
Pe1	cœur	65	100	0
	peau	66	94,8	5,2
Pe2	cœur	65	100	0
	peau	64	95,3	4,7
Pe3	cœur	66	100	0
	peau	63	95,7	4,3

Tableau B.5 : Cristallinité des différentes zones de la plaque 2 de iPP MN1

Annexe C

La spectroscopie Raman

C.1 Principe de la spectroscopie Raman

Les améliorations technologiques notamment dans la fabrication de sources laser de plus en plus performantes et de moins en moins onéreuses ont permis depuis plusieurs décennies le développement de nouvelles techniques d'analyses et en particulier la spectroscopie Raman. L'effet Raman découvert par Sir C.V Raman en 1928, récompensé par un prix Nobel en 1930, est une méthode non destructive permettant une analyse de la composition moléculaire et environnementale d'un matériau. La diffusion Raman est un processus inélastique qui résulte de l'interaction de la lumière (onde) avec le nuage électronique des liaisons chimiques (matière) (Herzberg (1945) ; Byer (1997)). Lors de l'interaction entre un matériau et une onde lumineuse monochromatique d'excitation qu'est un laser, le principal phénomène observé est une diffusion élastique, c'est-à-dire à même énergie, appelée diffusion Rayleigh. Ce phénomène concerne $1/10^4$ des photons incidents. Or certains photons incidents créent ou annihilent des quasi-particules (les phonons) et sont alors diffusés avec une énergie différente. Cette diffusion inélastique dans le cas des phonons optiques est appelée diffusion Raman, elle concerne $1/10^6$ des photons incidents.

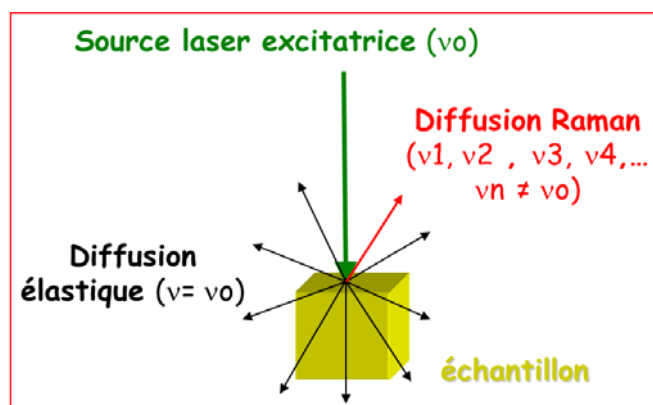


Figure C.1.1 Principe de la diffusion Raman (internet)

La spectroscopie Raman est de la même façon que la spectroscopie moyen Infrarouge une spectroscopie vibrationnelle (Parker (1983)), sondant les vibrations fondamentales des molécules d'un matériau. Pour en comprendre le principe il faut décrire d'un point de vue énergétique ce qu'est une onde électromagnétique et une molécule.

Une onde électromagnétique est une variation périodique des champs électriques et magnétiques associés à un flux continu de particules que sont les photons. L'énergie E d'un photon de fréquence ν est donnée par la relation suivante :

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (\text{C.1})$$

où h est la constante de Planck (6.626×10^{-34} J.s), c est la vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m.s⁻¹) et λ est la longueur d'onde en mètre.

La matière est composée de molécules, schématiquement considérées comme l'association d'atomes dont les électrons constitués en nuage assurent la liaison chimique. Les noyaux atomiques étant bien plus lourds que leurs électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer autorise le découplage cinétique de ces derniers, et par conséquent le découplage de leurs énergies respectives (Barbillat (1999) ; Dalibart (2000)). Dès lors l'énergie totale E_T d'une molécule peut s'écrire en première approximation comme la somme de trois énergies :

$$E_T = E_e + E_v + E_r \quad (\text{C.2})$$

Ces énergies sont classées par ordre de grandeurs comme présentée en figure C.1.2. Le terme électronique E_e est dû à l'énergie des électrons. Le terme vibrationnel E_v correspond aux vibrations des noyaux, il dépend de la masse des atomes et de leur arrangement, soit aux déplacements des atomes les uns par rapport aux autres, c'est cette énergie qui est caractérisée en spectroscopie Raman. Le terme rotationnel E_r est dû à la rotation de molécule autour de directions particulières.

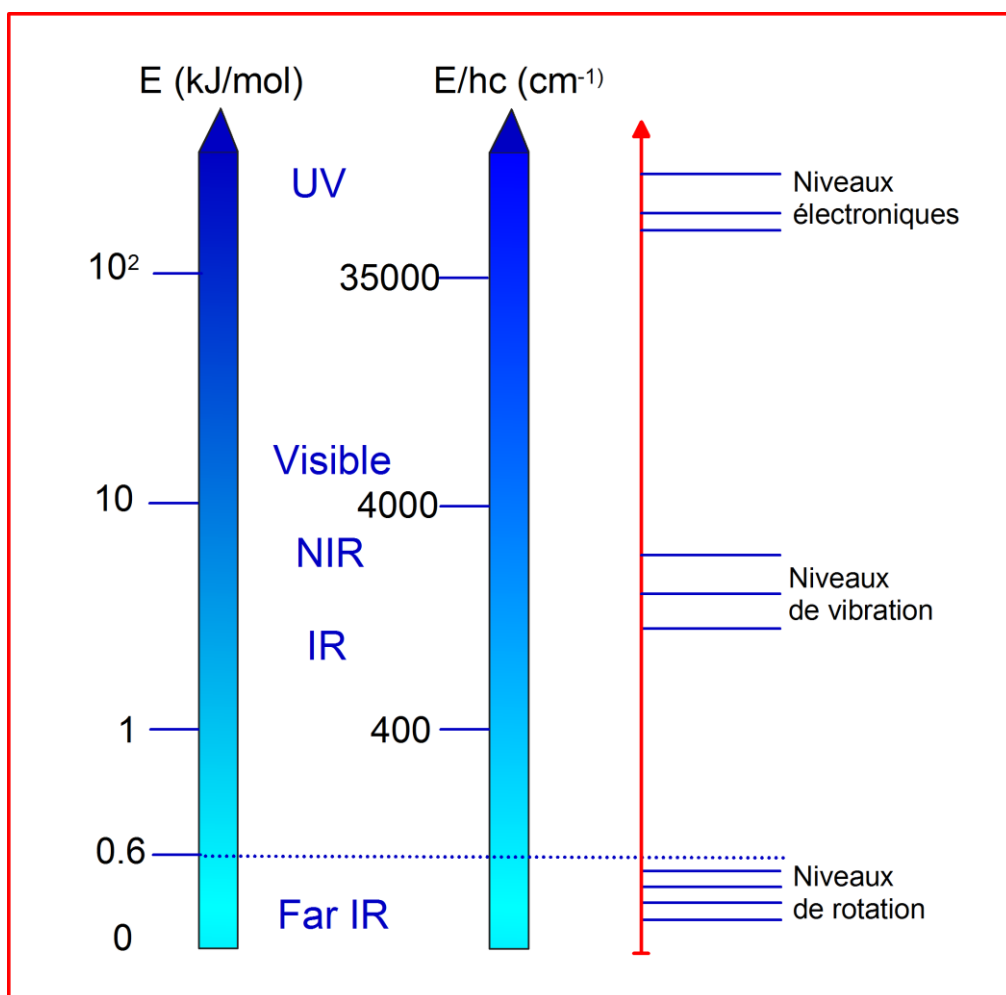


Figure C.1.2 Niveaux d'énergie d'une molécule isolée

Lorsque la fréquence d'excitation est très différente des fréquences de vibration de la molécule, il se produit le phénomène de diffusion Raman, qui fait intervenir des niveaux d'énergies virtuelles (Figure A.1.3). Les niveaux d'énergie d'une molécule étant quantifiée, la molécule ne peut a priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si ce dernier a une énergie correspondante à l'écart entre le niveau d'énergie initial de la molécule et celui d'un état excité. Cependant en spectroscopie Raman, la molécule absorbe une partie du rayonnement incident pour changer de niveau d'énergie. Cela s'explique du point de vue quantique à l'aide de la relation d'incertitude d'Heisenberg :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (\text{C.3})$$

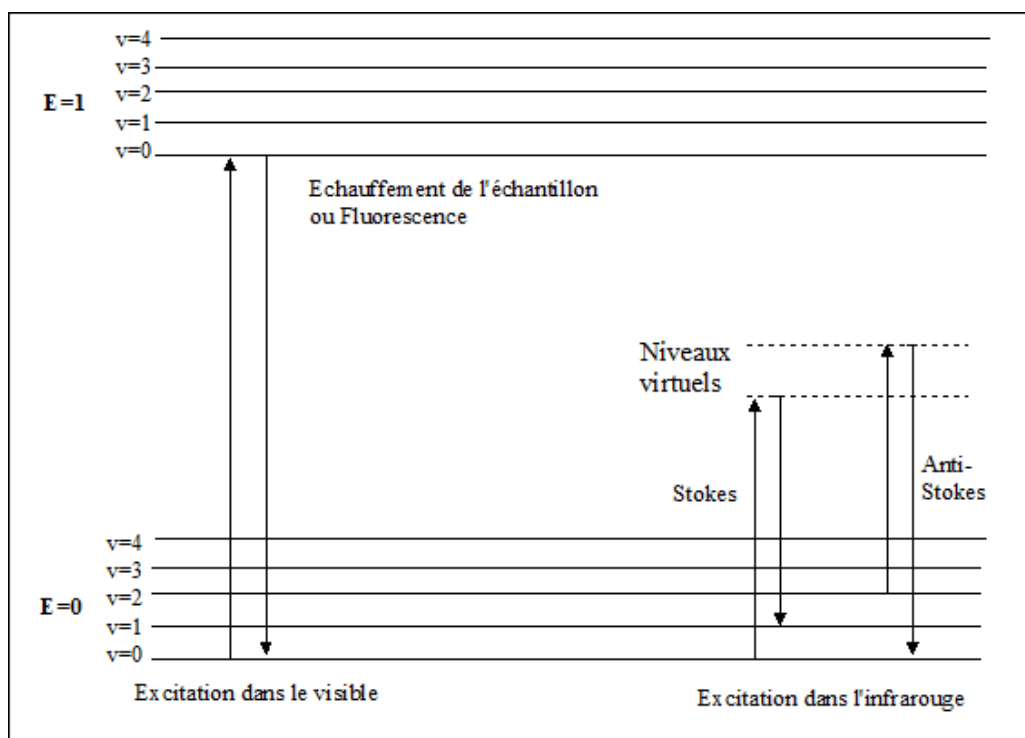


Figure C.1.3 : Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par laser.

