



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

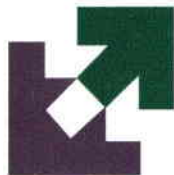
<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



INSTITUT SUPÉRIEUR DE GÉNIE MÉCANIQUE
ET PRODUCTIQUE

THÈSE

Présentée à



UNIVERSITÉ DE METZ

Par

Lionel JOLLY

Pour l'obtention du grade de :
DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ de METZ

SPÉCIALITÉ : Sciences de l'Ingénieur

OPTION : Sciences des Matériaux

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000 0805
Cote	S/M3 00/6
Loc	Magasin

ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE DU POLYAMIDE 11
PAR DIFFUSION DES RAYONS X
APPLICATION A UNE DEFORMATION UNIAXIALE

Soutenue le 19 janvier 2000 devant le jury composé de :

MM. J. J. HEIZMANN
A. TIDU

Professeur de l'Université de Metz
Maître de conférence à l'ENIM

Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

MM. R. SÉGUÉLA

Directeur de recherche CNRS à l'INSA Lyon

Rapporteur

J. L. GACOUGNOLLE

Chargé de recherches CNRS à l'ENSMA Poitiers

Rapporteur

Mme. M. J. PHILIPPE

Professeur de l'Université de Metz

Examineur

MM. Y. MEIMON

Ingénieur de Recherche, HdR, IFP Rueil-Malmaison

Examineur

C. G'SELL

Professeur de l'INPL Nancy

Examineur

F. DAL MASO

Ingénieur de recherche, AXSON Cergy

Membre invité

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 304930 3

Laboratoire d'Études des Matériaux et des Structures - CNRS UMR 7078
Ile du Saulcy 57045 METZ Cedex 01

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Étude des Textures et Application aux Matériaux qui fait partie de l'Institut Supérieur de Génie Mécanique et Productique de l'Université de Metz en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J.J. HEIZMANN, pour m'avoir accepté sous sa responsabilité, pour son soutien, son expérience et sa confiance qu'il m'a apportés, ainsi qu'à Monsieur A. TIDU, Maître de conférence à l'ENI de Metz, pour sa grande disponibilité, ses connaissances et sa rigueur qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement, Monsieur F. DAL MASO, Ingénieur de recherche à AXSON à Cergy, pour les nombreuses discussions fructueuses qui m'ont beaucoup apporté, Monsieur L. BARRÉ, Ingénieur à l'IFP à Rueil-Malmaison, pour les mesures et l'interprétation des spectres de Diffusion Centrale des Rayons X.

Je remercie également Monsieur Y. MEIMON, Ingénieur de recherche à l'IFP, initiateur du projet sur l'étude du PA11.

Je suis particulièrement reconnaissant, à Messieurs R. SÉGUÉLA, Directeur de recherche à l'INSA de Lyon, et J.L. GACOUNOLLE, Chargé de recherches à l'ENSMA de Poitiers, de l'honneur qu'il m'ont fait en acceptant d'être rapporteur de ce travail. Mes remerciements vont également à Madame M.J. PHILIPPE, Professeur et Président de l'Université de Metz, et Monsieur C. G'SELL, Professeur à l'INPL de Nancy, d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur C. LARUELLE, Ingénieur de recherche au laboratoire, pour son soutien et son aide précieuse dans la réalisation des programmes de pilotage et de correction des mesures de diffusion des rayons X aux grands angles.

Je remercie également Monsieur F. WAGNER, Directeur du laboratoire, et tous les membres du LETAM, professeurs, maîtres de conférence, ingénieurs et thésards pour leur soutien moral.

Je ne saurai clore cet avant-propos, sans adresser mes sincères remerciements à mes parents, ma sœur et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de cette période.

SOMMAIRE

INTRODUCTION..... 9

I. Le Polyamide 11..... 13

I.1. Introduction 13

I.2. Les polyamides : généralités..... 13

 I.2.1. Généralités sur la synthèse des Polyamides..... 13

 I.2.2. Structure chimique du PA11 14

I.3. De la structure cristalline à la structure amorphe

L'échelle microscopique..... 15

 I.3.1. La structure cristalline 16

 I.3.1.1. Modèle d'organisation macromoléculaire 16

 I.3.1.2. Morphologie cristalline observée dans le PA11 19

 ➤ La phase triclinique α 19

 ➤ La phase monoclinique β 22

 ➤ La phase pseudohexagonale γ 23

 I.3.2. Les structures non cristalline et amorphe 23

 I.3.2.1. Morphologie non cristalline observée dans le PA11 24

 ➤ La phase δ (haute température)..... 24

 ➤ La phase smectique δ' 24

 ➤ La phase pseudohexagonale γ' 25

 I.3.2.2. Structure amorphe 25

I.4. La morphologie semicristalline

L'échelle mésoscopique 28

 I.4.1. De la lamelle au sphérolite 28

 I.4.2. Morphologie cristalline des Polyamides..... 30

I.5. Généralités sur la déformation des polymères semicristallins.....	31
I.5.1. La déformation dans les cristallites	31
I.5.1.1. Les glissements	32
I.5.1.2. Le maclage	33
I.5.1.3. La transformation martensitique.....	34
I.5.2. La déformation dans l'amorphe	35
I.5.2.1. Comportement de la phase amorphe libre	35
➤ Au-dessus de la transition vitreuse	35
➤ Au-dessous de la transition vitreuse	35
I.5.2.2. La phase amorphe « confinée »	37
➤ Généralités.....	37
➤ Cas du PA11	38
I.5.3. La déformation sphérolitique	39
I.6. Conclusion	40

II. Caractérisation de la microstructure du Polyamide 11..... 43

II.1. Introduction	43
II.2. Mise en forme des échantillons standards de PA11	43
II.2.1. Mode opératoire.....	43
II.2.2. Morphologie semicristalline des échantillons	44
II.3. Définition d'un profil de pics d'un diffractogramme d'un échantillon de PA11.....	46
II.3.1. Méthodologie de l'analyse	46
II.3.2. Critères physiques basés sur la caractérisation des phases du PA11	47
II.3.2.1. La phase cristalline α	47
II.3.2.2. La phase smectique δ'	49
II.3.2.3. La partie amorphe	50
II.3.2.4. Conclusion	51
II.3.3. Choix du type de fonction.....	52
II.4. Définition d'un diffractogramme de PA11 par mise en évidence des phases α et δ' par traitement thermique.....	53
II.4.1. Introduction.....	53
II.4.2. Étude des diffractogrammes d'échantillons trempés puis recuits.....	54
II.4.2.1. Mode opératoire	54

II.4.2.2.	Échantillons trempé (GT-PA11) et trempé/recuit à 80°C (GTR80-PA11).....	55
II.4.2.3.	Échantillon trempé et recuit à 140°C (GTR140-PA11).....	56
II.4.2.4.	Échantillon trempé et recuit à 170°C (GTR170-PA11).....	58
II.4.2.5.	Conclusion.....	59
II.4.3.	Comparaison entre les échantillons Standard, Standard recuit et GTR170-PA11.....	60
II.4.3.1.	Mode opératoire	60
II.4.3.2.	Échantillon Standard (S-PA11)	61
II.4.3.3.	Échantillon recuit (SR120-PA11).....	61
II.4.3.4.	Conclusion.....	62
II.4.4.	Conclusion.....	63
II.5.	Analyse Calorimétrique Différentielle des échantillons de PA11.....	63
II.5.1.	Mode opératoire	63
II.5.2.	Résultats et discussion.....	64
II.5.3.	Conclusion.....	66
II.6.	Conclusion.....	67

III. Méthode d'exploitation des résultats de diffusion des RX

Études préliminaires d'échantillons déformés..... 71

III.1.	Introduction	71
III.2.	Les essais de tractions	71
III.2.1.	Mode opératoire.....	71
III.2.2.	Conditions expérimentales.....	72
III.2.3.	Les courbes chargement/déformation nominales	73
III.2.4.	Discussion sur les courbes de traction	74
III.3.	Mesures en diffusion des RX aux grands angles :	
	construction d'une Figure de Pôles Généralisée.....	75
III.4.	Études préliminaires d'échantillons de PA11.....	79
III.4.1.	Échantillon non déformé.....	79
III.4.1.1.	Étude du quart de couronne	80
III.4.1.2.	Étude du rayon à l'équateur	81
➤	Validation des corrections	81
➤	Évolution des pics de diffraction le long du rayon.....	82
➤	Conclusion	84

III.4.2.	Analyse d'un échantillon déformé à 20%	84
III.4.2.1.	Étude de « l'amas »	84
III.4.2.2.	Analyse du pic de type (001).....	91
III.4.3.	Échantillon déformé à 10%	92
III.4.4.	Minimisation du nombre de mesures en diffusion des RX aux grands angles	94
III.5.	Mesures en diffusion centrale des RX	95
III.5.1.	Conditions des essais de traction	95
III.5.2.	Conditions des mesures en diffusion	96
III.6.	Conclusion	97

IV. Évolution de la microstructure du PA11 sous déformation..... 101

IV.1.	Introduction	101
IV.2.	Interprétation des mesures en Diffusion Centrale des Rayons X.....	102
IV.2.1.	Facteur d'orientation lamellaire et Fonction de distribution d'orientation lamellaire.....	102
IV.2.2.	Orientation des lamelles	103
IV.2.3.	Évolution de la longue période	105
IV.2.4.	Conclusion : Description des mécanismes de déformation interlamellaires.....	107
IV.3.	Évolution des phases non cristallines	107
IV.3.1.	Orientation des chaînes des phases non cristallines.....	108
IV.3.1.1.	Évolution de l'aire des pics en fonction de l'azimut et de la déformation.....	108
IV.3.1.2.	Discussion	109
IV.3.2.	Hypothèses sur la microstructure des phases non cristallines	111
IV.3.2.1.	Évolution des valeurs descriptives	111
IV.3.2.2.	Discussion	113
IV.3.3.	Conclusion : Description de la déformation au sein des phases non cristallines	116
IV.4.	Évolution de la phase cristalline	117
IV.4.1.	Orientation des Plans.....	117
IV.4.2.	Position et Largeur des raies de diffraction	120
IV.4.3.	Conclusion.....	126
IV.5.	Analyse des pics de type (001)	127
IV.5.1.	La raie double de type (001).....	127
IV.5.2.	Tentatives de séparation	128
IV.5.3.	Estimation de l'évolution des aires de chacune des raies	130

IV.5.4. Conclusion	132
IV.6. Comparaison des résultats en DCRX et DRX	134
IV.6.1. Comparaison des facteurs d'orientation des lamelles et du plan (200)	134
IV.6.2. Hypothèse du maillage au sein des lamelles cristallines	134
IV.6.3. Conclusion	136
IV.7. Conclusion.....	137
CONCLUSION GÉNÉRALE	141
ANNEXE I Rappels généraux sur la diffusion des rayons X	147
A.I.1. Pourquoi utiliser des méthodes d'analyse par rayons X ?	147
A.I.2. Introduction à la diffusion cohérente des rayons X par un corps quelconque	147
A.I.3. Rappels sur la diffusion des RX aux grands angles.....	149
A.I.3.1. Le solide amorphe.....	149
A.I.3.2. Le solide ordonné	151
A.I.3.2.1. Le solide d'ordre tridimensionnel - le cristal.....	152
A.I.3.2.2. Le solide d'ordre unidimensionnel - le cristal liquide	153
A.I.4. Rappels sur la diffusion centrale des rayons X.....	154
ANNEXE II Mesures de diffraction des rayons X aux grands angles... 157	
A.II.1. Exploitation des mesures de diffraction des rayons X.....	157
A.II.1.1. Le diffractogramme.....	157
A.II.1.2. Description d'un profil de pic par ses grandeurs caractéristiques	158
A.II.1.3. Méthodes analytiques et numériques de séparation et de lissage	159
A.II.1.4. Les figures de pôles (FDP)	162
A.II.1.5. Interprétation des grandeurs descriptives et Figures de Pôles Généralisées (FDPG).....	164
A.II.2. Description de l'installation et mesures	165
A.II.2.1. Descriptif du goniomètre	165

A.II.2.2. La réflexion	166
A.II.2.3. Corrections des diffractogrammes en réflexion	169
A.II.3. La géométrie de transmission	170
A.II.3.1. Définition.....	170
A.II.3.2. Conditions et corrections expérimentales	175

ANNEXE III Mesures de diffusion centrale des rayons X..... 177

A.III.1. Description et Installation.....	177
A.III.2. Conditions et corrections expérimentales	178
A.III.3. La présentation des résultats	179

BIBLIOGRAPHIE 181

INTRODUCTION

Cette recherche s'insère dans une étude sur le développement de lois de comportement mécanique des polymères semicristallins. Elle a été lancée par Y. Meimon de la Division Mécanique Appliquée de l'Institut Français du Pétrole.

Les objectifs généraux [1] de ce vaste projet sont dans un premier temps de décrire la déformation des polymères dans les ouvrages dans leur environnement puis, dans un deuxième temps, d'optimiser leur utilisation d'un point de vue mécanique. Le but est donc de comprendre les mécanismes de déformation des polymères, de modéliser le comportement mécanique local et de l'intégrer dans une méthode de calcul de l'ouvrage. Afin d'y parvenir, il est nécessaire de franchir plusieurs étapes qui passent par la conception :

1. *d'un modèle physique*, capable de relier la déformation structurale à l'évolution des variables significatives pour l'ingénierie,
2. *d'un modèle mécanique*, capable de relier les formalismes représentant le modèle physique aux principes généraux de la thermodynamique,
3. *d'un modèle numérique*, capable de réaliser le plus correctement possible l'intégration numérique du modèle,
4. *d'un code informatique*, capable d'assurer la qualité du modèle et de faciliter son évolution.

Compte tenu de la variété des domaines d'investigation, ce projet nécessite de nombreuses collaborations entre :

- ⇒ des laboratoires d'université ou d'école : LEMTA (Nancy), LPMM (Metz), ENSMA (Poitiers), LETAM (Metz)
- ⇒ des industriels : IFP (de nombreuses divisions, Paris), ELF-ATOCHEM (Cerdato, Paris)

Cette thèse s'inscrit dans la première étape. Elle met en jeu des moyens d'investigation telles que la diffusion et la diffraction des rayons X permettant la description du polymère à différentes échelles.

Les préoccupations principales du secteur de Recherche et Développement de l'IFP s'étendent dans tous les domaines liés à l'industrie et à l'utilisation des hydrocarbures et de leurs substituts. C'est pourquoi les différents ouvrages touchant ces secteurs d'activité (allant du tuyau flexible de *Coflexip Stena offshore* de transport sous-marin d'hydrocarbures au réservoir d'automobile) dans leur environnement particulier (subissant des sollicitations thermomécaniques, des effets des fluides) ont conduit l'IFP à s'orienter vers l'étude du Polyamide 11.

Très utilisé dans le domaine pétrolier pour ses caractéristiques mécaniques et sa résistance aux milieux agressifs, le PA11 est produit uniquement par ELF-ATOCHEM, sous le nom commercial RILSAN B ®. Une de ses plus grandes particularités est son origine végétale. En effet, l'acide aminé monomère du PA11 est synthétisé par un cycle de réaction à partir de l'huile de ricin.

Cette étude se présente en quatre étapes :

1. *Une étude bibliographique menée sur le polymorphisme du Polyamide 11 et sur les différents modes de déformation au sein des polymères semicristallins.* Nous verrons notamment le large éventail des structures de tous ordres, susceptibles d'être rencontrées dans le PA11 (de la phase amorphe aux phases cristallines en passant par des phases smectiques).
2. *La caractérisation de la microstructure de nos échantillons de PA11 moulé par compression.* Afin d'énumérer les différentes phases présentes dans les échantillons, nous avons appliqué différents traitements thermiques sur différents échantillons. Cette étude a été nécessaire pour séparer les différentes informations confondues sur les diagrammes de diffusion des rayons X aux grands angles appelés « diffractogrammes ».
3. *La méthode d'exploitation des résultats de diffusion centrale et aux grands angles des RX.* Ces deux techniques permettent d'étudier la structure du polymère à des échelles différentes. La diffusion centrale des RX et la diffusion des rayons X aux grands angles sont des méthodes qui permettent d'exploiter les changements de structure respectivement à l'échelle mésoscopique (les lamelles) et microscopique (les macromolécules). Dans ce chapitre, une étude préliminaire sur des échantillons non déformés et déformés est présentée. Cette étude va permettre de nous donner des renseignements sur l'anisotropie structurale du PA11. Elle va permettre de fixer les conditions d'analyse des échantillons déformés à plusieurs taux de déformation.
4. *L'évolution de la microstructure du PA11 sous déformation.* Des échantillons sont déformés à différents taux. Les techniques de diffusion des rayons X vont permettre de décrire le comportement de la structure à l'échelle de la lamelle et de la macromolécule. Nous décrirons ainsi la réorientation des lamelles et des chaînes dans chacune des phases du matériau. Nous détaillerons également les changements des structures lamellaires et macromoléculaires en fonction du taux de déformation et de l'orientation.

Nous terminerons par une conclusion générale.

Un ensemble de trois annexes décrit dans le détail les techniques de diffusion des rayons X, les conditions de mesure et la représentation des résultats.

I. Le Polyamide 11

I.1. Introduction

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre regroupe succinctement les descriptions de la microstructure des Polyamides résultant de nombreux travaux. Elle permet notamment de situer les différentes études réalisées sur le PA11 aux différentes échelles représentatives, allant de l'Angström (l'atome) au micromètre (le sphérolite).

Ainsi, une rapide description chimique des polyamides aliphatiques est présentée dans ce chapitre, suivie de la présentation des différentes structures rencontrées (à l'échelle atomique) et des différentes morphologies semicristallines (à l'échelle micrométrique).

Enfin, une présentation générale de la déformation dans les polymères semicristallins est présentée dans le dernier paragraphe.

I.2. Les polyamides : généralités

Dans ce paragraphe, nous présentons des généralités sur la synthèse et la structure chimique des polyamides.

I.2.1. Généralités sur la synthèse des Polyamides

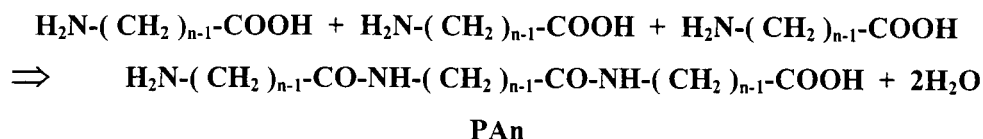
Les polyamides (ou PA) sont des polymères constitués de macromolécules formées par la répétition d'unités possédant un groupe amide ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Les polyamides ou PA peuvent être linéaires comme les Nylons, aromatiques comme le Kevlar® ou encore ramifiés.

Nous ne nous intéresserons qu'aux polyamides à macromolécules linéaires : les Nylons.

La présence du groupe amide leur confère des caractéristiques physiques et chimiques qui les distinguent des autres polymères. Les polyamides sont intéressants pour leurs propriétés spéciales comme leur haut point de fusion, ou leur résistance mécanique [2].

Les deux types de Nylon rencontrés sont :

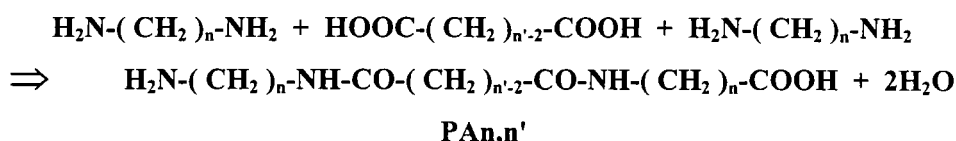
⇒ *Le PA du type « n »* qui polymérise par polycondensation de molécules bifonctionnelles (le cas des aminoacides) :



Exemples rencontrés : PA6, PA11, PA12 ...

Remarque : la macromolécule ainsi condensée est non symétrique : la séquence des atomes dépend donc du sens de lecture le long de la chaîne.

⇒ *Le PA du type « n,n' »* polymérisant par polycondensation de molécules monofonctionnelles (d'une diamine et d'un diacide) :



Exemples rencontrés : PA6,6 PA6,10

Remarque : la macromolécule est symétrique.

La morphologie cristalline des PA repose sur l'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres et sur la position relative des groupes fonctionnels. Les symétries moléculaires y jouent donc un rôle très important.

I.2.2. Structure chimique du PA11

Les propriétés qui distinguent le PA11 des polyamides de type PA6 , PA6,6 et PA6,10 sont : une température de fusion plus basse (au voisinage de 180 - 200 °C) qui est intéressante pour le moulage ou l'injection, une densité plus faible et principalement une plus faible reprise d'humidité.

Le PA11 est obtenu par polycondensation de l'acide amino-undécanoïde appelé C11 (issu de l'huile de ricin). Elle s'effectue en autoclave porté à une température d'environ 250 °C et sous une pression pouvant atteindre 1.5 MPa.

Le motif élémentaire du PA11 a pour formule :



Il est possible d'ajouter aux résines de base des produits de charge ou des plastifiants. Les charges peuvent être du graphite ou du bisulfure de molybdène qui diminuent le frottement, ou des fibres de verre qui améliorent la solidité. Les plastifiants, molécules polaires à pont hydrogène,

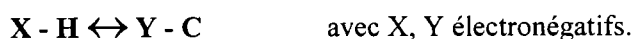
permettent d'obtenir des modules d'élasticité plus bas. Le plastifiant le plus connu est l'eau ; les sulphonamides sont utilisés dans le PA11 [3].

Négligées dans la chimie classique, les interactions moléculaires, appelées également liaisons secondaires, prennent une place très importante dans la chimie macromoléculaire. Dans ce cas, les motifs unitaires se comptant par milliers dans une chaîne, il existe alors un grand nombre d'interactions pour chaque molécule. On rencontre trois principaux types d'interaction :

- interaction de Van Der Waals,
- interaction hydrogène ou pont hydrogène (H),
- interaction ionique.

Les liaisons rencontrées dans les polyamides sont les liaisons de Van Der Waals (10 kJ.mol^{-1}) et les ponts hydrogène (40 kJ.mol^{-1}).

Les ponts hydrogène sont des liaisons électrostatiques du type :



Dans les PA, ces liaisons se réalisent entre les groupes amides (CONH) :



Dans les polyamides de type PAn, seul 1% des groupes amides sont libres à température ambiante [4]. Ces interactions jouent un rôle très important dans l'arrangement entre les macromolécules dans la formation de la maille cristalline. Néanmoins les propriétés mécaniques des polyamides sont plus influencées par la morphologie cristalline que par le rôle des liaisons hydrogène [5, 6] tant que leur enthalpie de dissociation n'est pas affectée par des facteurs extérieurs telles que l'humidité ou la température.

I.3. De la structure cristalline à la structure amorphe

L'échelle microscopique

Ce paragraphe traite de la description du matériau à l'échelle microscopique. Lors du refroidissement d'un polymère à chaînes linéaires à partir de l'état fondu, ou de sa préparation à partir d'une solution, une cristallisation tend à se produire par l'alignement des chaînes les unes par rapport aux autres tel un empilement de cylindres. Ce phénomène tend à minimiser l'énergie globale associée aux liaisons des ponts hydrogène et de Van Der Waals. Les parties cristallines ainsi formées sont étroitement liées à la partie amorphe. Dans un premier temps, ces deux types de zone seront décrites séparément. L'organisation de ces deux parties formant la structure et la microstructure du matériau sera présentée au paragraphe suivant.

I.3.1. La structure cristalline

D'un point de vue général, la cristallisation des polyamides est régie par les groupes amides polaires et leur couplage sous forme de ponts hydrogène (H) dans l'état solide.

I.3.1.1. Modèle d'organisation macromoléculaire

La maille cristalline dépend de l'arrangement des chaînes lui-même régi par les liaisons secondaires, de la conformation et de l'orientation des chaînes. La force de cohésion des ponts H est beaucoup plus importante que celle des autres liaisons secondaires. De ce fait, les ponts H régissent l'organisation des chaînes entre elles. Ainsi les différentes structures rencontrées dans la littérature [7] reflètent différents types de liaison H [5] ; c'est pour cette raison qu'il existe différents types de structure suivant le mode de préparation. Certains types de structure peuvent apparaître à partir du refroidissement du polyamide en fusion (à partir de l'état fondu), ou à partir d'une solution, en changeant la nature du solvant.

Deux manières de regroupements organisés de chaînes de polyamide sont possibles [7-9]. Dans ce type de représentation théorique d'arrangement entre macromolécules, les chaînes sont de conformation plane en « zigzag » (le PA11 possède une séquence de 10 atomes de carbone séparée par des groupes amides dans un même plan) [8, 10]. Tant que les forces de cohésion des ponts hydrogène restent supérieures à celles des autres interactions secondaires intermoléculaires, ces ponts hydrogène se formeront préférentiellement. Il en résulte la formation de *couches* constituées de segments macromoléculaires. Les couches s'arrangent géométriquement de deux façon, dépendant de l'orientation des chaînes :

- ⇒ *Un arrangement parallèle* (l'association la plus forte du réseau macromoléculaire) : dans ce cas, toutes les chaînes sont orientées dans la même direction et le même sens (Figure I-1)
- ⇒ *Un arrangement antiparallèle* : dans ce cas les chaînes sont orientées dans la même direction mais, alternativement, dans des sens contraires (Figure I-2)

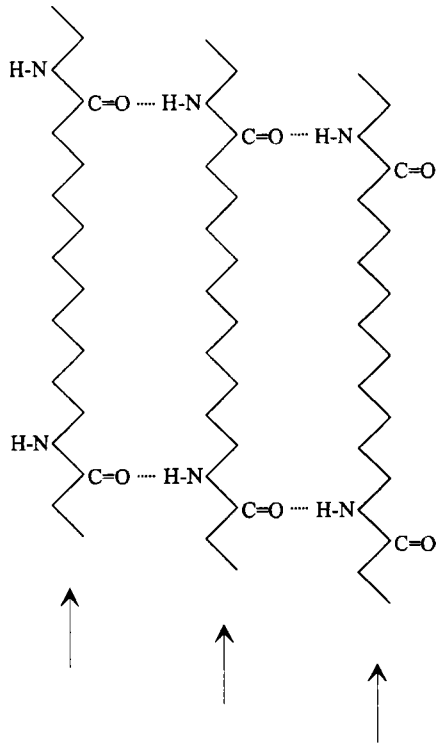


Figure I-1 : Arrangement parallèle des chaînes de PA11 formant une couche

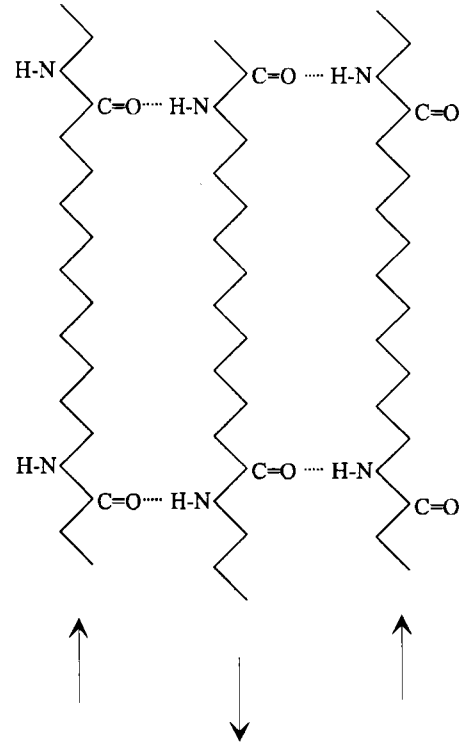


Figure I-2 : Arrangement antiparallèle des chaînes de PA11 formant une couche

Ces couches sont liées entre elles par les liaisons de Van Der Waals et peuvent se présenter selon deux types d'organisation :

⇒ Une organisation nommée α : Figure I-3, les plans formés par les chaînes de manière parallèle ou antiparallèle se disposent de façon décalée progressivement. Cette organisation des couches est considérée comme la plus stable [4, 11].

⇒ Une organisation nommée β : Figure I-4, les couches sont décalées alternativement.

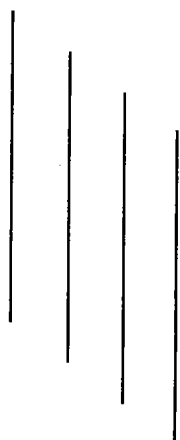


Figure I-3 : Organisation α des couches

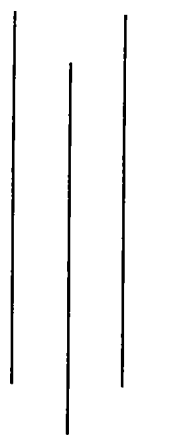


Figure I-4 : Organisation β des couches

Des différentes combinaisons géométriques entre les types de couches et leurs différentes organisations, en découlent quatre structures cristallines pouvant théoriquement être rencontrées dans le PA11 : (α , parallèle), (α , antiparallèle), (β , parallèle) et (β , antiparallèle), nommées *formes* dans la suite du manuscrit.

Un autre type d'arrangement macromoléculaire peut être rencontré. Il est caractérisé par un empilement de type hexagonal des segments de chaînes. Ce type d'arrangement donne naissance à des mailles de structure « *pseudo-hexagonale* ». Ce type de structure est défini de la manière suivante [2] : la maille de cette structure est hexagonale mais la molécule ne possède pas la symétrie hexagonale (cf. Figure I-5).

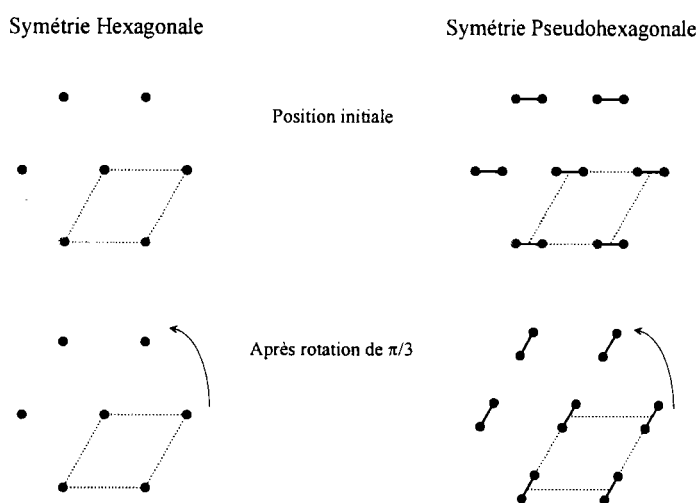


Figure I-5 : Symétrie hexagonale et pseudo-hexagonale avec le plan en pointillés correspondant au plan basal d'une maille hexagonale

I.3.1.2. Morphologie cristalline observée dans le PA11

Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes structures cristallines observées dans le PA11 dans la littérature.

➤ La phase triclinique α

Cette phase stable est obtenue à température inférieure à 95°C à partir :

- ⇒ du recuit d'échantillon de PA11 préalablement trempé à partir de l'état fondu [8, 10, 12],
- ⇒ de la cristallisation à partir de l'état fondu du PA11 [12, 13],
- ⇒ de la cristallisation du PA11 à partir d'une solution diluée de *m*-crésol ou de phénol-chlorohydrine d'éthylène [13, 14].

Tous les auteurs sont d'accord sur ces modes de formation. Par contre, la littérature (Tableau I.1) montre des disparités sur la forme et les paramètres de la maille élémentaire décrivant cette phase [15], et parfois même avec des conditions de cristallisation apparemment identiques [13, 16]. Dans ce paragraphe, seront présentées différentes variantes de la maille élémentaire de la phase α .

La première description de cette maille élémentaire, observée dans des échantillons recuits de PA11 préalablement trempés à partir de l'état fondu, est de type triclinique (Figure I-6). Elle a été décrite en 1959 par Slichter [8]. Sa description est basée sur les calculs faits par Bunn et Garner sur le PA6,6 à l'aide de clichés de diffraction des rayons X [8, 11]. Sa structure est étroitement identique à celle du PA11. Slichter décrit la maille élémentaire par la forme (α , parallèle) (cf. §I.3.1.1). La chaîne moléculaire est parallèle à l'axe $\bar{c}$. Elle est de conformation plane en « zigzag » avec un paramètre de maille *c* égal à la longueur théorique d'une unité répétitive de la macromolécule. Les chaînes et leurs ponts hydrogène sont contenus dans le plan cristallographique (010).

Paramètres de maille						monomère	Références
<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	par maille	
9.6	4.2	15.0	72	90	64	2	Little ^[17]
4.9	5.4	14.9	49	77	63	1	Slichter ^[8]
4.78	4.13	14.9	82	75	66	1	Aelion ^[18]
4.78	4.13	13.1	86	75	66	1	Genas ^[19]
9.5	10.0	15.0	60	90	67	8	Hasegawa ^[15]
9.8	5.25	14.9	50.5	90	72	2	Dosière ^[15]

Tableau I.1 : Différentes données cristallographiques publiées de la phase α [15]

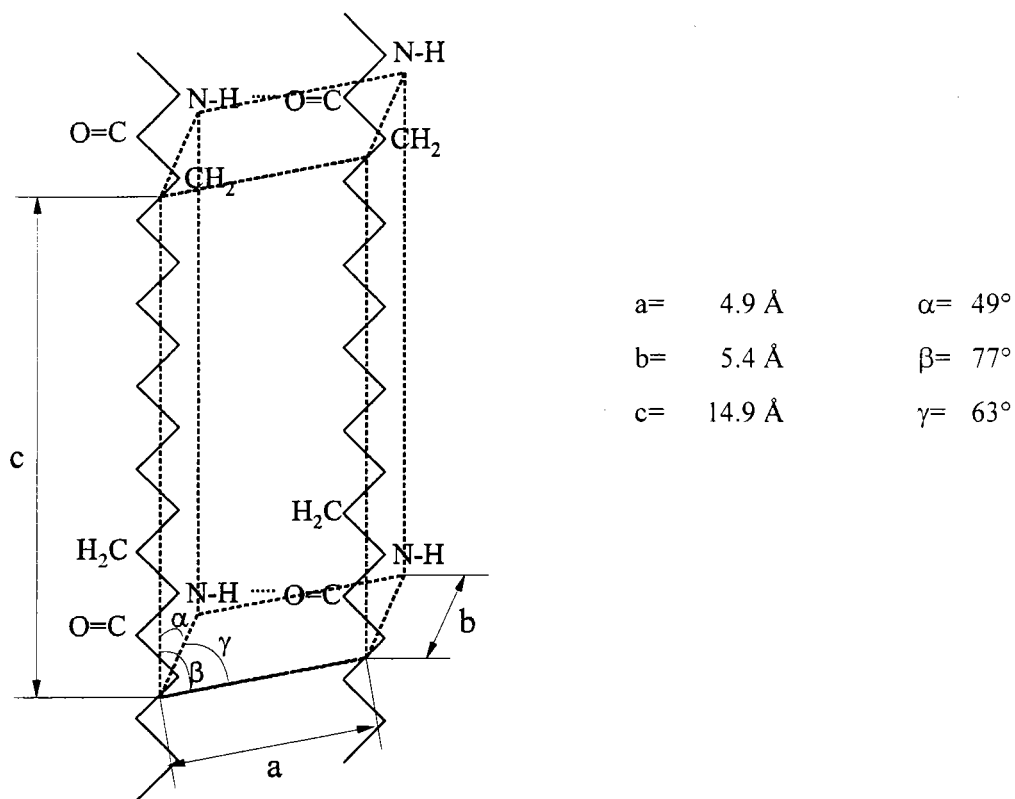


Figure I-6 : Description de la maille triclinique de Slichter.

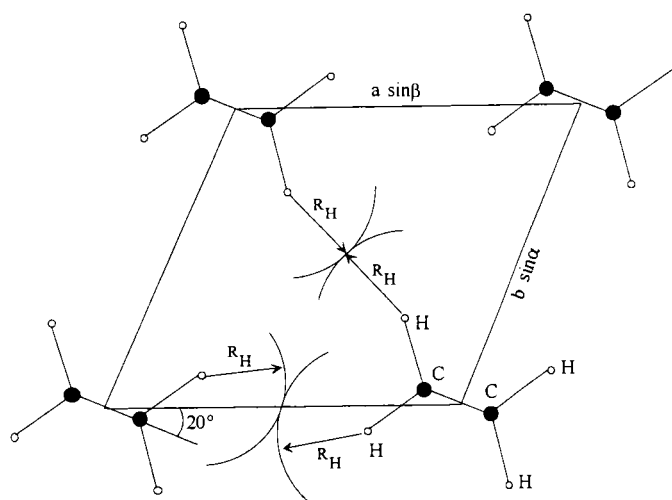


Figure I-7 : Représentation du modèle de Newman.

Cette maille a été ensuite révisée en 1977 par Newman et al. [10]. Dans ce modèle (Figure I-7), les segments plans de chaîne forment un angle de 20° avec le plan (010).