L'interaction entre le photon incident et la molécule s'effectue en un temps Δt très court, l'incertitude sur l'énergie est grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente pour vibrer. La molécule a ainsi réalisé un saut d'énergie ΔE_{vib} , et le photon émis a une énergie plus faible $h\nu - \Delta E_{\text{vib}}$. Ce phénomène est appelé la diffusion Raman Stokes, par opposition à la diffusion anti-Stokes lorsque la molécule se désexcite en cédant de l'énergie au photon incident (Figure C.1.3).

Une approche plus classique de la diffusion Raman (Gobinet (2006)) consiste à dire qu'elle est liée à la polarisabilité de la molécule, c'est-à-dire à la faculté du nuage électronique d'acquies un moment dipolaire induit sous l'effet du champ électrique de l'onde incidente. Supposons une onde électromagnétique incidente de fréquence ν_0 , son champ électrique peut s'écrire :

$$E = E_0 \cos \nu_0 t \quad (\text{C.4})$$

Ce champ électrique induit sur la molécule un moment dipolaire appelé polarisabilité P qui s'écrit sous la forme :

$$P = \alpha E_0 \cos \nu_0 t \quad (\text{C.5})$$

où α est le paramètre de polarisabilité de la molécule, qui peut s'écrire par un développement du premier degré autour de la position d'équilibre α_0 :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_{i=0}^{3n-6} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) Q_i \quad (C.6)$$

où Q_i est la coordonnée normale du mode de vibration i d'une molécule de n atomes, qui possède $3n-6$ degrés de liberté de vibration. Dans l'approximation harmonique Q_i devient :

$$Q_i = Q_0 \cos \nu_i t \quad (C.7)$$

Pour une fréquence ν_i et une amplitude Q_0 . En introduisant ces dernières expressions dans l'équation du moment dipolaire induit, nous obtenons une équation englobant les différents termes de diffusion :

$$P = \alpha_0(E_0 \cos \nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \sum_{i=0}^{3n-6} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) Q_0 [\cos(\nu_0 - \nu_i)t + \cos(\nu_0 + \nu_i)t] \quad (C.8)$$

Cette expression nous explique qu'un rayonnement monochromatique de fréquence ν_0 , d'énergie inférieure à celle nécessaire à la transition entre deux niveaux électroniques d'une molécule, mais plus intense que les énergies vibrationnelles et rotationnelles de cette molécule, peut interagir de deux façons différentes selon les deux termes de l'équation précédentes. L'onde électromagnétique diffusée possède plusieurs composantes de fréquences différentes. La première de fréquence ν_0 correspond à la diffusion Rayleigh. La seconde de fréquence $\nu_0 - \nu_i$ et $\nu_0 + \nu_i$ correspondent respectivement à la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes.

Annexe D

Influence de l'épaisseur des matériaux sur l'intensité Raman

Dans le contexte de la mesure de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman, il est nécessaire de vérifier l'influence de l'épaisseur des échantillons sondés sur l'intensité Raman. Pour cela, nous avons réalisé des mesures Raman sur des échantillons de nos quatre matériaux dont l'épaisseur a été régulièrement réduite par polissage. Le spectromètre Raman a été utilisé dans la configuration identique au dispositif VidéoTractionTM-Raman, à savoir l'utilisation du spectromètre Kaiser de longueur d'onde 785 nm, muni d'une lentille convergente de 200 mm de distance focale.

La figure D.1 présente l'évolution de l'intensité Raman normée en fonction de l'épaisseur des échantillons. L'intensité a été normée, pour chaque matériau, en prenant en référence l'intensité associée à l'épaisseur maximale des échantillons.

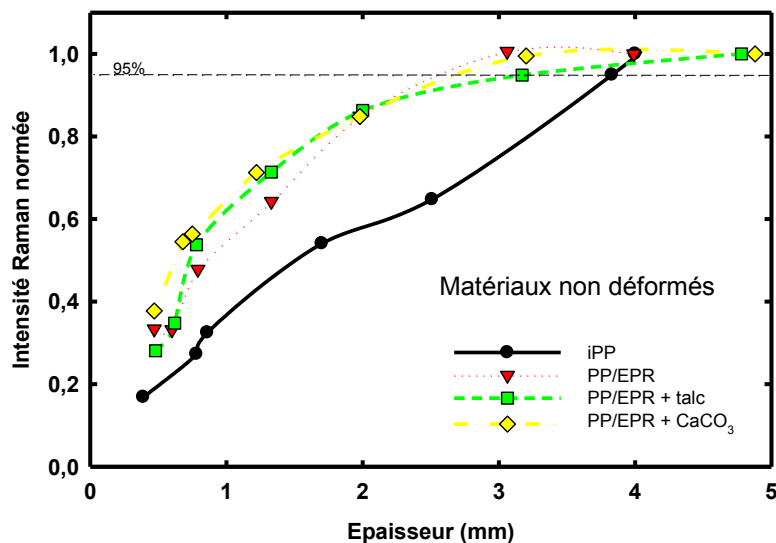


Figure D.1 : Evolution de l'intensité Raman en fonction de l'épaisseur des quatre matériaux de l'étude en leur état non déformé.

Les trois PP/EPRs ont une évolution commune de leur intensité en fonction de leur épaisseur. L'intensité est quasi constante pour les épaisseurs supérieures à 3 mm. Pour les épaisseurs plus faibles, l'intensité diminue de façon de plus en plus importante avec la réduction de l'épaisseur de nos matériaux. Le iPP, quant à lui, a une diminution de l'intensité linéaire avec la réduction de son épaisseur. Contrairement aux trois PP/EPRs, le iPP n'est pas opaque à la lumière visible mais plutôt transparent. Cette faible turbidité explique la diminution plus importante de l'intensité en fonction de l'épaisseur pour le iPP. Nous pouvons conclure qu'expérimentalement, dans les conditions expérimentales données (785

nm, lentille de focale 200 mm, puissance laser 300 mW), la résolution axiale L de notre WAIST est d'environ 3 mm pour nos PP/EPRs et relativement supérieure à 4 mm pour le iPP.

La turbidité de nos matériaux ayant une influence sur les mesures, la même expérience a été réalisée sur les quatre matériaux déformés jusqu'à atteindre leur blanchiment maximal (ϵ_{cr}). La figure D.2 présente les résultats obtenus.

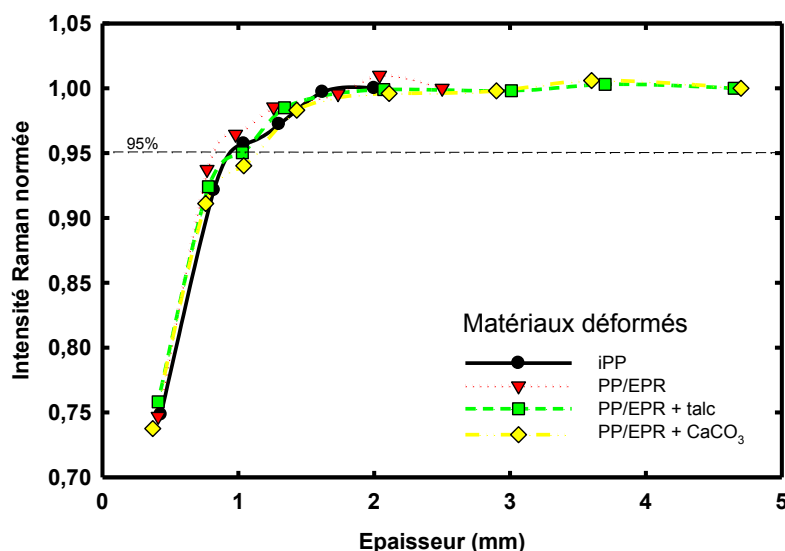


Figure D.2 : Evolution de l'intensité Raman en fonction de l'épaisseur des quatre matériaux de l'étude en leur état déformé ϵ_{cr} , puis relaxé.

Une fois le blanchiment des matériaux réalisés, ceux-ci ont une même évolution de leur intensité en fonction de leur épaisseur. Il n'est pas remarqué de changement d'intensité Raman pour les épaisseurs supérieures à 1,8 mm. L'évolution de l'intensité reste très faible jusqu'à 1,25 mm d'épaisseur. Pour une épaisseur d'un millimètre, 95 % du signal initial est mesuré. Enfin pour les épaisseurs inférieures au millimètre la chute d'intensité est très rapide.

Ce résultat nous montre que sur nos matériaux blanchis, la résolution axiale L du WAIST expérimentalement est de l'ordre de 1,8 mm. La mesure d'endommagement volumique par spectroscopie Raman est valable pour les épaisseurs d'éprouvette supérieure à 1,25 mm. Pour les épaisseurs inférieures il est nécessaire de corriger la valeur intensité Raman.

Annexe E : Spectroscopie d'Absorption

Principe de la mesure d'Absorption :

Lorsqu'une onde lumineuse est envoyée sur un objet différents phénomènes se produisent (Figure E.1). Une partie de l'onde est réfléchi (R), une certaine quantité peut traverser l'objet (onde transmise T), le reste de l'onde est absorbée ou diffusée (α)

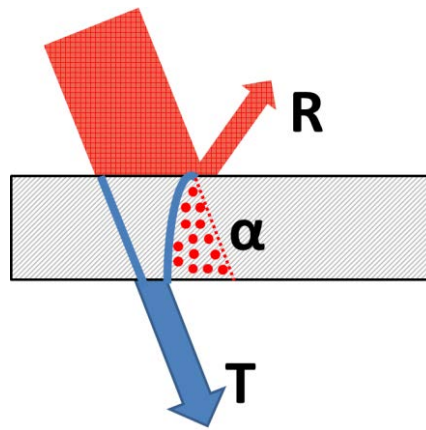


Figure E.1 : Réflexion, Absorption et Transmission

La spectroscopie d'absorption, selon sa configuration, permet de mesurer la Réflectance (R) et la Transmittance T. Or $R + T + \alpha = 1$, ainsi α peut être déterminé.

Le coefficient α n'est pas seulement lié à l'absorption. Quelle que soit l'onde incidence considérée, au cours de son passage dans un milieu matériel, des phénomènes de diffusion peuvent être observés (Figure E.2). Si la longueur d'onde est comparable à des distances caractéristiques dans le milieu matériel, une diffusion élastique a lieu (Diffusion de Mie, de Rayleigh). Si l'énergie de l'onde est comparable aux énergies des mouvements dans la matière, une diffusion anélastique a lieu, comme la diffusion Raman.

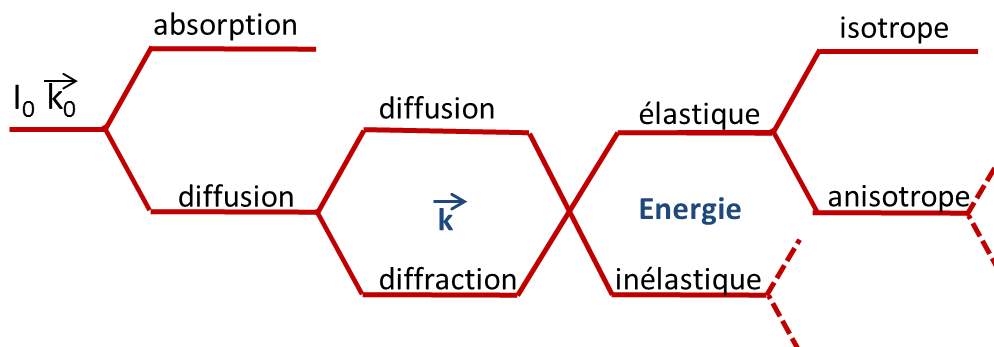


Figure E.2 : Récapitulatif des phénomènes de diffusion (d'après Duplessix (1990))

Mesure réalisée :

Des mesures de spectroscopie d'absorption ont été réalisées afin d'observer la variation de la transmittance et de la réflectance au cours de la déformation (et en particulier du blanchiment) du iPP MN1. Pour cela nous avons utilisé le spectromètre VERTEX 80V BRUKER équipé du logiciel OPUS. Des mesures ont été effectuées sur des éprouvettes préalablement déformées, avec les paramètres suivants : un capteur silicium, une source NIR, un diaphragme 1,5 mm, une séparatrice CaF2 (UV-Visible-NIR). Les spectres sont réalisés sur la gamme de fréquences $23.000 - 8.500 \text{ cm}^{-1}$, avec une résolution de 4 cm^{-1} .

La figure E.3 présente les résultats de mesure de transmittance du iPP selon son état de déformation. Les spectres n'ont pas été normés par l'épaisseur des éprouvettes. A l'état non déformé, le matériau est transparent et la transmission est de l'ordre de 1 %. La transmittance diminue fort

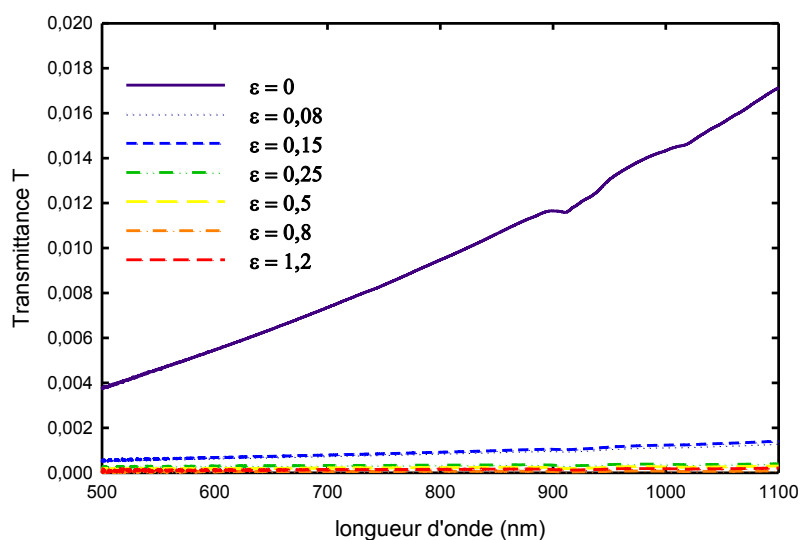


Figure E.3 : Spectres d'absorption en transmission du iPP en fonction de sa déformation

La figure E.4 propose un zoom du graphe E.3. Les valeurs de transmittance sont très faibles. Une absorption plus importante est repérée pour la gamme de longueurs d'onde 915-945 nm. Pour les déformations supérieures à 0,2, la transmittance est assez constante en fonction de la longueur d'onde.

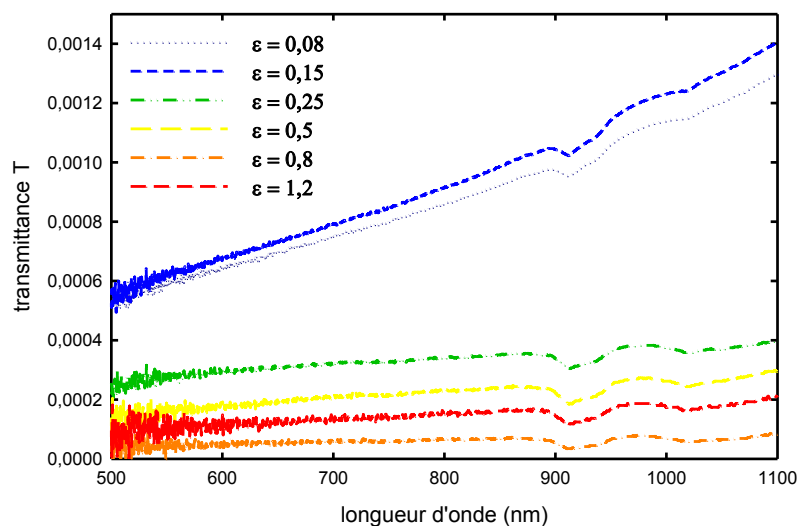


Figure E.4 : Spectres d'absorption en transmission du iPP en fonction de sa déformation

La figure E.5 présente les spectres d'absorption en réflexion du iPP MN1 en fonction de la déformation. A l'état non déformé, une réflexion plus importante a lieu sur la bande spectrale 790-880 nm. La réflexion reste inférieure à 6 %, quelle que soit la déformation.

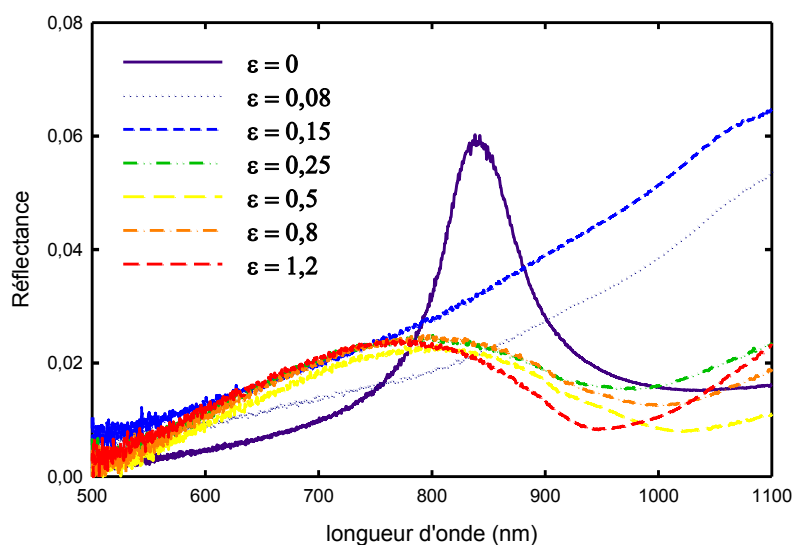


Figure E.5 : Spectres d'absorption en réflexion du iPP MN1 en fonction de sa déformation

En conclusion de cette étude, on peut noter qu'au maximum 7 % de l'intensité est réfléchi ou transmise dans la gamme de longueur d'onde 500-1.100 nm. Une fois le iPP blanchi, la réflectance et la transmittance sont très faibles ($\approx 2\%$ de l'onde incidente), et relativement stable avec la longueur d'onde.