Cependant, l'arrangement « parallèle » des chaînes (Figure I-1) est peu probable pour deux raisons principales :

- ⇒ Le repliement des chaînes à la sortie de la lamelle est alors impossible. Ce repliement ferait changer la chaîne de sens (cf. §I.4.1) ; de ce fait, l'arrangement deviendrait « antiparallèle » (Figure I-2) [7].
- ⇒ D'après la littérature [20-24], la structure la plus stable des PA 'pairs' est obtenue pour un arrangement « antiparallèle ». Dans cette configuration, si les chaînes en « zigzag » restent planes, tous les ponts H sont alors formés et organisés. Dans le cas de l'arrangement « parallèle », seule la moitié des ponts hydrogène peut se former ; pour que la structure reste stable, les chaînes vont se vriller afin de satisfaire le plus possible de ponts H. Dans la cas des PA 'pairs' à court monomère (PA2, PA4, PA6) [20-23], la cristallisation à partir de l'état fondu se fait directement dans l'arrangement « antiparallèle ». Dans le cas des PA 'pairs' à long monomère (PA8, PA10, PA12), la structure cristalline se présente sous la forme « parallèle » [20, 25]. Mais, il suffit de recristalliser ou recuire à haute pression pour que les chaînes reprennent une conformation plane et que leur structure se présente selon un arrangement des chaînes entièrement « antiparallèle » [26]. De plus, la structure stable du PA7 a été décrite comme un arrangement macromoléculaire de type « antiparallèle » [27]. L'ensemble de ces observations fait supposer que l'arrangement « antiparallèle » est probablement celui de la phase α du PA11.

D'autres auteurs ont ainsi présenté des mailles basées sur un arrangement de type « antiparallèle » (Figure I-2) tel que Dosière et Point (Tableau I.1) [15].

En 1990, Autran [28] propose une maille élémentaire triclinique proche de celle décrite en 1984 par Dosière et Point (Tableau I.1) [15] pour des échantillons recuits et laminés. La maille contient deux monomères et est de forme (α , antiparallèle) (cf. Figure I-8). Dans ce cas la chaîne plane est contenue dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, c'est-à-dire (010).

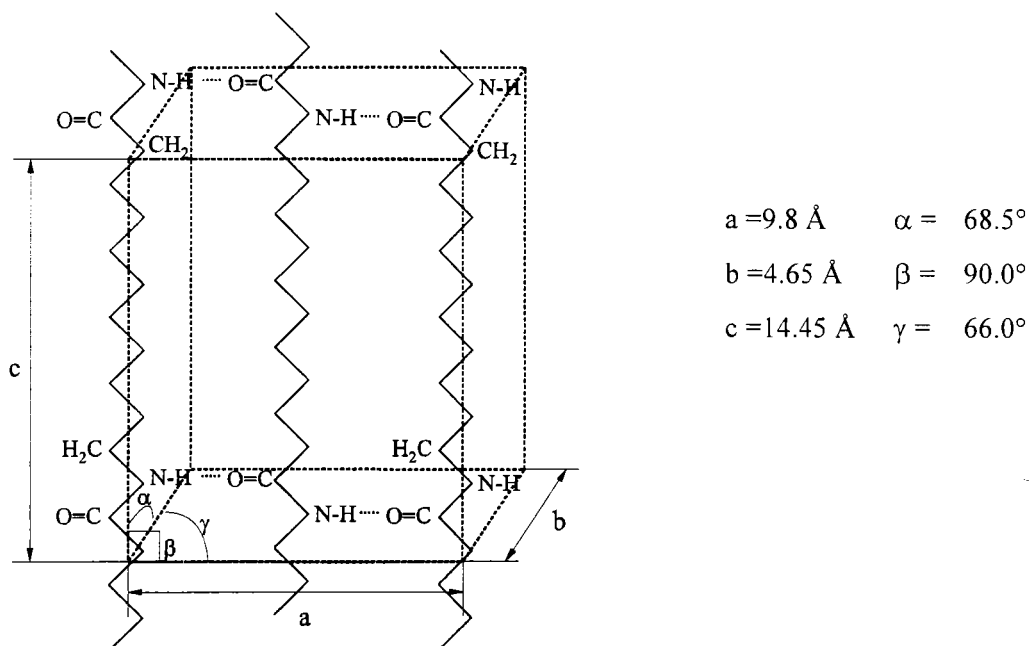


Figure I-8 : Description de la maille triclinique de Autran [28]

En 1996, Dal Maso et Toulhoat [29], de l'IFP, proposent une maille similaire à celle de Autran, mais elle se différencie par les paramètres de maille. Elle a été obtenue par modélisation moléculaire (logiciel BioSym ®) :

$$\begin{array}{ll}
 a = 9.46 \text{ \AA} & \alpha = 52.2^\circ \\
 b = 5.35 \text{ \AA} & \beta = 80.4^\circ \\
 c = 15.17 \text{ \AA} & \gamma = 63.5^\circ
 \end{array}$$

➤ *La phase monoclinique β*

Cette phase cristallise à partir d'une solution à 160°C diluée dans de l'eau contenant 5% d'acide formique [7]. Cette phase, de forme (β , antiparallèle), cristallise en structure fibrillaire, qui est classiquement observée dans d'autres polyamides lors de la précipitation à partir de solution ou lors de l'extrusion de fil.

Les paramètres moyens sont les suivants :

$$\begin{array}{lll}
 a = 9.75 \text{ \AA} & b = 15.0 \text{ \AA} & c = 8.02 \text{ \AA} \\
 & \beta = 65^\circ &
 \end{array}$$

➤ *La phase pseudohexagonale γ*

Cette phase apparaît dans des films cristallisés dans une solution d'acide trifluoroacétique ou dans de l'eau contenant du triéthylèneglycol. Elle est similaire à la phase γ du PA6.

Ses paramètres moyens [7, 14] sont :

$$\begin{aligned} a &= 9.48 \text{ \AA} & b &= 29.4 \text{ \AA} & c &= 4.51 \text{ \AA} \\ \beta &= 118.5^\circ \end{aligned}$$

Cette structure reste stable lors de traitements thermiques mais se transforme en phase triclinique α par déformation [14].

Elle peut être obtenue également par un traitement à l'hydroxyde de sodium, d'échantillons de phase α mis en forme à partir de l'état fondu [16].

I.3.2. Les structures non cristalline et amorphe

Une phase cristalline d'un polymère est décrite comme une organisation macromoléculaire caractérisée par un ordre tridimensionnel à grande distance de la position des chaînes (ou segments de chaîne), et également par un ordre à longue distance dans la conformation et l'orientation de ces macromolécules (cf. § I.3.1.1.).

La phase amorphe ne présente pas d'ordre à grande distance, mais elle présente un ordre à courte distance (cf. §I.3.2.2.). Il existe également des phases intermédiaires caractérisées par un ordre à longue distance unidimensionnel et bidimensionnel, familières dans les cristaux liquides [30]. Par analogie avec ces derniers, certaines phases rencontrées dans les polymères, métastables, sont appelées phases smectiques ou nématiques.

Dans les polymères, il a été également défini des mésophases thermotropiques [31]. Ces phases constituent le lien entre les phases classiques qui sont le cristal (phase solide) et l'état fondu (phase liquide). Ces mésophases sont au nombre de trois : le « condic crystal », le « plastic crystal » et le « liquid crystal » qui sont respectivement de plus en plus désordonnées, tendant ainsi vers la phase liquide du polymère en fusion. Le « condic crystal » est défini par un ordre à longue distance en position et en orientation des segments de chaîne mais par un désordre dynamique dans leur conformation. Le « plastic crystal » est défini par un ordre à grande distance dans la position des segments de chaînes et un désordre dynamique dans leur orientation. Quant au « liquid crystal », plus proche du liquide que du cristal, cette dernière mésophase est caractérisée par un ordre à longue distance dans l'orientation des segments mais un désordre dynamique dans leur position.

I.3.2.1. Morphologie non cristalline observée dans le PA11

➤ La phase δ (haute température)

La phase δ haute température est une mésophase décrite comme un « *condis crystal* » (dynamic conformational disorder crystal), d'après la définition de Wunderlich *et al* [31]. Sa structure est décrite par un réseau de ponts hydrogène ordonné pseudohexagonal dynamique [13]. En d'autres termes, cette structure est définie par un réseau de ponts H où les segments de chaîne possèdent une grande mobilité thermique. Contrairement à la phase α , les ponts hydrogène de la phase δ ne sont pas contenus uniquement dans les couches, mais peuvent se former ou se rompre dans les six directions hexagonales perpendiculaires à l'axe de la chaîne.

Les paramètres de la maille équivalente ont été proposés par Autran [28] :

$$\begin{aligned} a &= b = 4.1 \text{ \AA} & \alpha &= \beta = 90^\circ \\ c &= 12.0 \text{ \AA} & \gamma &= 120^\circ \end{aligned}$$

La transition de la phase α à la phase δ est réversible et continue, semblable à la transition de Brill, que l'on retrouve dans le PA6,6 [32-34]. Cette transition est réalisée par une inclinaison des chaînes par rapport au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ jusqu'à l'obtention d'un angle droit (Figure I-9) [10, 32]. Elle apparaît dans un petit domaine de température lors du refroidissement mais s'étend sur une large plage de température lors du chauffage [28].

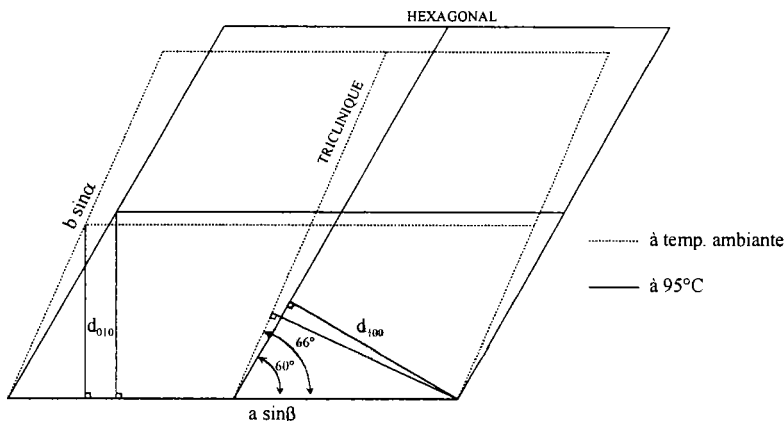


Figure I-9 : Transition de phase $\alpha \rightarrow \delta$ [10].

➤ La phase smectique δ'

La phase δ' est de type smectique et présente un ordre unidimensionnel. Les chaînes forment un empilement compact, sa structure est alors assimilée en première approximation à un

réseau de type pseudo-hexagonal (Figure I-5). La structure smectique est présentée en Annexe I Figure A.I-4.

Cette phase métastable a été nommée δ' car les clichés de diffraction X la caractérisant ressemblent à ceux de la phase δ , présente à haute température (cf. paragraphe précédent) [33].

La cristallisation dépend du type de polyamide [35] ; par trempe, les polyamides 'pairs' peuvent être obtenus dans un état complètement amorphe, tandis que les macromolécules des polyamides 'impairs' s'organisent toujours, c'est en particulier le cas du PA11. En effet, la phase δ' , d'un point de vue cinétique, est favorisée par rapport à la phase stable α et se forme par refroidissement rapide ou par trempe à partir de l'état fondu [17, 28, 36-38]. Cette phase métastable a tendance à disparaître au dépend de la phase stable α par recuit ou par mise en forme sous haute pression (de l'ordre du kbar) [36]. Sa formation est due à l'aptitude des macromolécules à s'arranger entre elles en maximisant le nombre de ponts hydrogène sans grandes contraintes géométriques. Cette particularité est due à la longue séquence de groupements CH_2 , séparant les groupes amides de la macromolécule. Elle induit un relatif désordre dans l'empilement des segments de chaîne. Le résultat est une distribution aléatoire des types d'arrangement « parallèle » et « antiparallèle ». Les chaînes sont alors connectées entre elles par des ponts hydrogène distribués aléatoirement en direction et distance.

➤ *La phase pseudo-hexagonale γ'*

Cette phase métastable pseudo-hexagonale est l'équivalente de la phase γ mais montrant des ponts hydrogène dont l'orientation est aléatoire. Elle est produite en traitant la phase δ' avec du gaz HCl ou DCl et ensuite exposée à la vapeur de D_2O [39].

I.3.2.2. Structure amorphe

Les corps amorphes sont généralement caractérisés par une absence d'ordre à longue distance [30, 40]. Mise à part la densité, les différences entre un solide amorphe et un liquide résident dans les mouvements microscopiques atomiques et dans la réponse aux déformations mécaniques. Dans un solide, la mobilité est nettement plus faible que dans un liquide où les atomes peuvent se déplacer plus facilement. Cette propriété microscopique est due aux interactions interatomiques beaucoup plus intenses dans les solides amorphes que dans les liquides.

Deux définitions du corps amorphe ont été introduites en les reliant à l'état cristallin. D'après Bernal [41], l'ordre à courte distance de la phase amorphe ne présente aucun lien avec l'ordre cristallin. Par contre, la théorie de Hosemann [42] admet que la phase amorphe est le résultat de distorsions paracrystallines du réseau cristallin.

Dans les polymères semicristallins, la structure de la phase amorphe est très importante. Elle est présente sous deux formes différentes (cf. §I.4.) :

- ⇒ la phase amorphe « libre » ou « intersphérolitique », elle est présente entre les sphérolites,
- ⇒ la phase amorphe « confinée » ou « intrasphérolitique », celle-ci est placée entre les cristallites ou les lamelles, elle ne présente pas le même comportement mécanique que la phase « libre » ; les chaînes sont confinées entre les cristallites et ancrées à ces cristallites.

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à la définition de la phase amorphe en général. Nous présenterons ultérieurement les différences entre les comportements mécaniques de ces deux types de phase au §I.5.2.

La phase amorphe joue un rôle important au sein des polymères semicristallins. En effet, elle reflète son histoire thermomécanique. En jouant un rôle primordial sur la cristallisation, elle entre en jeu dans la corrélation entre sa morphologie et les propriétés du polymère, comme par exemple la perméabilité aux gaz, ou des propriétés mécaniques telle que la ténacité dans les polymères fragiles. Cette structure est décrite par l'organisation macromoléculaire, qui est définie par le degré d'ordre dans l'arrangement des macromolécules, dans les conformations et les orientations macromoléculaires présentes [43]. L'ordre dans l'arrangement des chaînes est la régularité avec laquelle les segments de chaînes sont empilés. L'ordre dans les conformations macromoléculaires est décrit par une quelconque régularité dans les conformations moléculaires présentes et dans les longueurs des segments de chaînes.

Flory [44] a ainsi montré que la compréhension des propriétés physiques passe nécessairement par la compréhension de l'empilement et de la conformation des chaînes macromoléculaires au sein de la phase amorphe d'un polymère semicristallin.

Deux types de modèles structuraux sont habituellement utilisés pour la description de la phase amorphe :

- ⇒ Le premier, basé sur le modèle de Flory [44] est celui de la pelote statistique. Les macromolécules sont alors capables de prendre de nombreuses conformations spatiales aléatoires semblables à celles du polymère dans son solvant θ . Le volume alors occupé par la macromolécule est caractérisée par son rayon de giration, qui est la distance d'inertie par rapport à son centre de gravité électronique. La présence de morphologies organisées (telles les phases mésomorphes, nodules, agrégats de feuillets) au sein de l'amorphe dans cette représentation est impossible. Ce modèle a été conforté par les données présentées par de nombreux auteurs [45, 46] montrant un rayon de giration dans le solide identique à celui trouvé pour le polymère dans son solvant θ . Mais ces données ont été retrouvées également par d'autres modèles structuraux, présentés ci-dessous, caractérisés par une orientation locale

ordonnée des chaînes. Il a été également montré que le rayon de giration est peu affecté par la cristallisation dans plusieurs cas de polymères [47].

⇒ Le deuxième type de modèle suppose la présence de régions localement ordonnées au sein de la partie amorphe d'un polymère solide. Ces régions sont caractérisées par différents degrés d'ordre dans l'orientation de segments de chaîne. Deux modèles principaux en découlent : les modèles « bundles » et les modèles « clusters » [48]. Ces structures localisées sont des empilements plus ou moins compacts de segments de chaîne. Les modèles de type « bundles » décrivent la phase amorphe par la présence de fractions de chaînes présentant une conformation en pli, formant ainsi des « bundles » (Figure I-10). Les modèles « clusters » supposent par contre que les segments de chaîne de ces régions ordonnées se présentent comme des « fagots » sans conformation en forme de pli (Figure I-10). Ces structures sont analogues à celles retrouvées dans les morphologies possibles des lamelles dans les parties cristallines (cf. §I.4.1.). Ces régions organisées peuvent atteindre des diamètres de 300 Å selon la structure chimique et la masse moléculaire du polymère. Ce type de structure a notamment été observé par microscopie électronique des polymères amorphes [49-51].

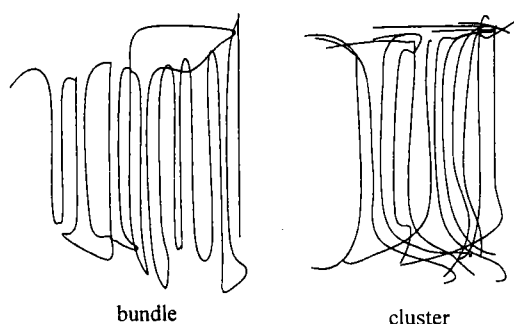


Figure I-10 : Régions à orientation ordonnée des segments de chaînes

La phase amorphe peut subir des transitions associées à des mouvements moléculaires des macromolécules en fonction de la température et de la pression. Ces transitions sont accompagnées d'un changement rapide des propriétés. La transition la plus importante est la transition vitreuse, notée α qui correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Elle est associée à la mise en mouvement coopératif de toutes les macromolécules. Elle apparaît non pas à une température définie mais dans une plage de température ; une valeur caractéristique de cette plage est prise comme température de transition vitreuse appelée T_g . La mesure de T_g peut s'effectuer par Analyse Enthalpique Différentielle ou par Spectrométrie mécanique.

Dans les polyamides, la transition vitreuse est considérée comme la rupture du réseau formé par les liaisons hydrogène dans la zone amorphe lors de la montée en température. Lors du refroidissement, le réseau est lent à se reformer. En effet, les ponts hydrogène se reformant sont

contraints à se répartir de manière homogène, dû à leur distribution par intervalles le long des chaînes. Par conséquent, la température T_g des polyamides dépend autant du rapport du nombre de sites des ponts hydrogène occupés sur celui des sites non occupés que de la température à laquelle le réseau a été formé [52], d'où l'importance de la cinétique dans la transition vitreuse.

I.4. La morphologie semicristalline

L'échelle mésoscopique

Dans le paragraphe précédent, il a été question de la description de la structure des parties cristalline, non cristalline et amorphe, à l'échelle de la macromolécule, c'est à dire atomique. La morphologie semicristalline est l'arrangement entre ces phases, qui s'étend jusqu'à l'échelle micrométrique [53]. Les propriétés physiques du matériau en dépendent directement.

I.4.1. De la lamelle au sphérolite

Le modèle le plus ancien décrivant la morphologie semicristalline date des années 1930 et est connu sous le nom du « *micelle à franges* » où les macromolécules participent à plusieurs cristallites voisins orientés aléatoirement dans une matrice amorphe (Figure I-11) [54, 55]. Ce modèle rend compte dans une certaine mesure des propriétés macroscopiques des polymères semicristallins, il n'est pas compatible avec l'observation par rayons X [56].

Avec l'apparition du microscope électronique, des lamelles d'une centaine d'Angström d'épaisseur (les cristallites) ont été observées lors d'études de monocristaux de polyéthylène formés en solution diluée [57, 58]. De nouveaux modèles en ont découlé. C'est ainsi que le concept de chaînes repliées a été introduit [57]. Les lamelles sont alors constituées de chaînes parallèles repliées sur elles-mêmes, le pli formant la surface de la lamelle. Chaque lamelle est séparée par une zone amorphe. Cependant par l'expérience il apparaît que ce modèle régulier n'est que théorique. Un second modèle montre des chaînes repliées elles aussi mais d'une façon irrégulière, formant des plis "flottants" délimitant toujours la surface de la lamelle. Un troisième modèle appelé « *switchboard* » montre cette fois les chaînes parallèles sortant de la lamelle, formant une couche amorphe constituant sa surface. Puis elles se perdent dans la zone amorphe et peuvent se retrouver dans une lamelle avoisinante. Le modèle restant le plus proche de la réalité reste la combinaison de ces trois modèles (Figure I-12). Une même chaîne peut aussi bien appartenir à plusieurs cristallites et à la zone amorphe [53]. Ces macromolécules qui constituent les liaisons entre cristallites passant dans la zone amorphe sont nommées molécules de liaisons. Elles jouent

un rôle important dans la déformation et la résistance du polymère. Les études réalisées par diffraction électronique sur des monocristaux de polymères (PE ; PA6,6 ; POE... [59]) ont montré que les chaînes présentent une orientation proche de la direction normale au plan de la surface de la lamelle.

Dans la plupart des polymères semicristallins obtenus à partir de l'état fondu, c'est à dire par cristallisation en masse, les lamelles vont croître de façon radiale afin de former des sphérolites. Cette structure multilamellaire sphérolitique est caractéristique d'une cristallisation libre de toute contrainte à partir de l'état fondu. Les contraintes pouvant influencer la cristallisation sont de deux types : de type mécanique, due à l'agitation de l'état fondu (liquide visqueux) ou de type thermique provenant d'un fort gradient de température.



Figure I-11 : Modèle du micelle à franges

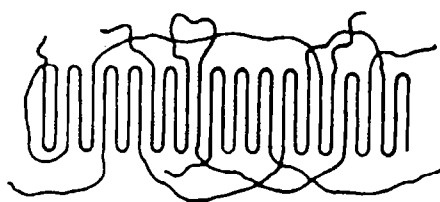


Figure I-12 : modèle de la lamelle

Les sphérolites peuvent se présenter sous deux formes (Figure I-13), qui diffèrent en leur centre [53, 60]. La forme A représentée (Figure I-13) est obtenue généralement à partir d'une germination hétérogène (impureté), tandis que la forme B apparaît à partir d'un germe homogène (une lamelle). Dans ce dernier cas, la partie centrale de part et d'autre du germe présente une structure hétérogène.

Dans ces deux cas, les macromolécules seront orientées plus ou moins perpendiculairement au rayon du sphérolite.

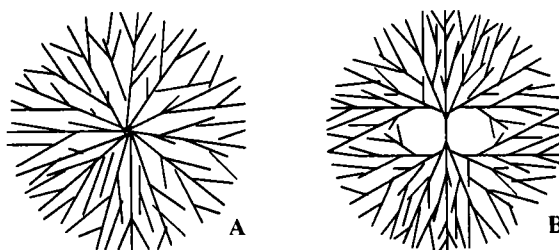


Figure I-13 : Schéma des coupes diamétrales des deux types de sphérolites rencontrés

I.4.2. Morphologie cristalline des Polyamides

Comme de nombreux polymères semicristallins, les polyamides cristallisent sous forme sphérolitiques. Ils peuvent néanmoins cristalliser sous forme non sphérolitiques, il s'agit alors de structures orientées de type fibrillaire. Ces structures sont rencontrées dans des mises en forme sous fort gradient thermique ou sous contraintes mécaniques (création de fibres).

Les principales études morphologiques ont été réalisées sur le PA6,6 et sur le PA6. Des modèles en ont été tirés et appliqués aux autres polyamides [6, 32, 60-65]. Quatre différents types de sphérolites qui dépendent des conditions de cristallisation en découlent. Ils sont caractérisés par la nature de leur biréfringence, due à l'anisotropie de la réfraction des cristaux liée à l'alignement des ponts hydrogène, appartenant par convention au plan $(\vec{a}, \vec{c})$:

1. Les Sphérolites Positifs : sont caractérisés par un indice de réfraction plus grand dans la direction radiale. De nombreuses études regroupant des données issues de la spectrométrie infrarouge, de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique sur le PA6,6 [4, 63] ont montré que les sphérolites positifs sont constitués de fibrilles : les chaînes repliées s'organisent sous formes de ruban qui, à leur tour, sont regroupés en se vrillant formant ces fibrilles. Les plans formés par les ponts H croissent parallèlement au rayon des sphérolites dans la direction de l'axe $\vec{a}$.
2. Les Sphérolites Négatifs : sont caractérisés par un indice de réfraction plus grand dans la direction tangentielle. Ils croissent plus rapidement et possèdent un taux de cristallinité plus élevé que les sphérolites positifs [4, 2]. Les plans formés par les ponts H croissent perpendiculairement au rayon du sphérolite ; les lamelles croissent suivant l'axe $\vec{b}$ et sont plus petites que celles rencontrées dans le sphérolite positif [63]. *Ce type de sphérolite n'a pas été observé dans le PA6,6, mais est le seul observé dans le PA11* [63].
3. Les Sphérolites Non Biréfringents : apparaissent sombres sous polariseurs croisés. Ils sont le résultats d'un mélange d'une croissance type positif et négatif [2].
4. Les agrégats Sphérolitiques : croissent simultanément avec les sphérolites négatifs avec une vitesse plus élevée. Leur apparence au microscope optique est généralement similaire à celle des sphérolites positifs. L'axe $\vec{b}$ des cristallites est parallèle au rayon des sphérolites mais cette orientation dépend de l'épaisseur des films réalisés [2].
5. Les « spherulitic brushes » et « row structures » : sont des structures moins bien définies. En effet, les quatre descriptions précédentes sont issues de cristallisations en laboratoire dans des conditions particulières et contrôlées, et généralement, dans des films minces. Cependant les procédés industriels de mise en forme ne peuvent reproduire de telles conditions, en particulier

celle de température, où les pièces subissent un fort gradient dans leur épaisseur (exemple des plaques moulées par compression). C'est ainsi que ces structures non sphérolitiques apparaissent plus ou moins parmi les sphérolites classiques. Les « spherulitic brushes » sont caractéristiques de la microstructure de la « peau » des plaques moulées par compression et des pièces extrudées. Cette couche superficielle est constituée d'un empilement, perpendiculaire à la surface, de minces sections radiales de sphérolites. Cette microstructure de la « peau » est due à de nombreux germes à la surface très rapprochés les uns des autres. Dans ces conditions, les sphérolites ne peuvent croître de façon sphérique mais croissent dans une seule direction, formant ainsi une forme de « brosse ». Quant aux « row structures » présentes au sein des pièces, leur formation résulte d'un alignement des germes produit par la combinaison de lignes d'écoulement, d'un refroidissement rapide de l'état fondu et la présence d'impuretés solides. Ces « row structures » sont souvent observées dans des barreaux de large diamètre [2].

I.5. Généralités sur la déformation des polymères semicristallins

Nous allons nous intéresser à la déformation du PA11 en dessous de sa température de transition vitreuse. Comme tous les polymères semicristallins, la déformation peut se localiser aussi bien dans la phase cristalline que dans la phase amorphe. Nous verrons également qu'elle peut être caractérisée à différentes échelles : microscopique (chaîne), mésoscopique (lamelle) ou macroscopique (sphérolite).

I.5.1. La déformation dans les cristallites

La déformation plastique des cristaux de polymère soumis à une faible déformation est de nature cristallographique. Dans ce cas, l'ordre cristallin n'est globalement pas détruit. Les modes de déformation plastique sont soit des glissements, soit du maclage soit une transformation de phase.

Les études sur la déformation des cristallites de PA11 sont peu nombreuses. Nous allons donc nous référer aux travaux sur la déformation des cristaux de PA6,6, un polyamide plus étudié dont la structure est proche de celle du PA11 (cf. I.3.). Indépendamment de l'énergie d'activation de ces mécanismes, nous présentons dans ce chapitre les différents modes de déformation.

I.5.1.1. Les glissements

Les glissements sont les mécanismes de déformation les plus importants et les plus fréquents dans les polymères semicristallins. Un système de glissement est défini par un plan cristallographique (hkl) et une direction cristallographique [uvw] dans lequel a lieu le glissement.

Les lamelles cristallines des polyamides sont constituées de trois types de liaisons : des liaisons covalentes (le long de la chaîne), des liaisons hydrogènes et de Van Der Waals (entre les chaînes). Ces différentes interactions limitent les possibilités de glissement. L'énergie de liaison des ponts H est jusqu'à cinq fois supérieure à celle des liaisons de Van Der Waals (cf. §I.2.2). Étant donnée la grande énergie des liaisons covalentes, nous pouvons admettre que les seuls systèmes de glissement actifs sont ceux dont le plan contient l'axe de la chaîne [Haudin, G'sell 66]. Les glissements de chaînes interviendront donc préférentiellement dans les plans (010), qui contiennent les ponts H (cf. Figure I-8 et Figure I-14). Deux types de directions de glissement sont donc possibles :

- ⇒ le glissement dans la direction de la chaîne : les systèmes de glissement de type (010)[001],
- ⇒ le glissement perpendiculaire aux chaînes : les systèmes de glissement de type (010)[100].

Les études sur la déformation du PA6,6 [67] et du PA11 [68] ont montré que les systèmes de glissement se réduisent à (010)[001]. Les glissements se produisent le long des chaînes entre les plans contenant les ponts H. Ils entraînent, dans les faibles déformations, un cisaillement de parties de lamelle (cf. Figure I-14 [Haudin, G'sell 66]) sans les détruire pour autant [69]. Dosière et *al.* [68] ont montré que les glissements interlamellaires, à l'échelle de la maille, étaient plus faciles dans le sens (+) que dans le sens (-) de la direction de glissement [001], indiqués Figure I-15 [68]. Nous pouvons l'expliquer par la non centrosymétrie de la maille.

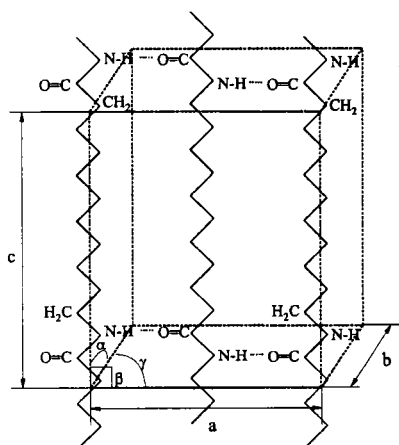


Figure I-8 : maille élémentaire triclinique [28]

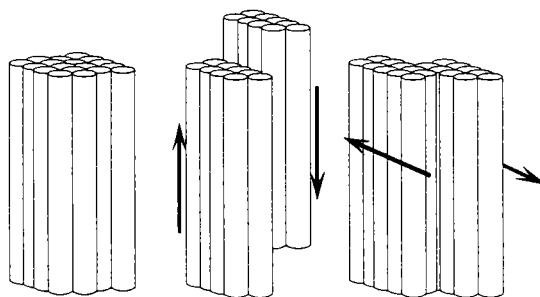


Figure I-14 : Glissement le long des chaînes
[Haudin, G'sell 66]

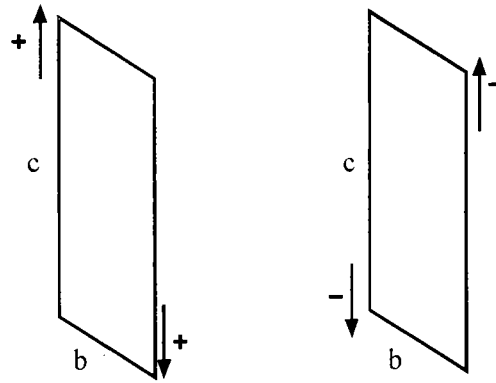


Figure I-15 : Cisaillement des cristallites de PA11 [68]

I.5.1.2. Le maclage

Cette transformation apparaît lorsque les cristaux ne sont pas orientés favorablement pour faciliter les glissements. Elle résulte d'une déformation par cisaillement dans des plans ne contenant pas les chaînes.

Dans le maclage, une partie du cristal subit un cisaillement simple par rapport au reste du matériau (cf. Figure I-16). Cette partie est appelée « macle ». Elle se trouve en position symétrique des portions de cristal situées de part et d'autre des plans parallèles appelés « plans de macle ». Les plans de macle sont des plans cristallographiques. La direction du cisaillement subi par la macle est nommée « direction de macle ». Ce mode de déformation plastique nécessite plus d'énergie que le glissement. En effet, les atomes subissent un cisaillement d'autant plus important qu'il est éloigné du plan de macle.

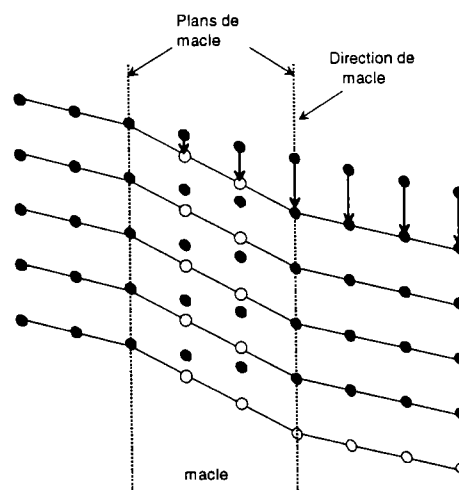


Figure I-16 : Géométrie du maclage [Haudin, G'sell 66]

Les observations menées dans le PE [70, 71, 72] ont montré que le maillage se produit selon les plans de type $\{110\}$ ou de type $\{310\}$ de la structure orthorhombique autour de l'axe des chaînes. Pour le PE, ce mécanisme a été observé dans les premiers stades de la déformation. Dans le PA6,6, seul le maillage selon les plans de type $\{110\}$ a été observé [72]. Lors d'une faible déformation, les parties du réseau des lamelles de PA6,6 assujetties au maillage sont celles dont les plans (010) sont perpendiculaires à l'axe de traction. La Figure I-17 présente plus en détail ce type de transformation. Ce maillage déplace les chaînes les unes par rapport aux autres par glissement, mais ne change pas l'orientation des chaînes.

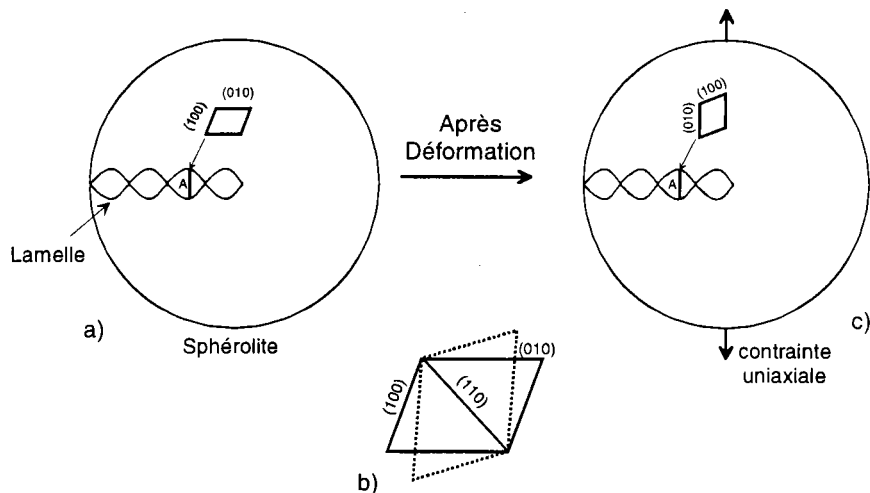


Figure I-17 : Maillage au sein du PA6,6 sphérolitique

- a) section de sphérolite non déformé à lamelles torsadées. En position A, les cristallites sont favorablement orientés pour subir un maillage de plan de type (110).
- b) maillage de type (110) de la maille élémentaire vu perpendiculairement aux chaînes.
- c) section de sphérolite ayant subi une faible déformation, les cristallites A sont maclés. [72]

Autran [28] a évoqué ce type de maillage pour le PA11, lors d'une étude sur la déformation de films de PA11. Les clichés de diffraction X d'un échantillon maintenu à 15% de déformation montrent des réflexions importantes de type $(hk0)$ dans la direction de déformation. Il définit le plan (210) comme plan de macle.

I.5.1.3. La transformation martensitique

Ce type de transformation a été observé dans le PE fortement étiré. La phase orthorhombique se transforme en phase monoclinique. Ce mode de déformation a besoin de plus d'énergie que les autres de modes de déformation tels que les glissements ou le maillage [73].

I.5.2. La déformation dans l'amorphe

La déformation dans la phase amorphe va dépendre essentiellement des mouvements des macromolécules, qu'elle se déroule au-dessus ou en dessous de la transition vitreuse.

Afin de mieux comprendre le comportement de la phase amorphe confinée dans les polymères semicristallins, nous décrivons ci-dessous succinctement le comportement général d'un polymère amorphe « libre ». Dans ce paragraphe, les différents comportements sont présentés d'un point de vue microstructural.

I.5.2.1. Comportement de la phase amorphe libre

➤ *Au-dessus de la transition vitreuse*

Les polymères amorphes ont un comportement de type caoutchoutique au-dessus de leur température de transition vitreuse. Ce comportement est lié essentiellement aux changements de conformation des chaînes. Ces dernières sont capables de se déformer entre les « points d'ancrage » (ou point d'enchevêtrement) que constituent le réseau macromoléculaire. Ce type de déformation est réversible. Dans les grandes déformations, il y a désenchevêtrement, la déformation devient alors irréversible. Ce comportement caractérise l'écoulement visqueux [Verdu 66].

➤ *Au-dessous de la transition vitreuse*

Dans les polymères vitreux, les mouvements des macromolécules sont régis par les liaisons moléculaires. Les liaisons sont de nature soit intramoléculaire, d'énergie de cohésion les plus fortes, soit intermoléculaire, les plus faibles.

Dans le cas des PA, les liaisons intramoléculaires sont les liaisons covalentes et les liaisons intermoléculaires sont les ponts hydrogène et les liaisons de Van Der Waals (cf. §I.2.2).