Annexe F

Calcul des fonctions de Hermans

L'analyse des images WAXS obtenues in situ à Hambourg a été réalisée en deux temps. Tout d'abord, les fichiers WAXS ont été traités à l'aide du logiciel fit2D développé à l'ESRF. A l'aide de l'application « cake » les fichiers WAXS (A) sont transformés en fichier rectangulaire (B) dont les pixels horizontaux représentent les angles de Bragg 2θ et les pixels verticaux les valeurs de l'angle ϕ dont l'origine est prise selon l'axe de traction (Figure F.1).

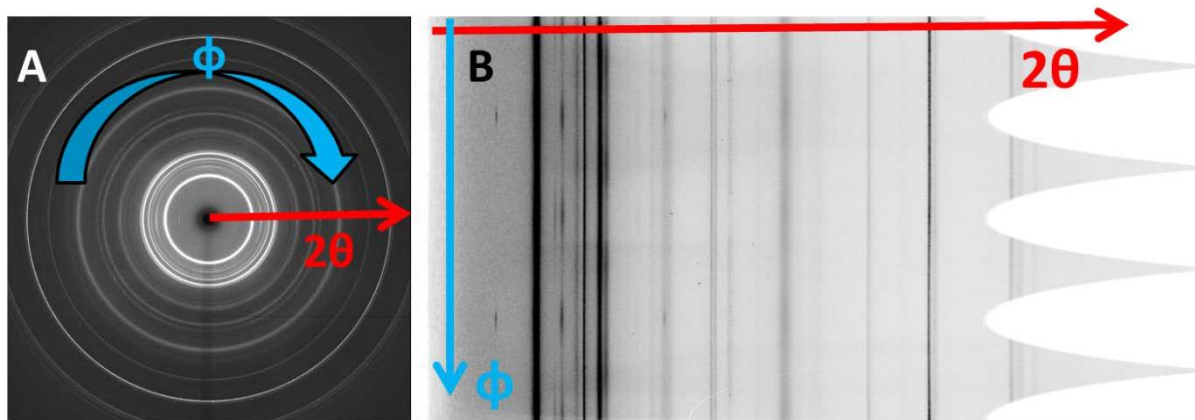


Figure F.1 : Images WAXS au format initial (A) et format « cake » (B)

Une macro permet la transformation d'un grand nombre de fichiers à partir desquels le calcul des facteurs de Hermans est réalisé en utilisant le logiciel MatLab 7.

Programme :

```
clear all;
close all;

%%Le code permet le traitement de fichiers incrémentés successifs
rep='C:\.....\cake';
nom_de_base='nomfichier-';
ext='.tif';

%% Calcul du nombre de fichier
list= dir(fullfile(rep, '*.tif'));
Nmax=size(list,1);

%% Déclaration de la matrice de stockage des facteurs de Hermans
M=zeros(Nmax,3);

%%Parametres de maille
a=0.666;
b=2.078;
c=0.649;
Beta=99.6

%% Choix des intervalles des définitions des pics
%% Plan (110)
```

```

Binfl= XXX ;
Bsupl= XXX ;
Delta1=Bsupl-Binfl;

%%% Plan (040)
Binfl2= XXX ;
Bsup2= XXX ;
Delta2=Bsup2-Binfl2;

for n=1:Nmax
% pour chacun des fichiers, dans l'ordre croissant
% on construit le nom du fichier :
% 'C:\.....\cake' + 'monfichier-' + le numero + '.tif'
%le numero est compose de 5 chiffres variant entre 00001 et 00...n

le_numero=sprintf('%05i',n);
filename = sprintf('%s%s%s',nom_de_base, le_numero,ext);
disp(fullfile(rep,filename));
img=imread(fullfile(rep,filename)); %lecture du fichier

B=(1:1:720);
C=B'; % Vecteur colonne représentant les valeurs de 2Théta (x2)

A1=img(:,Binfl:Bsupl);
A2=img(:,Binfl2:Bsup2);
A1=double(A1);
A2=double(A2);

%%On définit la base du signal des deux pics afin de la soustraite à
%%l'intensité des pics
[Vbruit,loc]=min(A1,[],2);
Vlbruit=[loc(:,1)];
[Wbruit,loc]=min(A2,[],2);
W2bruit=[loc(:,1)];

%%Calcul des intensités I(110) ; I(040)
I110 = sum(A1(:,1:Delta1),2)-Delta1*A1(:,Vlbruit(:,1)))
I040 = sum(A2(:,1:Delta2),2)-Delta2*A2(:,W2bruit(:,1))];

% Calcul des cosinus carré moyens des plans
COS2110=sum(I110.*(cos(degtorad(C/2))).*(cos(degtorad(C/2)).*sin(degto
rad(C/2))))/sum((I110.*sin(degtorad(C/2))));

COS2040=sum(I040.*(cos(degtorad(C/2))).*(cos(degtorad(C/2)).*sin(degto
rad(C/2))))/sum((I040.*sin(degtorad(D/2))));

%--Calcul des facteurs de Hermans par rapport à l'axe de traction--%
Fa=(3*[ (b*b+a*a*sin(degtorad(Beta))*sin(degtorad(Beta)))*COS2110-
(a*a*sin(degtorad(Beta))*sin(degtorad(Beta)))*COS2040]/(b*b))-1)/2;
Fb=(3*COS2040-1)/2;
Fc=(3*[ (1-COS2110-COS2040)-1]/2);

%%%Stockage des facteurs de Hermans H dans une matrice M
H=[Fa Fb Fc] ;
M(n,:)=H;

end

```

Références Bibliographiques



Aboulfaraj M., Ulrich B., Dahoun A., G'sell C., "*In situ observation of the plastic deformation of PP sphérolites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope*", Polymer, 36(4), 731-742, **1995**

Addiego F., "*Caractérisation de la variation volumique du PE au cours de la déformation plastique en traction et en fluage*" Thèse de doctorat INPL, Nancy, **2006**

Addiego F., Dahoun A., G'sell C. et Hiver J.M., "*Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene*", Polymer, 47, 4387-4399, **2006**

Addink E.J et Beintema J., "*Polymorphism of crystalline polypropylene*", Polymer, 2, 185-193, **1961**

Ahzi , S., Parks, D.M., and Argon, A.S., "*Modelling of deformation textures evolution in semi-crystalline polymers*", Textures and Microstructures, 14-18, 1141-1146, **1991**

Alexander E., "*X-ray diffraction methods in polymer science*", Wiley (New York), **1969**

Androsch R., Di Lorenzo M.L., Schick C. et Wunderlich B. "*Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene)*", Polymer 51, 4639-4662, **2010**

Argon A.S. et Shi L.T., "*Development of visco-plastic deformation in metallic glasses*", Acta Metallurgica, Etats Unis, 31 (4), 499-507, **1983**

Argon, A. and Cohen, R., "*Crazing and toughness of block copolymers and blends*" Adv Polym Sci, 91-92 :301-51, **1990**

Argon, A.S., "*A theory for the low-temperature plastic deformation of glassy polymers*", Philosophical Magazine, 28, 839-865, **1973**

Arruebarrena de Baez M., Hendra P.J., Judkins M., 1995 "*The Raman spectra of oriented isotactic polypropylene*" Spectrochimica Acta, 51 A, 2117-2124, **1995**

Auriemma F, De Rosa C, Corradini P. "*Solid mesophases in semicrystalline polymers: structural analysis by diffraction techniques*". Adv Poly Sci; 181:1e74, **2005**



Balta-Calleaja F.J. et Perterlin A., « *Plastic deformation of polypropylene : VI : Mechanisms and properties* », Journal of Macromolecular Science-Physics, B4-3, 519-540, **1970**

Baltá-Calleja F.J. et Vonk C.K., “*X-ray scattering of synthetic polymers*”, Polymer Science Library 8, Elsevier (Amsterdam), **1989**

Baravian C., Caton F., Dillet J., « *Steady light diffusion application to rheology : a new tool for the characterisation of concentrated suspensions* », Rheol. Acta 43, 427-432, **2004**

Baravian C., Andre S., Renault N., Moumini N., Cunat C., “*Optical techniques for in situ dynamical investigation of plastic damage*”, Rheol Acta, **2007**

Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhay M., Dhamelincourt P., et Fillaux F., Spectroscopie Raman. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation P2 865, 1-31, **1999**

Basset D.C. et Olley R.H., « *On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites* », Polymer, 25, 935-943, **1984**

Billon N., “*Thermal effects during mechanical characterisation of solid polymers*”, Mécanique & Industries, 4, 357-364, **2003**

Boisot, G., Laiarinandrasana, L., Besson, J., Fond, C., Hochstetter, G., “*Experimental investigations and modeling of volume change induced by void growth in polyamide 11*” International Journal of Solids and Structures 48, 2642–2654, **2011**

Bower D.I. “*Structure and properties of oriented polymers*” edited by IM Ward, Chapman & Hall p187, **1975**

Bower D.I., “*Raman scattering from an assembly of partially oriented scatterers*” J. Phys. Atom. Molec. Phys., 9, 3275, **1976**

Brookes A., Dyke J.M., Hendra P.J., Strawn A., 1997 “*The investigation of polymerization reaction in-situ using FT Raman spectroscopy*” Spectrochimica Acta, 53 A, 2303-2311, **1997**

Brown N., « *Yield behaviour of polymers* », in Failure of plastics, Ed. W. Brostow et R.D. Corneliussen, Hanser, Munich, 9-118, **1986**

Brulé B., Dubault A., Halary J.L., “*Approche moléculaire de la déformation plastique de polymers amorphes*” Matériaux **2002**

Bucknall C.B. et Clayton D., “*Rubber-toughening of plastics, part 1: Creep mechanisms in HIPS*”, Journal of Materials Science, 7, 202-210, **1972**

Bucknall C.B., “*Toughened plastics*”, Applied Science Publishers, London, **1977**

Bueche F., « *Physical Properties of Polymers* » John Wiley & Sons, New York, **1962**

Butler M.F., Donald A.M. et Ryan A.J., “*Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 1. Cold drawing of ethylene- α -olefin copolymers*”, Polymer, 38 (22), 5521-5538, **1998**

Byer R.L., “*Quasi-phasmatched nonlinear interactions and devices*”, Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials 6, 549, **1997**

-C-

Cangemi L., Meimon Y., “*Une approche méso-macro continue pour la modélisation du comportement des polymers semi-cristallins à usage structural*”, Mécanique et Industrie 3, 557-570, **2002**

Castagnet S. et Deburck Y. “*Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer*”, Materials Sciences and Engineering A, 448, 56-66, **2007**

Castagnet S., « *Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux* », Thèse de doctorat de l’université de Poitiers, **1998**

Castagnet S., Ganougnolle J.L., Dang P., « *Correlation between macroscopical viscoelastic behavior and micromechanisms in strained a polyvinylidene fluoride (PVDF)* », Materials Science and Engineering, A276, 152-159, **2000**

Caton F., Baravian C., Mougél J., “*The influence of the microscopic characteristics of a random medium on incoherent light transport*”, Optical Society of America, Optics Express 2847, **2007**

Cayzac H.A., Saï K. et Laiarinandrasana L., « *Damage based constitutive relationships in semi-crystalline polymer by using multi-mechanisms model*” International Journal of Plasticity, **2013** (in press)

Chabert E. Thèse “*Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère*”, INSA Lyon, **2002**

Chalmers J.M., Edwards H.G.M., Lees J.S., Long D.A., Mackenzie M.W. et Willis H.A., “*Raman spectra of polymorphs of isotactic polypropylene*”, Journal of Raman spectroscopy, 22, 613-618, **1991**

Chen I.W. et Argon A.S., “*Diffusive growth of grain-boundary cavities*”, Acta Metallurgica, Etats Unis, 29, 1759-1768, **1981**

Choi W.J. et Kim S.C., “*Effects of talc orientation and non-isothermal crystallization rate on crystal orientation of polypropylene in injection-molded polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc blends*”, Polymer, 45 (7), 2393-2401, **2004**

Colomban P., “*Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes* » Techniques de l’ingénieur-Recherche,5, 1-13, **2002**

Colomban P., « *Stress- and nanostructures-imaging of ceramic fibers and abradable thermal barrier coatings by Raman microspectrometry : state of the art and perspectives* » Ceramic Engineering & Science Proceeding, 21, 143, **2000**

Colomban P., Badot J.C., “*Frequency dependent conductivity, microwave dielectric relaxation and proton dynamic*” Proton conductors: Solids, Membranes and Gels- Materials and Devices, Cambridge University Press, **1992**

Colomban P., Corset J., « *Special issue on Raman micro-spectroscopy and materials science* » Journal of Raman Spectroscopy, 30, **1999**

Colomban P., Gruger A., Novak A., Regis A., “*Infrared and Raman study of polyaniline. Part I: hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts*” Journal of Molecular Structure, 317, 261-271, **1994**

Combette P., Ernoult I., “*Physique des polymers*” Isabelle Ernoult, Editions Herman, Paris, **2005**

Corradini P., Petraccone V., De Rosa C., Guerra G. “*On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene*” Macromolecules ; DOI 19:2699e703, **1986**

Coulon G., Castelein G., G'sell C., “*Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in PP sphérolites under simple shear*” Polymer 40, 95-110, **1998**

Cser F., “*About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-ray scattering data of semi-crystalline polymers*”, Journal of Applied Polymer Science, 80, 2300-2308, **2001**

-D-

D'orazio L., Mancarella C., Martuscelli E. and Polato F., “*Polypropylene/ethylene copropylene blends: influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-moulded samples*” Polymer, vol 32, p 1186-1194, **1991**

D'orazio L., Mancarella C., Martuscelli E. and Sticotti G. “*Melt rheology, structure and impact properties of injection-moulded samples of isotactic polypropylene/ethylene propylene copolymer (iPP/EPR) blends: influence of molecular structure of EPR copolymer*” Polymer, vol 34, p 3671-3681, **1993**

Dagli G., Argon A.S. et Chen R.E., “*Particle size effect in craze plasticity of high-impact polystyrene*”, Polymer, 36 (11), 2173-2180, **1995**

Dahoun A., “*Comportement plastique et textures de deformation des polymers semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple*” thèse de doctorat de l'INPL, Nancy, **1992**

Dahoun A., “*Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple*”, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Nancy - INPL, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», **1992**

Dahoun A., “*Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement plastique des polymères solides*”, Habilitation à Diriger des Recherches, INPL (Nancy), Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux », **2004**

Dalibart M., et Servant L., *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation P2 845, 1-26, **2000**

Dasari A., Rohrmann J., et Misra R.D.K, “*microstructural aspect of surface deformation processes and fracture of tensile strained high isotactic polypropylene*” Materials Science and Engineering A, 358, 1-2, 372-383 **2003**

Deschamps A., “*Précipitation durcissante dans les matériaux de structure*”, Habilitation à diriger des recherches de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, **2009**

Devisme S., “*Contribution à l'étude de l'extrusion couchage du polypropylène sur l'aluminium*”, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», **2006**

Devisme S., “*Contribution à l'étude de l'extrusion couchage du polypropylène sur l'aluminium*”, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», **2006**

Dijkstra P.T.S, Van Dijk D.J., Huetink J., “*Morphological study of strained polypropylene*”, Polymer processing Society PPS 18, Portugal, juin **2002**

Duffo P., 1990 “*Etude théorique et expérimentale du procédé de fabrication de films minces de polypropylène par extrusion bi-étirage*” Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Science des Matériaux, Valbonne, **1990**

-E-F-

Edward H.G.M., Hadiki S., Brit. Polym. J. 21, 505, **1989**

Evans R.A., Hallam H.E., “*Laser-Raman spectroscopic studies of mechanically-loaded polymers*” Polymer, 17, 838, **1976**

Ferdinand P. Technique de l'ingénieur R 2802-3, **2003**

Fond C. et G'sell C., « *Localisations des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés* », Mécanique et Industries, 3, 431-438, **2002**

Forget S., « *Optique des lasers et faisceau gaussiens* » Cours à l'université Paris 13, Laboratoire de Physique des lasers. Disponible en ligne

Foster J.C. et Wernett P.C., “*Filler Basics for Vinyl Plastisols*”, Specialty Minerals Inc, Vinyl Formulators Division, **2005**

Friedrich K., “*Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics*”, Advances in Polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag, (Berlin-Heidelberg, Germany), 225-274, **1983**

Furukawa T., White W.B., “*Vibrational spectra and glass structure*” Journal of Non-crystalline Solids, 38, 39, **1980**

-G-

G'sell C. et Dahoun A., “*Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation*”, Materials Science and Engineering, A175, 183-199, **1994**

G'sell C. et Hiver J.M., “*Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes*”, Brevet français déposé à l'INPI (France) le 23 avril 2001 sous le numéro 010542100, **2001**

G'sell C., Dahoun A., Royer F.X. et Philippe M.J., “*The influence of the amorphous matrix on the plastic hardening at large strain of semicrystalline polymers*”, Modeling Simulation Materials Science Engineering, 7, 817-828, **1999**

G'sell C., Hiver J.M. et Dahoun A., “*Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension and its interrelation with necking*”, International Journal of Solids and Structures, 39, 3857-3872, **2002**

G'sell C., Hiver J.M., Dahoun A., et Souahi A., “*Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point*”, Journal of Materials Science, 27, 5031-5039, **1992**

G'sell C. et Jonas J.J., “*Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate*”, Journal of Materials Science, 14 (3), 583-591, **1979**

Galeski A., Argon A.S. et Cohen R.E., “*Deconvolution of X-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxiale extension of bulk nylon 6*”, Macromolecules, 24, 3945-3952, **1991**

Galiotis C., Young R.J. et Batchelder D.N. “*The solid-state polymerization and physical properties of bis'ethylurethane*” Journal of Polymer Science 21 12 2483-2494 **1983**

Galiotis C., Young R.J. et Batchelder D.N. “*The study of model polydiacetylene/epoxy composites*” Journal of Materials Science 19 11 3640-3648, **1984**

Gallardo A., Navarro R. et Reinecke H., “*Correction of diffraction effects in confocal Raman microspectroscopy*”, Optics Express, 14 (19), 8706-8715, **2006**

Gaucher-Miri V. et Séguéla R., « *Tensile yield of PE and related copolymers : Mechanical and Structural Evidences of two thermally activated Processes* » *Macromolecules*, 30 (4) 1158-1167, **1997**

Glatter O. et Kratky O., “*Small angle X-ray scattering*”, Academic Press Inc. (London) Ltd., **1982**

Glenz G. and A. Peterlin, J. Macromol. Sci., B4, “*Infrared studies of drawn PE, Changes in orientation and conformation of highly drawn linear PE*”, 4, 473, **1970**

Gobinet C., Thèse de doctorat “*Application de techniques de séparation de sources à la spectroscopie Raman et à la spectroscopie de fluorescence*” Université de Reims, **2006**