Les mouvements moléculaires possibles sont :

- ⇒ la rotation de radicaux,
- ⇒ le changement de conformation de type « manivelle »,
- ⇒ les sauts de segments de chaîne.

Lors de la déformation, des mouvements locaux engendrent des alignements de segments de chaîne et la germination-croissance de micro-domaines cisailés. Les deux principales descriptions des mécanismes microstructuraux de la déformation sont :

⇒ D'après Perez [74, Perez 66], la déformation non élastique résulte de la nucléation de micro-domaines cisailés dans des sites où la mobilité moléculaire est la plus élevée. Ces sites sont liés à l'existence de « défauts quasi-pontuels ». En effet, au sein de la structure désordonnée, les molécules ou les atomes peuvent occuper des sites dont l'énergie n'est pas minimale, ils sont appelés « défauts quasi-pontuels ». La Figure I-18 représente schématiquement les étapes de l'évolution des micro-domaines cisailés dans le plan où le cisaillement est le plus fort. La ligne bordant l'aire hachurée est une boucle de dislocation.

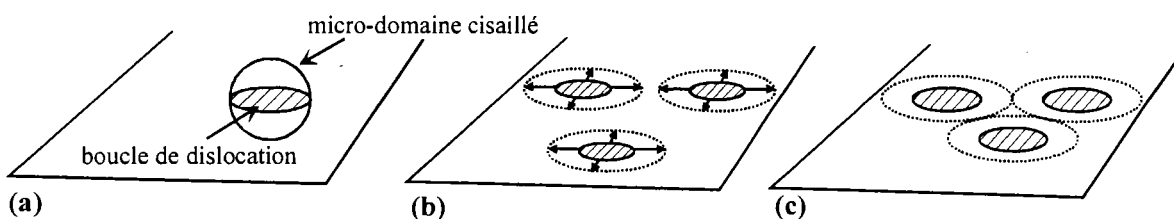


Figure I-18 : Représentation de la nucléation (a), l'expansion (b) et la coalescence (c) de micro-domaines cisailés

⇒ D'après Escaig [75], la déformation résulte également de la nucléation et de l'agrandissement de micro-domaines cisailés. Dans ce cas, la nucléation a lieu de préférence dans les zones où les empêchements stériques sont les plus faibles pour un niveau de contrainte élevé. Lorsque le défaut atteint une taille critique pour une contrainte donnée, il génère des bandes de cisaillement sous forme de disque, correspondant à des boucles de dislocation.

Dans ces deux descriptions, des défauts vont générer des zones localisées cisailées sous l'effet de la contrainte. Ces zones sont considérées comme des boucles de dislocation à l'intérieur desquelles les segments de chaînes macromoléculaires vont s'aligner. L'expansion de ces boucles est possible grâce aux relaxations moléculaires autour de celles-ci. Ces relaxations moléculaires constituent une zone de contraintes internes accommodant la déformation (Figure I-19).

Ces deux descriptions se différencient surtout dans le mode d'expansion des zones cisailées après le seuil d'écoulement plastique.

D'après la théorie de Perez [74, Perez 66], les micro-domaines cisailés sont définis comme étant des dislocations associées à une énergie de type élastique. Les processus de nucléation et d'expansion des micro-domaines cisailés produisent donc une déformation recouvrable (Figure I-18.(a) et (b)). Ces processus apparaissent alors avant le seuil d'écoulement plastique. Lorsque les zones de contraintes internes des boucles en expansion se touchent, une partie de ces contraintes élastique s'annihile. Les bandes de cisaillement vont donc pouvoir se propager plus facilement, il y

a coalescence (Figure I-18.(c)) Leur énergie élastique dissipée, cette coalescence entraîne la non recouvrance de la déformation, en d'autres termes, la viscoplasticité.

D'après la théorie d'Escaig [75], la propagation des boucles de cisaillement est limitée par les enchevêtrements. Lorsque ces obstacles sont franchis, c'est l'apparition de la viscoplasticité.

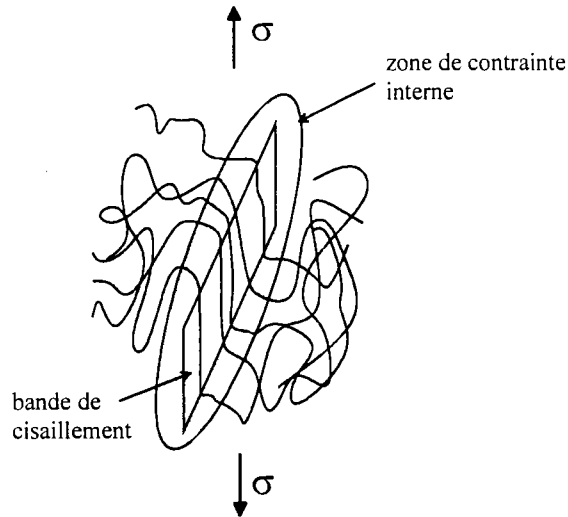


Figure I-19 : Bande de cisaillement entourée de la zone accommodant la déformation

I.5.2.2. La phase amorphe « confinée »

Dans les polymères semicristallins, la phase amorphe est en grande partie confinée entre les cristallites (cf. §.I.4). Elle ne va donc pas présenter le même comportement lors d'une déformation. Les chaînes sont ancrées dans les lamelles ce qui limite leur longueur et leur mobilité pour que la déformation soit totalement caoutchoutique. Dans les polyamides les liaisons hydrogène réduisent encore davantage la mobilité des chaînes entre les enchevêtrements.

➤ Généralités

De nombreux auteurs [69, 76, 77] ont décrit la déformation de la phase amorphe des polymères semicristallins par des glissements et séparations interlamellaires (Figure I-20). Ces descriptions sont issues de la plupart des études sur la déformation du PE fortement texturé au dessus de la température de transition.

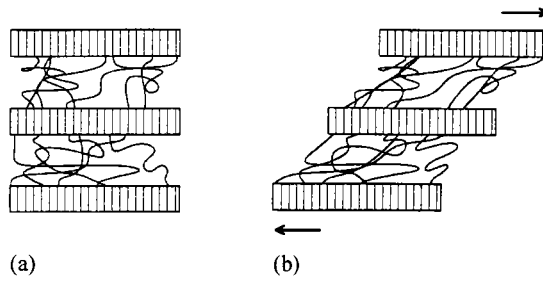


Figure I-20 : Déformation de la phase amorphe (a) par cisaillement ou par séparation interlamellaire (b)

Ce type de mécanisme demande une phase amorphe au quasi caoutchoutique. Ces mécanismes sont donc activés au-dessus de la température de transition vitreuse. Or, il est possible que la phase amorphe se cisaille relative aux lamelles cristallines. Les séparations interlamellaires (Figure I-20.(c)) sont visibles par des variations des distances interlamellaires (appelée « longueurs de séparation »).

➤ *Cas du PA11*

Lors d'une étude du comportement du PA11 au fluage, on a observé deux types de déformation : le cisaillement de la phase amorphe et celui de microcristallites. Ces deux mécanismes sont activés au-dessus de la température de transition vitreuse. La zone amorphe confinée c'est-à-dire entre les lamelles. Ils sont formés suivant l'histoire thermique du PA11.

Les mécanismes de déformation précédant le seuil de déformation sont essentiellement attribués à la déformation de la phase amorphe par des bandes de cisaillement microscopiques puis par leur propagation. Ils seront rapidement bloqués par les microcristallites. Par la suite, la déformation se fera par la rupture et de l'épaisseur des microcristallites. S'ils sont mal formés, ils ne pourront pas se cisiller. Par contre s'ils sont bien formés et épais, ils arrêteront la déformation au même titre que les cristallites (Figure I-21). Au-delà d'une certaine déformation, les bandes de cisaillement traversent complètement les cristallites et, se propagent, formant une bande de cisaillement macroscopique : c'est le début de la striction.

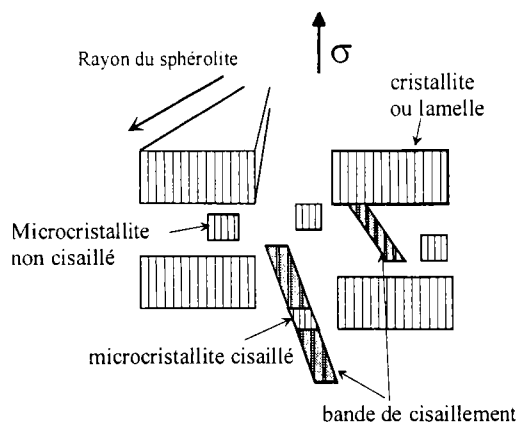


Figure I-21 : Propagation de bandes de cisaillement dans la phase amorphe du PA11 [79]

I.5.3. La déformation sphérolitique

Après la description du comportement des zones amorphe et cristalline indépendamment l'une de l'autre, nous nous attardons dans ce paragraphe sur la réponse à la déformation du sphérolite.

La nature exacte de la déformation des sphérolites dépend de la température [69].

Plus la température est basse, bien en dessous de la température de transition vitreuse, plus la déformation est intersphérolitique [80]. Lorsqu'on augmente la température, la déformation se localise dans les lamelles cristallines. Et, lorsqu'on approche la température de fusion, le mécanisme de déformation le plus important est le glissement interlamellaire [69].

Lorsque l'on se situe autour de la température de transition vitreuse pendant une traction, en fonction du taux de déformation, différents mécanismes sont activés [69 ; Haudin, G'sell 66] :

1. les mécanismes de la phase amorphe,
2. les mécanismes cristallographiques (glissements, maclage ou transformation martensitique),
3. la destruction des lamelles lors de la striction.

L'activation de ces mécanismes dépend de l'orientation des régions du sphérolite par rapport à la direction de traction (Figure I-22). Ces régions sont au nombre de trois :

- ⇒ *Les régions équatoriales* : perpendiculaires à l'axe de traction. On y observe des séparations et glissements interlamellaires. Les lamelles cristallines peuvent subir des maclages ou des transformations martensitiques.
- ⇒ *Les régions diagonales* : les lamelles sont à la fois soumises à un cisaillement et à une déformation perpendiculaire à leur plan, induisant simultanément du glissement et de la séparation interlamellaire. Le cisaillement provoque également un glissement entre les chaînes dans les lamelles. L'inclinaison des chaînes avec les faces des lamelles s'en trouve changé.

⇒ Dans les zones polaires : parallèles à l'axe de traction. Le mécanisme principal semble être la fragmentation précoce des cristaux.

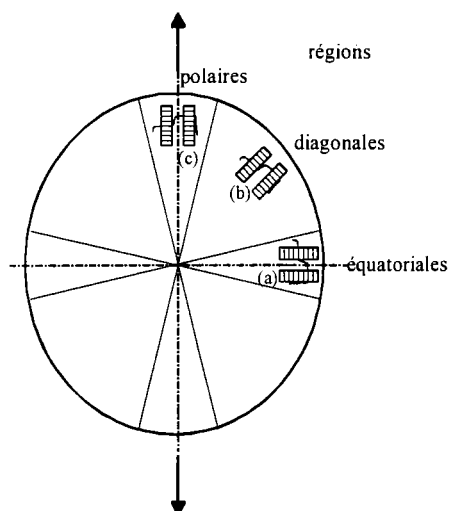


Figure I-22 : Les trois régions d'un sphérolite soumis à une traction.

I.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire les différentes structures rencontrées dans les Polyamides et en particulier dans la Polyamide 11 à différentes échelles.

A l'échelle microscopique, les différentes structures rencontrées dans le PA11 présentent différents ordres. Ce polymère peut être constitué d'une phase amorphe, de différentes phases non cristallines et cristallines. Le but du chapitre suivant est de caractériser les phases en présence dans nos échantillons standards. La technique utilisée à cet effet est la diffraction des rayons X aux grands angles.

A l'échelle mésoscopique, la microstructure des polyamides à l'état solide est constituée de sphérolites. Ces entités pouvant atteindre le millimètre sont formées de lamelles de plusieurs centaines d'Angström. Ces lamelles sont caractérisées par diffusion centrale des rayons X.

Nous avons dressé également les nombreux modes de déformation rencontrés dans les phases amorphe et cristalline. Le Chapitre III a pour objet de décrire la déformation appliquée à nos échantillons et de définir les conditions des moyens d'investigation par rayons X. Le chapitre IV présente les résultats de la caractérisation de la structure du PA11. Nous décrirons les modes de déformation rencontrés lors de la traction de nos échantillons grâce à l'évolution de la structure aussi bien à l'échelle microscopique qu'à l'échelle mésoscopique.

II. Caractérisation de la microstructure du Polyamide 11

II.1. Introduction

Nous venons de voir que le Polyamide 11 présente plusieurs phases bien distinctes : des phases cristallines, une phase amorphe libre ou confinée et, peut être, d'autres phases d'ordre intermédiaire.

La diffusion des rayons X joue un rôle important dans la caractérisation des matériaux à l'échelle atomique. Cette technique, non destructive, présente l'avantage de ne pas altérer la structure du matériau. Sa grande utilité dans la caractérisation des polymères réside dans son pouvoir de distinguer les états ordonnés et désordonnés. Les informations sur la structure obtenues par ces techniques sont de plusieurs ordres : microscopique ou mésoscopique. Elles permettent aussi bien de décrire la structure, c'est à dire l'arrangement entre les chaînes, que leur orientation dans le matériau.

L'étude présentée dans ce chapitre a pour but de caractériser les phases en présence dans nos échantillons.

La présentation des techniques de mesure en diffusion des RX aux grands angles et de la représentation de leurs résultats est détaillée en Annexe II. Elle est précédée de rappels théoriques généraux sur la diffusion des RX en Annexe I.

II.2. Mise en forme des échantillons standards de PA11

II.2.1. Mode opératoire

Le PA11 utilisé dans cette étude est le RILSAN® Besno TL provenant de ELF-ATOCHEM. La matière première se présente sous forme de granules d'un diamètre de 2 à 4 mm.

La préparation des plaques moulées par compression a été réalisée par M. Dal Maso, IFP.

Les granules subissent un étuvage sous vide primaire à 100°C pendant 5 heures. Ce séchage est nécessaire pour éviter toute formation de bulles dans l'épaisseur des plaques. Ils sont répartis dans un moule de 180mm x 180mm x 1mm, pris en sandwich par deux feuilles d'aluminium recouvertes

d'agent de démoulage à base de PTFE. L'ensemble subit ensuite un cycle de moulage Température - Temps - Pression décrit sur la Figure II-1.

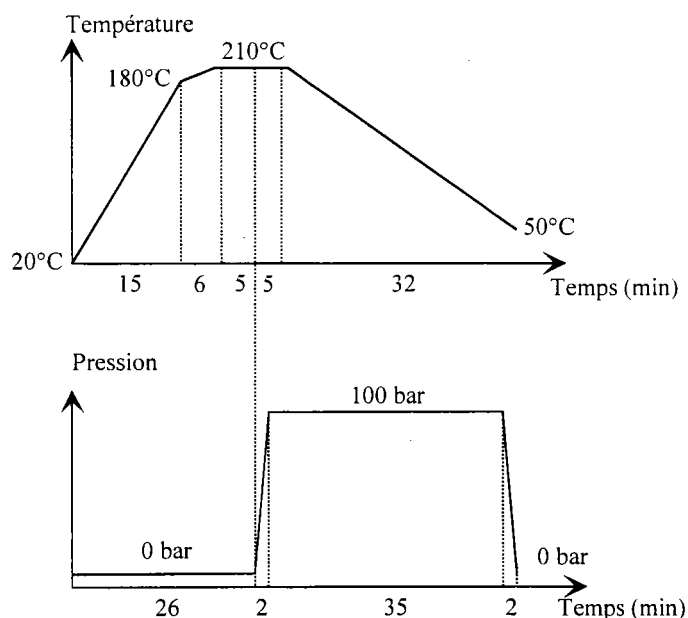


Figure II-1 : Conditions Température - Temps - Pression du moulage des plaques PA11

II.2.2. Morphologie semicristalline des échantillons

Les Figure II-2 et Figure II-3 présentent la morphologie semicristalline. Ces micrographies ont été réalisées sur la tranche d'un échantillon mis en forme dans les conditions présentées au paragraphe précédent. Elles ont été obtenues par microscopie optique à transmission avec lumière polarisée. La présence des lignes d'extinction concentriques observées montre que les lamelles des sphérolites sont enroulées de manière hélicoïdale. Cet enroulement est coopératif et en phase.

La Figure II-2 présente les sphérolites au cœur de l'éprouvette. La taille des sphérolites est homogène. Leur diamètre est d'environ 20 μ m. Leur forme est légèrement elliptique due à la mise en forme par compression.

La Figure II-3 présente la micrographie du bord de l'éprouvette. On note que la zone appelée « peau », de type « spherulitic brushes » (cf. §I.4.2), est homogène et d'une épaisseur maximale de 40 μ m. Cette « peau » sera négligée dans la suite de ce travail.

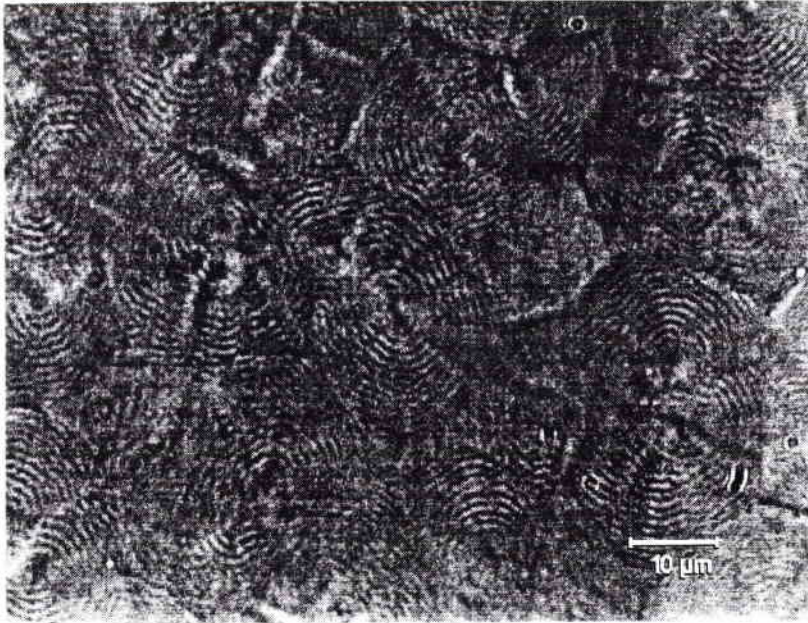


Figure II-2 : Micrographie des sphérolites au cœur de l'échantillon.

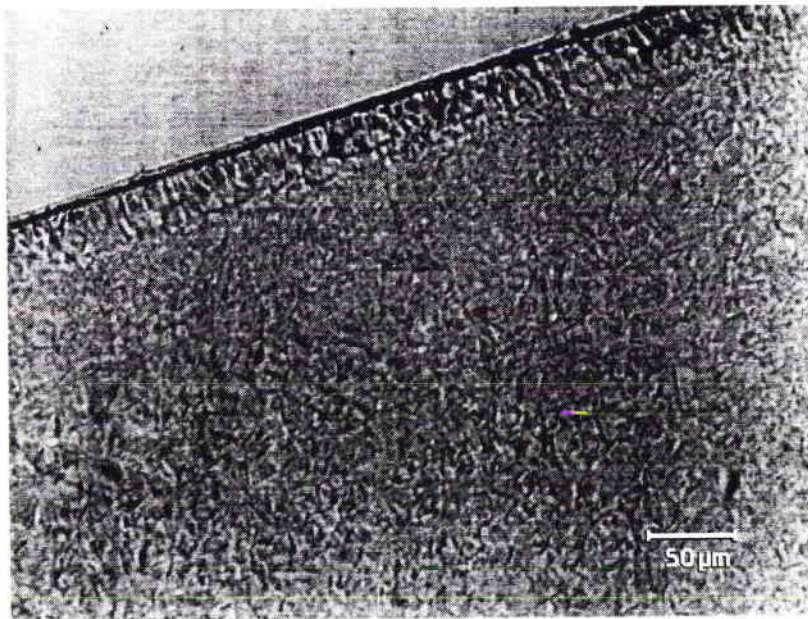


Figure II-3 : Micrographie du bord de l'échantillon.

Ces micrographies montrent que la morphologie semicristalline est relativement isotrope. Les sphérolites ne présentent pas d'anisotropie marquante provoquée par la mise en forme par compression.

II.3. Définition d'un profil de pics d'un diffractogramme d'un échantillon de PA11

Nous définissons dans ce paragraphe le diffractogramme type des échantillons de PA11. Nous présentons ensuite des études de traitements thermiques des échantillons afin de caractériser les phases en présence. Elles permettent ainsi de définir les paramètres de lissage des diffractogrammes.

II.3.1. Méthodologie de l'analyse

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la description des diffractogrammes afin de séparer les différentes phases dans nos échantillons de PA11. Dans ce but, nous allons étudier plusieurs types d'échantillons ayant subi des traitements thermiques différents. Une première série d'échantillons est issue de plaques moulées par compression et placée dans une étuve à 60°C pendant 24h. Cette étuvage permet de réduire l'humidité des échantillons. Une deuxième série subira une trempe afin de faire apparaître la phase smectique δ' .

Les diffractogrammes sont réalisés en géométrie de transmission ou de réflexion selon les critères explicités en Annexe II.3.

Le diffractogramme de la Figure II-4 montre que les informations exploitables se situent dans la plage angulaire $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$. On constate que la plus grande partie de cette information se trouve dans l'amas de pics dans la plage $15^\circ < 2\theta < 42^\circ$.

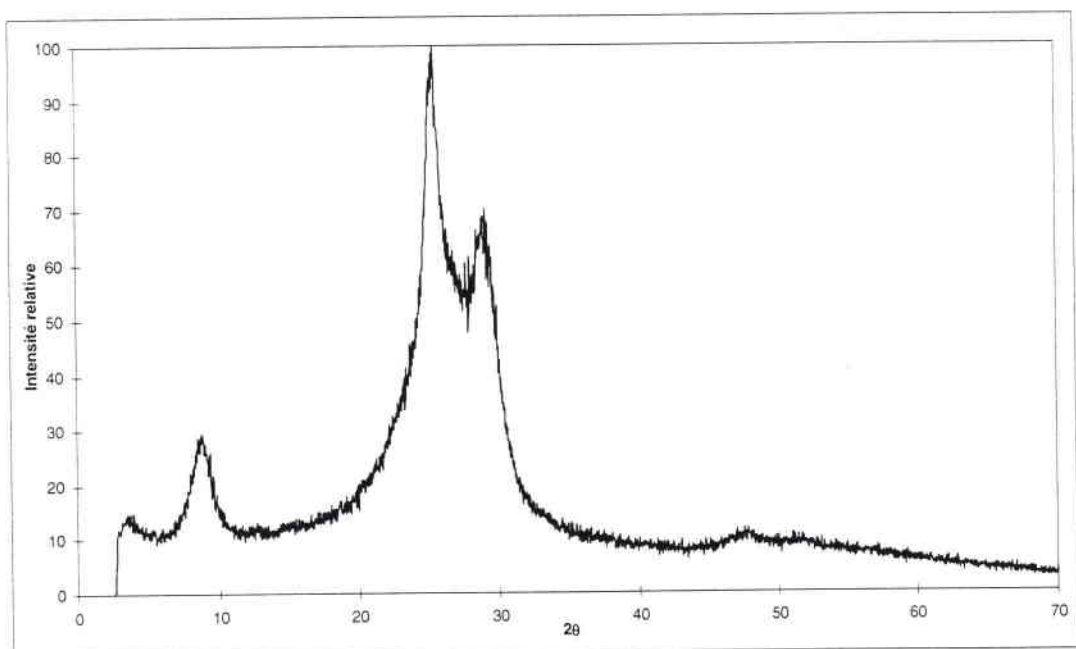


Figure II-4 : Diffractogramme non corrigé d'un échantillon de PA11

L'analyse par lissage du profil des pics est par conséquent indispensable pour séparer la contribution de chacun et d'en caractériser les grandeurs descriptives (cf. §AII.1.5). Le lissage du pic situé vers 9° en 2θ est rendu très délicat par la présence de « l'excroissance » d'intensité due au faisceau incident diffusé dans l'air.

Après avoir localisé l'information sur le diffractogramme, il est nécessaire de définir les paramètres initiaux de lissage. Leur détermination est basée sur des considérations physiques, développées dans les paragraphes suivants. En premier lieu, il faut fixer le nombre de pics au sein de l'amas, ensuite, définir le type de fonction représentative de ces pics. Enfin, les paramètres descriptifs initiaux de ces fonctions seront définis manuellement par une méthode itérative conduisant à une solution approchée (cf. A.II.1.3).

II.3.2. Critères physiques basés sur la caractérisation des phases du PA11

Le lissage d'une mesure de diffraction est une méthode mathématique qui consiste à reconstruire le diffractogramme mesuré à partir de la superposition de pics représentés par une fonction (cf. §AII.1.3). Mais il faut garder à l'esprit que le modèle mathématique doit être guidé par le problème physique.

Ainsi avant de chercher l'ensemble des solutions mathématiques de ce problème, il nous faut énumérer les critères d'ordre physique pouvant conduire à la solution physiquement acceptable. C'est pourquoi, nous présentons dans ce paragraphe les différentes phases du PA11 susceptibles d'être présentes dans nos échantillons.

II.3.2.1. La phase cristalline α

D'après la littérature (cf. §I.3.1.2), les conditions de mise en forme des échantillons (moulage par compression) impliquent la présence de la phase cristalline α .

Afin de situer et d'indexer les pics apparaissant lors des mesures de diffraction aux grands angles, un diffractogramme théorique d'un échantillon purement cristallin de phase α et de texture isotrope a été calculé. Le réseau cristallin choisi est celui dont la maille élémentaire a été décrite par Dal Maso et Toulhoat [29] issue de la modélisation moléculaire :

$$\begin{array}{ll} a = 9.46 \text{ \AA} & \alpha = 52.2^\circ \\ b = 5.35 \text{ \AA} & \beta = 80.4^\circ \\ c = 15.17 \text{ \AA} & \gamma = 63.5^\circ \end{array}$$

La position des pics de diffraction est calculée par la loi de Bragg (cf. §A.I.3.2.1) dépendant directement des paramètres de la maille élémentaire du réseau. Leur intensité est établie par la relation (A.I-15) fonction de la position et de la nature des atomes de la maille.

Ainsi, le diffractogramme calculé (Figure II-5) permet de localiser les pics de diffraction susceptibles d'appartenir à la phase α présents sur les diffractogrammes mesurés (Figure II-4).

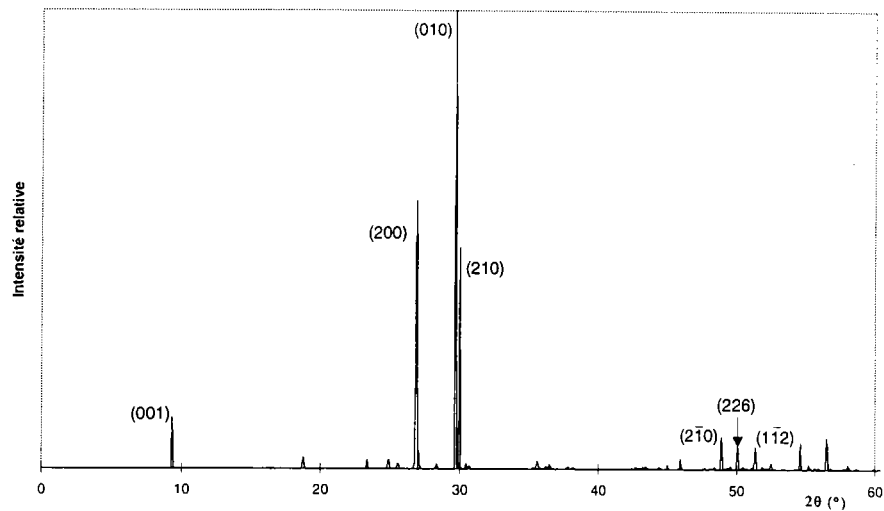


Figure II-5 : Diffractogramme théorique du PA11 isotrope calculé avec la maille de Dal Maso et Toulhoat supposé 100% cristallin à λ_{Fe} [29]

La comparaison des diffractogrammes mesurés (Figure II-4) et calculés à partir de la phase α pure (Figure II-5) indiquent aisément la présence de la phase α au sein des échantillons de PA11. L'intensité exploitable est donc celle des pics de diffraction présentés dans le Tableau II-1.

En raison de leur largeur importante et de leur proximité angulaire, le doublet de pics (010) et (210) ne sera représenté que par une seule fonction mathématique (cf. Figure II-4).

<i>Indices (hkl)</i>	<i>Position du pic</i>	<i>Intensité relative théorique</i>
	<i>(2θ)</i>	<i>(%)</i>
(001)	9.4	11.1
(200)	26.8	58.5
(010)	29.6	100.0
(210)	29.9	48.3

Tableau II-1: Pics de diffraction exploitables de la phase α d'un diffractogramme de PA11

II.3.2.2. La phase smectique δ'

La phase smectique δ' peut apparaître au sein du PA11 mis en forme par moulage sous pression (cf. §I.3.2.1) [13]. Malgré un refroidissement lent à partir du fondu, de 5°C/min, lors de l'élaboration des plaques, cette phase peut se présenter à cause de la faible compression.

Afin de caractériser cette phase, une trempe a été réalisée avec une plaque (1 mm) après avoir fondu les granulés sous une pression de 100 Bar, et une température de 210°C. Pour faire apparaître la phase δ' en forte proportion, cette plaque est plongée dans un mélange d'eau et de glace carbonique (proche de 0°C). Cette trempe brutale empêche l'apparition de la phase α .

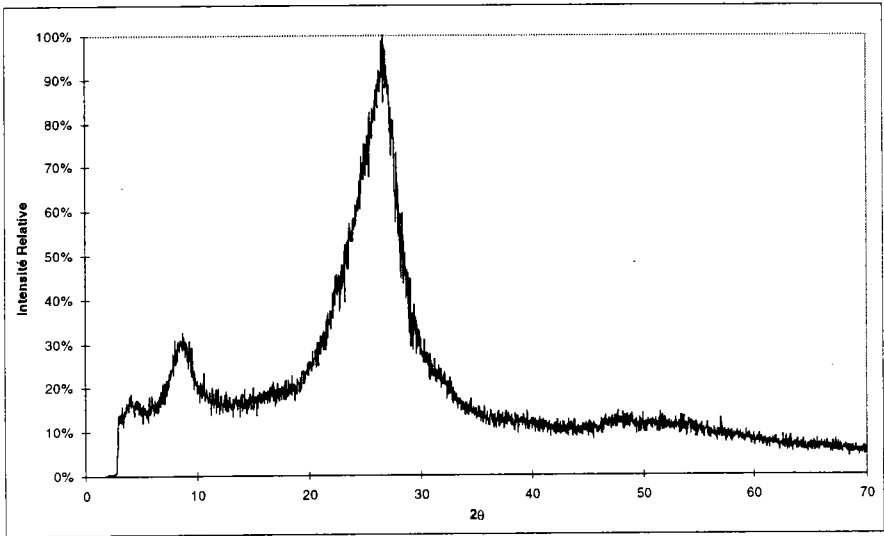


Figure II-6 : Diffractogramme non corrigé du PA11 trempé, phase δ'

Les deux pics principaux de la phase δ' (assimilée à une maille hexagonale) du diffractogramme Figure II-6 sont localisés à 26.7° (hk.0) et 8.6° (001) en 2θ . Leur intensité relative estimée est présentée Tableau II-2.

<i>pics</i>	<i>Position du pic (2θ)</i>	<i>Intensité relative estimée (%)</i>
(001)	8.6	22
Pic type (hk.0)	26.7	78

Tableau II-2 : Pics de la phase δ' exploitables d'un diffractogramme

II.3.2.3. La partie amorphe

La majeure partie de l'intensité recueillie lors d'une mesure de diffraction aux grands angles provient de la diffusion du faisceau incident au sein de l'amorphe (cf. §A.I.3.1). En effet la partie amorphe dans le PA11 est importante en volume : de l'ordre de 70%.

Nous avons rappelé en annexe (§A.I.3.1) que l'amorphe donne lieu à un halo diffus sur les diffractogrammes. Il est donc impératif d'estimer la largeur et la position de ce halo. Comme il est très difficile d'obtenir à température ambiante un échantillon de PA11 totalement amorphe par trempe du matériau fondu (cf. §I.3.2.1), nous utilisons une modélisation de la phase amorphe.

La solution proposée par Murthy et *al* [81] est la simulation de la diffusion d'un faisceau incident à travers une phase macromoléculaire amorphe. Nous avons calculé l'intensité du halo principal de l'amorphe en fonction de l'angle de diffusion 2θ , typiquement localisé dans la plage angulaire $5^\circ - 45^\circ$ en 2θ (avec une anticathode de Fer).

La distribution de l'intensité est directement liée à la fonction d'interférence intermoléculaire $S(Q)$ dépendant de l'arrangement statistique des molécules (équation (A.I-13) - §A.I.3.1).

La simulation proposée est donc basée sur cet arrangement macromoléculaire que nous pouvons caractériser par une densité η . Cette caractéristique influe sur la position et la largeur du halo diffus de l'amorphe. Pour cette modélisation, les chaînes macromoléculaires sont projetées sur un plan le long de leur axe sous la forme de disques, sans aucune corrélation dans l'orientation de leur axe les uns par rapport aux autres. Cet ensemble bidimensionnel de disques idéalise l'empilement des macromolécules pour le calcul de l'intensité diffusée par les chaînes lorsque le faisceau incident est inclus dans le plan de projection. Le facteur de structure de cet empilement bidimensionnel de disques devient ainsi la fonction d'interférence intermoléculaire qui permettra le calcul de la distribution de l'intensité diffusée. Ainsi, Murthy et *al*. [81] ont utilisé les équations analytiques, développées par Rosenfeld [82], du facteur de structure d'un mélange de disques durs basé sur un modèle énergie libre.

La fonction d'interférence d'un ensemble de disques de diamètre $2a$ possédant une densité d'empilement de η est donnée par l'expression (II-1):

$$S(Q)^{-1} - 1 = 4\eta \left\{ A \left[J_1(Qa) / Qa \right]^2 + B J_0(Qa) J_1(Qa) / Qa + G J_1(2Qa) / Qa \right\} \quad (\text{II-1})$$

avec

$$A = [1 + (2\eta - 1)\chi + 2\eta G] / \eta \quad (\text{II-2})$$

$$B = [(1 - \eta)\chi - 1 - 3\eta G] / \eta \quad (\text{II-3})$$

$$G = 1 / (1 - \eta)^{1.5} \quad (\text{II-4})$$

$$\chi = (1 + \eta) / (1 - \eta)^3 \quad (\text{II-5})$$

où J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel, ayant la propriété suivante :

$$\begin{aligned} \text{quand } x = 0 \quad J_0(x) &= 1 \\ \text{et} \quad 2J_1(x)/x &= 1 \end{aligned}$$

Quant au facteur de structure de la macromolécule de PA11, $F(\vec{Q})$, sa valeur est calculée par l'équation (A.I-11) à partir des facteurs de diffusion (A.I-5) et des positions des atomes en présence.

Sur la Figure II-7, nous présentons différentes formes de halos que nous avons calculées par cette méthode. Les paramètres, c'est à dire le rayon a et la densité d'empilement η , ont été choisis afin que le halo soit localisé approximativement dans la zone en 2θ qui a été observée pour le PA11.

On constate la forte influence de ces deux paramètres ($2a$, η) sur la position, la largeur et la forme du halo diffus de l'amorphe.

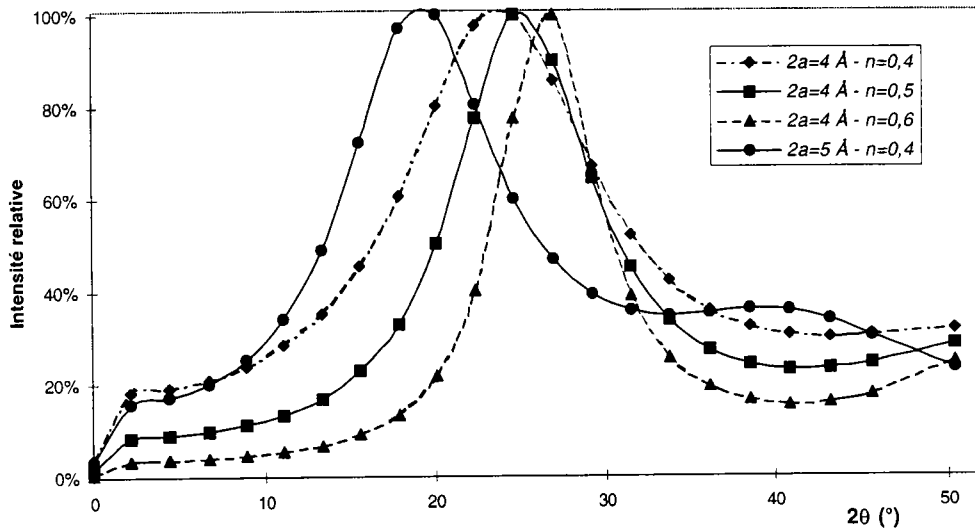


Figure II-7 : Intensités diffusées calculées pour un ensemble bidimensionnel de disques de différents diamètres à différentes densités d'empilement

II.3.2.4. Conclusion

Cette énumération des différentes phases susceptibles d'être présentes dans les échantillons moulés par compression dénote la difficulté d'analyser les diffractogrammes. Le Tableau II-3 présentent leurs différents pics et les zones en 2θ des diffractogrammes. On note que l'information principale de toutes ces phases se situent dans la même zone en 2θ . Il est donc important de

répertorier toutes les phases en présence au sein des échantillons étudiés afin de poursuivre une procédure de séparation de pics.

zones en 2θ des diffracto.	Phases		
	crist. α	smect. δ'	amorphe
8° à 10°	(001)	(001)	
15°	(200)		
à	(010)	« (10.0) »	Halo
40°	(210)		

Tableau II-3 : Les 7 pics principaux des phases sont localisés dans 2 zones en 2θ sur les diffractogrammes

II.3.3. Choix du type de fonction

Pour séparer correctement la contribution de chaque pic au sein de « l’amas » par la procédure de séparation, il est essentiel de choisir le type de fonction représentatif des pics.

La fonction très utilisée dans le domaine des polymères pour représenter les pics de diffractions et les halos diffus de la partie amorphe est la fonction de Gauss (A.II-3). Les travaux basés sur l’analyse de diffractogrammes de polymères semicristallins ont été réalisés essentiellement par Murthy et al [22, 81, 83 - 85] et par Cohen et al [86 - 89]. Les premiers utilisent une fonction de Lorentz modifiée pour décrire les pics des diffractogrammes de polymères, essentiellement mis en forme de fibre ou de film (films PA6, PET, CTEF [83], fibres PA6 [84, 22], PS, PE, fils PA6 [81], PET [85]) :

$$I(x) = \frac{I(0)}{1 + kx^2} \quad \text{avec} \quad k = \frac{0.4142}{\omega^2}$$

2ω largeur à mi-hauteur (cf. Figure A.II-2),

I(0) l’intensité au maximum du pic

Cohen et al ont obtenu de très bons résultats en utilisant la fonction de Gauss pour l’analyse des pics de diffraction de polymères semicristallins mis en forme de plaques moulées par compression (plaques PA6 [86, 87], plaques HDPE [88, 89]).

Les premiers essais de séparation de pics sur nos diffractogrammes de PA11 directement issus de la mise en forme ont été réalisés en supposant que le matériau n’était composé que de la phase α. Par conséquent, « l’amas » était supposé être constitué que de trois pics principaux : le pic (200), le doublet {(010),(210)} et le halo diffus de l’amorphe. La fonction représentative des pics était la fonction de Pearson VII (A.II-6).

Après de multiples tentatives d'analyses, la fonction de type Pearson VII s'avère être mal adaptée pour décrire les pics présents. Le paramètre de modulation f (ou facteur de forme, cf. Annexe II.1.3) des fonctions Pearson VII calculé lors de la procédure de lissage des pics tend à être élevé. En d'autres termes, la fonction de Pearson VII, comprise entre les fonctions de Gauss et de Lorentz, tend à décrire les pics en majorité sous une forme gaussienne, surtout en ce qui concerne le halo diffus de l'amorphe.

Par conséquent, les lissages des pics de diffusion des rayons X aux grands angles pour les échantillons de PA11 présentés par la suite seront réalisés en considérant des fonctions de Gauss :

$$I_G(x) = I_G(x_0) \exp\left(-\frac{\pi(x-x_0)^2}{\beta_G^2}\right) \quad (\text{A.II-3})$$

avec x_0 la position du maximum en intensité

et β_G la largeur intégrale (cf. (A.II-1))

II.4. Définition d'un diffractogramme de PA11 par mise en évidence des phases α et δ' par traitement thermique

II.4.1. Introduction

Comme il a été présenté au §I.3, le PA11 mis en forme à partir de l'état fondu peut être constitué de deux types de structure ordonnée : les formes α et δ' [36]. En modifiant les paramètres du traitement thermique (temps, température de trempé ou de recuit) nous allons pouvoir modifier les concentrations de chacune des phases cristalline, non cristalline et amorphe. Cela se traduira sur les diffractogrammes par des variations de rapport d'intensité. En comparant ainsi les diffractogrammes d'échantillons ayant subi différents traitements thermiques, nous pourrions déterminer quelles sont les phases dans nos échantillons standards.

De ce fait, nous préparons deux séries d'échantillons :

⇒ La première série est obtenue à partir de granules fondus mis en forme sous faible compression et trempés (§II.4.2). Ces échantillons devraient contenir de la phase amorphe et de la phase smectique δ' .

Après recuit à diverses températures, ils doivent présenter des concentrations variables en chacune des phases amorphe et smectique et une éventuelle apparition de la phase cristalline α .

⇒ La seconde série, quant à elle, est constituée des échantillons standards et standards recuits (§II.2).

Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions, les aires d'un pic donné sont donc comparables entre elles d'un diffractogramme à l'autre. La comparaison des diffractogrammes de ces deux séries d'échantillons et du résultat de leur lissage doit nous permettre de déterminer la composition réelle de nos échantillons standards.

II.4.2. Étude des diffractogrammes d'échantillons trempés puis recuits

La trempe permet de former la phase δ' . Le recuit de ce PA11 trempé va permettre ainsi de suivre l'évolution des pics caractéristiques de la phase δ' sur le diffractogramme et de connaître sa stabilité. Il va également permettre de faire apparaître la phase cristalline α .

II.4.2.1. Mode opératoire

On dispose d'une série d'échantillons dont les caractéristiques sont :

1. *Échantillon trempé (nommé GT-PA11)* : le PA11 sous forme de granules est fondu à 210°C pendant 10 minutes pour former des plaques d'environ 0.5 mm d'épaisseur. La compression est contrôlée afin qu'elle reste faible pendant le chauffage, dans le but d'éviter d'orienter les chaînes à l'état fondu. L'échantillon est alors trempé dans un mélange d'eau et de glace carbonique et passe donc de 210°C à 1 ou 2°C (cf. Figure II-8).
2. *Échantillon trempé/recuit à 80°C (GTR80-PA11)* : L'échantillon a subi la trempe précédente, suivi d'un recuit à 80°C pendant 8h sous vide primaire afin de minimiser l'oxydation.
3. *Échantillon trempé/recuit à 140°C (GTR140-PA11)* : L'échantillon a subi la trempe précédente, suivi d'un recuit à 140°C pendant 48h sous vide primaire.
4. *Échantillon trempé/recuit à 170°C (GTR170-PA11)* : L'échantillon a subi la trempe précédente, suivi d'un recuit à 170°C pendant 10h sous vide primaire.

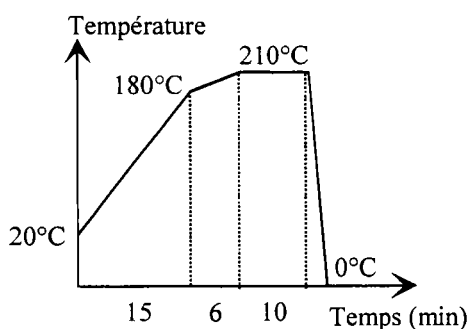


Figure II-8 : cycle de l'échantillon trempé

Les mesures de diffraction aux grands angles de tous les échantillons ont été réalisées dans les mêmes conditions (cf. Figure II-9). Les échantillons sont placés perpendiculairement au faisceau incident et restent fixes pendant la mesure. L'analyse des diffractogrammes est réalisée après correction de l'absorption par l'échantillon des faisceaux incidents et transmis (cf. §A.II.3.2).

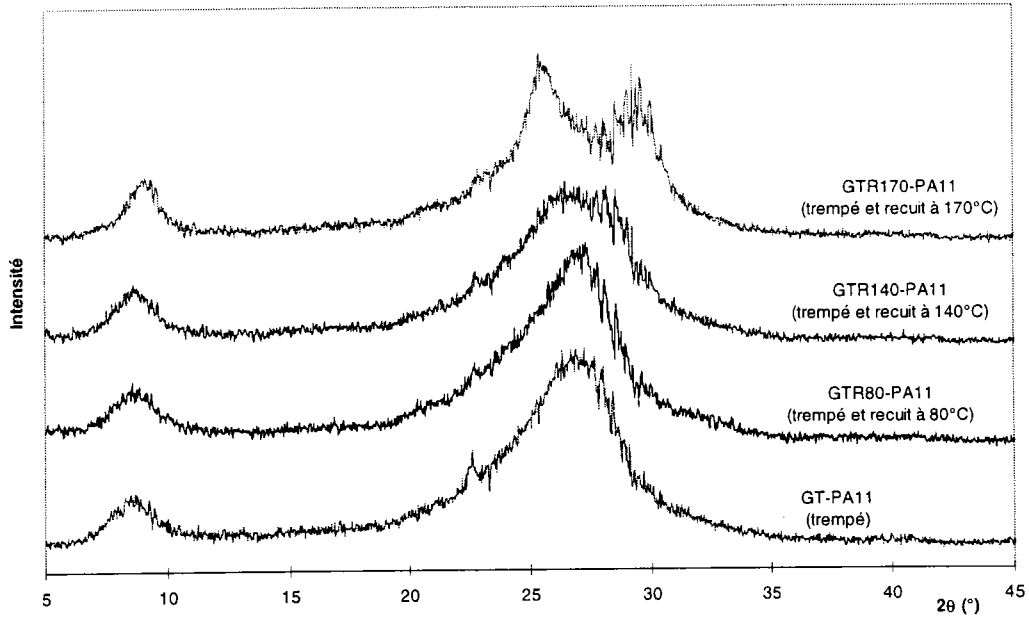


Figure II-9 : Diffractogrammes des échantillons trempé et trempés/recuits

II.4.2.2. Échantillons trempé (GT-PA11)

et trempé/recuit à 80°C (GTR80-PA11)

Le diffractogramme du matériau trempé (GT-PA11) ne comporte pas de pics caractéristiques de la phase α (cf. Figure II-9). L'analyse est effectuée avec 2 pics (cf. Figure II-10 et Tableau II-4) correspondant au halo diffus de l'amorphe et au pic caractéristique de la phase δ' .

De même, l'échantillon trempé et recuit à 80°C (GTR80-PA11) semble, Figure II-9, ne pas présenter de pics de diffraction de la phase α sur son diffractogramme. De ce fait, une analyse avec 2 pics donne des résultats satisfaisants (cf. Figure II-10 et Tableau II-4).

Les faibles valeurs des indices de pondération WRp (A.II-10) montrent que les lissages sont de bonne qualité (Tableau II-4).

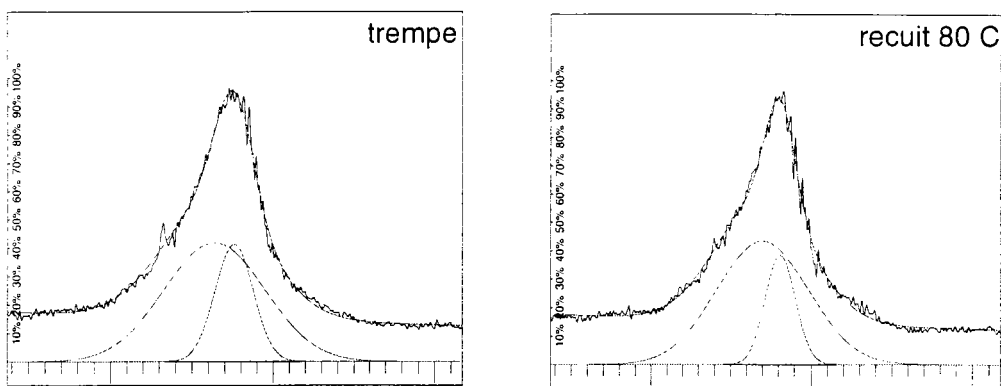


Figure II-10 : Résultat du lissage des échantillons GT-PA11 et GTR80-PA11

<i>Pics</i>	<i>Position</i> (°)	<i>larg. int.</i> (°)	<i>Aire</i>		<i>WRp</i> (%)
			<i>U. A.*</i>	<i>(%)**</i>	
GT-PA11					
pic δ'	27.1	3.0	7.9	27.3	5.1
halo amorphe	25.8	8.0	21.0	72.7	
GTR80-PA11					
pic δ'	27.1	2.5	6.2	22.5	5.8
halo amorphe	25.9	7.7	21.3	77.5	

* aire du pic en unité arbitraire

** proportion par rapport à l'aire totale sous l'amas

Tableau II-4 : Résultats des analyses de lissage du diffractogramme des échantillons GT-PA11 et GTR80-PA11

Les aires des pics lissés après traitement sont données en unité arbitraire. Néanmoins elles dépendent, à un coefficient près, des conditions de temps, de géométrie de mesure et de faisceau incident (section, puissance de l'anode). Étant donné que les conditions de mesures sont identiques, il est possible de comparer les aires des pics des différents échantillons entre eux.

Nous pouvons constater que :

- ⇒ les lissages sont corrects ; les fonctions de Gauss permettent donc de décrire de façon adéquate les pics des diffractogrammes de ces échantillons.
- ⇒ les phases amorphe et smectique sont présentes.

II.4.2.3. Échantillon trempé et recuit à 140°C (GTR140-PA11)

Une première analyse du diffractogramme correspondant à cet échantillon (GTR140-PA11), Figure II-9, similaire aux précédentes analyses, est réalisée sur la base de 2 pics : le halo amorphe et le pic caractéristique de la phase δ' (cf. Figure II-11). Le Tableau II-5 montre que l'aire du pic

caractéristique de la phase δ' est de 12.5 en unité arbitraire, alors que celles de ce pic sont respectivement de 7.9 et 6.2 dans les diffractogrammes des échantillons GT-PA11 et GTR80-PA11 (cf. Tableau II-4). D'après la littérature, la phase smectique ne doit pas augmenter par recuit (cf. §I.3.2.1). De plus, nous remarquons que le profil est mal décrit au sommet de l'amas (Figure II-11). Le profil expérimental présente une variation de pente au sommet. Nous pouvons supposer que l'échantillon contient une faible proportion de phase α .

Un lissage a donc été réalisé en introduisant les deux raies de diffraction de la phase α , c'est à dire la raie (200) et le doublet $\{(010),(210)\}$ (cf. Figure II-12). Ce lissage présenté Figure II-12 et l'indice de qualité de pondération WRp (Tableau II-5) attestent d'une meilleure description de l'amas. De plus, l'aire du pic caractéristique de la phase smectique, de valeur 9.0, est plus proche de celles obtenues lors du lissage des diffractogrammes des échantillons GT-PA11 et GTR80-PA11.

Il en résulte que l'échantillon GTR140-PA11 contient une faible partie de la phase α .

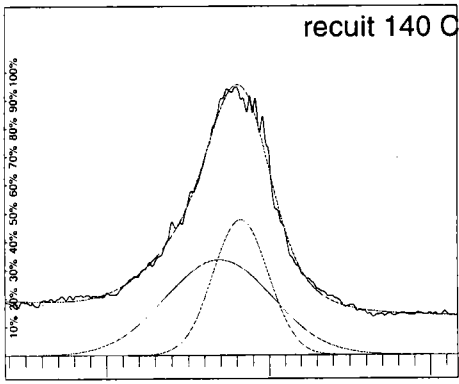


Figure II-11 : Résultat du lissage 2 pics de l'échantillon GTR140-PA11

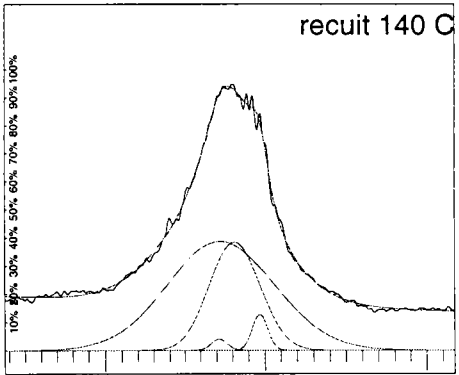


Figure II-12 : Résultat du lissage 4 pics de l'échantillon GTR140-PA11

Pics	Position	Larg. Int.	Aire		WRp
	(°)	(°)	U. A. *	(%)**	(%)
Analyse 2 pics					
pic δ'	27.2	4.5	12.5	42.5	4.6
halo amorphe	25.8	8.7	17.0	57.5	
Analyse 4 pics					
(200) α	26.0	1.3	0.3	1.0	3.6
Doublet α	28.6	1.2	0.9	3.0	
pic δ'	27.0	4.0	9.0	30.4	
halo amorphe	26.1	8.6	19.3	65.5	

* aire du pic en unité arbitraire

** proportion par rapport à l'aire totale sous l'amas

Tableau II-5 : Résultats des lissages du diffractogramme de l'échantillon GTR140-PA11

II.4.2.4. Échantillon trempé et recuit à 170°C (GTR170-PA11)

Après avoir recuit l'échantillon trempé à 140° (GTR140-PA11) et avoir déterminé la présence de phase cristalline, nous augmentons la température de recuit à 170°C (échantillon GTR170-PA11). Le diffractogramme correspondant à cet échantillon est présenté sur la Figure II-9. Nous distinguons la présence des raies de diffraction de la phase cristalline. La question est de savoir si la phase smectique a disparu.

Nous avons donc effectué deux lissages différents que nous avons comparés :

- ⇒ Le premier lissage a été réalisé en supposant que la phase smectique a disparu ; nous avons donc lissé l'amas par 3 pics : les deux raies cristallines et le halo diffus de l'amorphe.
- ⇒ Le deuxième lissage a été réalisé en supposant que la phase smectique est présente ; nous avons donc lissé l'amas par 4 pics : les deux raies cristallines, le halo diffus de l'amorphe et le pic caractéristique de la phase smectique.

La Figure II-13 montre que le lissage à 4 pics décrit mieux les pentes du profil entre les raies cristallines.

Les résultats, Tableau II-6, des aires des pics du lissage à 4 pics sont plus cohérentes avec celles des lissages des diffractogrammes des échantillons précédents (GT-PA11, GTR80-PA11 et GTR140-PA11). En effet, il apparaît que, dans les analyses précédentes, l'aire du halo amorphe est de 21.0 à 21.3 pour les GT-PA11 et GTR80-PA11, et de 19.0 à 19.3 pour le GTR140-PA11. La valeur de l'aire du halo amorphe de l'analyse à 4 pics du GTR170-PA11, qui est de 19.8, est donc plus proche que celle de l'analyse à 3 pics, qui est de 23.6. On notera également que le calcul théorique des intensités des raies de diffraction de la phase α (à texture isotrope) donne un rapport d'intensité $I_{(200)\alpha}/I_{\text{doublet}}$ de 0.39 (Tableau II-1). Ce rapport est identique avec les résultats du lissage à 4 pics du GTR170-PA11 (0.38), tandis qu'il est trop important avec les résultats du lissage 3 pics (0.84). Ces observations confirment que le lissage à l'aide de 4 pics décrit correctement le diffractogramme.

Nous en concluons que la phase smectique est encore présente dans un échantillon trempé puis recuit à 170°C pendant 10h. Sa quantité est non négligeable, puisqu'elle contribue jusqu'à près de 15% dans l'intensité totale de l'amas.

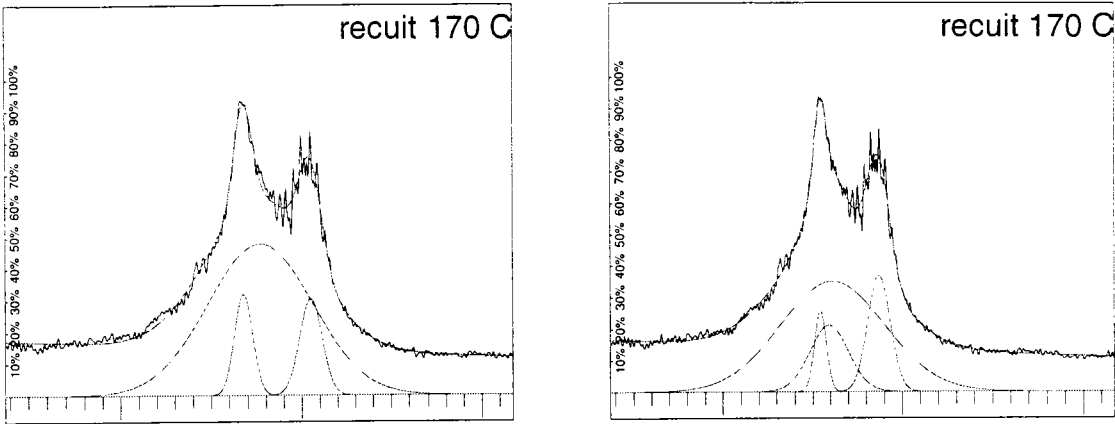


Figure II-13 : Résultat des lissages 3 et 4 pics de l'échantillon GTR170-PA11

Pics	Position	Larg. int.	Aire		WRp
	(°)	(°)	U. A. *	(%) **	(%)
Analyse 3 pics					
(200) α	25.6	1.3	2.7	9.1	5.7
Doublet α	29.6	1.7	3.2	10.9	
halo amorphe	26.6	7.8	23.6	80.0	
Analyse 4 pics					
(200) α	25.5	1.1	1.7	5.6	5.2
Doublet α	29.5	1.9	4.5	14.7	
pic δ'	26.1	3.3	4.5	14.7	
halo amorphe	26.4	9.0	19.8	65.0	

* aire du pic en unité arbitraire
** proportion par rapport à l'aire totale sous l'amas

Tableau II-6 : Résultats des lissages du diffractogramme de l'échantillon GTR170-PA11

II.4.2.5. Conclusion

Cette série d'échantillons GT-PA11 et GTR-PA11 nous permet de conclure que la phase smectique est présente dans tous les échantillons, quelle que soit la température de recuit jusqu'à 170°C. Nous avons constaté que la phase cristalline apparaissait à une température élevée de recuit, à 140°C pendant 48h.

II.4.3. Comparaison entre les échantillons Standard, Standard recuit et GTR170-PA11

II.4.3.1. Mode opératoire

Cette deuxième série d'échantillons a été mise en forme dans les conditions décrites au §II.2. Ces échantillons ont subi par la suite un traitement thermique :

1. *Échantillon standard (S-PA11)* : l'échantillon est séché en étuve à 60°C pendant 24h sous vide primaire (cet échantillon a subi le traitement thermique type permettant de diminuer au maximum son taux d'humidité),
2. *Échantillon recuit (SR120-PA11)* : après séchage (cf. ci-dessus), l'échantillon a subi un recuit à 120°C pendant 10h sous vide primaire.

Les diffractogrammes des échantillons sont représentés Figure II-14, corrigés et filtrés afin de pouvoir les superposer. Cette figure montre que les diffractogrammes sont proches les uns des autres. Sachant que l'échantillon GTR170-PA11 contient la phase smectique, cette observation atteste que les échantillons S-PA11 et SR120-PA11 comportent aussi de la phase smectique.

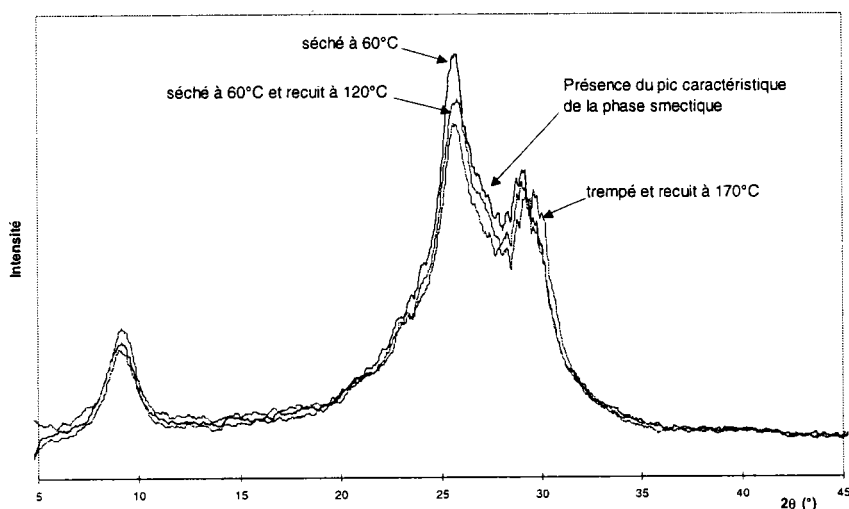


Figure II-14 : Diffractogrammes filtrés des échantillons séché, recuit et trempé/recuit à 170°C

II.4.3.2. Échantillon Standard (S-PA11)

L'échantillon S-PA11 fait office de témoin. Tous les échantillons étudiés subissent un séchage à 60°C pendant 24h avant de subir un traitement quelconque. Les résultats de l'analyse sont donnés Figure II-15 et Tableau II-7.

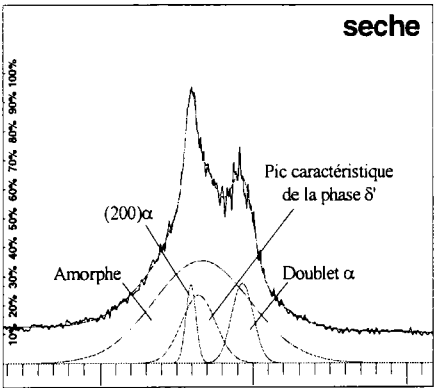


Figure II-15 : Résultat du lissage de l'échantillon S-PA11

<i>Pics</i>	<i>Position</i> (°)	<i>larg. int.</i> (°)	<i>Aire</i>		<i>WRp</i> (%)
			<i>U. A. *</i>	<i>(%) **</i>	
(200) α	25.5	0.9	1.7	5.6	4.7
doublet α	29.2	1.9	3.5	11.6	
pic δ'	26.0	3.1	4.7	15.6	
halo amorphe	26.3	8.7	20.2	67.1	

* aire du pic à l'échelle arbitraire
** proportion par rapport à l'aire totale sous l'amas

Tableau II-7 : Résultats du lissage du diffractogramme de l'échantillon S-PA11

II.4.3.3. Échantillon recuit (SR120-PA11)

Il apparaît que les résultats, Tableau II-8, de l'analyse du diffractogramme de l'échantillon SR120-PA11, Figure II-16, sont très proches de ceux de l'échantillon séché, Tableau II-7 et de ceux de l'échantillon GTR170-PA11. On note des différences dans les positions des pics de la phases cristallines entre les diffractogrammes des échantillons issus de la plaque moulée et celui de l'échantillon recuit après trempe. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'échantillon trempé a été recuit à haute température pendant plusieurs heures sans contraintes mécaniques extérieures, ainsi il a été formé une phase α dont les paramètres de maille sont légèrement différents de la phase cristalline issue du moulage par compression. Ce changement de structure a été remarqué par Kim et

al [13], ils ont d'ailleurs appelé la phase cristallisée à partir de l'état fondu (ce qui est le cas des échantillons séchés et recuits) la phase α' ; tandis que la phase stable provenant d'un recuit d'un échantillon quelconque (trempé ou cristallisé à partir de l'état fondu ou encore cristallisé à partir d'une solution) a été appelée phase α . Compte tenu des faibles différences, dans la suite de nos travaux, nous emploierons le terme phase α pour toutes les phases stables α ou α' .

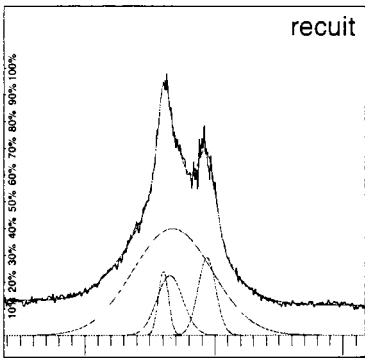


Figure II-16 : Résultat du lissage de l'échantillon SR120-PA11

<i>Pics</i>	<i>Position</i> (°)	<i>larg. int.</i> (°)	<i>Aire</i>		<i>WRp</i> (%)
			<i>U. A. *</i>	<i>(%) **</i>	
(200) α	25.5	1.1	1.5	5.3	4.8
doublet α	29.2	1.9	3.3	11.7	
pic δ'	26.1	2.8	3.6	12.8	
halo amorphe	26.3	8.6	19.8	70.2	

* aire du pic à l'échelle arbitraire

** proportion par rapport à l'aire totale sous l'amas

Tableau II-8 : Résultats des lissages du diffractogramme de l'échantillon SR120-PA11

II.4.3.4. Conclusion

La comparaison entre les diffractogrammes de l'échantillon GTR170-PA11 et les échantillons standards S-PA11 et SR120-PA11 a permis de montrer la présence de la phase smectique dans les échantillons standards.

L'analyse de cette deuxième série a permis de mettre en évidence la stabilité de la phase smectique δ' face aux traitements thermiques.

II.4.4. Conclusion

Les études de ce paragraphe sont primordiales pour l'étude du matériau sous déformation. Elles ont permis de définir les phases de nos échantillons standards utilisés pour la déformation. Les différents traitements thermiques appliqués au matériau ont été nécessaires afin de faire varier les différentes phases inconnues dans les échantillons. De ce fait, nous avons analysé deux séries différentes, l'une basée sur des recuits d'échantillons trempés à partir de l'état fondu et la deuxième basée sur des recuits d'échantillons standards. En analysant les résultats de lissages différents, nous avons déduit quelles sont les phases présentes dans nos échantillons.

Les échantillons standards sont constitués des phases amorphe, smectique et cristalline. Le lissage adéquat de l'amas de pics des diffractogrammes de ces échantillons est celui à partir de quatre pics représentés par des fonctions de Gauss. Les pics représentés sont : la raie de diffraction (200) et la raie double $\{(010),(210)\}$ de la phase cristalline α , le pic caractéristique de la phase δ' et le halo diffus de l'amorphe.

Cette étude a également mis en évidence la grande stabilité de la phase smectique δ' face aux traitements thermiques.

II.5. Analyse Calorimétrique Différentielle des échantillons de PA11

L'analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) ou Analyse Enthalpique Différentielle est une technique d'analyse thermique très utilisée pour caractériser des transitions au sein du matériau en fonction du temps et de la température. Cette technique détecte les variations d'énergie interne en fonction de la température. Elle fournit ainsi des informations qualitatives ou quantitatives sur le type de transition physique ou chimique. Elle pourrait permettre de donner des informations sur le type de structure présent au sein de nos échantillons de PA11.

II.5.1. Mode opératoire

L'étude ACD a été réalisée sur trois types d'échantillon : l'échantillon trempé (GT-PA11, cf. §II.4.2), l'échantillon séché à 60°C sous vide primaire (S-PA11, cf. §II.4.3) et l'échantillon séché et recuit à 120°C sous vide primaire (SR120-PA11, cf. §II.4.3).

L'Analyseur Enthalpique Différentielle utilisée à l'IFP est la *DSC Modulée^{MD}* de *TA Instruments*. Les échantillons sont enfermés dans une capsule d'aluminium. La référence est une

capsule identique vide. Les mesures ACD ont été réalisées à la vitesse de chauffe de 2°C/mn et 5°C/mn.

II.5.2. Résultats et discussion

Nous avons constaté par diffraction des rayons X que l'échantillon trempé (GT-PA11) n'est formé que de la phase δ' et de la phase amorphe. Son thermogramme d'ACD, Figure II-17, ne possède qu'un pic endothermique, correspondant donc au pic de fusion de la phase smectique δ' à la température de 189.5°C. Tandis que les échantillons séché et recuit à 120°C présentent un double pic de fusion, cf. Figure II-17, le plus faible vers 183°C et le plus élevé vers 190°C.

Deux hypothèses peuvent être évoquées sur la présence de ces deux pics de fusion pour les échantillons séché (S-PA11) et recuit (SR120-PA11) :

1. D'après Chen et al. [36], la fusion observée à haute température est celle des zones ordonnées constituant la phase smectique δ' . Le pic endothermique plus faible correspondrait à la fonte des cristallites de la phase α .
2. D'après Autran et al. [28], ces deux pics de fusion peuvent provenir de la double fusion des cristallites de la phase α . Ce comportement à la fusion a été décrit par Rim et Runt pour un mélange de poly(ϵ -caprolactone)/poly(styrène-*co*-acrylonitrile) [90]. D'après leur modèle, le premier pic endotherme correspond aux cristallites initialement présents dans l'échantillon avant l'analyse, le deuxième endotherme correspondrait à la fusion de cristaux formés pendant la chauffe de l'ACD (Figure II-18). Dans ce cas, nous ne pouvons pas affirmer la présence de la phase smectique, son pic de fusion venant s'ajouter à ceux de la phase α .

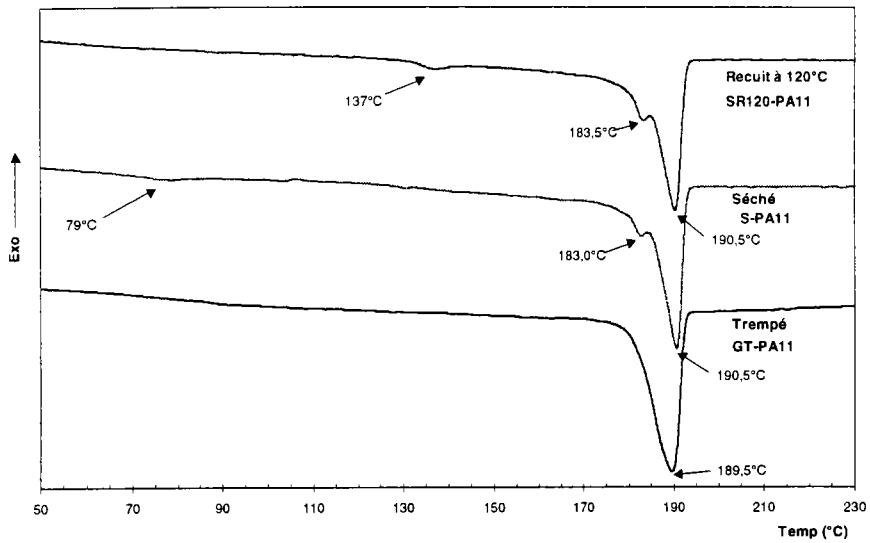


Figure II-17 : Thermogrammes ACD des échantillons GT-PA11, S-PA11 et SR120-PA11 à la vitesse de chauffe de 2°C/min

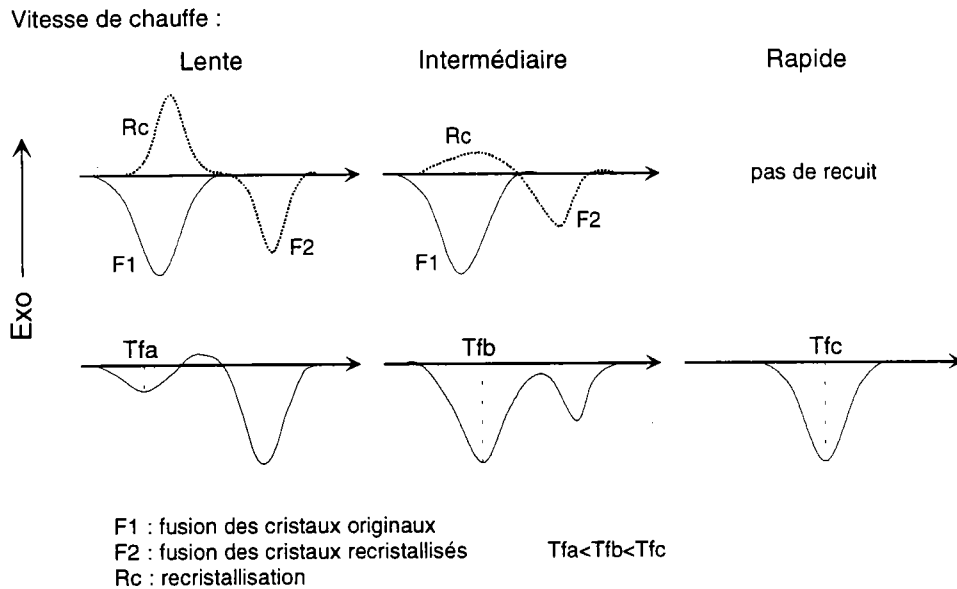


Figure II-18 : Représentation schématique du mécanisme de fusion proposé par Rim et Runt liant la cristallisation à partir de l'état fondu et la vitesse de chauffe de la mesure ACD [90]

Une seconde mesure ACD a été réalisée sur des échantillons similaires, l'un séché à 80°C, l'autre séché et recuit à 110°C pendant 48h. Ces deux mesures ACD ont été réalisées avec une montée en température de 5°C/mn, cf. Figure II-19. Nous pouvons constater que les deux pics de fusion sont beaucoup plus proches l'un des l'autre et sont presque confondus. L'augmentation de la vitesse de chauffe influe donc sur la formation de ce double pic. Cette constatation a été relevée par Autran [28]

lors d'une étude sur la cristallisation du PA11. Elle révèle l'influence de la vitesse de chauffe de la mesure ACD sur la cristallisation du PA11. Ses observations confirment la théorie de Rim et Runt sur la recristallisation pendant la chauffe de l'ACD.