Gouadec G., “*Analyse (micro)mécanique et (nano)structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman*” Thèse de doctorat, université de Rennes, Sciences de la matière, **2001**

Gouadec G., Colomban P., « *Raman spectroscopy of nanomaterials : how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties* » *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53, 1-56, **2007**

Grein C., Plummer C.J.G. Kausch H-H., Germain Y., Béguelin PH., “*Influence of Beta nucleation on the mechanical properties of iPP and rubber modified iPP*” *Polymer*, 43,11, 3279-3293, **2002**

Guinier C., “*La Diffraction des rayons X aux très faibles angles: applications à l'étude des phénomènes ultra-microscopiques*”, *Annales de la Physique (Paris)*, 12, 161-236, **1939**



Halary J.L., Lauprêtre F. et Monnerie L., « *Mécanique des Matériaux Polymères* » Edition Belin, Collection Echelles, Paris, **2008**

Hallary J.L., Lauprêtre F., “*De la macromolecule au Matériau Polymère: Synthèse et Propriétés des chaînes* » Edition Belin, Collection Echelles, Paris, **2006**

Haskell R., Svaasand L., Tsay T., Feng T., McAdams S., “*Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfer*”, *J. Opt. Soc. Am. A* 11, 2727-2741, **1994**

Haudin J.M., “*Plastic deformation of semi-crystalline polymers*”, *Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials*, Edited by Escaig B. and G'sell C., Les Editions de Physique, (Les Ulis, France), 291-311, **1982**

Haudin J.M., Navard P.; “*Physique des polymères*”, Centre de mise en forme des matériaux – Ecole des mines de Paris, **2001**

Haudin J.M., G'sell C., "*Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins*", Introduction à la mécanique des polymers, Edité par G'sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, (Nancy, France), 251-273, **1995**

Hendra P.J., Maddams W.F., "*Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopies in the Study of Polymer Orientation*" In Polymer Spectroscopy John Wiley & Sons, Fawcett A.H., Chichester, **1996**

Hermans P.H. et Weidinger A., "*Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis*", Journal of Applied Physics, 19 (5), 491-506, **1948**

Hermans P.H. et Weidinger A., "*Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis*", Journal of Applied Physics, 19 (5), 491-506, **1948**

Herrera Ramirez J.M., Colomban P., Bunsell A., "*Micro-Raman study of the fatigue fracture and tensile behavior of PA66 fibres*" Journal of Raman Spectroscopy, 35, 1063-1072, **2004**

Herzberg G. "*Molecular Spectra and Molecular Structure*", 1st Edition of J.W.T. Spinks, **1945**

Hu X., Day R.J., Stanford J.L., Young R.J., J. Mater. Sci. 27, 5958, **1992**

Huang Y. et Young R.J., "*Analysis of the fragmentation test for carbo-fibre/epoxy model composites by means of Raman spectroscopy*" Composites Sciences and Technology, 52, 4, 505-517, **1994**

Hughes D.J. , A. Mahendrasingam, W. B. Oatway, E. L. Heeley, C. Martin, W. Fuller, Polymer, 38, 6261-6432, **1997**

Humbert S., Lame O., Chenal J.M., Rochas C., et Vigier G., « *New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers : In-Situ SAXS Measurements* » Macromolecules, 43, 7212-7221, **2010**

-J-K-

Jang B.Z., "*Rubber toughening in polypropylene*", Journal of Applied Polymer Science, 30 (6), 2485-2504, **1985**

Jang B.Z., Uhlmann D.R. et Vander Sande J.B., "*The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene*", Polymer Engineering and Science, 25 (10), 643-651, **1985**

Jaziri M. « *Etude du greffage à l'état fondu de l'anhydride maléique sur l'ABS Influence du composé obtenu sur l'élaboration et les propriétés des mélanges PC/ABS* » Thèse Université Jean Monnet - Saint Etienne, p. 5-6, **1992**

Jeanromain J.M., “*Détermination de la variation volumique au cours de la déformation plastique des polymères amorphes sollicités en traction uniaxiale*” Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et Génie des Matériaux, Nancy, **2005**

Jiang X., Huang H., Zhang Y., et Zhang Y., « *Dynamically cured polypropylene/epoxy blends* », Journal of Applied Polymer Science, 92 (3), 1437-1448, **2004**

Kakudo M. et Kasai N., “*X-ray diffraction by polymers*”, Kodansha Scientific Books (Tokyo, Japan) et Elsevier Publishing Company (Amsterdam, The Netherlands; New York, USA), **1972**

Kakudo M. et Kasai N., “*X-ray diffraction by polymers*”, Kodansha Scientific Books (Tokyo, Japan) et Elsevier Publishing Company (Amsterdam, The Netherlands; New York, USA), **1972**

Kakudo M. et Kasai N., “*X-ray diffraction by polymers*”, Kodansha Scientific Books (Tokyo, Japan) et Elsevier Publishing Company (Amsterdam, The Netherlands; New York, USA), **1972**

Kambour R.P., “*A review of crazing and fracture in thermoplastics*”, Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews, 7, 1-154, **1973**

Kambour, R. “*Structure and properties of crazes in polycarbonate and other glassy polymers*” Polymer, 5 :143–55, **1964**

Karger-Kocsis J. et Csikai I., “*Skin-Core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends*”, Polymer Engineering & Science, 27 (4), 241-253, **1987**

Karger-Kocsis J. et Varga J., “*Effects of β - α transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic polypropylene*”, Journal of Applied Polymer Science, 62 (2), 291-300, **1996**

Kausch H.H., Polymer fracture, Springer-Verlag, Berlin, Germany, **1978**

Kausch, H.-H., Heymans, N., Plummer, C., and Decroly, P. Matériaux polymères **2001**

Keith H.D., Padden F.D., Walter N.M., Wyckoff H.W., 1959 “*Evidence for a second crystal form of polypropylene*” Journal of Applied Physics, 30, 1485, **1959a**

Keith H.D., Padden F.J. Jr., Walter N.M. et Wickoff H.W., “*Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene*”, Journal of Applied Physics, 30 (10), 1485-1488, **1959**

Keller A. et Pope D.P., « *Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene* », Journal of Materials Science, 6, 453-478, **1971**

Khafagy R.M., 2006 “*In situ FT-Raman spectroscopic study of the conformational changes occurring in isotactic polypropylene during its melting and crystallization processes*” Journal of Polymer Science, Polymer Physics, 44 B, 2173-2182, **2006**

Khare A., Mitra A. et Radhakrishnan S., “*Effect of CaCO₃ on the crystallization behaviour of polypropylene*”, Journal of Materials Science, 31 (21), 5691-5695, **1996**

Khoury., “*The spherulitic crystallization of isotactic polypropylene from solution: on the evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors*” Journal of Research, 70, 29-61, **1966**

Kim M., Michler G.H., Gahleitner M. et Mülhaupt R., “*Influence of morphology on the toughening mechanisms of polypropylene modified with core-shell particles derived from thermoplastic elastomers*”, Polymers for Advanced Technologies, 9, 709-715, **1998**

Kim M., Noh J. et Chung H. “*Comparison of near-infrared and Raman spectroscopy for the determination of the density of PE pellets*” Analytica Chimica Acta 632, 122-127, **2009**

Kinloch A.J., Young R.J., “*Fracture behavior of polymers*”, Edition 5, London : Chapman & Hall, **1995**

Kolokolova L., B. S. Gustafsonm, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 70, 611–625, **2001**

Kramer E.J., Berger L.L., « *Craze growth and fracture* » Advances in polymer sciences, Crazing in polymers, Edited by Kausch H.H., Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1-68, **1990**

Kratky O., “*Possibilities of X-ray small angle analysis in the investigation of dissolved and solid high polymer substances*”, Pure Applied Chemistry, 12 (1-4), 483-524, **1966**

-L-

Labour A., Gauthier C., Séguela R., Vigier G., Bomal Y. et Orange G., “*Influence if the β crystalline phase on the mechanical properties of CaCO₃-filled polypropylene: I. Structural and mechanical characterization*”, Polymer, 42, 7127-7135, **2001**

Lafarge L., André S., Pawlak A., Baravian C., Irvine S.C. Philippe A-M., « *A study of the deformation-induced whitening phenomenon for cavitating and non-cavitating semicrystalline polymers* » Journal of polymer science, part B: Polymer Physics, 51, 826-841, **2013**

Laiarinandrasana, L., Besson, J., Lafarge, M., Hochstetter, G., “*Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: experiments and numerical modeling*” International Journal of Plasticity 25, 1301–1324, **2009**

Lazzeri A. et Bucknall C.B., “*Dilatational bands in rubber-toughened polymers*”, Journal of Materials Science, 28 (24), 1573-4803, **1993**

Leong Y.W., Abu Bakar M.B., Mohd. Ishak Z.A., Ariffin A. et Pukanszky B., “*Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites*”, Journal of Applied Polymer Science, 91 (5), 3315-3326, **2004a**

Leong Y.W., Mohd. Ishak Z.A. et Ariffin A., “*Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites*”, Journal of Applied Polymer Science, 91 (5), 3327-3336, **2004b**

Li J.X. et Cheung W.L., “*On the deformation mechanisms of β -PP: I: Effect of necking on β -PP crystals*”, Polymer, 39 (26), 6935-6940, **1998**

Lin L. et Argon A.S., « *Structure and plastic deformation of polyethylene* », Journal of Materials Science, 29, 294-323, **1988**

Lohse D., “*The melt compatibility of blends of polypropylene and ethylene-propylene copolymers*”, Polymer Engineering & Science, 26 (21), 1500-1509, **1986**

Long D.A. “*Raman spectroscopy*” edited by McGraw Hill Higher Education **1977**

Loridant S., Lucazeau G., LeBihan T., « *A high pressure Raman and X-ray diffraction study of the Perovskite SrCeO_3* ” Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63, 1983, **2002**

Lotz B. et Wittmann J. C., “*The molecular origin of lamellar branching in the α (monoclinic) form of isotactic polypropylene*”, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 24 (7), 1541-1556, **1986**

Lotz B., Kopp S. et Dorset D., “*Sur une structure cristalline originale de polymères en conformation hélicoïdale 3_1 ou 3_2 = An original crystal structure of polymers with ternary helices*”, Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie, 319 (2), 187-192, **1994**

Lotz B., Wittmann J. C. et Lovinger A. J., “*Structure and morphology of poly(propylenes) : a molecular analysis*”, Polymer, 37 (22), 4979-4992, **1996**

-M-N-

Mae H., Omiya M. et Kishimoto K., “*Microstructural observation and simulation of micro damage evolution of ternary polypropylene blend with ethylene-propylene-rubber (EPR) and talc*”, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 2 (8), 1018-1036, **2008**

Marcellan A., « *Microstructures, micromécanismes et comportement à la rupture de fibres PA66* » Thèse de doctorat, ENSMP, Sciences et génie des matériaux, Paris, **2003**

Marcellan A., Colomban P., Bunsell A., « *(Nano)structure, skin/core and tension behavior of polyamide fibres* » Journal of Raman Spectroscopy, 35, 308-315, **2004**

Martin J., « *Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale* » Université Paul-Verlaine, Metz **2009**

Martin J., Ponçot M., Hiver J.M., Bourson P., et Dahoun A., « *Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of iPP : a global overview of microstructural deformation mechanisms* » Journal of Raman Spectroscopy **2012**

Meille S.V., Ferro D.R., Bruckner S., Lovinger A.J. et Padden F., « *Structure of β isotactic polypropylene : a long-standing structural puzzle* », Macromolecules, 27 (9), 2615-2622, **1994**

Mezghani K. et Phillips P. J., “*The γ phase of high molecular weight isotactic polypropylene. II: The morphology of the γ form crystallized at 200 MPa*”, Polymer, 38 (23), 5725-5733, **1997**

Mezghani K. et Phillips P.J., “ *γ phase in propylene copolymers at atmospheric pressure*”, Polymer, 36 (12), 2407-2411, **1995**

Miller R.L. “*On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes*” Polymer; 1:135e43, **1960**

Morrow D.R., Newman B.A., 1968 “*Crystallization of low-molecular-weight polypropylene fractions*” Journal of Applied Physics, 39, 4944, **1968**

Naiki M., Fukui Y, Matsumura T. Nomura T. et Matsuda M., “*The effect of talc on the crystallization of isotactic polypropylene*”, Journal of Applied Polymer Science, 79 (9), 1693-1703, **2001**

Naqui S.I. et Robinson I.M., “*Review tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites*”, Journal of Materials Science, 28, 1421-1429, **1993**

Natta G, Peraldo M, Corradini P. “*Smectic mesomorphic form of isotactic polypropylene*” Rend Accad Naz Lincei 26:14e7, **1959**

Natta G. et Corradini P., « *Structure and properties of isotactic polypropylene* », Il Nuovo Cimento, 15 (1), 40-51, **1960**

Natta G., Pino P., Mazzanti G., United States Patent, 26 November 1963, N° 3.112.300, **1954**

Nielsen A.S., Batchelder D.N. et Pyrz R., “*Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy*”, Polymer, 43, 2671-2676, **2002**

Nitta K.H, Takayanagi M., “*Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene*”, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 37, 357-368, **1999**

Nitta K.H, Takayanagi M., “*Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model*”, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 38, 1037-1044, **2000**

Nomura T., Nishio T., Nakagawa M., Sumitomo T. et Suzuki S., “*Impact strength and morphology of blends of polypropylene with ethylene-propylene rubber*”, Kobunshi ronbunshu, 51 (9), 577-585, **1975**

Norton D. R., et Keller A., “*The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene*”, Polymer, 26 (5), 704-716, **1985**

Novak A., “*Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and crystallographic data*” Structure and Bonding, Large Molecules, Springer, Dunitz J.D., New-York, **1974**

Nozue Y., Shinohara Y., Ogawa Y., Sakurai T., Hori H., Kasahara T., Yagi N. et Amemiya Y., « *Deformation behavior of iPP spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam SAXS-WAXS and POM Measurmement* » Macromolecules, 40 2036-2045, **2007**



Obata Y., Sumitomo T. et Ijitsu T., “*The effect of talc on the crystal orientation in polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc polymer blends in injection molding*”, Polymer Engineering & Science, 41 (3), 408-416, **2001**

Olley R.H. et Basset D.C., “*An improved permanganic etchant for polyolefines*”, Polymer, 23, 1707-1710, **1982**

Olley R.H., Bassett D.C., Polymer 30, 399-409, **1989**

Olley R.H., Hodge A.M. et Basset D.C., “*A permanganic etchant for polyolefines*”, Journal of Polymer Science, 17, 627-643, **1979**

Padden F.J., Keith H.D., 1973 “*Spherulitic crystallization in polypropylene*” Journal of Applied Physics, 44, 1217-1230, **1973**

Painter P.C, Coleman M.M, Koenig J.L., “*The theory of vibrational Spectroscopy and its Application of Polymeric Materials*” Wiley, New York, **1982**

Parker F.S., “*Application of infrared, raman, and resonance raman spectroscopy in biochemistry*” Plenum Press, New York, [GoogleBook] **1983**

Paupert J., « *Caractérisation du comportement plastique en traction uniaxiale et en cisaillement simple des polypropylènes purs et chargés* » rapport de DEA, **2004**

Pawlak A. et Galeski A., « *Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity* » Macromolecules, 38, 9688-9697, **2005**

Pawlak A., “*Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene*”, Polymer 48, 1397-1409, **2007**

Pawlak A., A. Galeski, Macromolecules 41, 2839–2851, **2008**

Penn L., Milanovich F., Polymer, 20, 31, **1979**

Peterlin A., “*Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene*”, Journal of Materials Science, 6, 490-508, **1971**

Peterlin A., «*Plastic deformation of polyethylene by rolling and drawing*», Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 233, 857-862 **1969**

Petermann J., et Schultz J.M., «*Lamellar separation during the deformation of HDPE*», Journal of Materials Science, 13, 50-54, **1978**

Plummer C.J. Jr. et Kausch H.H., «*Deformation and entanglement in semi-crystalline polymers*» Journal of Macromolecular Science - Physics, B35 (3, 4), 637-657, **1996**

Ponçot M. «*Comportement thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemin de déformation et traitements thermiques*» thèse de doctorat de INPL, Nancy, **2009**

Ponçot M., «*Caracterización térmica y mecánica del EVOH puro procesado por extrusión*», Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya (Espagne), **2006**

Ponçot M., Addiego F., Dahoun A., «*True intrinsic mechanical behavior of semi-crystalline and amorphous polymers: Influences of volume deformation and cavities shape*» International Journal of Plasticity 40 126-139 **2013**

Ponçot M., Martin J., Bourson P., et Dahoun A., «*Dispositif de détermination du comportement mécanique local d'une éprouvette de matériau*» Brevet n°FR-1159297 14/10/2011, **2011**

Porod G., «*X-ray low angle scattering of dense colloid systems. Part I.*», Kolloid-Zeitschrift, 124, 83–114, **1951**

Prokhorov K., Gordeyev S. et Nikolaeva G., Pashinin P., Withnall R., Dunkin I. et Shilton S., «*Raman study of orientational order in polymers*» Macromol. Symp. 194, 123-135, **2002**

Pukanszky B., Van Es M., Mauer F.H.J. et Voros G., «*Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements*», Journal of Materials Science, 29 (9), 2350-2358, **1994**

Quan H., Yang M-B., Huang R., «*On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites*» 65, 7-8, 999-1021, **2005**

-R-S-

Renault N., «*Etude du couplage thermomécanique du Polyéthylène Haute Densité par essais mécaniques et inversion d'images infrarouges*», Thèse de doctorat en mécanique et énergétique, Institut National Polytechnique de Lorraine, **2007**

Riande E., Diaz-Calleja R., Prolongo M., Masegosa R. ET Salom C., «*Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice*», Marcel Dekker Inc. (New York), 29-83, **1999**

Richard-Lacroix M. et Pellerin C., «*Orientation and structure of single electrospun nanofibers of PET by confocal Raman spectroscopy*» Macromolecules, 45, 1946-1953, **2012**

Riekel C. et Karger-Kocsis J., « *Structural investigation of the phase transformation in the plastic zone of beta-phase iPP by synchrotron radiation microdiffraction* » Polymer, 40,2 541-545, **1999**

Robinson I., Zakikhani M., Day R.J., Young R.J. et Galiotis C., “*Strain dependence of the Raman frequencies for different types of carbon fibres*” Journal of Materials Science Letters 6, 10, 1212-1214, **1987**

Rosasco G.J. et Blaha J.J. “*Raman microprobe spectra and vibrational mode assignments of talc*” Applied Spectroscopy, 34, 2, 140-144, **1980**

Runt J. et Harrisson I.R., “*Thermal analysis of polymers*”, Methods of experimental Physics, 16 (B), Polymer Crystal Structure and Morphology, Fava R.A., Academic Press (New York), **1980**