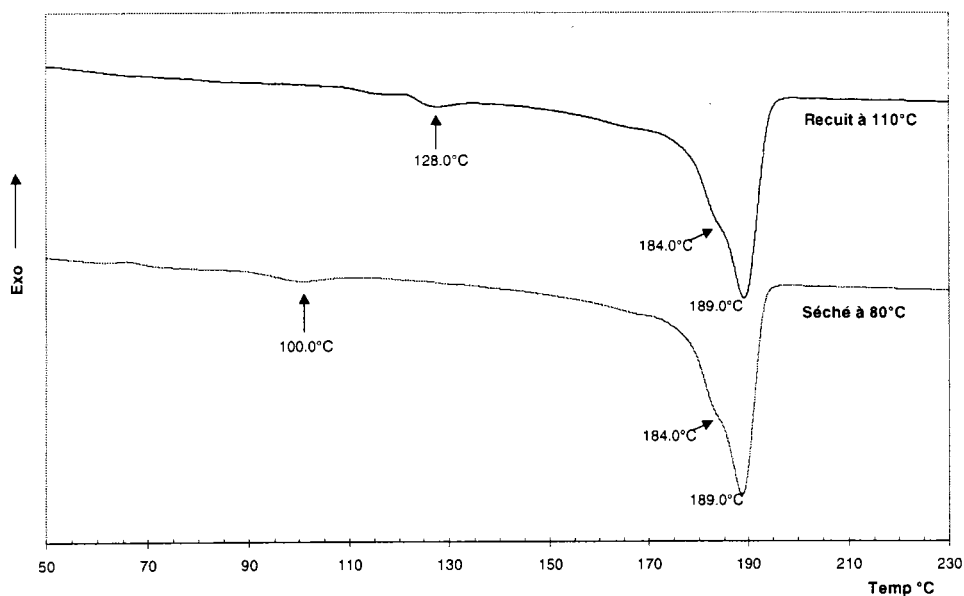


Figure II-19 : Thermogrammes ACD des échantillons séché à 80°C et recuit à 110°C à la vitesse de chauffe de 5°C/min

Les thermogrammes des échantillons séchés et recuits, Figure II-17 et Figure II-19, présentent un petit pic endothermique à environ 20°C après leur température de traitement thermique. Ce phénomène peut être expliqué par la fusion des cristaux recuits jusqu'à la température de traitement, 60 et 80°C pour les échantillons séchés, 110°C et 120°C pour les recuits.

II.5.3. Conclusion

Les mesures d'ACD ne peuvent pas démontrer la présence de la phase smectique δ' au sein de nos échantillons moulés par compression. Le pic endothermique de la phase δ' est nécessairement confondu avec ceux de la phase α .

II.6. Conclusion

Cette démarche a donc permis de prouver la présence de la phase δ' au sein des échantillons standards de PA11 moulés par compression dans les conditions indiquées au §II.2.

Ces résultats montrent que les échantillons issus de la mise en forme par moulage par compression possèdent une microstructure stable face à un recuit jusqu'à 120°C. Les valeurs des positions et des largeurs intégrales des pics sont restées constantes, ce qui implique que les structures cristalline et smectique sont stables face à une montée en température. Ce constat rejoint celui de Chen et *al* [36] montrant la présence de la phase métastable δ' dans le PA11 mis en forme par moulage sous faible compression.

Nous pouvons constater que le lissage de l'amas de pics par des fonctions de Gauss présente de bons résultats.

Cette étude a permis de décrire les phases en présence dans le matériau à son état initial, c'est à dire une plaque moulée par compression. Notamment, nous avons montré que la phase smectique δ' est présente dans des proportions non négligeables. Les différents traitements thermiques ont mis en évidence la stabilité de cette phase.

Désormais, l'amas de pics des diffractogrammes des échantillons de PA11 moulés par compression seront lissés directement par des fonctions de Gauss et en supposant la présence des phases amorphe, smectique δ' et cristalline α .

III. Méthode d'exploitation des résultats de diffusion des RX

Études préliminaires d'échantillons déformés

III.1. Introduction

La diffusion des rayons X par un polymère semicristallin est sensible à l'organisation des chaînes qui vont le constituer.

L'intensité diffusée aux petits angles $\theta < 2^\circ$ dépendra essentiellement de l'ordre mésoscopique, des distances interlamellaires, de la constitution des sphérolites.

L'intensité diffusée aux grands angles $\theta > 2^\circ$ dépendra de l'ordre microscopique, c'est à dire des structures cristalline, smectique et amorphe.

L'étude décrite au chapitre précédent a permis de définir le polymorphisme des échantillons de PA11 moulés par compression.

Ce chapitre introduit les méthodes d'exploitation des mesures de diffusion des RX aux grands angles (DRX) et aux petits angles (DCRX). Nous utiliserons ces résultats dans le chapitre IV pour caractériser l'évolution de la microstructure du PA11 sous une déformation uniaxiale.

Nous donnerons également les premiers résultats d'analyse concernant l'arrangement des chaînes des structures cristalline, smectique et amorphe.

III.2. Les essais de tractions

Ce paragraphe présente les conditions de déformation des éprouvettes de PA11 moulées par compression (cf. §II.2.1).

III.2.1. Mode opératoire

Les éprouvettes de traction d'épaisseur 1 mm sont découpées par emporte-pièce. Les dimensions sont données sur la Figure III-1. Elles ont été dimensionnées suivant un cahier des charges établi en fonction de l'environnement du goniomètre de texture.

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction ZWICK® 1484 munie d'un capteur de force 200 kN et d'un extensomètre Sandener® de longueur initiale $l_0=20.06$ mm.

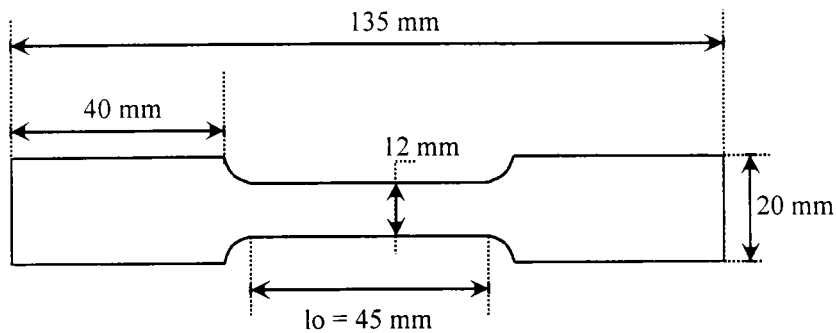


Figure III-1 : Éprouvette de PA11 moulée par compression d'épaisseur de 1 mm

Après traction et relaxation, les échantillons sont maintenus en déformation par un système de mords adapté pour les mesures par diffraction X. Les échantillons sont ***maintenus*** en déformation pendant la mesure de diffractogramme en transmission.

III.2.2. Conditions expérimentales

Les essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes différentes provenant d'un même lot de plaques. Les éprouvettes ont été étirées à 2, 5, 10, 15, 20, 25 et 40% par rapport à leur longueur initiale à température ambiante (25°C), environ 20°C en dessous de la transition vitreuse du polymère.

La vitesse de déformation a été choisie assez faible, 10^{-4} s⁻¹, en accord avec l'IFP, pour éviter tout auto-échauffement. La vitesse de traverse est constante (0.5 mm.min⁻¹). Les vitesses moyennes de déformation sont indiquées dans le Tableau III-1. Étant donnée la vitesse faible, nous pouvons considérer ces vitesses équivalentes pour l'ensemble des essais.

Déformation obtenue	Vitesse de déformation
2 %	$0.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
5 %	$0.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
10 %	$1.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
15 %	$1.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
20 %	$1.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
25 %	$1.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
40 %	$1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Tableau III-1 : Vitesses de déformation moyennes des différents essais

Les éprouvettes sont étirées jusqu'à la déformation donnée. Elles sont ensuite maintenues à déformation constante pendant 15 minutes. Pendant cette période, nous avons relaxation de l'éprouvette, celle-ci n'est manipulée qu'après stabilisation de la contrainte. Après relaxation, l'éprouvette est maintenue déformée dans un dispositif adapté au goniomètre de texture. Les mesures de diffraction X sont réalisées entre 20 et 25 minutes après la fin de la traction. Nous pouvons alors considérer que l'éprouvette reste stable pendant toute la mesure de diffraction X (cf. Figure III-2).

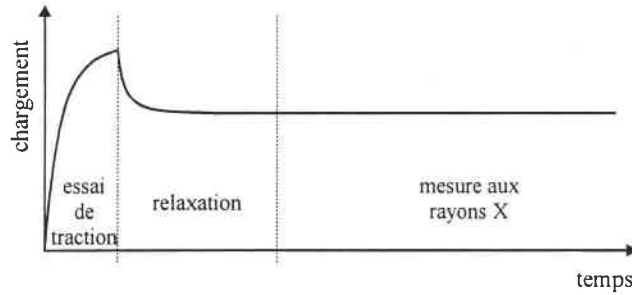


Figure III-2 : Schéma de déroulement d'une expérience en fonction du chargement de l'éprouvette.

III.2.3. Les courbes chargement/déformation nominales

La Figure III-3 présente les courbes chargement/déformation nominales.

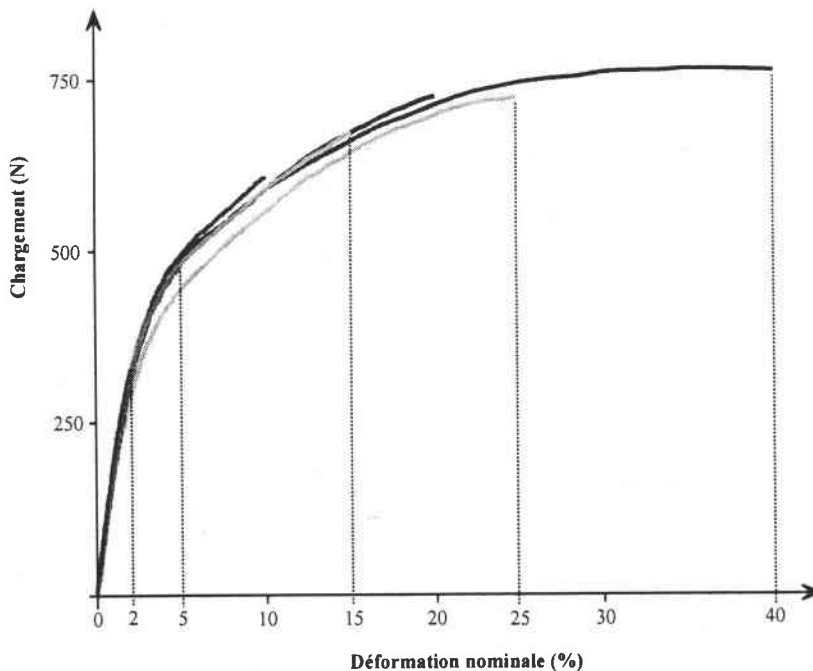


Figure III-3 : Courbes de traction conventionnelles des échantillons mesurés par diffraction des rayons X (taux de déformation nominal 2, 5, 10, 15, 20, 25 et 40%)

La Figure III-3 montre une bonne reproductibilité entre les courbes de tractions des différentes éprouvettes. Dans ce cas, afin de ne pas surcharger les courbes, nous présenterons dans la suite uniquement la courbe de traction de l'éprouvette tirée jusqu'à 40% en déformation nominale.

III.2.4. Discussion sur les courbes de traction

Compte tenu des taux de déformation nominale atteignant 40%, il n'est pas possible de négliger la variation de section. Il convient donc de représenter les courbes de traction en contrainte/déformation vraie (ou rationnelle) au lieu de les représenter en contrainte/déformation nominale (ou conventionnelle). Ainsi, la contrainte vraie et la déformation vraie prennent les expressions respectives suivantes :

$$\sigma_N = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad \text{et} \quad \varepsilon_N = \ln \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right)$$

Le Tableau III-2 montre les correspondances entre les déformations vraies et les déformations nominales maximales choisies pour l'étude par rayons X de la microstructure. Ces correspondances sont également indiquées sur la Figure III-4.

Dans la suite du manuscrit, les taux de déformation seront exprimés en déformation nominale.

<i>Déformation nominale (%)</i>	<i>Déformation vraie (%)</i>
2.0	2.0
5.0	4.9
10.0	9.5
15.0	14.0
20.0	18.2
25.0	22.3
40.0	33.6

Tableau III-2 : Taux de déformation nominale des éprouvettes étudiée convertis en taux de déformation vraie

La courbe de traction (Figure III-4) ne montre pas le « crochet de traction » classique caractéristique des polymères semicristallins à phase vitreuse. Cette courbe s'explique par la faible vitesse de déformation utilisée [G'sell 66], il y a raccordement progressif des stades viscoélastique et plastique [91].

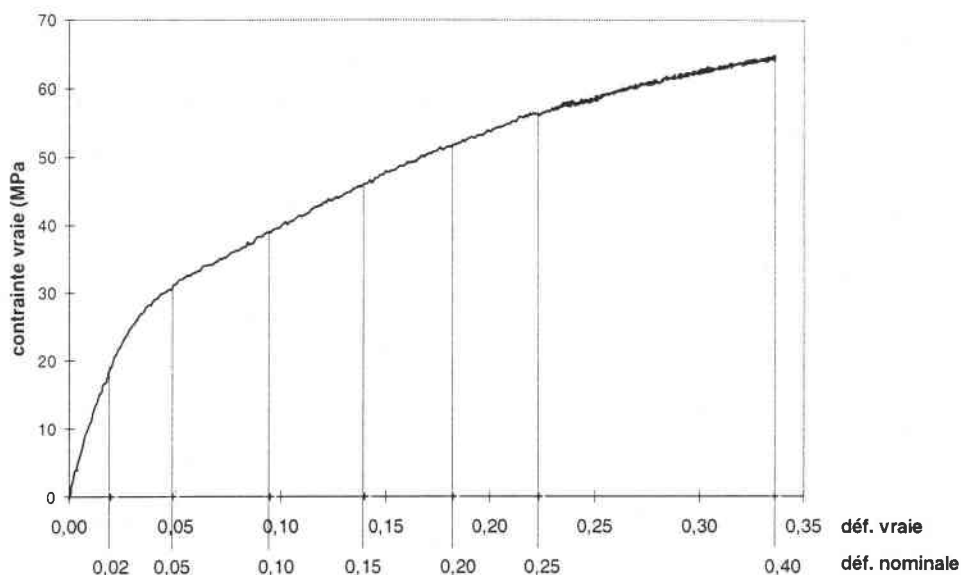


Figure III-4 : Courbe de traction de l'éprouvette déformée jusqu'à 40% de déformation nominale représentée en contrainte vraie/déformation vraie.

III.3. Mesures en diffusion des RX aux grands angles : construction d'une Figure de Pôles Généralisée

Ce paragraphe présente les méthodes d'exploitation des mesures en diffusion des rayons X aux grands angles. Dans un premier temps, nous décrivons les conditions de mesure des figures de pôles généralisées (FDPG). Les définitions des FDPG et le principe de la technique de mesure en diffusion des RX aux grands angles sont détaillés dans l'annexe II.

Lorsqu'un polymère est isotrope, ses propriétés sont indépendantes de l'orientation de la direction d'observation ou de l'orientation de la direction de sollicitation. Très fréquemment, le polymère possède des propriétés anisotropes. Cette anisotropie peut être :

- ⇒ Soit la conséquence du procédé de mise en forme qui favorise la formation d'une microstructure particulière.
- ⇒ Soit la conséquence de sollicitations mécaniques extérieures qui induisent une réorganisation microstructurale. Celle-ci est caractérisée par les orientations préférentielles des éléments constitutifs du polymère (chaînes, lamelles, forme des sphérolites, microcristallites...).

Pour connaître l'organisation qui conduit à l'anisotropie, préexistante ou induite par sollicitation, il est nécessaire de choisir différentes orientations de l'échantillon par rapport à l'outil d'observation.

On choisira pour définir la direction d'observation, dans un repère relatif lié à l'échantillon, une direction $\vec{d}_m$ définie par deux angles φ_m et ψ_m . En projection stéréographique sur le plan de l'échantillon cette direction est représentée par un point P' de coordonnée (φ_m, ψ_m) (cf. Figure III-5 et §AII.1.4).

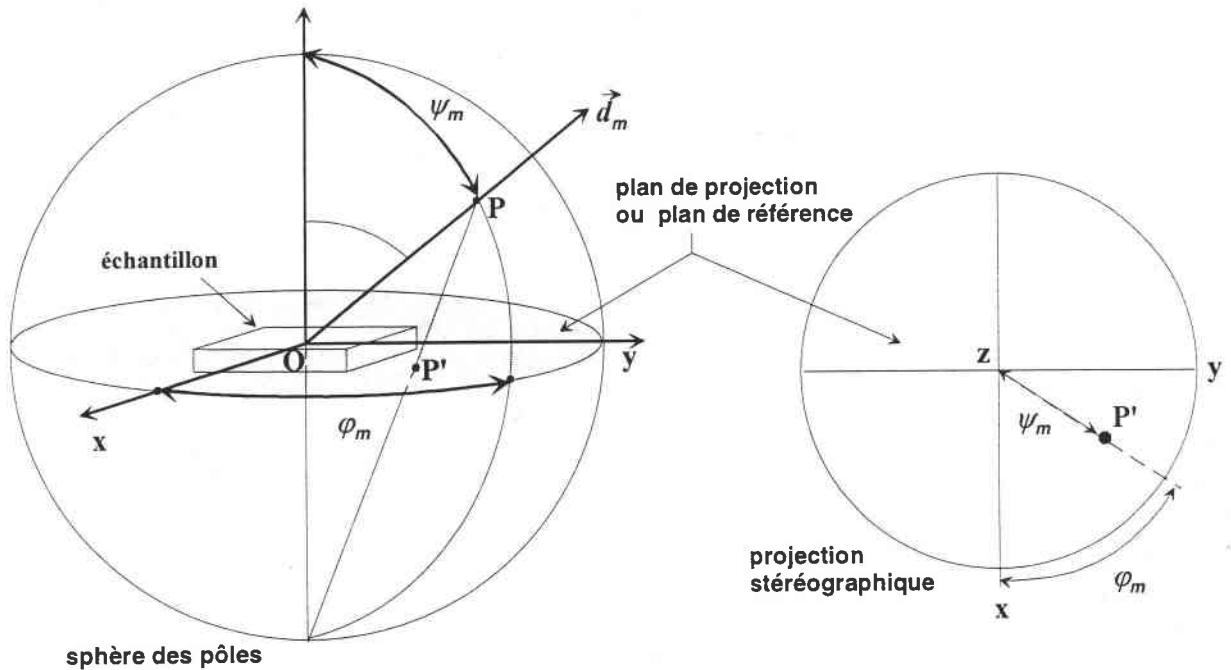


Figure III-5 : Représentation de la direction de mesure sur la projection stéréographique

Quand nous utilisons la diffraction des RX pour des matériaux cristallins, cette direction $\vec{d}_m$ est la normale $\vec{N}_{hkl}^*$ des plans diffractants. $\vec{N}_{hkl}^*$ est la bissectrice de l'angle $(\pi - 2\theta)$ où θ est l'angle de Bragg. Même si l'échantillon n'est pas cristallin, la direction d'observation $\vec{d}_m$ est aussi la bissectrice de l'angle $(\pi - 2\theta)$.

Afin de parcourir la plus grande partie de l'espace des orientations, les diffractogrammes des échantillons sont mesurés dans des positions angulaires différentes soit en géométrie de transmission (§AII.3), soit en géométrie de réflexion (§AII.2.2).

Nous avons posé le repère macroscopique de l'échantillon de telle sorte que la surface plane de l'éprouvette représente le plan de la FDPG. La direction de traction est fixée parallèlement à la direction conventionnelle DL de la FDPG (Figure III-6).

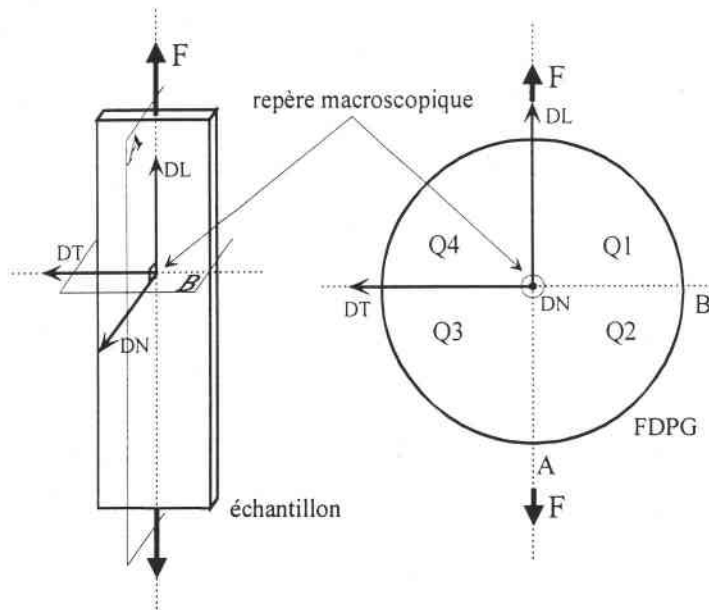


Figure III-6 : Définition de l'échelle macroscopique des FDPG.

**Q1 à Q4 sont les quadrants de la FDPG délimités
par les plans de symétrie (A) et (B) créés par la mise en œuvre**

La mise en œuvre des échantillons et leur traction font apparaître deux plans de symétrie perpendiculaires à la surface de l'échantillon, donc de la FDPG, l'un parallèle et l'autre perpendiculaire à l'axe de traction DL. En raison de ces symétries, les mesures peuvent être réduites à un quart des FDPG délimité par ces plans (Figure III-6). Toutefois, afin de vérifier ces symétries au niveau de la microstructure, nous avons mesuré les deux quadrants Q1 et Q2 présentés Figure III-6. En transmission, nous avons balayé la FDPG en mesurant les diffractogrammes aux points fixes représentant les directions de mesure, repérées par les angles ψ_m et φ_m . Pour effectuer ce balayage, dans les conditions décrites ci-dessus, nous mesurons un diffractogramme :

- ⇒ tous les 10° de 0 à 180° en angle azimutal φ_m
- ⇒ tous les 5° de 55 à 90° en angle de déclinaison ψ_m .

Les 152 diffractogrammes obtenus sont alors corrigés et analysés. Après lissage et séparation des pics, leurs valeurs descriptives sont ensuite replacées sur la FDPG aux angles correspondants.

Le paragraphe §AII.3 détaille les différents angles utilisés en géométrie de transmission. Il a été montré que la position θ_b de l'angle de Bragg du pic à analyser du diffractogramme était directement liée à la direction de mesure $\vec{d}_m$ repérée par (ψ_m, φ_m) . Nous avons pu constater dans le chapitre II que les pics constituant l'amas, situé entre 15 et 42° en 2θ , étaient les plus importants dans la description de la microstructure. Par conséquent, nous avons fixé θ_b égale à 13.4° , ce qui correspond au barycentre du massif de raies. La direction de mesure $\vec{d}_m(\psi_m, \varphi_m)$ est donc identique pour chacun des pics de l'amas. En effet, dans la mesure où l'écart entre la position de ces pics en 2θ n'excède pas 5° ,

nous ne faisons qu'une erreur maximale de $\pm 1.25^\circ$ en déclinaison $\Delta\psi_m$ sur la FDPG sur la position de la valeur descriptive des pics (Figure III-7). Nous pouvons considérer que cette erreur de positionnement de l'information sur la FDPG est négligeable.

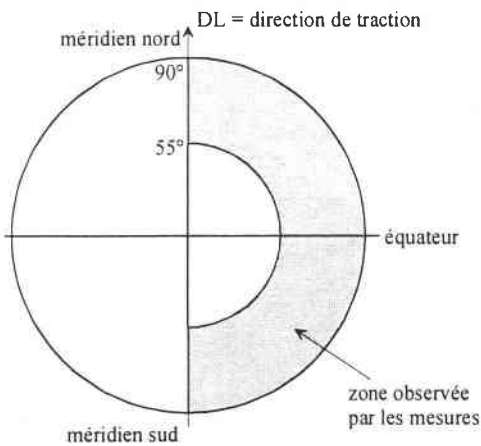


Figure III-7 : Zone analysée de la FDPG pour les pics constituant l'amas 15 à 42° en 2θ sur les diffractogrammes (les angles indiqués sont les limites en ψ_m)

Dans ces conditions particulières de mesure, il est nécessaire de préciser que les valeurs descriptives des pics $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$ situés entre 8.0° et 9.4° en 2θ sur le diffractogramme ne sont pas positionnées sur la FDPG au même endroit, car θ_b pour ces raies est égale à 4.3° . Il existe donc un écart $\Delta\psi_m=10^\circ$ par rapport aux positions ψ_m des pics de l'amas (cf. équation (A.II-16)). Cela se traduit par un repositionnement de l'information sur la projection stéréographique donné par les relations du §A.II.3.1. Après correction de la position, la Figure III-8 montre la zone analysée de la FDPG où se portent les valeurs descriptives des pics de type (001) des phases smectique et cristalline.

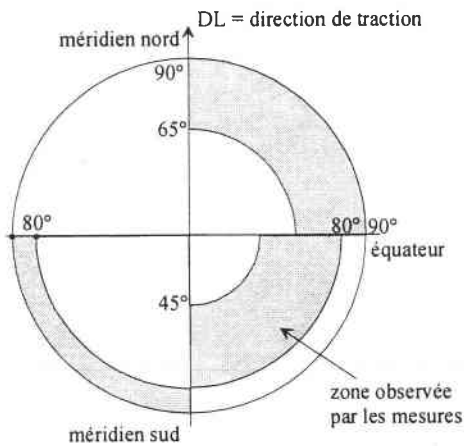


Figure III-8 : Zone analysée de la FDPG pour les pics de type (001) en 2θ sur les diffractogrammes (les angles indiqués sont les limites en ψ_m)

Cette méthode nous permet de balayer une zone importante de la sphère des pôles. Le temps de la procédure est toutefois très long contrairement à la mesure d'une FDP classique. En effet, lors de la mesure d'une FDP classique, seule l'intensité intégrée à la position $2\theta_h$ donnée, pour chaque position ψ_m et φ_m de la FDP, est mesurée pendant un temps relativement court, typiquement 5 secondes. Par contre, lors d'une mesure d'une FDPG, nous mesurons le profil du ou des pics ; par conséquent, il nous faut mesurer plus longuement à une position donnée de la FDPG afin d'obtenir une bonne qualité du profil. De plus, vient s'ajouter le temps d'analyse des diffractogrammes. Dans notre cas, chacun des 152 diffractogrammes (de 0° à 120° en 2θ) est mesuré pendant 15 minutes.

III.4. Études préliminaires d'échantillons de PA11

III.4.1. Échantillon non déformé

La mise en œuvre des échantillons induit une symétrie radiale, d'axe de symétrie DN parallèle à l'axe de compression. Par conséquent, nous avons mesuré un rayon ($0^\circ \leq \psi_m \leq 90^\circ$) et un quart de couronne ($0^\circ \leq \varphi_m \leq 90^\circ$) des FDPG des pics de l'amas (Figure III-9). On peut penser que les conditions de mise en forme ne créent pas d'anisotropie particulière dans l'échantillon. Afin de s'en assurer, nous mesurons des diffractogrammes selon deux modes : sur un méridien de Wulf extérieur ($\psi_m=90^\circ$) et sur un rayon.

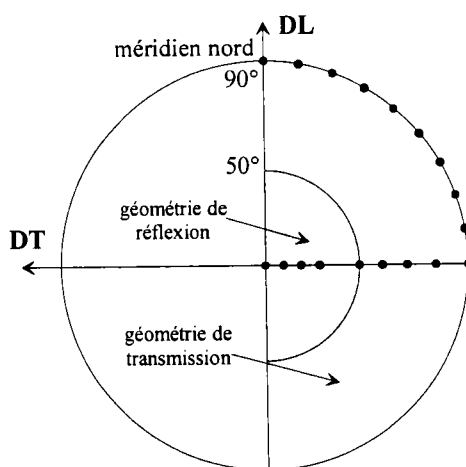


Figure III-9 : Points de mesures de la FDPG

III.4.1.1. Étude du quart de couronne

Les diffractogrammes ont été mesurés tous les 10° en φ_m de 0° à 90° en géométrie de transmission à $\theta_h = 13.4^\circ$ (Figure III-9). Ainsi, les pics de l'amas sont positionnés à la déclinaison ψ_m de 90° . Ce sont les conditions de mesure présentées ci-dessus.

Nous pouvons noter que les valeurs descriptives des pics (Figure III-10, Figure III-11, et Figure III-12) sont constantes quel que soit l'angle d'azimut φ_m .

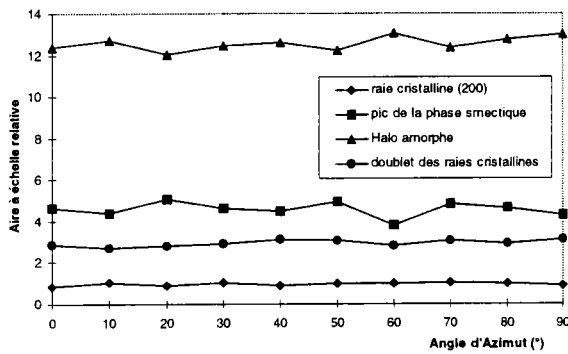


Figure III-10 : Aires (U. A.) des raies lissées de l'amas de pics en fonction de l'angle azimutal φ_m .

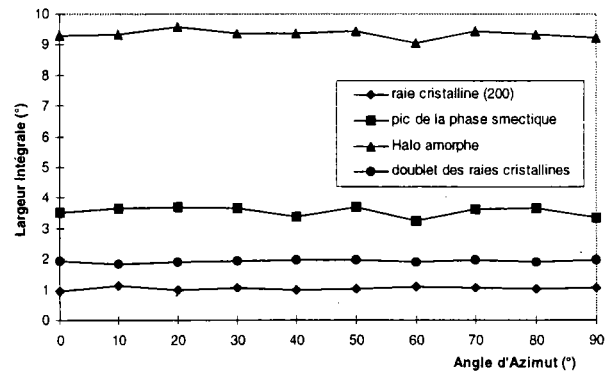


Figure III-11 : Largeurs intégrales en $^\circ 2\theta$ des pics de l'amas en fonction de l'angle azimutal φ_m .

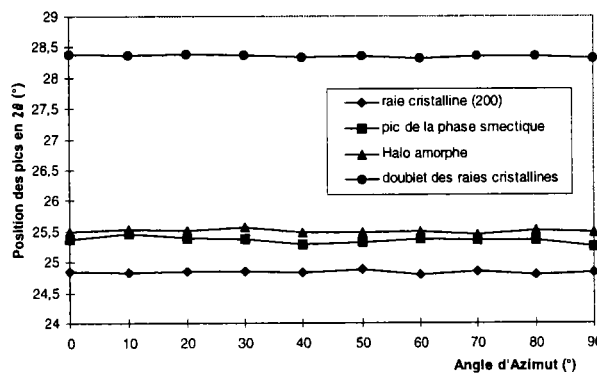


Figure III-12 : Position des pics de l'amas en $^\circ 2\theta$ en fonction de l'angle azimutal φ_m .

III.4.1.2. Étude du rayon à l'équateur

➤ Validation des corrections

Les diffractogrammes ont été mesurés le long d'un rayon de l'équateur de la FDPG. L'angle de déclinaison varie de 0° à 90° (Figure III-9). Il est évident que nous devons utiliser les deux types de géométrie de mesure, la réflexion et la transmission. La géométrie de réflexion est utilisée de la déclinaison de 0° à 50° et celle de transmission de 50° à 90° . Les équations (A.II-12) et (A.II-18) corrigent respectivement les intensités issues des diffractogrammes en réflexion et en transmission ; I_c est l'intensité corrigée exprimée par les relations suivantes :

$$\text{En réflexion : } I_c(\theta) = i_0 \frac{s}{2\mu} \quad (\text{A.II-13})$$

$$\text{En transmission } I_c(\theta) = i_0 \frac{s}{\mu} \quad (\text{A.II-18})$$

avec i_0 l'intensité réfléchie par unité de volume sans absorption,
 μ le coefficient d'absorption linéaire du matériau,
 s la section du rayon incident

L'intensité i_0 dépend de la texture, du temps et de la puissance rayonnée de l'anode. Afin de faciliter la correction des mesures, nous fixons pour les deux types de mesure les mêmes conditions de temps de comptage, de puissance et de section de faisceau. Nous choisissons de corriger les intensités afin d'obtenir la relation (A.II-13). Nous ramenons donc l'intensité mesurée à l'intensité diffusée par un volume diffractant de référence de volume égale à $\frac{s}{2\mu}$.

Afin de valider la correction, nous avons mesuré successivement un diffractogramme en réflexion et en transmission. Les conditions géométriques choisies permettent de positionner les valeurs descriptives de ces diffractogrammes au même point sur la FDPG. Avec des conditions de faisceau identiques, le diffractogramme en réflexion a été réalisé à $\theta_g = 7.5^\circ$ et celui en transmission à $\theta_h = 13.4^\circ$. Le Tableau III-3 indique les positions réelles de chaque pic sur la FDPG recalculées à l'aide des relations (A.II-14) et (A.II-15) pour la réflexion et (A.II-16) pour la transmission. Les écarts à la position (ψ_m, φ_m) sont négligeables, nous pouvons donc considérer que les mesures sont équivalentes pour ces deux géométries de mesure.

La Figure III-13 présente les deux diffractogrammes corrigés du bruit de fond et du volume diffractant. Les rapports d'intensité sont les mêmes, ce qui atteste de la validité de la correction. Les différences visibles entre les extrémités des diffractogrammes sont dues essentiellement à des problèmes d'incidence rasante. A $\theta_g = 7.5^\circ$, l'angle α entre le plan de l'échantillon et le rayon

diffraité des plans de type (001) est inférieure à 3° (A.II-11), tandis qu'en transmission, il est supérieur à 50° (cf. Figure A.II-12). De même, les différences entre les diffractogrammes dans les angles de Bragg supérieurs à 50° en 2θ sont dues à la correction proche des zones d'incidence rasante apparaissant en transmission. On note également que l'amas du diffractogramme en réflexion est plus large que celui mesuré en transmission, ce phénomène s'explique par la projection du faisceau incident sur l'échantillon en raison du faible angle d'incidence.

<i>Diffractogrammes</i>	<i>Réflexion</i>		<i>Transmission</i>	
<i>Pics de l'amas</i>	ψ_m	$ \Delta\varphi_m $	ψ_m	$ \Delta\varphi_m $
<i>(200)α</i>	50.2°	6.6°	50.6°	0°
<i>{{010},{210}}α</i>	50.4°	7.2°	48.9°	0°
<i>caractéristique δ'</i>	50.2°	7.3°	50.4°	0°
<i>halo amorphe</i>	50.2°	9.0°	50.4°	0°

Tableau III-3 : Positions réelles sur les FDPG des valeurs caractéristiques des pics des diffractogrammes en réflexion et transmission

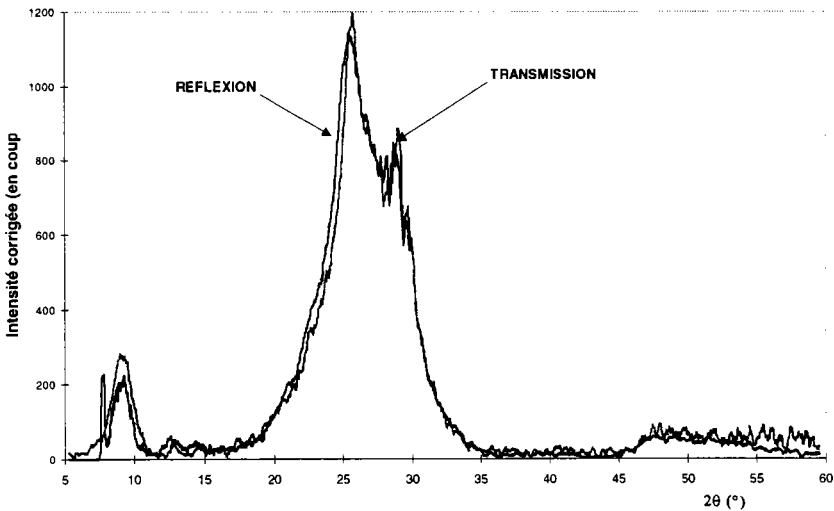


Figure III-13 : Diffractogrammes corrigés en géométrie de réflexion et transmission

➤ *Évolution des pics de diffraction le long du rayon*

Les diffractogrammes en transmission du rayon des FDPG sont mesurés dans les mêmes conditions géométriques que celles utilisées pour le quart de couronne. Les angles de déclinaison analysés sont 55°, 60°, 70°, 80° et 90°. Les diffractogrammes en réflexion sont mesurés avec $\theta_g = 5^\circ$ (cf. §A.II.2.2), afin de récupérer des informations sur le pic $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$. Nous avons mesuré

aux angles de déclinaison : 0°, 10°, 20° et 30°. Au delà, nous sommes limités par les problèmes d'incidence rasante. Les diffractogrammes sont corrigés par la même procédure que précédemment. Les Figure III-14 et Figure III-15 présentent les résultats de l'analyse des aires en unités arbitraires de chaque pic en présence sur le diffractogramme. Nous avons pu constater précédemment que la configuration géométrique influait sur la largeur des pics. De ce fait, il est délicat de tirer des conclusions sur l'évolution des largeurs intégrales et des positions des pics. Nous cherchons à évaluer en particulier l'hétérogénéité de nos échantillons non déformés. Aussi, nous n'avons représenté que l'évolution des aires des différents pics corrigés.

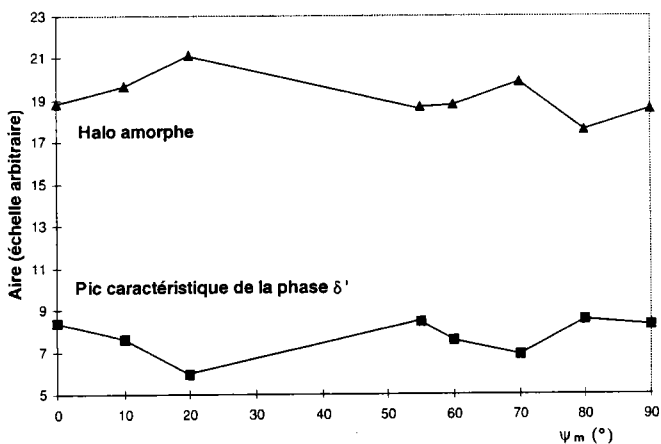


Figure III-14 : Évolution des aires du halo amorphe et du pic caractéristique de la phase δ' en fonction de la déclinaison ψ_m

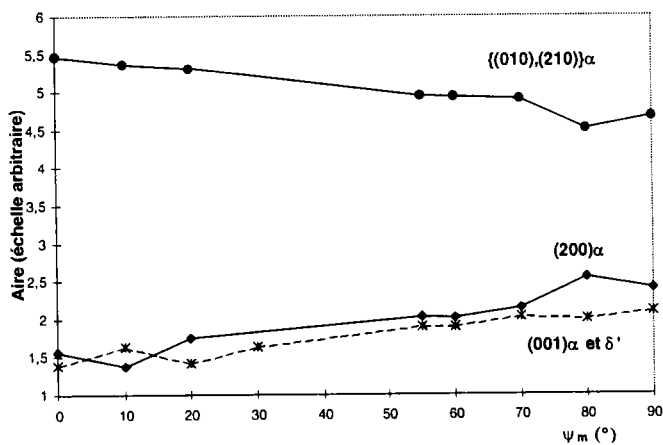


Figure III-15 : Évolution des aires des raies de diffraction de la phase cristalline α et des raies de diffraction de type $\{(001)_\alpha, (001)\delta'\}$ des phases ordonnées en fonction de la déclinaison ψ_m

Les aires du halo amorphe et du pic caractéristique de la phase δ' (Figure III-14) restent constantes en fonction de la déclinaison. Par conséquent, aucune orientation préférentielle n'est présente dans l'échantillon en fonction de la déclinaison pour ces phases.

En revanche, une faible variation des aires des raies cristallines est observable en fonction de la déclinaison. Nous avons vu précédemment que la phase smectique restait homogène le long du rayon de la FDPG. L'évolution de l'aire de l'ensemble des deux raies de diffraction α et δ' de type (001) est donc due essentiellement à l'évolution de la raie (001) appartenant à la phase cristalline α . Nous constatons Figure III-15 que l'aire du doublet $\{(010),(210)\}$ diminue avec la déclinaison, tandis que les raies cristallines (200) et (001) augmentent.

Ces évolutions traduisent une légère anisotropie de l'orientation des chaînes de la partie cristalline de nos échantillons bruts. Nous observons une légère orientation des plans de type (hk0) parallèlement au plan des échantillons et des plans (200) et (001) perpendiculairement au plan de l'échantillon. Cette évolution reste toutefois faible.

III.4.1.3. Conclusion

Lors de cette étude, nous avons pu constater la présence d'une faible texture de fibre de la phase cristalline autour de l'axe DN des échantillons. Les chaînes des phases amorphe et smectique ne présentent pas d'orientation préférentielle. L'orientation des plans de la phase cristalline indique que les chaînes de la partie cristalline ont tendance à s'orienter faiblement. Plus précisément, elle indique que les plans contenant les ponts hydrogène s'orientent parallèlement au plan de l'échantillon. Cette faible orientation s'explique par le procédé de mise en forme des échantillons. Ce type de texture a été déjà rencontré dans des proportions plus importantes dans des échantillons moulés par compression de PA6 [86].

Toutefois, nous considérerons dans la suite de cette étude que les échantillons standards sont de texture isotrope.

III.4.2. Analyse d'un échantillon déformé à 20%

III.4.2.1. Étude de « l'amas »

Une éprouvette a été déformée à 20%, elle a été analysée dans les conditions explicitées au §III.3. La Figure III-16 montre deux diffractogrammes bruts issus de deux points différents de la FDPG correspondant aux pics de l'amas. L'un a été mesuré au point méridien Nord ($\psi_m = 90^\circ$, $\varphi_m = 0^\circ$), l'autre au point équateur ($90^\circ, 90^\circ$). Les Figure III-17 (aires), Figure III-18 (positions) et Figure

III-19 (largeurs) ont été obtenues par symétrisation par rapport au plan (DL, DN). Nous constatons d'après la forme des lignes de niveau qu'un axe de fibre est présent. Cet axe n'est autre que la direction de traction DL. Afin de s'assurer de la présence de cette fibre, nous avons mesuré des diffractogrammes avec un pas de 10° en angle azimutal sur trois méridiens du canevas de Wulff différents. Ces méridiens font respectivement un angle de 90° , 75° et 60° (Figure III-20) avec le plan (DL, DN) de l'éprouvette. Les résultats de l'évolution des valeurs descriptives des pics en fonction de l'angle d'azimut montrent que les mesures sur les trois méridiens sont équivalentes (Figure III-21, Figure III-22 et Figure III-23).

Ces évolutions identiques de ces différentes valeurs descriptives, quel que soit le méridien de Wulff, nous permet d'affirmer que la microstructure présente une symétrie par rapport à la direction de traction. Nous appelons ce type de symétrie, « une symétrie d'axe de fibre ».

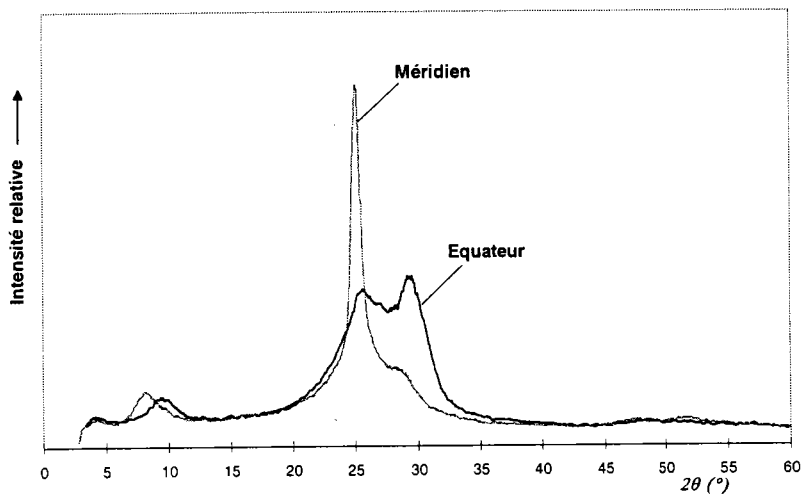


Figure III-16 : Diffractogrammes bruts d'une éprouvette déformée à 20% à deux points de FDPG différents

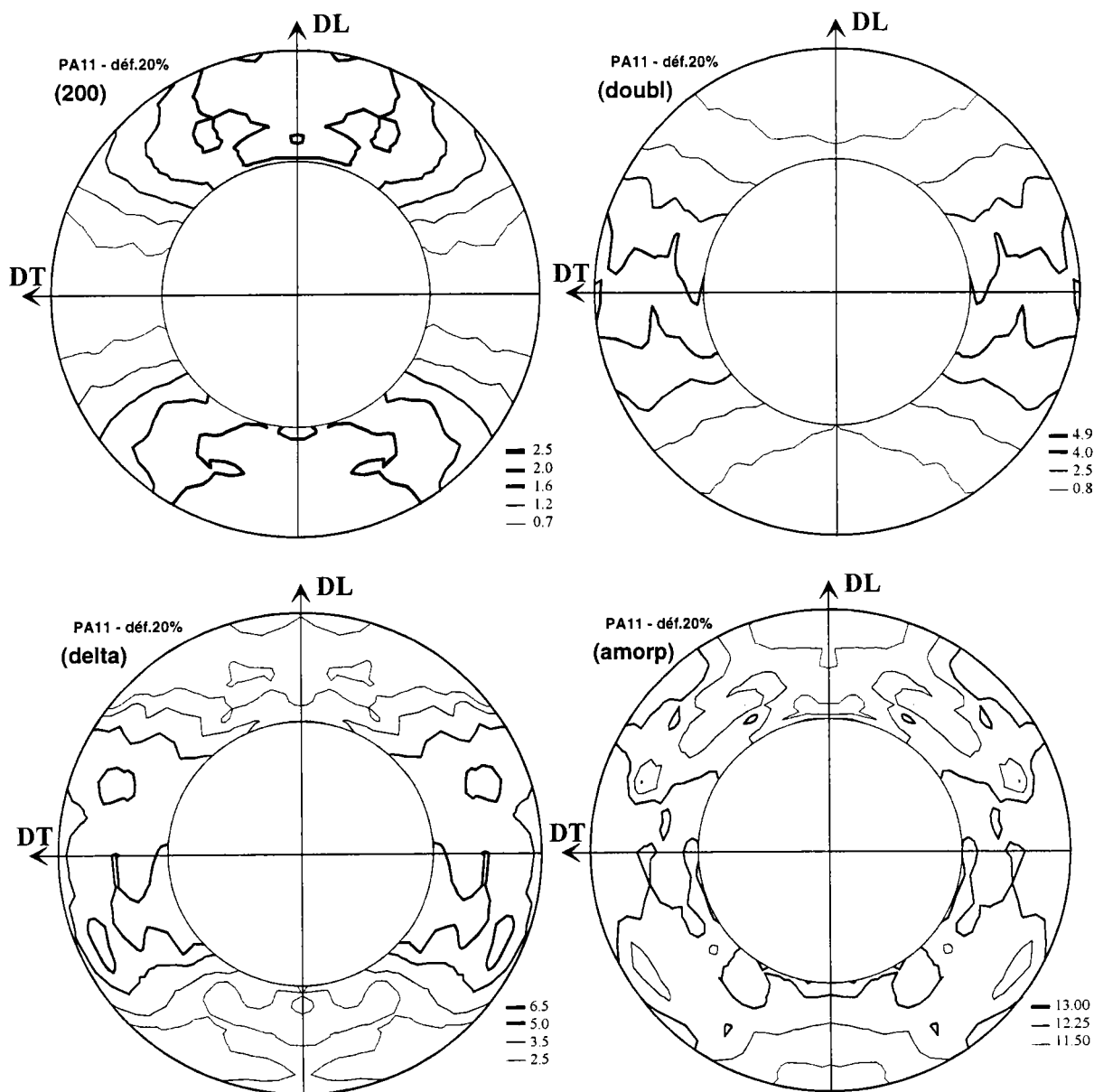


Figure III-17 : FPDFG des aires (unité arbitraire) des pics constituant l'amas
 (la demi-FPDFG Ouest est la partie symétrique de la demi-FPDFG Est par rapport à l'axe de traction)

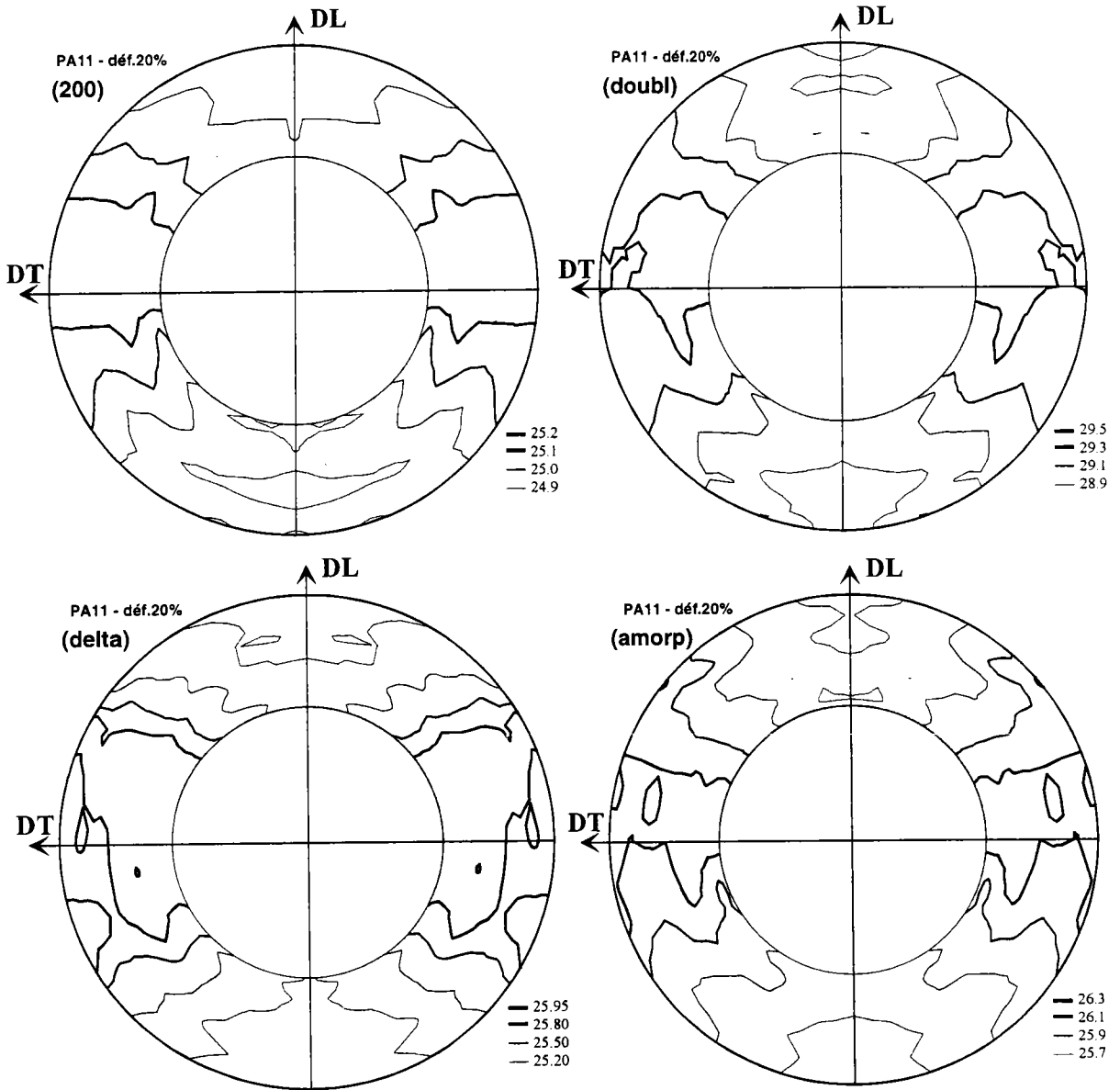


Figure III-18 : FPG des positions (en $^{\circ}$ en 2θ) des pics constituant l'amas
(la demi-FDPG Ouest est la partie symétrique de la demi-FDPG Est par rapport à l'axe de traction)

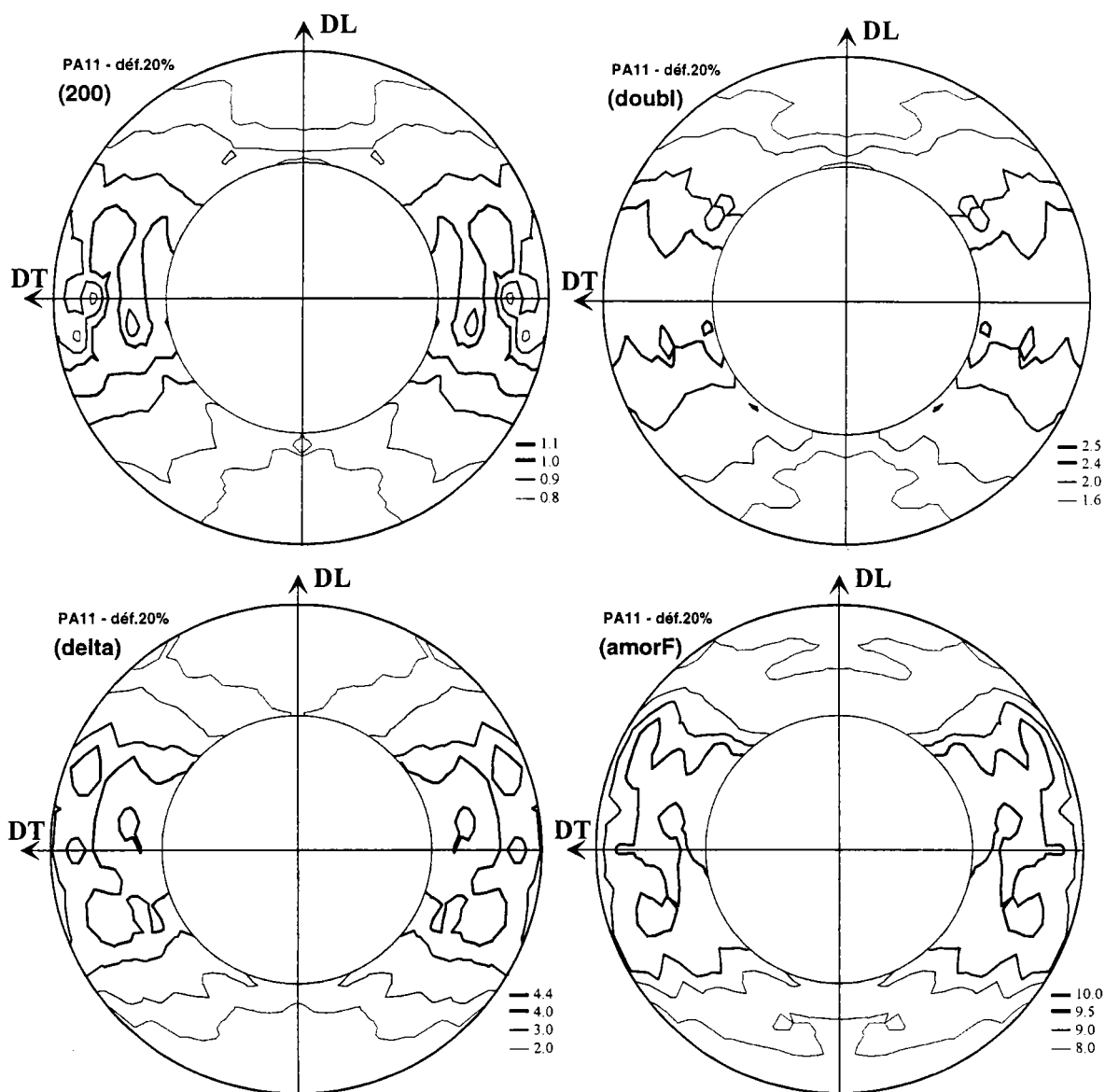


Figure III-19 : FPG des largeurs (en °) des pics constituant l'amas
 (la demi-FPG Ouest est la partie symétrique de la demi-FPG Est par rapport à l'axe de traction)

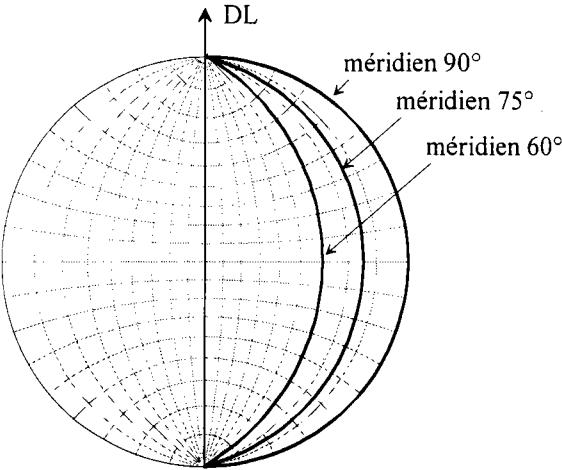


Figure III-20 : Représentation des trois méridiens sur une FDPG

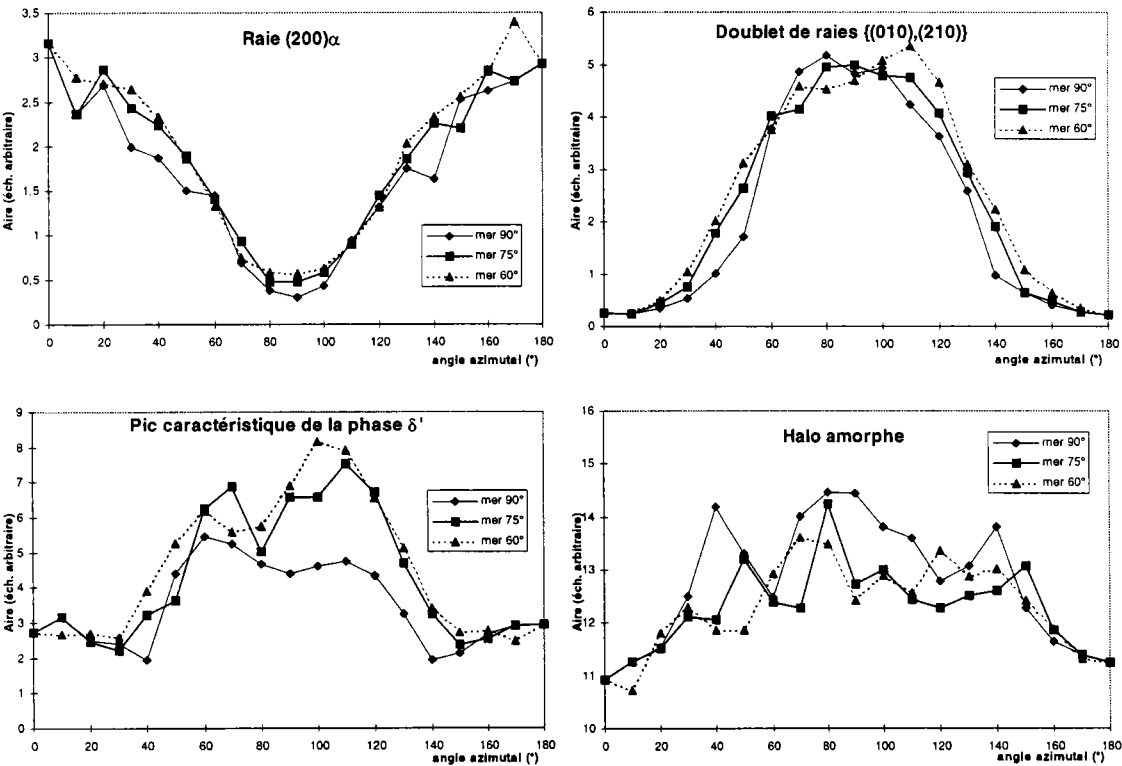


Figure III-21 : Évolution des aires (unités arbitraires) des différents pics de l'amas en fonction des méridiens de Wulf et de l'angle azimutal φ_m (20% de déformation)

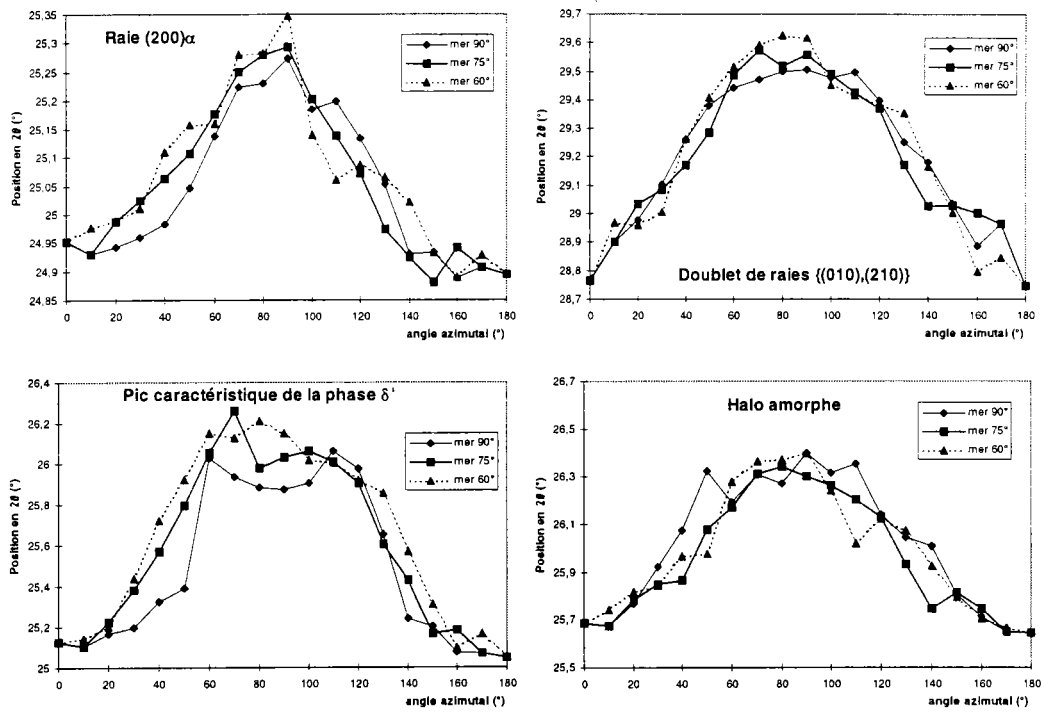


Figure III-22 : Évolution des positions en 2θ des différents pics de l'amas en fonction des méridiens de Wulff et de l'angle azimutal φ_m (20% de déformation)

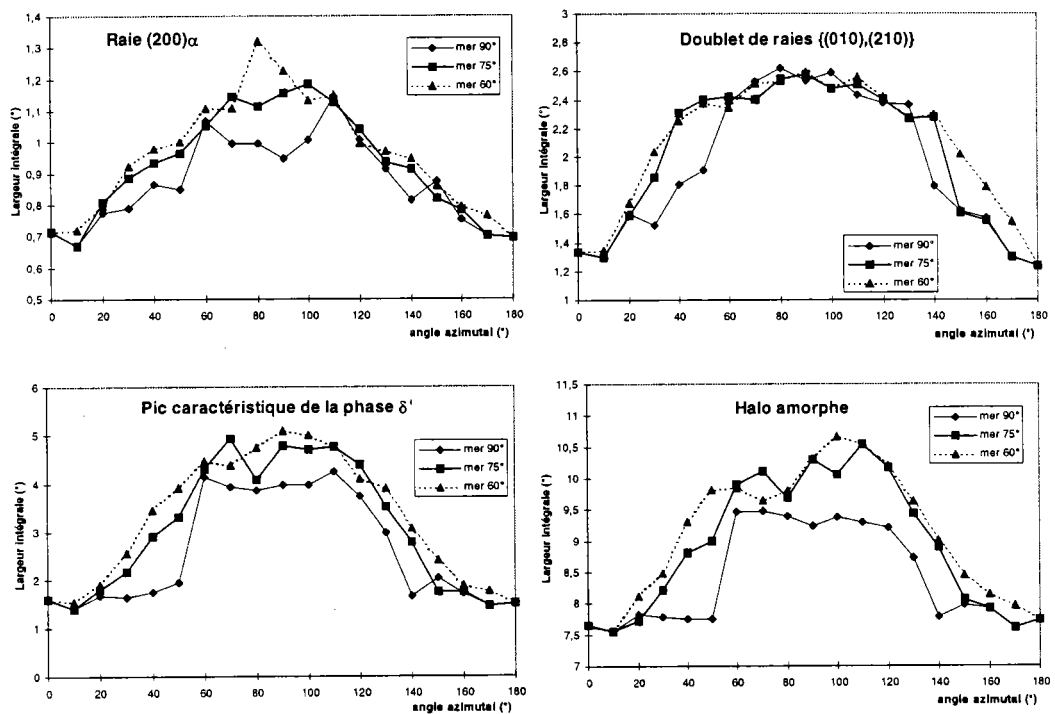


Figure III-23 : Évolution des largeurs intégrales (en $^\circ$) des différents pics de l'amas en fonction des méridiens de Wulff et de l'angle azimutal φ_m (20% de déformation)

III.4.2.2. Analyse du pic de type (001)

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent (§II.1.2), le pic situé entre 8.0° et 9.5° en 2θ est composé des raies de diffraction (001) des phases cristalline α et smectique δ' .

L'angle de Bragg en 2θ de la raie (001) δ' est supérieur à celui de la raie (001) α (Figure III-24), d'après l'étude que nous avons décrite au chapitre II sur les échantillons recuits et trempés. Le lissage de ce pic est délicat parce qu'il est difficile d'estimer le bruit de fond dans les faibles angles de Bragg, car comme le montre la Figure III-24, la diffusion des rayons X dans l'air et des échantillons (bien qu'atténuée par des masques de plomb) perturbe l'estimation du bruit de fond (cf. AII.3.1).

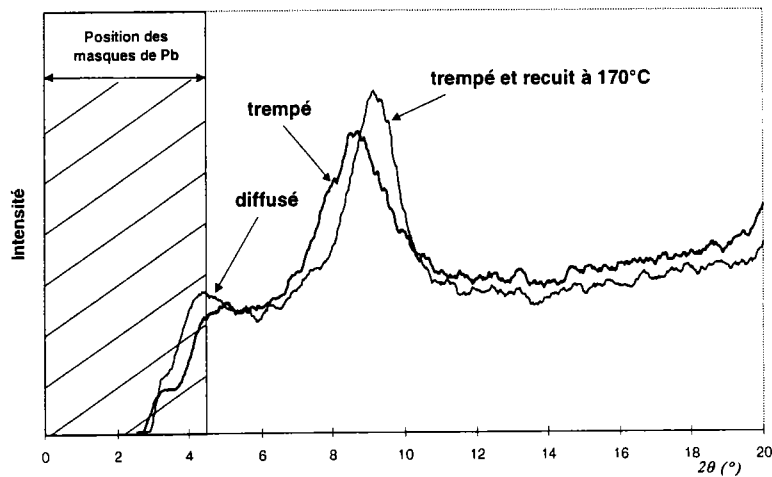


Figure III-24 : Raies {(001) α , (001) δ' } des diffractogrammes des échantillons trempé et trempé/recuit

L'ensemble de ces deux raies de diffraction forme un pic dont la position varie fortement avec la déformation et la direction de mesure. La Figure III-16 montre l'écart maximal entre ce pic mesuré à l'équateur et celui mesuré au méridien Nord de l'échantillon déformé à 20%. Ces déplacements s'expliquent par les déformations des réseaux mais également par l'évolution de l'aire de chacune des raies avec la direction de mesure. Les analyses de séparation de ces deux raies n'ont été possibles que pour les positions proches des points méridiens Nord et Sud le long de l'axe DL. Les Figure III-25 et Figure III-26 montre respectivement les résultats de l'évolution des positions et des aires des deux raies en fonction de la déclinaison.

Ces analyses permettent de vérifier la présence des deux raies de type (001) de la phase cristalline et smectique dans cette zone du diffractogramme. Les analyses réalisées avec succès dans cette zone nous permettront d'obtenir des informations complémentaires sur l'évolution des phases smectique et cristalline.

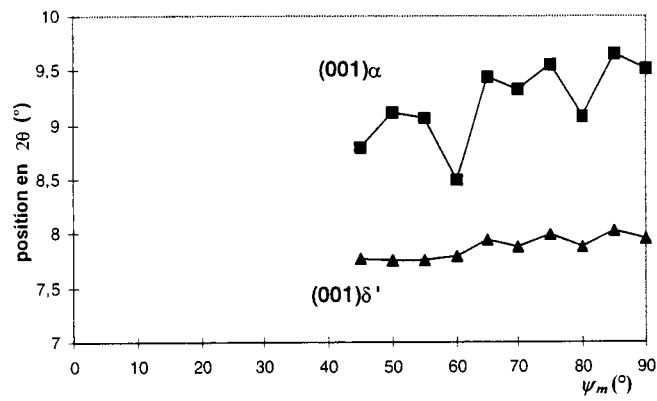


Figure III-25 : Évolution de la position des raies de type (001) en fonction de la déclinaison (20% de déformation)

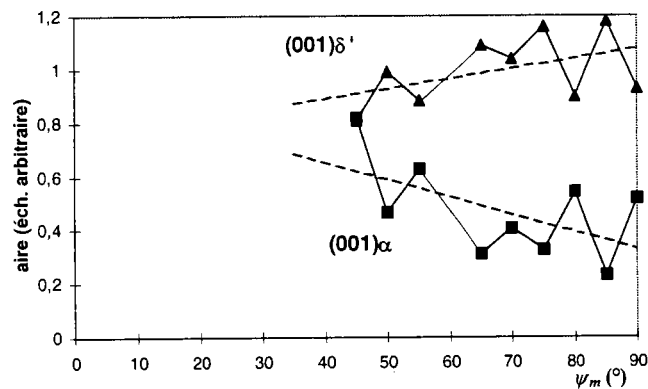


Figure III-26 : Évolution de l'aire des raies de type (001) en fonction de la déclinaison (20% de déformation)

III.4.3. Échantillon déformé à 10%

Afin de confirmer la présence de cet axe de fibre, quel que soit le taux de déformation, nous avons réitéré les mesures le long de trois méridiens de Wulf (Figure III-20) d'un échantillon déformé à 10%.

L'évolution des valeurs descriptives (Figure III-27, Figure III-28 et Figure III-29) sont quasi-équivalentes le long de ces trois méridiens. Une petite différence dans l'évolution de l'aire du halo amorphe entre le méridien 60° et les autres est visible. Cette observation confirme donc l'apparition d'un axe de fibre dans la direction de traction dès les premiers stades de la déformation.