Samuels R.J., « *Structured polymer properties: the identification, interpretation and application of crystalline polymer structure* », John Wiley and Sons, New York, **1974**

Schirrer R., Lenke R., Boudouaz, “*Study of mechanical damage in rubber-toughened poly(methyl methacrylate) by single and multiple scattering of light*”, Polymer engineer and science, 37, 10, 1748-1760, **1997**

Schirrer R., « *Les craquelures dans les polymères, Introduction à la mécanique des polymères* », Edité par G'sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique Lorraine, Nancy, France, 395-411, **1995**

Schmitt J.M., Gandjbakhche A.H., Bonner R.F., “*Use of polarized light to discriminate short-path photons in a multiply scattering medium*”, Appl. Opt., 31, 6535-6546, **1992**

Schultz J.M., “*Polymer materials science*”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1974**

Séguéla R., “*On the natural draw ratio of semi-crystalline polymers: review of the mechanical, physical and molecular aspects*”, Macromolecular Material Engineering, 292, 235-244, **2007**

Séguéla R., “*On the strain-induced crystalline phase changes in semi-crystalline polymers: mechanisms and incidence on the mechanical properties*” Polymer Reviews, 45, 263 – 287, **2005**

Séguéla R., Staniek E., Escaig B., et Fillon B., “*Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure*”, Journal of Applied Polymer Science, 71 (8), 1873-1885, **1999**

Smole M. et Zipper P., “*The influence of different treatment media on the structure of PET fibers*”, Materials Research Innovations, 6 (2), 55-64, **2002**

Snyder R.G., Schachtschneider J.H., “*Valence force calculation of the vibrational spectre of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes*” *Spectrochimica Acta*, 20, 853-869, **1964**

Speri W.M. et Patrick G.R., “*Fiber reinforced rubber modified polypropylene*”, *Polymer Engineering & Science*, 15 (9), 668-672, **1975**

Stein R.S., “*The X-ray diffraction, birefringence an infrared dichroïsm of stretched polyethylene. II Generalised uniaxial crystal orientation*”, *Journal of Polymer Science*, 31, 327-334, **1958**



Tadokoro H., Kobayashi M., Ukita M., Yasufuku K., Murahashi S., 1965 “*Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. V. Isotactic polypropylene and its deuteroderivatives*” *The Journal of Chemical Physics*, 42, 1432-1447, **1965**

Tanaka M., Young R.J., “*Review - Polarized Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers*” *Journal of Materials Science*, 41, 963-991, **2006**

Temimi-Maaref N. “*comportement thermo-mécanique et rupture de polypropylènes*” *Mines de Paris*, **2006**

Tijssen M.G.A., Van der Giessen E., Sluysa L.J., “*Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing*”, *International Journal of Solids and Structures*, 37, 7307-7327, **2000**

Tlili M., Ben Amor M., Gabrielli C., Joiret S., Maurin G. et Rousseau P. « *Characterization of calcium carbonate hydrates by micro-Raman spectroscopy* » *Journal of Raman spectroscopy*, 33,1, 10-16, **2002**

Toki S., Sics I., Burger C., Fang D., Liu L., Hsiao B.S., Datta S. et Tsou A.H., “*Structure evolution during cyclic deformation of an elastic propylene-based ethylene–propylene copolymer*”, *Macromolecules*, 39 (10), 3588–3597, **2006**

Treloar L.R.G., “*The physics of rubber elasticity*” Clarendon, 3rd Edition, Oxford, **1975**

Turner-Jones A. et Cobbold A. J., « *The β crystalline form of isotactic propylene*”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters*, 6 (8), 539-546, **1968**



Van der Wal A. et Gaymans R.J., “*Polypropylene-rubber blends: 5. Deformation mechanism during fracture*”, *Polymer*, 40, 6067-6075, **1999**

Voshchinnikov N.V., V. B. Il'in, T. Henning, *Astron. Astrophys.*, 429, 371–381, **2005**

Wah C.A., Choong L.Y. et Neon G.S., “*Effects of titanate coupling agent on rheological behavior, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene*”, European Polymer Journal, 36 (4), 789-801, **2000**

Wong W.F., Young R.J., 1994 “*Analysis of the deformation of gel-spun polyethylene fibres using Raman spectroscopy*” Journal of Materials Science, 29, 510-519, **1994**

Wunderlich B., “*Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal structure, morphology, defects*”, Academic Press, New York, **1973**

Wunderlich B., “*Macromolecular Physics, Volume 3: Crystal melting*”, Academic Press, New York, **1980**

Xu W., Martin D.C. et Arruda E.M., “*Finite strain response, microstructural evolution and $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation of crystalline isotactic polypropylene*”, Polymer, 46, 455-470, **2005**



Yang X. et al “*Raman spectroscopic study of conformation changes in the amorphous phase of poly(lactic acid) during deformation*” Polymer 45, 4241-4248, **2004**

Young R.J. “*Analysis of composites using Raman and fluorescence microscopy- a review*” Journal of microscopy, 185, 2 199-205, **1997**

Young R.J., 1996 “*Deformation Studies of Polymers using Raman Spectroscopy*” In Polymer Spectroscopy John Wiley & Sons, Fawcett A.H., Chichester, **1996**

Young R.J., Eichhorn S.J., 2007 “*Deformation mechanisms in polymer fibres and nanocomposites*” Polymer, 48, 2-18, **2007**

Young R.J., Lu D., Day R.J., Polym. Int. 24, 71, **1991**

Zerbi G., Piseri L., “*Dispersion curves and frequency distribution of isotactic polypropylene*” Journal of Chemical Physics, 49, 3840, **1968**

Zhou Y., Rangari V., Mahfuz H., Jeelani S., et Mallick P.K., « *experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/pp and pp/clay nanocomposites*” Materials Science and Engineering A, 402, 1-2, 109-117, **2005**

Zok F., Shinozaki D.M., Journal of Materials Science 22 3995-4001, **1987**

Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huetink J. et Gaymans R.J. “*Toughening of PP with calcium carbonate particles*” Polymer 44,1, 261-275, **2009**

Caractérisation *in situ* de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman et rayon X de différents polypropylènes déformés en traction uniaxiale

In situ volume damage characterization by Raman spectroscopy and X-ray of various deformed polypropylene in uniaxial tension

RESUME :

L'utilisation de matériaux polymères a su s'imposer au cours du 20^{ème} siècle, en remplaçant ou se combinant aux matériaux métalliques, pour des applications mécaniques toujours plus techniques. La grande diversité des propriétés physiques des polymères est intimement liée à leur forte complexité microstructurale, qui malgré leur utilisation massive reste, au demeurant, encore très incomprise. Afin de mieux comprendre les évolutions microstructurales aux échelles nano et micrométrique dont résultent le comportement macroscopique il est nécessaire de développer de nouvelles techniques de caractérisation *in situ*.

Ce travail fait état de l'utilisation de la spectroscopie Raman couplée au système VidéoTractionTM afin d'obtenir des informations microstructurales de la déformation de polymère semi-cristallins. Pour cela, des polypropylènes de formulations diverses ont été étudiés, permettant de souligner le rôle joué par la matrice et les charges organiques et minérales dans le processus de déformation plastique.

Des mesures *in situ* de l'orientation des chaînes macromoléculaires déterminées *in situ* par Raman ont été confirmées, au synchrotron Petra III d'Hambourg, par une expérience couplant le système VidéoTractionTM-Raman à un dispositif de diffusion des rayons X aux grands angles.

L'endommagement volumique des matériaux a été étudié *post mortem* par Tomographie X et radiographie X. Les améliorations apportées au système VidéoTractionTM-Raman ainsi qu'une étude de la diffusion de la lumière incohérente de nos matériaux au cours de leurs déformations ont permis l'établissement d'un critère de mesure de l'endommagement volumique *in situ* par Raman.

MOTS-CLES :

Polymère, polymère semi-cristallin, polypropylène, microstructure, traction uniaxiale, déformation plastique, caractérisation *in situ*, endommagement volumique, orientation macromoléculaire, spectroscopie Raman, diffusion de lumière incohérente, diffusion des rayons X.

ABSTRACT :

The use of polymer materials - replacing or combining with metallic materials - has successfully established itself in the 20th century for increasingly technical mechanical applications. The great diversity of polymers physical properties is closely related to their high microstructural complexity, which is still very misunderstood despite their massive use. The development of new techniques for *in situ* characterization allows to better understand the microstructural evolutions on nanoscale and micrometer scale which affect the macroscopic behavior.

This work report the use of Raman spectroscopy coupled with the VidéoTractionTM system in order to obtain information about the microstructural deformation of polymer. Various formulations of polypropylene were studied to highlight the role played by the polypropylene matrix and the organic and mineral fillers in the plastic deformation process.

The *in situ* measures of the macromolecular chains' orientation determined by Raman were confirmed by the performing of an experimental setup coupling the Raman-VidéoTractionTM system with a device of Wide angle X-ray scattering. The volume damage of material was studied *post mortem* using X-ray tomography. The improvements made to VidéoTractionTM-Raman system and a study of the incoherent light scattering of our materials enabled the setting of a Raman criterion for measuring *in situ* the volume damage.

The studies carried out to evaluate *in situ* macromolecular orientation and volume damage highlight the existence of competition between these two processes. The degree of influence of organic and mineral fillers in this competition within the polypropylene matrix was determined.

KEY WORDS:

Polymer, semi-crystalline polymer, microstructure, uniaxial tensile, plastic deformation, in situ characterization, volume damage, macromolecular orientation, Raman spectroscopy, incoherent light scattering, X-ray scattering