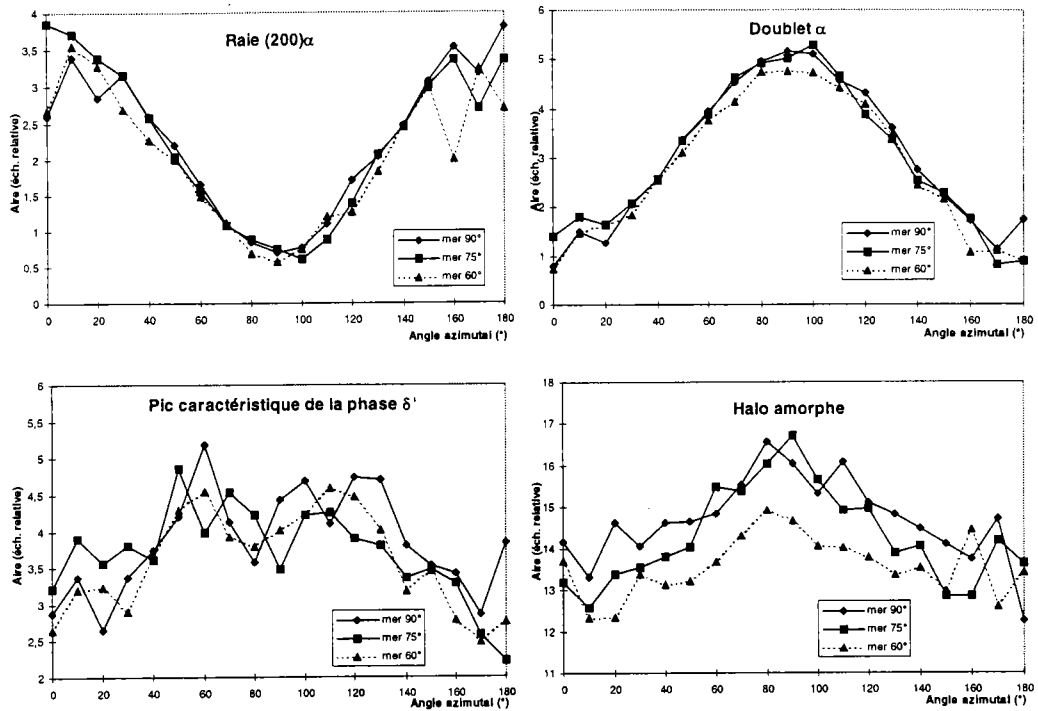


Figure III-27 : Évolution des aires (unités arbitraires) des différents pics de l'amas en fonction des méridiens de Wulf et de l'angle azimutal (10% de déformation)

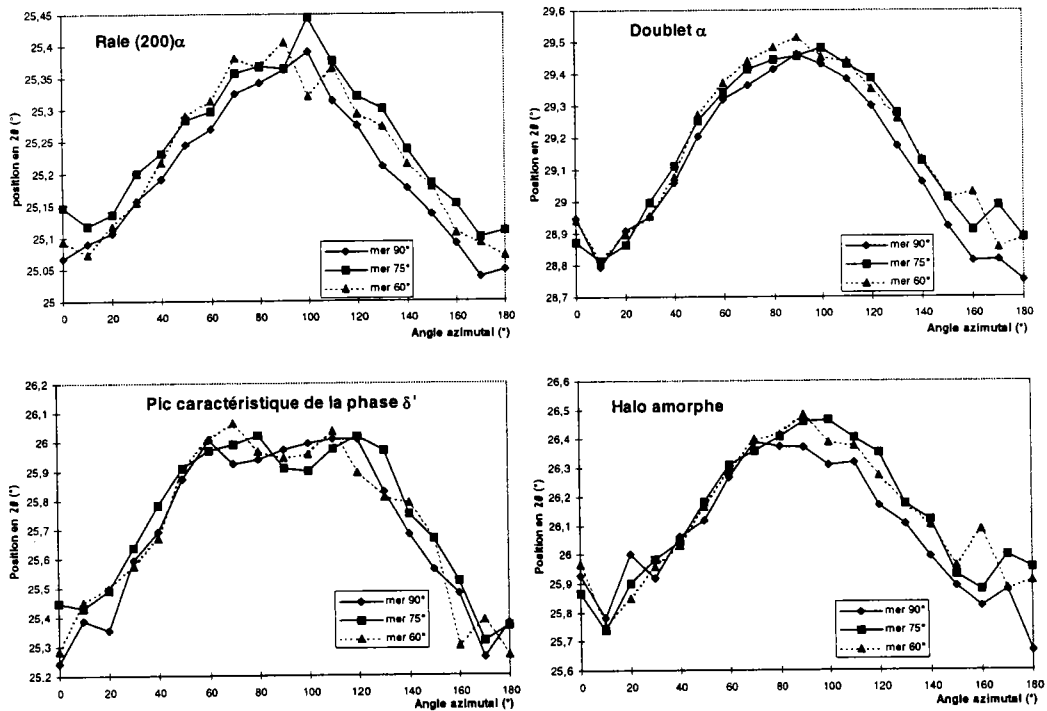


Figure III-28 : Évolution des positions en 2θ des différents pics de l'amas en fonction des méridiens de Wulf et de l'angle azimutal (10% de déformation)

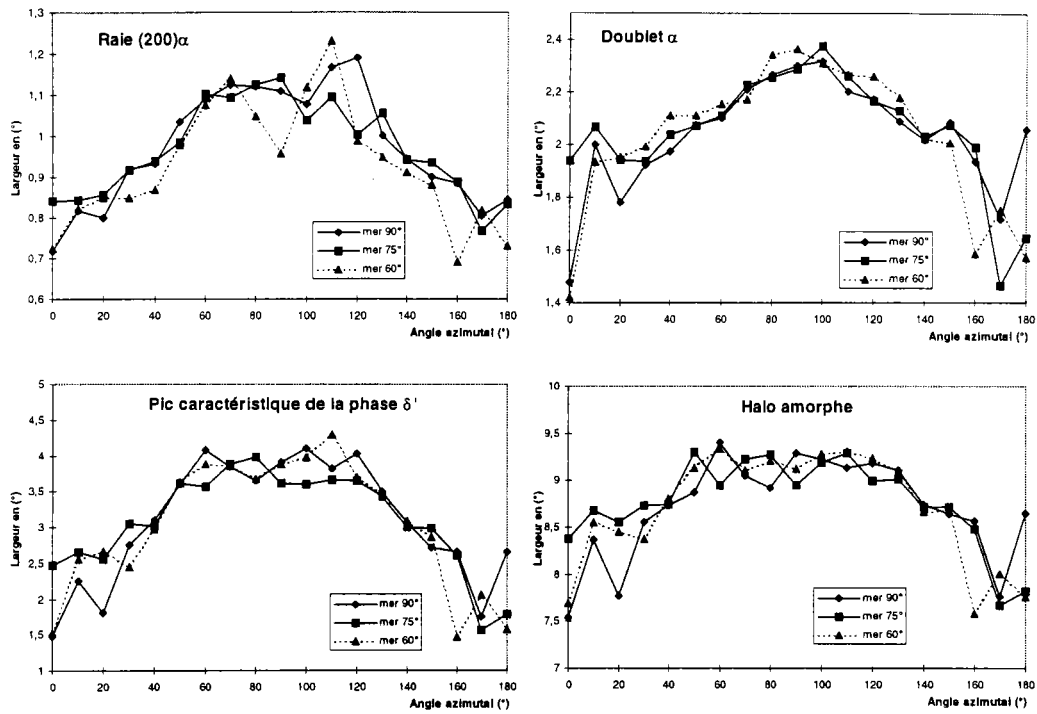


Figure III-29 : Évolution des largeurs intégrales (en °) des différents pics de l'amas en fonction des méridiens de Wulff et de l'angle azimutal (10% de déformation)

III.4.4. Minimisation du nombre de mesures en diffusion des RX aux grands angles

Lors de cette étude, nous avons montré que la structure des échantillons bruts était isotrope.

Après déformation, nous avons constaté l'apparition d'une symétrie d'axe de fibre, qui est l'axe de traction. Cette observation nous permet de minimiser le nombre de mesures. Effectivement, la symétrie d'axe induit une équivalence de tous les méridiens du canevas de Wulff, comme nous l'avons constaté pour les éprouvettes déformées à 10 et 20%. Ainsi, un méridien est représentatif de la FDPG complète. Par conséquent, pour la suite de l'étude, nous n'avons mesuré qu'un méridien du canevas de Wulff pour chaque éprouvette étudiée et en particulier le méridien correspondant à 90° de déclinaison.

Les conditions géométriques sont équivalentes pour chaque mesure. Nous avons mesuré en position fixe en géométrie transmission, à $\theta_b = 13.4^\circ$ pendant 15 minutes de 0° à 180° en angle d'azimut (φ_m) avec un pas de 10°.

III.5. Mesures en diffusion centrale des RX

Les mesures des éprouvettes en traction par DCRX ont été réalisées à l'IFP par M. Barré et *al* de la division Chimie et Physico-chimie appliquées de l'IFP. L'installation, les conditions et les corrections liées à ces mesures sont détaillées en Annexe III.

III.5.1. Conditions des essais de traction

Les éprouvettes étudiées ont été mises en œuvre dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'étude en diffraction des grands angles (cf. §III.2.1). Elles sont de type altère dont les dimensions sont : 75 mm*12 mm * 2 mm.

Le banc de traction est représenté Figure III-30. Il est installé directement sur le montage de DCRX. L'échantillon ainsi installé est repéré par le trièdre de référence (DL, DT, DN). Ce repère est identique à celui utilisé pendant les mesures de diffraction aux grands angles. Ce dispositif permet de mesurer les échantillons dans différentes orientations autour de l'axe DN.

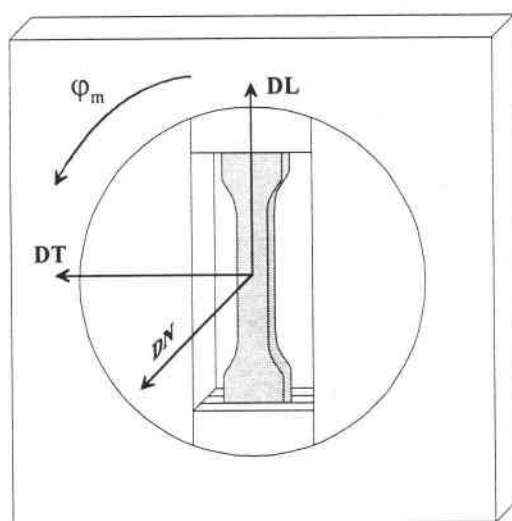


Figure III-30 : Banc de traction installé sur le montage DCRX
Faisceau incident parallèle à DN

Les déformations uniaxiales ont été réalisées à vitesse « estimée » lente car ce dispositif ne permet pas de mesurer la vitesse de déformation. Les éprouvettes ont été déformées à 0, 5, 10, 16 et 24% de taux de déformation. Après un temps de relaxation de 15 minutes, l'échantillon est resté *maintenu* en déformation pendant l'irradiation. Contrairement aux mesures en diffraction aux grands angles, l'éprouvette installée sur le montage est analysée successivement aux taux indiqués précédemment en respectant à chaque étape le temps de relaxation et les mêmes conditions de mesure.

III.5.2. Conditions des mesures en diffusion

Le dispositif de traction est installé sur le montage, le faisceau incident parallèle à l'axe DN, la normale au plan de référence. La distance échantillon - détecteur est de 50 cm ; l'intervalle angulaire ainsi observé va de $Q = 0$ à $0.3 \text{ \AA}^{-1}$.

Par analogie avec la diffraction aux grands angles, l'orientation des lamelles peut se représenter sous la forme d'une FDPG des aires des pics de réflexion (cf. Annexe II.1.5). Dans ce cas, on porte sur le plan de référence la projection des normales des plans des lamelles. Compte tenu des faibles angles de diffusion, nous pouvons considérer que les lamelles ainsi mesurées sont perpendiculaires aux rayons incidents (c'est à dire à DN). Dans ces conditions, la rotation permise par le dispositif de traction correspond à la rotation azimutale φ_m de la FDPG (Figure III-30).

Ainsi les mesures ont été réalisées de $\varphi_m = 0^\circ$ ($\vec{d}_m$ parallèle à DL) à $\varphi_m = 90^\circ$ ($\vec{d}_m$ parallèle à DT) tous les 15° (Figure III-31).

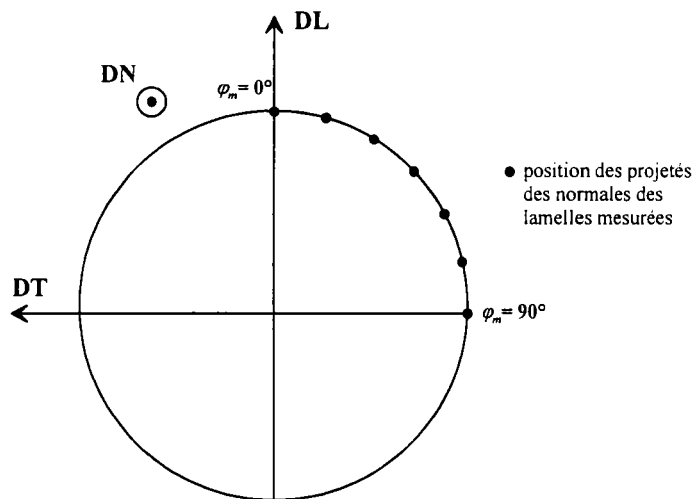


Figure III-31 : Position des grandeurs caractéristiques relatives aux mesures en DCRX sur la FDPG

Chaque mesure pour chaque orientation de l'échantillon a duré 30 minutes.

Ainsi, après corrections (cf. Annexe III.2), on obtient les spectres (Figure III-32), l'intensité absolue $I_a(Q)$ (cm^{-1}) en fonction de Q ($\text{\AA}^{-1}$).

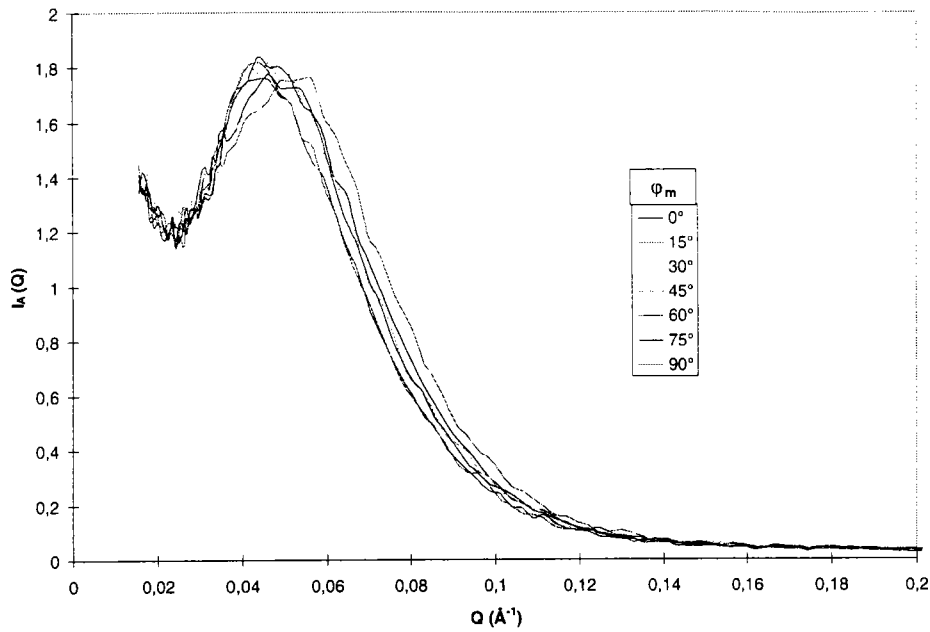


Figure III-32 : Spectres corrigés des effets d'appareillage des éprouvettes non déformées en fonction de ϕ_m

L'ensemble de ces résultats sera analysé dans le chapitre suivant.

III.6. Conclusion

Ce chapitre présente l'ensemble des méthodes d'exploitation des résultats des mesures en diffusion centrale et aux grands angles des RX que nous avons utilisé pour la caractérisation structurale de nos échantillons.

Pour l'étude DRX, nous avons utilisé une éprouvette pour chaque taux de déformation nominale étudié, qui s'échelonne jusqu'à 40%. Les courbes chargement / déformation des essais de tractions montrent qu'ils sont reproductibles. La vitesse de déformation a été fixée assez faible afin d'éviter tout autoéchauffement. L'échantillon est par la suite maintenu à déformation constante pendant les mesures DRX.

Nous avons décrit la représentation des résultats par l'utilisation des figures de pôles généralisées pour l'étude de l'anisotropie structurale des échantillons. L'analyse DRX est basée sur le lissage des pics issus de l'amas du diffractogramme situé entre 15 et 42° en 2θ . Ces pics sont au nombre de quatre : la raie (200) et la raie double $\{(010), (210)\}$ de la phase cristalline, le pic caractéristique de la phase smectique et le halo diffus de l'amorphe. On note que la double raie $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$ est particulièrement délicate à analyser.

Une étude préalable en DRX sur l'échantillon non déformé a permis de mettre en évidence une structure relativement isotrope. Par contre, l'étude préalable de la structure des échantillons déformés a montré la présence d'un axe de fibre, qui est l'axe de traction. Cette observation a permis de réduire considérablement le nombre de mesures. Les directions de mesure le long d'un méridien de Wulf des FDPG de chaque pic sont donc représentatives de l'ensemble des directions de mesures de tout l'espace.

Lors de l'étude en DCRX, une éprouvette a été utilisée pour balayer l'ensemble des taux de déformation nominaux jusqu'à 24%. Les directions de mesures étudiées sont également situées sur un méridien de Wulf des FDPG des valeurs descriptives des lamelles. Nous mesurons donc l'évolution de la densité de lamelle et de leur longue période en fonction de la direction de mesure.

IV. Évolution de la microstructure du PA11 sous déformation

IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'orientation et les mécanismes de déformation du PA11 soumis à une traction de faible amplitude ($\leq 40\%$).

Nous avons précisé au chapitre précédent que lors de cette déformation uniaxiale, un axe de fibre parallèle à la direction de traction apparaît. C'est pourquoi l'ensemble des résultats DCRX et DRX sont présentés sur un méridien de Wulf, ce qui est suffisant pour décrire toute la microstructure du polymère.

Dans un premier temps, nous analysons les résultats obtenus en DCRX. Ils permettent de décrire la déformation structurale à l'échelle de la lamelle.

Les résultats DRX sont ensuite détaillés. La structure est étudiée à l'échelle de la macromolécule. Nous présentons les résultats pour les différentes structures mises en évidence au chapitre II qu'elles soient cristallines ou non. Ils ont été obtenus par lissage et séparation des pics de l'amas des diffractogrammes, comme nous l'avons indiqué au chapitre III. Les mesures sont espacées de 10° de 0 à 180° en φ_m , exceptées pour celles de l'échantillon non déformé qui ont été mesurées dans l'intervalle $0-90^\circ$ en φ_m (cf. §III.3). Les valeurs descriptives représentées de 90 à 180° en φ_m sont les valeurs symétriques de $0-90^\circ$ par rapport au plan équateur de la FDPG.

Afin de préciser les mécanismes de déformation de la phase cristalline, nous avons exploité les quelques études réalisables sur la raie double $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$. Cette exploitation est suivie d'une comparaison des résultats DCRX et DRX. Cette comparaison met en évidence la présence de maillage de la partie cristalline au sein des lamelles.



IV.2. Interprétation des mesures en Diffusion Centrale des Rayons X

IV.2.1. Facteur d'orientation lamellaire et

Fonction de distribution d'orientation lamellaire

La fonction d'orientation exprimant quantitativement le degré de l'orientation dans une fibre cristalline a été proposée par Hermans et *al* [93]. Depuis, ce type de fonction a été utilisé et développé par de nombreux auteurs [94-98].

Quel que soit le mode de déformation (uniaxiale, biaxiale) ou la technique d'analyse (diffraction X, analyse IR, biréfringence), cette fonction permet de décrire et de définir l'orientation des chaînes dans des polymères semicristallins. Cette méthode a été naturellement utilisée pour l'analyse des données des clichés DCRX, afin de produire une fonction d'orientation des lamelles [99].

Nous n'allons nous intéresser uniquement à l'expression de la fonction d'orientation dans le cas d'une orientation d'axe de fibre. Ainsi, nous ne définissons qu'un facteur d'orientation.

Ce facteur d'orientation définit la moyenne des orientations des lamelles sur le sphérolite entier par la relation (IV-1) [99] :

$$f_l = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (\text{IV-1})$$

avec

f_l : facteur d'orientation lamellaire,

ϕ : l'angle entre le plan des lamelles et l'axe de fibre. D'après les conditions expérimentales de mesures développées §III.4.2, on peut définir (IV-2) (cf. Figure IV-1) :

$$\phi_m = 90^\circ - \phi \quad (\text{IV-2})$$

On appelle $\langle \cos^2 \phi \rangle$ la valeur moyenne du carré du cosinus de l'angle ϕ , c'est à dire (IV-3) :

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \int_0^{\pi/2} P(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi d\phi \quad (\text{IV-3})$$

$\langle \cos^2 \phi \rangle$ exprime la valeur moyenne pondérée par la fonction de distribution d'orientation lamellaire $P(\phi)$, calculée avec les données expérimentales par la relation (IV-4) :

$$P(\phi) = \frac{\int_0^\infty I(q, \phi) q^2 dq}{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} I(q, \phi) q^2 \sin \phi d\phi dq} \quad (\text{IV-4})$$

où

$I(q, \phi)$ est l'intensité absolue mesurée au point q et à l'angle ϕ .

q représente la variable d'espace (cf. équation (A.I-2))

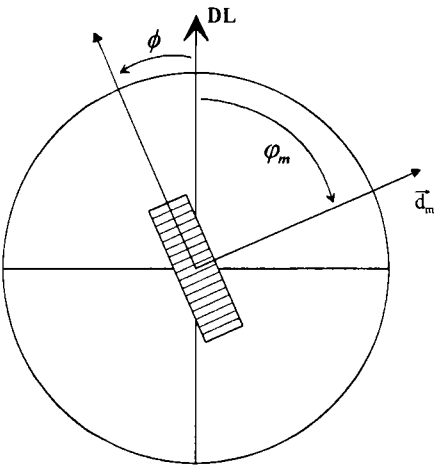


Figure IV-1 : Définition de l'angle ϕ

$P(\phi)$ exprime la distribution de lamelles pour chaque angle polaire ϕ . Cette fonction de distribution nous permet d'obtenir une information plus détaillée que celle donnée par le facteur d'orientation lamellaire f_l . L'expression (IV-1) montre que les valeurs extrémales de f_l sont respectivement $-\frac{1}{2}$ et 1. On donne les interprétations de ces valeurs dans le Tableau IV-1.

$\langle \cos^2 \phi \rangle$	f_l	Orientation correspondante
1	1	Toutes les lamelles sont orientées parallèlement à l'axe de fibre
$\frac{1}{3}$	0	répartition isotrope des lamelles dans l'espace
0	$-\frac{1}{2}$	Toutes les lamelles sont orientées perpendiculairement à l'axe de fibre

Tableau IV-1 : Valeurs remarquables de f_l et orientations correspondantes

IV.2.2. Orientation des lamelles

La fonction de distribution des orientations lamellaires $P(\phi)$ est calculée pour $\phi = 0^\circ$ à 90° et pour chaque déformation par la relation (IV-4) (cf. Figure IV-2).

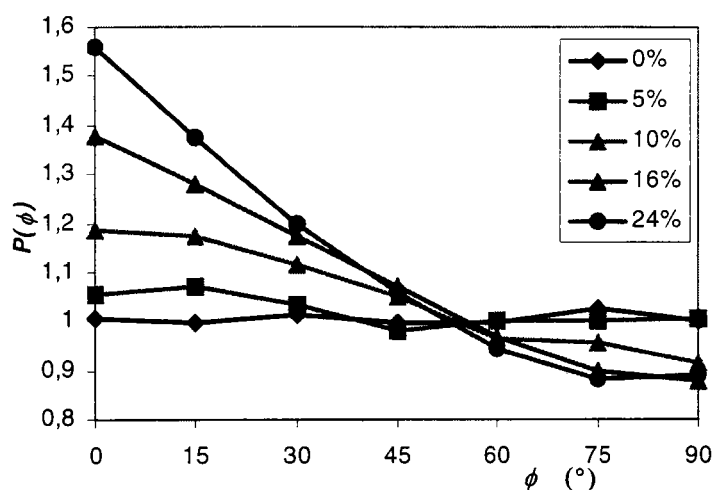


Figure IV-2 : Évolution de la fonction d'orientation lamellaire $P(\phi)$ à déformation constante

Cette évolution de la distribution des lamelles pour l'échantillon non déformé nous indique que les lamelles sont distribuées de façon isotrope autour de la direction de traction. Au fur et à mesure que la déformation augmente, la densité de lamelles parallèles à l'axe de traction augmente également. Réciproquement, la densité de lamelles orientées perpendiculairement à l'axe de traction diminue.

On peut donc dire que les lamelles des sphérolites ont tendance à s'orienter parallèlement à l'axe de traction pendant la déformation.

La Figure IV-3 présente la valeur du facteur d'orientation lamellaire f_l (IV-1). Ce facteur est lié aux nombres de lamelles orientées par rapport à l'axe de fibre. La répartition des lamelles reste tout de même assez proche de l'isotropie, même si elles ont tendance à s'orienter parallèlement à l'axe de traction. On peut penser que la phase amorphe freine l'orientation des lamelles car le matériau est déformé à température à environ 20°C en dessous de la température de transition vitreuse.

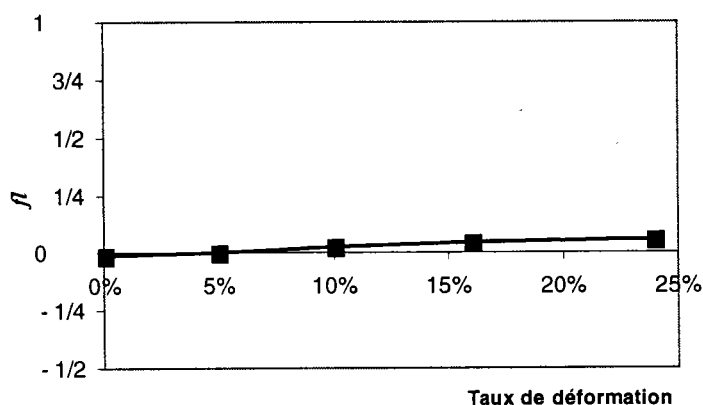


Figure IV-3 : Facteur d'orientation lamellaire

IV.2.3. Évolution de la longue période

Nous observons sur les spectres corrigés (Figure IV-4 et Figure IV-5) que les pics de diffusion tendent à se déplacer avec la déformation. La Figure IV-4 présente les spectres à $\phi = 0^\circ$ (correspondant à $\varphi_m = 90^\circ$, à l'équateur) des échantillons déformés à 0, 10 et 24%. La position angulaire du pic de diffusion du spectre augmente légèrement avec la déformation.

La Figure IV-5 présente les spectres à $\phi = 90^\circ$ (correspondant à $\varphi_m = 0^\circ$, à la position du méridien Nord) des échantillons déformés à 0, 10 et 24%. À l'inverse de la position équatoriale, la position angulaire du pic de diffusion du spectre diminue avec la déformation.

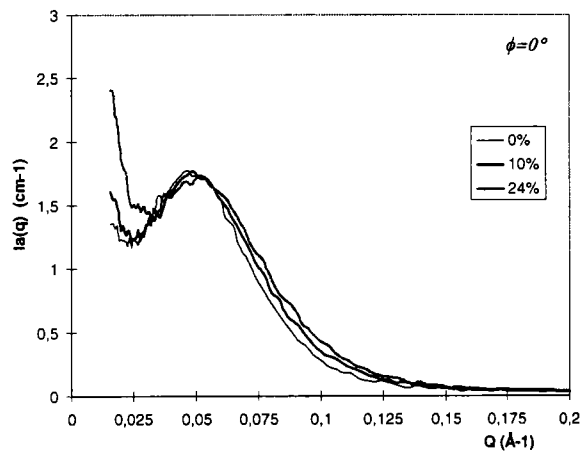


Figure IV-4 : Spectres corrigés de DCRX des échantillons mesurés
à $\phi=0^\circ$ ($\varphi_m=90^\circ$ - équateur)

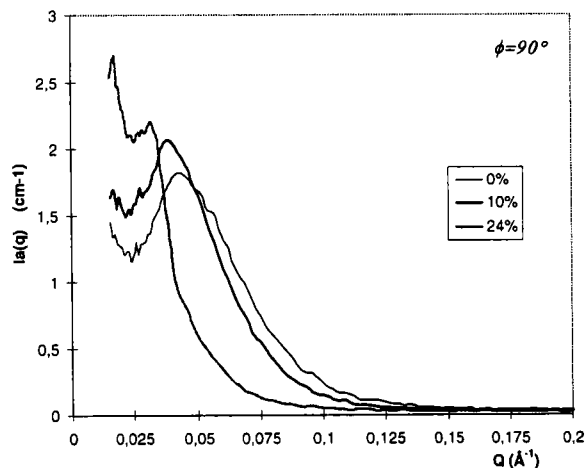


Figure IV-5 : Spectres corrigés de DCRX des échantillons mesurés
à $\phi=90^\circ$ ($\varphi_m=0^\circ$ - méridien)

La Figure IV-6 présente l'évolution de la longue période des lamelles en fonction de la déformation. Cette longue période est calculée grâce à la position du maximum du pic des spectres. Les courbes à déformation constante sont présentées en fonction de l'angle azimutal φ_m , par analogie avec les résultats présentés au Chapitre III. Cette figure montre que la longue période des lamelles perpendiculaires à l'axe de traction augmente tandis que celle des lamelles parallèles à l'axe traction tend à diminuer lorsque la déformation augmente.

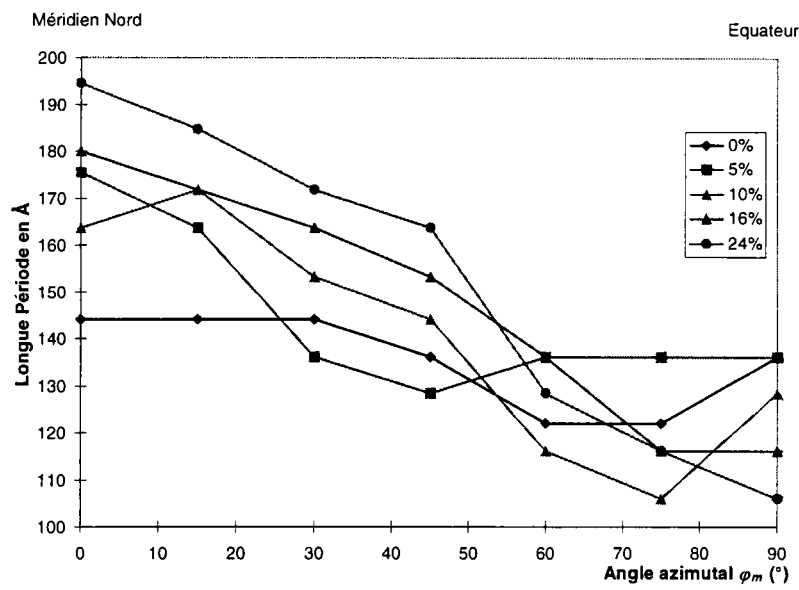


Figure IV-6 : Évolution de la longue période en fonction de l'angle azimutal φ_m et de la déformation

Ces variations sont importantes comme le montre le Tableau IV-2. On observe jusqu'à 35% d'augmentation relative de la longue période au méridien entre l'échantillon non déformé et l'échantillon déformé à 24% (Tableau IV-2).

Déformation	5%	10%	16%	24%
Méridien	22%	14%	25%	35%
Équateur	0%	-6%	-15%	-22%

Tableau IV-2 : Variations relatives de la longue période en fonction de la déformation

IV.2.4. Conclusion : Description des mécanismes de déformation interlamellaires

Lors de la déformation, les lamelles des sphérolites ont tendance à s'orienter parallèlement à l'axe de traction. Toutefois, le facteur d'orientation lamellaire a montré que cette tendance était faible, car la déformation a lieu en dessous de la température de transition vitreuse.

L'augmentation de la longue période des lamelles perpendiculaires à l'axe de traction indique la possibilité de séparation lamellaire (Figure IV-7). De même, la diminution de la longue période des lamelles parallèles à l'axe de traction suppose la présence de glissement interlamellaire rapprochant ainsi les lamelles entre elles (cf. Figure IV-7 et §I.5.2.2 [69, 76, 77]).

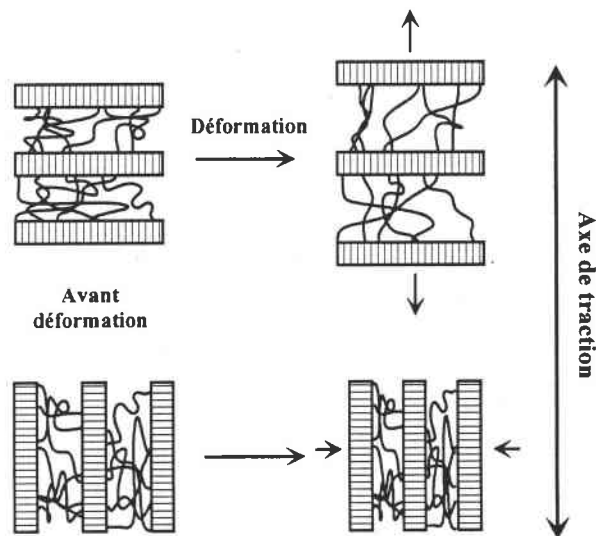


Figure IV-7 : Séparation et glissement lamellaire en fonction de l'orientation des lamelles

IV.3. Évolution des phases non cristallines

Après la description de la microstructure à l'échelle du sphérolite, nous allons nous intéresser à l'échelle de la macromolécule. Nous avons montré au Chapitre III que la déformation induisait l'apparition d'une orientation d'axe de fibre. Nous allons donc commenter l'évolution des paramètres descriptifs suivant un méridien de Wulf.

Les phases non cristallines sont les phases amorphe et smectique. Nous verrons dans ce paragraphe l'interprétation des diverses évolutions des valeurs descriptives de leurs pics en fonction de la déformation. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser en particulier aux pics inclus dans l'amas situé entre 12 et 43° en 2θ (cf. Chapitre III).

IV.3.1. Orientation des chaînes des phases non cristallines

L'aire du pic est la valeur descriptive représentant l'intensité intégrée (§A.II.1.5). Les mesures le long du méridien de Wulf permettent de nous renseigner sur l'évolution de l'aire des pics suivant une direction de mesure $\vec{d}_m$ donnée. L'intensité diffusée est liée directement au volume de matière diffusante (cf. §A.II.3.2). L'évolution de l'aire du pic en fonction de l'orientation de $\vec{d}_m$ permet donc de caractériser l'orientation des chaînes (cf. §II.3.2.3 et §A.I.3).

IV.3.1.1. Évolution de l'aire des pics en fonction de l'azimut et de la déformation

Les Figure IV-8 et Figure IV-9 montrent respectivement l'évolution des aires du pic caractéristique de la phase smectique δ' et du halo diffus de l'amorphe. Afin de ne pas surcharger les graphes, seuls les résultats des échantillons déformés à 0, 5, 15, 25 et 40% sont présentés.

Les aires sont normalisées, par rapport à l'intensité totale diffusée sur une sphère. Dans ce cas, un échantillon isotrope possède une aire normalisée égale à l'unité. Les conditions de mesures sont identiques pour chaque diffractogramme : les aires sont comparables entre elles, quels que soient le pic et la direction de mesure.

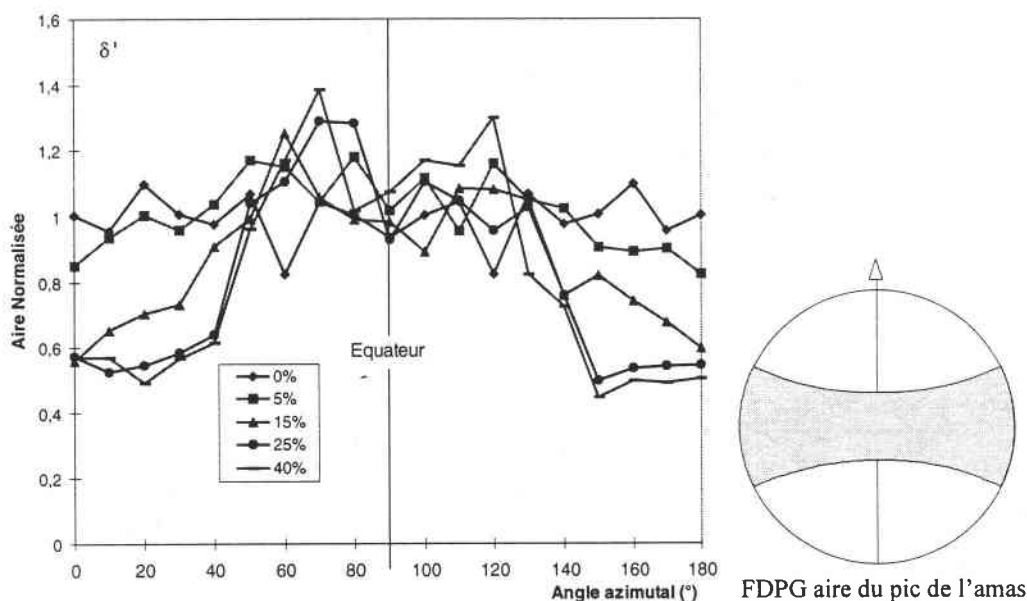


Figure IV-8 : Évolution de l'aire du pic caractéristique de la phase smectique en fonction de l'angle azimutal φ_m et la déformation et schéma de la FDPG correspondant à la déformation 40%

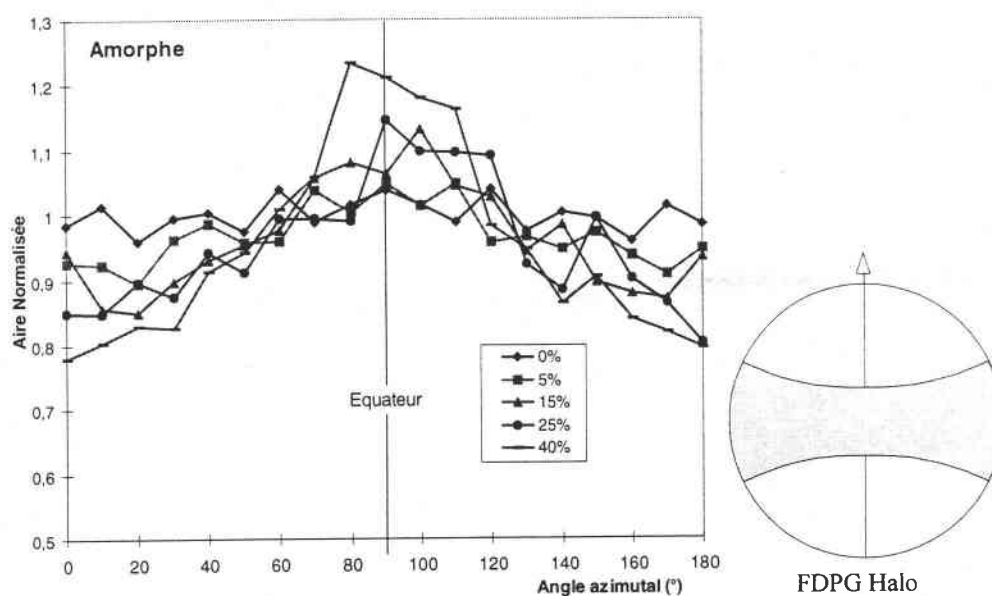


Figure IV-9 : Évolution de l'aire du halo diffus de la phase amorphe en fonction de l'angle azimutal φ_m et la déformation et schéma de la FDPG correspondant à la déformation 40%

IV.3.1.2. Discussion

Les aires du pic de la phase δ' et du halo diffus de l'amorphe évoluent globalement de la même manière. Dans les deux cas, l'aire est constante en fonction de l'angle azimutal φ_m (de 0 à 90°) pour l'échantillon non déformé. Lors de la déformation, l'aire des pics subit une augmentation autour de l'équateur ($\varphi_m = 90^\circ$) et une diminution autour des méridiens Nord et Sud ($\varphi_m = 0^\circ$ et 180°).

Ces variations présentent toutefois des caractéristiques différentes. Comparée aux aires mesurées pour l'échantillon non déformé, la variation de l'aire du pic de la phase δ' est plus importante que celle du halo amorphe.

En effet, on observe que :

- ⇒ l'aire du pic de la phase δ' varie de 50% au méridien et peu à l'équateur,
- ⇒ l'aire du halo amorphe varie de 15% au méridien et à l'équateur,
- ⇒ Au delà de 20% de déformation, on observe que :
 - l'aire du pic de la phase δ' ne varie plus,
 - l'aire du halo de l'amorphe augmente encore de 20% à l'équateur et au méridien.

Comme l'intensité des pics est liée au volume de matière diffusante et à l'arrangement des chaînes (cf. §II.3.2.3 et §A.I.3), sa variation en fonction de la direction de mesure se traduit, dans les phases non cristallines, par un changement dans l'orientation des chaînes empilées. Une augmentation

de l'intensité implique donc une augmentation du nombre de segments de chaîne interférant qui, en première approximation, sont perpendiculaires au faisceau incident.

De ces considérations, nous en déduisons que les chaînes des phases smectique et amorphe ont tendance à s'orienter parallèlement à l'axe de traction. Cette réorientation est faible pour la phase amorphe et plus importante pour la phase smectique.

La Figure IV-10 présente l'évolution de l'aire des deux phases non cristallines sur toutes les directions de l'espace en fonction de la déformation en prenant l'aire totale de l'amas comme référence. Nous constatons que la variation est faible. Cette observation montre que les phases amorphe et smectique restent en quantité égale au cours de la déformation. La variation de l'intensité est donc due à une orientation des chaînes.

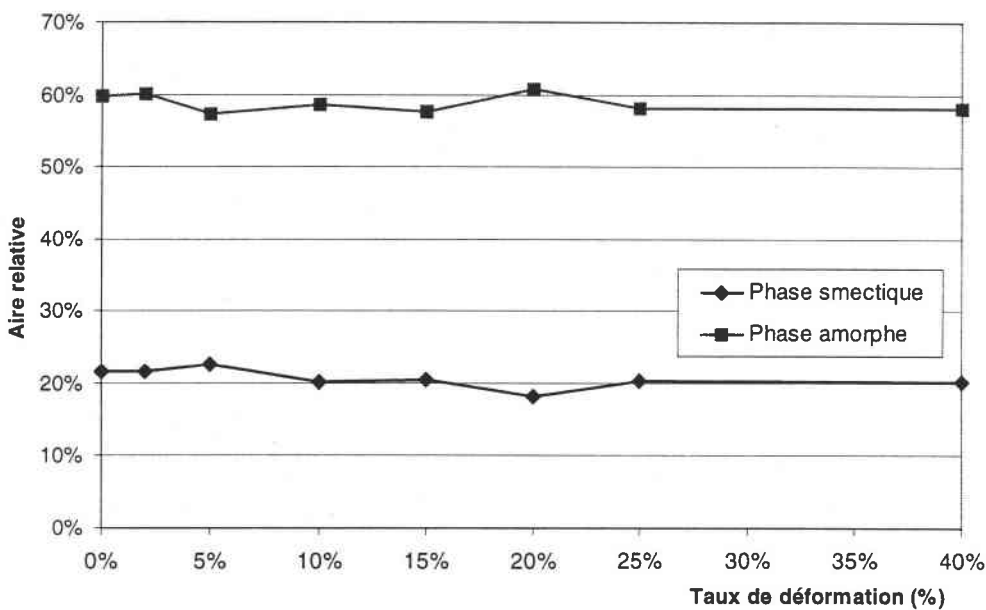


Figure IV-10 : Aires relative des pics par rapport à l'intensité globale de l'amas sur l'ensemble de la sphère des orientations en fonction de la déformation

⇒ *Remarque :*

Étant donné que l'intensité est liée directement au volume diffusant (cf. §AII.2.3 et §AII.3.2), le rapport des intensités intégrées sur l'ensemble du diffractogramme et l'ensemble des directions de l'espace correspond, en première approximation, au rapport volumique des phases [92]. Compte tenu qu'environ 90% de l'information du diffractogramme est contenu dans l'amas, les rapports indiqués Figure IV-10 sont proches des rapports volumiques des phases en présence dans le matériau. Nous avons donc un matériau contenant près de 80% en volume de phase non cristalline.

IV.3.2. Hypothèses sur la microstructure des phases non cristallines

La forme de ces pics est liée à l'arrangement des macromolécules entre elles. Dans le cas des phases non cristallines, la largeur intégrale et la position vont permettre de caractériser l'évolution de leur structure. En effet, dans le cas de l'amorphe, la largeur intégrale associée à la position donne une information sur le degré d'ordre de l'arrangement.

IV.3.2.1. Évolution des valeurs descriptives

Les Figure IV-11 et Figure IV-12 présentent respectivement les évolutions de la position (échelle : en $^{\circ}$ en 2θ) et de la largeur intégrale (en $^{\circ}$ - cf. équation (A.II-1)) du pic caractéristique de la phase δ' . De même, la Figure IV-13 et la Figure IV-14 présentent respectivement celles du halo diffus de l'amorphe.

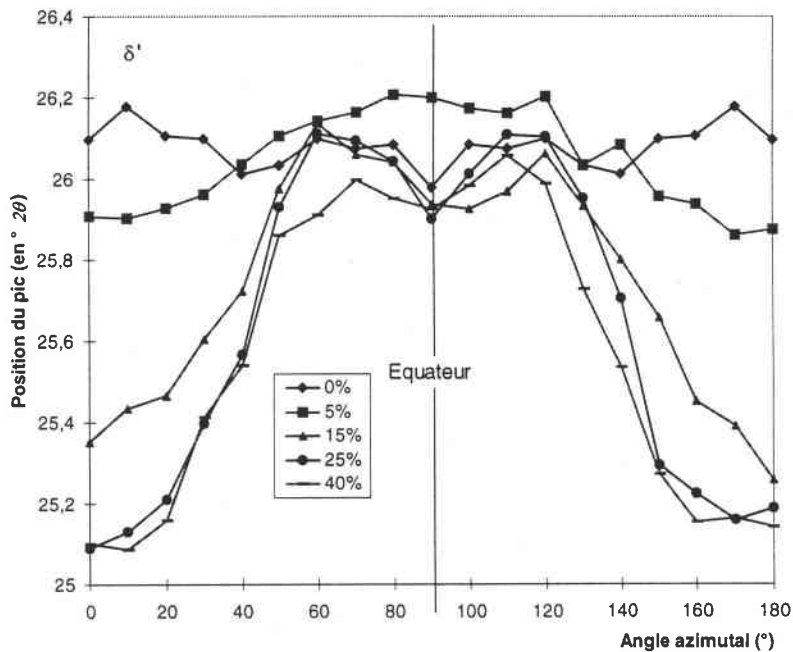


Figure IV-11 : Position du pic de la phase δ' (en $^{\circ} 2\theta$) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

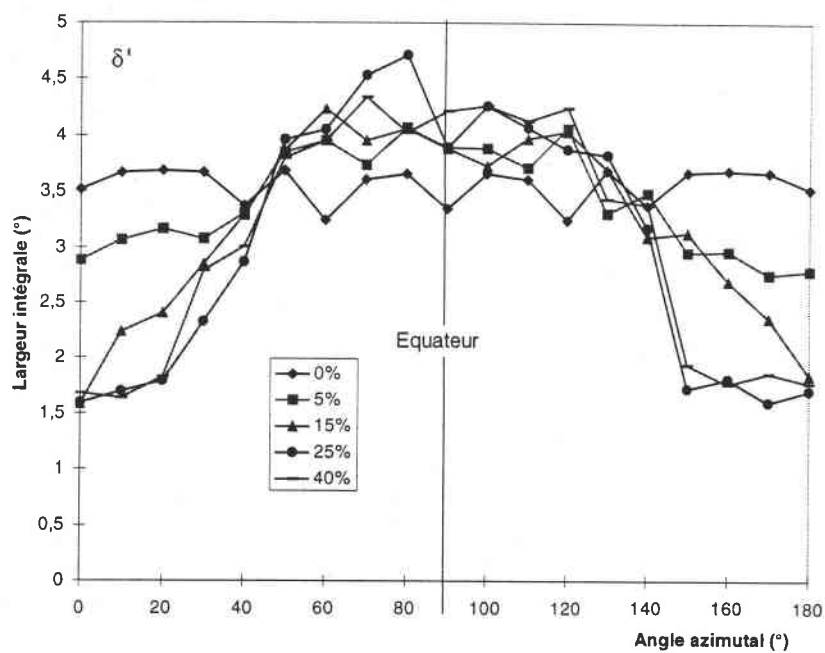


Figure IV-12 : Évolution de la largeur intégrale du pic de la phase δ' (en $^{\circ}2\theta$) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

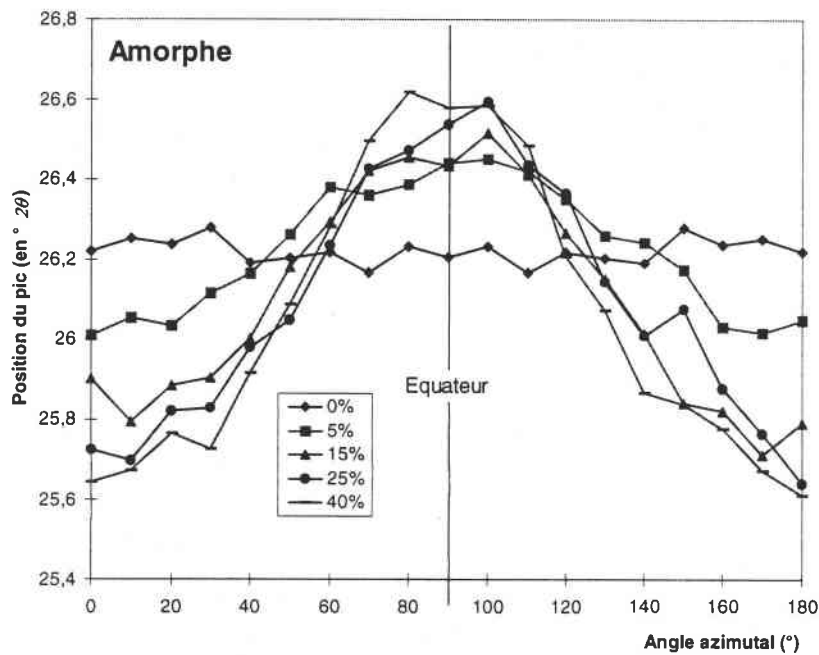


Figure IV-13 : Position du halo diffus de l'amorphe (en $^{\circ}2\theta$) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

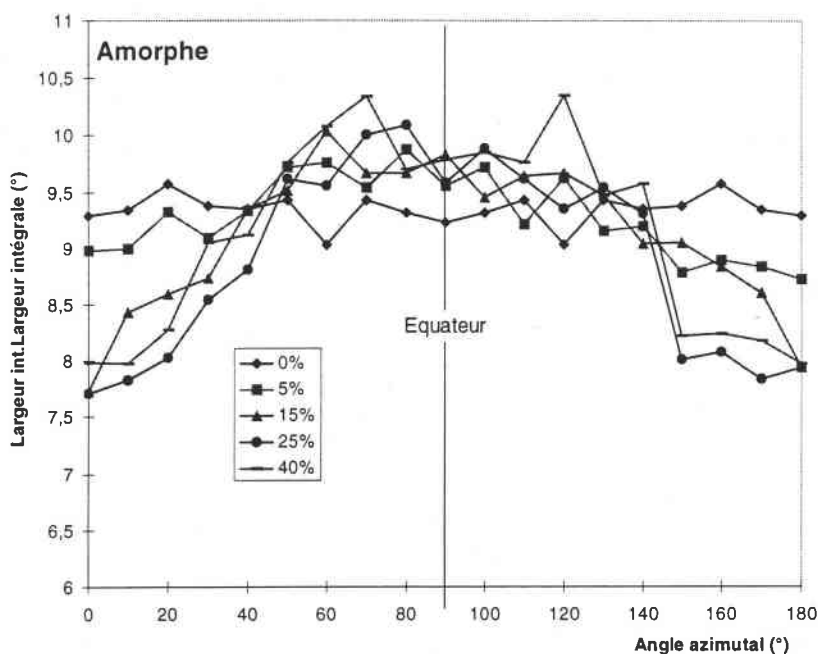


Figure IV-14 : Évolution de la largeur intégrale (en $^{\circ}2\theta$) du halo diffus de l'amorphe en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

IV.3.2.2. Discussion

L'évolution des valeurs descriptives de ces pics en fonction de l'angle azimutal φ_m et de la déformation est identique pour les deux phases. Les variations de la position et de la largeur intégrale du pic de la phase smectique sont néanmoins plus marquées que celles du halo amorphe.

En première approximation, la position de la raie de diffraction de la phase smectique représente la distance moyenne entre les chaînes empilées. L'évolution de la largeur intégrale est liée à l'évolution de l'ordre de l'empilement des chaînes et à la taille des domaines mesurés. En effet, plus les domaines observés de la phase smectique seront petits et/ou plus l'arrangement sera désordonné, plus la raie de diffraction sera large.

Les variations des valeurs descriptives de la phase δ' en fonction de l'angle azimutal et de la déformation montrent :

⇒ *A l'équateur* : sont mesurés les domaines appelés cristallites dont les chaînes sont parallèles à l'axe de traction. La position de la raie reste constante, la distance moyenne entre les chaînes ne varie donc pas. Sa largeur augmente faiblement. On assiste soit à une diminution de l'ordre dans l'arrangement, soit à une diminution de la taille des cristallites. La largeur initiale égale à 3.5° est plus importante que celle observée pour les raies de diffraction de la phase α ($\Delta 2\theta = 1.4^{\circ}$ - cf. §IV.4.2).

⇒ *Au méridien* : sont mesurés les cristallites dont les chaînes sont perpendiculaires à l'axe de traction. Nous observons un déplacement important de la raie vers les plus faibles angles. Il traduit une augmentation de la valeur moyenne de la distance interchaîne. Ce phénomène s'explique par l'application de la déformation qui est dirigée perpendiculairement à ces chaînes : elles s'écartent donc les unes des autres. La valeur moyenne des distances interchaînes passe alors de 4.3 Å (pour l'échantillon non déformé) à 4.5 Å (pour l'échantillon déformé à 25% et 40%). Ce réarrangement entraîne une augmentation de l'ordre dans l'empilement des chaînes, car on observe une diminution importante de la largeur de la raie. Il semble peu probable que cette diminution soit due à un effet de taille des cristallites. La déformation ne peut engendrer que la destruction des cristallites et non l'augmentation de leur taille.

Afin de caractériser la structure de la phase amorphe, nous avons utilisé la méthode de calcul de la fonction d'interférence présentée par Murthy et *al* [81] explicitée §II.3.2.3. Le lissage de différents diffractogrammes calculés à l'aide de cette méthode nous permet d'apprécier l'évolution de l'arrangement des chaînes de la phase amorphe Figure IV-15. Nous avons lissé des diffractogrammes de halos amorphes calculés pour différents rayons de la chaîne a et différentes densités d'empilement η . Lorsque l'on porte ces valeurs calculées, on constate que les points s'alignent selon un quadrillage $2a$ et η constants comme l'indique la Figure IV-16.

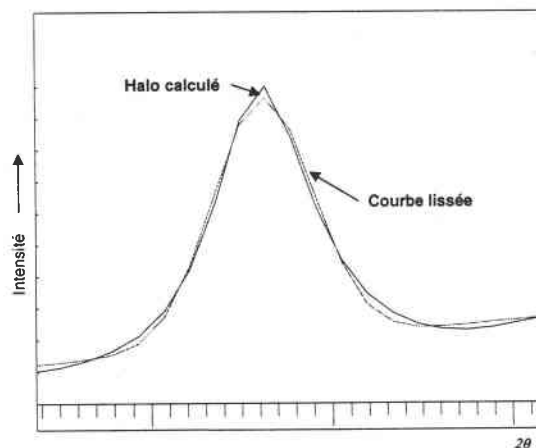


Figure IV-15 : Exemple de lissage d'un halo de diffractogramme calculé ($2a=3.8$ et $\eta=0.5$)

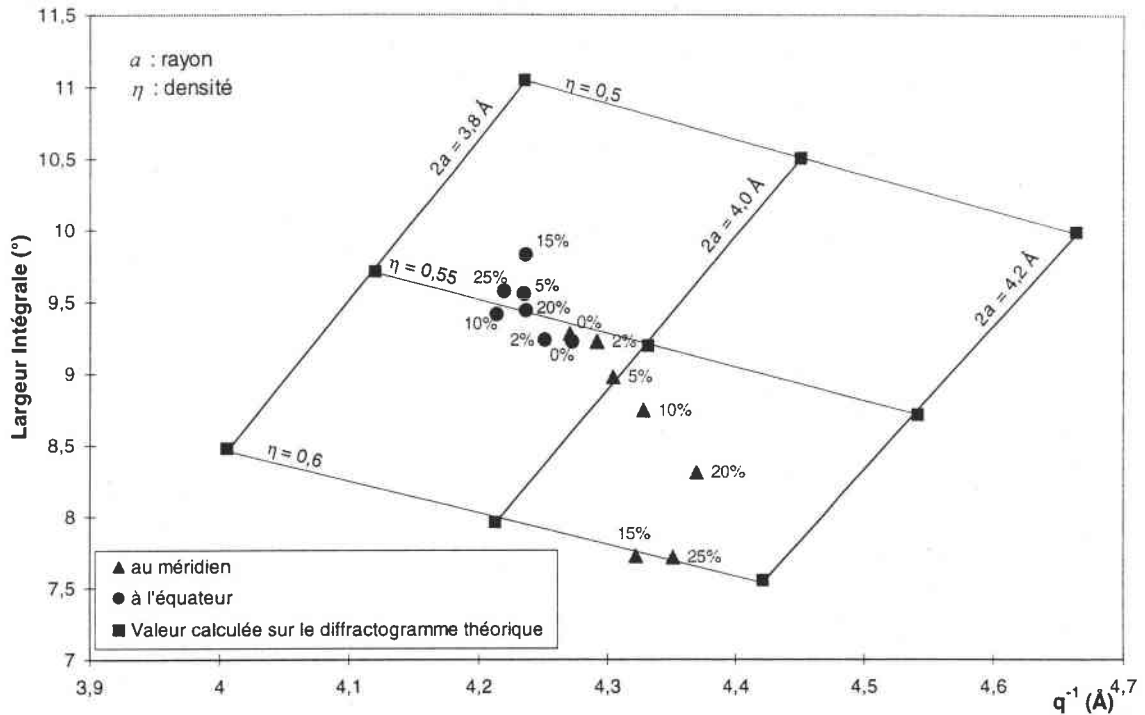


Figure IV-16 : Évolution de la densité d'empilement des chaînes en fonction de leur rayon du halo diffus par la relation de Rosenfeld [82] par rapport à la déformation

Sur cette même figure, Figure IV-16, on porte les valeurs de la largeur intégrale du halo diffus en fonction de leur position et de la déformation. Seules les valeurs descriptives des halos mesurés à l'équateur et au méridien en fonction de la déformation sont présentées. Ces deux séries montrent les valeurs extrémales de la largeur et de la position du halo diffus lors de la déformation (cf. Figure IV-11 à Figure IV-14).

La Figure IV-16 montre que les variations de position et de largeur du halo amorphe sont différentes suivant que le diffractogramme soit mesuré à l'équateur ou au méridien :

- ⇒ *À l'équateur*, la série de points forme un « nuage » placé sur une ligne d'isodensité, les segments de chaîne gardent une densité d'empilement constante. Cependant, on note une légère diminution de leur rayon,
- ⇒ *Au méridien*, la densité d'empilement augmente, il en est de même pour le rayon des segments de chaînes.

Cela se traduit par une meilleure organisation des chaînes orientées perpendiculairement à la direction de traction.

Évidemment, le rayon de la chaîne reste théoriquement constant pendant la traction. Les variations que nous observons sont dues à l'orientation des chaînes pendant la déformation. Le modèle est basé sur un empilement bidimensionnel de disques (cf. §II.3.2.3). Dans le cas réel, les segments de chaîne ne sont pas alignés parallèlement entre eux ; par conséquent, les projections des

segments de chaîne sur le plan sont des ellipses, plus ou moins allongées en fonction de l'inclinaison de la chaîne. L'interaction entre ces projections elliptiques de différents rapports fait augmenter le rayon a calculé du modèle. Dans le cas des mesures sur l'équateur, les chaînes s'orientent parallèlement à l'axe de traction donc perpendiculairement au plan de projection. Globalement, les différents types d'ellipses tendent vers la forme de disque et, par conséquent, le rayon a calculé diminue, se rapprochant ainsi de sa valeur réelle. A contrario, dans le cas des halos mesurés au méridien, l'aire des ellipses projetées augmentent : le rayon a calculé augmente.

IV.3.3. Conclusion :

Description de la déformation au sein des phases non cristallines

Cette étude a mis en évidence le comportement similaire des phases non cristallines du PA11 sous déformation.

Les chaînes de ces deux phases ont tendance à s'orienter en direction de l'axe de traction. Ce comportement est plus marqué au sein de la phase smectique.

Lors de la déformation, on assiste à une augmentation de l'ordre dans l'arrangement entre les chaînes, de la phase amorphe, perpendiculaires à l'axe de traction. Ce phénomène est plus marqué également pour la phase smectique.

Ces comportements similaires des phases non cristallines démontrent leur forte interaction. Compte tenue de la morphologie semicristalline où les sphérolites sont jointifs (cf. Figure II-2), nous pouvons supposer que la phase amorphe est principalement intrasphérolitique, donc interlamellaire. Comme les comportements des structures amorphe et smectique sont identiques pendant la déformation, les cristallites de la phase smectique sont nécessairement inclus dans la phase amorphe. Compte tenu de la largeur importante de la raie de diffraction, nous supposons que leur taille est petite par rapport aux lamelles cristallines.

Ces observations permettent de faire l'hypothèse que les cristallites de la phase smectique se présentent sous forme de « bundles » ou « cluster » au sein de la zone amorphe (cf. §I.3.2.2). Ces microcristallites sont nombreux puisque l'aire totale de cette raie sur toute les directions de mesure est égale à 1/3 de l'aire totale du halo de l'amorphe (cf. Figure IV-10).

Nous pouvons ainsi supposer que ces microcristallites jouent un rôle important au sein de la zone amorphe. La présence de cette phase δ' corrobore les hypothèses de la présence d'obstacles à la propagation des bandes de cisaillement au sein de la phase amorphe lors de la déformation (cf. §I.5.2.2 [79]).

IV.4. Évolution de la phase cristalline

Au Chapitre II, nous avons décrit les différents pics de l'amas. Les raies de diffraction exploitables de la phase cristalline sont au nombre de trois : les raies des plans (200), (010) et (210).

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe tout particulièrement à l'évolution des valeurs descriptives des raies de diffraction de type (hk0) de la phase cristalline α en fonction de la déformation. Dans un premier temps, l'évolution de l'aire en fonction de l'angle azimutal et de la déformation nous donnera des renseignements sur l'orientation des chaînes de la partie cristalline. Enfin, les variations des valeurs descriptives de la position et de la forme des raies donneront l'évolution de la structure de cette phase.

IV.4.1. Orientation des Plans

Connaissant la maille élémentaire de la phase cristalline, l'orientation des chaînes est obtenue en étudiant l'orientation des plans cristallins (Figure IV-17). Tous les plans de type (hk0) contiennent les segments de chaîne du PA11 (cf. Figure I-8 et §I.3.1.2).

Les Figure IV-18 et Figure IV-19 présentent les évolutions des aires des raies en fonction de l'angle azimutal et de la déformation. Ces aires sont liées directement à l'intensité intégrée et donc au volume diffractant. Il est rappelé que le « doublet » est constitué des raies (010) et (210), trop proches l'une de l'autre pour être dissociées. Tous les taux de déformation de 0 à 40% y sont représentés.

Les angles entre les plans calculés avec la maille de Dal Maso [29] sont les suivants :

$$\{(200), (010)\} = 116.2^\circ$$

$$\{(200), (210)\} = 62.6^\circ$$

$$\{(210), (010)\} = 53.6^\circ$$

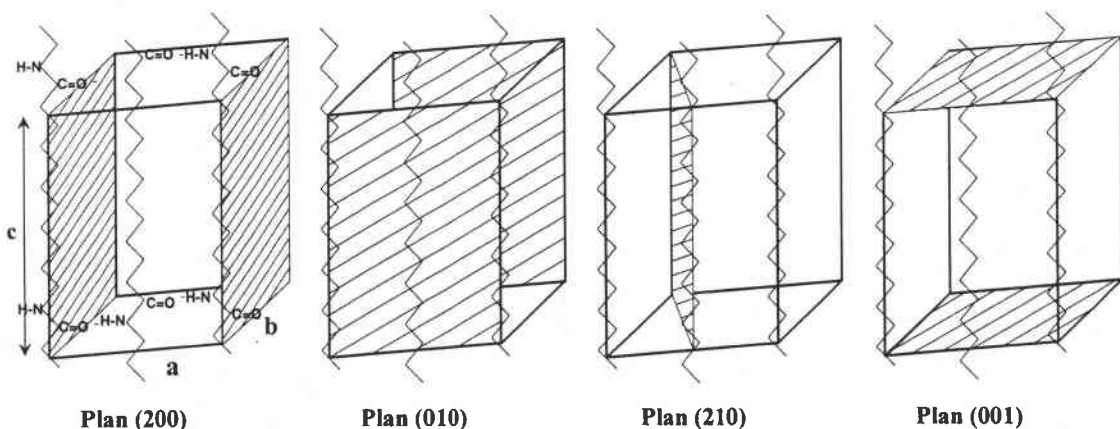


Figure IV-17 : Localisation des plans de la phase cristalline

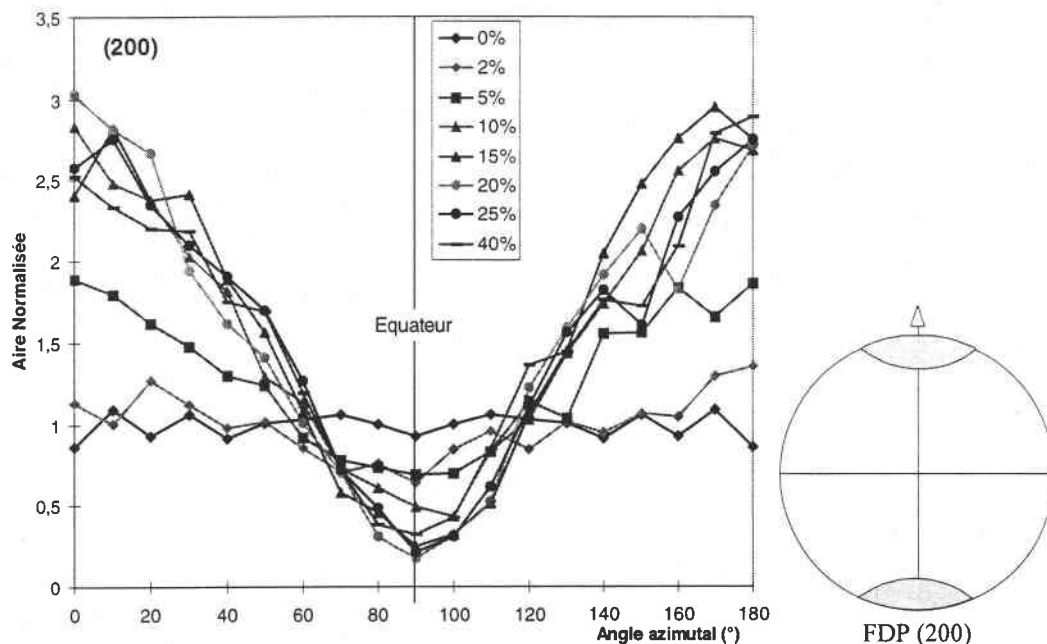


Figure IV-18 : Évolution de l'aire de la raie (200) de la phase α en fonction de l'angle azimutal et de la déformation et schéma de la FDPG correspondant à la déformation 40%

L'aire des raies de l'échantillon standard non déformé est constante quelles que soient les raies de diffraction et la direction de mesure. L'orientation de ces plans est aléatoire (cf. Figure IV-18 et Figure IV-19).

- ⇒ *Raie (200)* : Au fur et à mesure de la progression de la déformation, l'aire de la raie diminue à l'équateur et augmente considérablement aux méridiens. L'évolution atteint rapidement une limite à 10% de déformation, l'aire n'évolue plus par la suite. Ce phénomène traduit une progressive orientation des normales aux plans (200) parallèlement à l'axe de traction jusqu'à 10% de déformation.
- ⇒ *Le « doublet »* : l'aire de cette raie double décrit l'évolution inverse de celle de la raie (200). L'aire diminue progressivement au méridien jusqu'à s'annuler à 25 et 40% de déformation. A l'équateur, elle augmente progressivement jusqu'au taux de déformation de 15%. Globalement, cette évolution traduit une progressive orientation des plans (010) et (210) perpendiculairement à l'équateur, c'est à dire parallèlement à l'axe de traction.

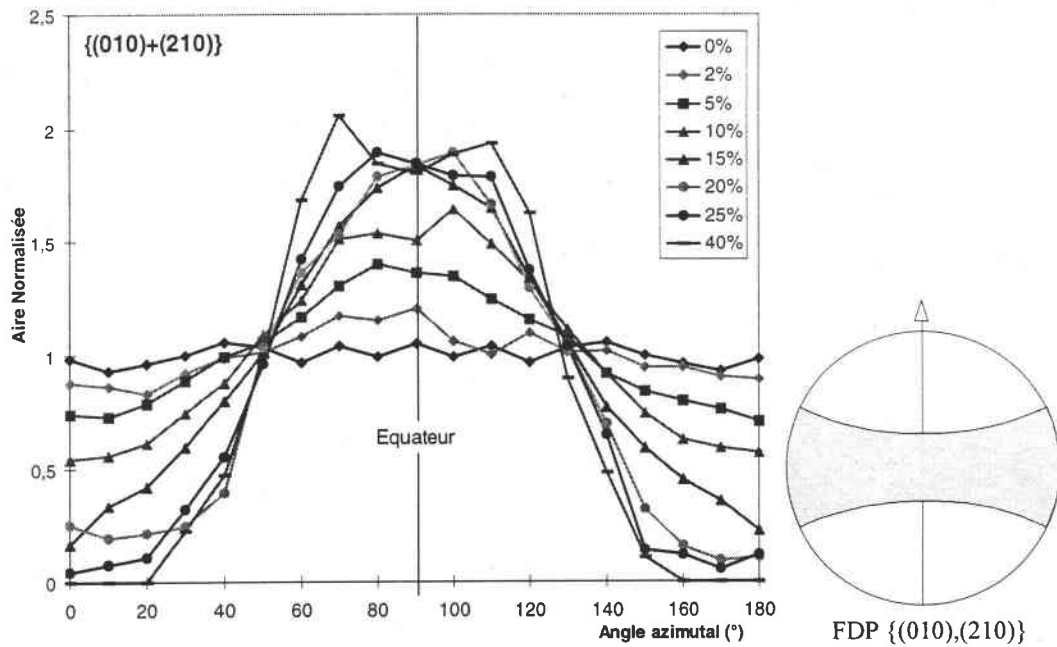


Figure IV-19 : Évolution de l'aire de la raie double $\{(010)+(210)\}$ de la phase α en fonction de l'angle azimutal et de la déformation et schéma de la FDPG correspondant à la déformation 40%

L'évolution des aires des raies cristallines est plus importante que celle des pics des phases non cristallines. En effet, les variations de l'aire de la raie (200) sont près de 170% aux méridiens et de 75% à l'équateur après 25 et 40% de déformation. Les variations de la raie double $\{(010),(210)\}$ sont de 100% aux méridiens et de 85% à l'équateur.

Ainsi, les chaînes de la phase cristalline sont beaucoup plus soumises à une réorientation que celles des phases non cristallines.

On constate que les allures de l'évolution des aires des deux raies sont différentes et sont parfaitement symétriques par rapport à l'équateur, compte tenu de la symétrie de l'échantillon.

On remarque que la distribution de l'aire de la raie (200) arrête d'évoluer à 10% de déformation alors que celle de la raie double évolue progressivement jusqu'à 20% de déformation.

Le taux de cristallinité reste inchangé. La Figure IV-20 présente l'aire totale des raies cristallines sur toutes les directions en fonction de la déformation. Les aires sont constantes ce qui permet d'affirmer que le volume diffractant reste inchangé pendant la déformation, c'est à dire que le volume de phase cristalline ne varie pas pendant la déformation. *Il n'y a ni cristallisation ni destruction de la cristallinité pendant la déformation. Nous estimons ce taux de cristallinité à environ 20% (cf. la remarque §IV.3.1.2 p.110)*

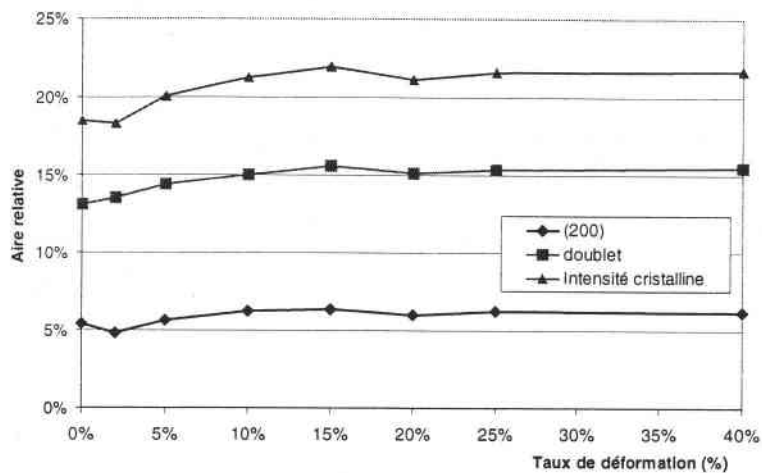


Figure IV-20 : Aires relatives des pics par rapport à l'intensité globale de l'amas sur l'ensemble de la sphère des orientations en fonction de la déformation

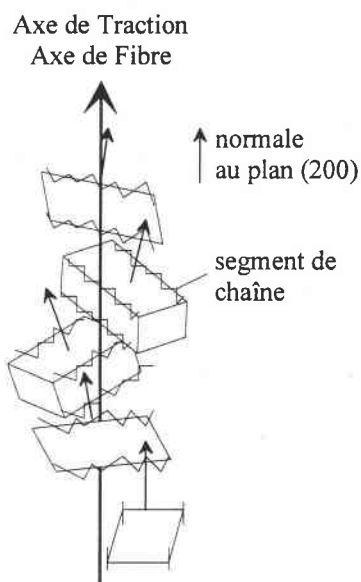


Figure IV-21 : Orientation schématique de la plupart des mailles élémentaires au sein de la phase cristalline

La Figure IV-21 présente schématiquement l'orientation prise par les mailles élémentaires à 20% de déformation. Les différentes orientations prises par les plans montrent que les chaînes de la phase cristalline tendent à s'orienter perpendiculairement à l'axe de traction.

Le comportement est inverse de celui rencontré dans les phases non cristallines où les segments de chaînes tendent à s'orienter parallèlement à l'axe de traction.

IV.4.2. Position et Largeur des raies de diffraction

La Figure IV-22 et la Figure IV-23 présentent respectivement l'évolution de la position et de la largeur des raies (200) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation. Les Figure IV-24 et Figure IV-25 présentent l'évolution des valeurs descriptives de la raie double $\{(010), (210)\}$.

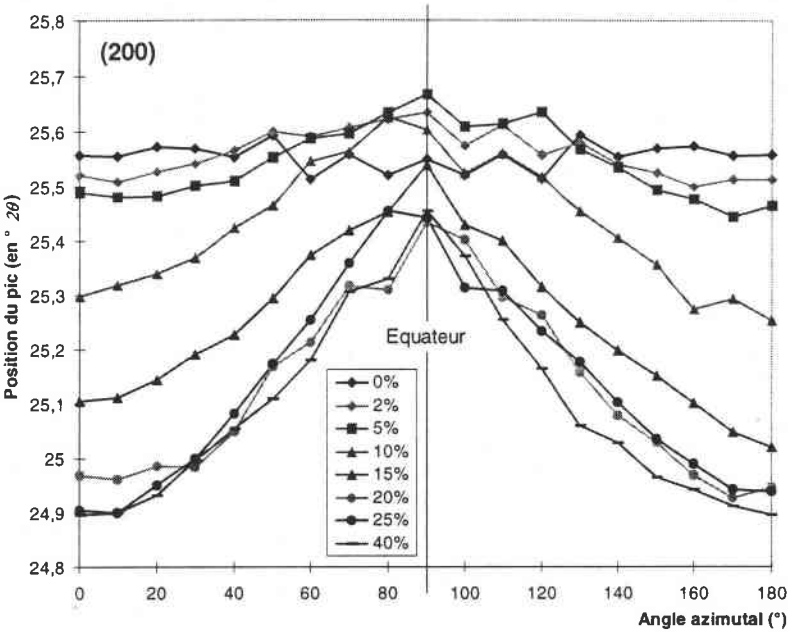


Figure IV-22 : Position de la raie (200) (en $^{\circ}2\theta$) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

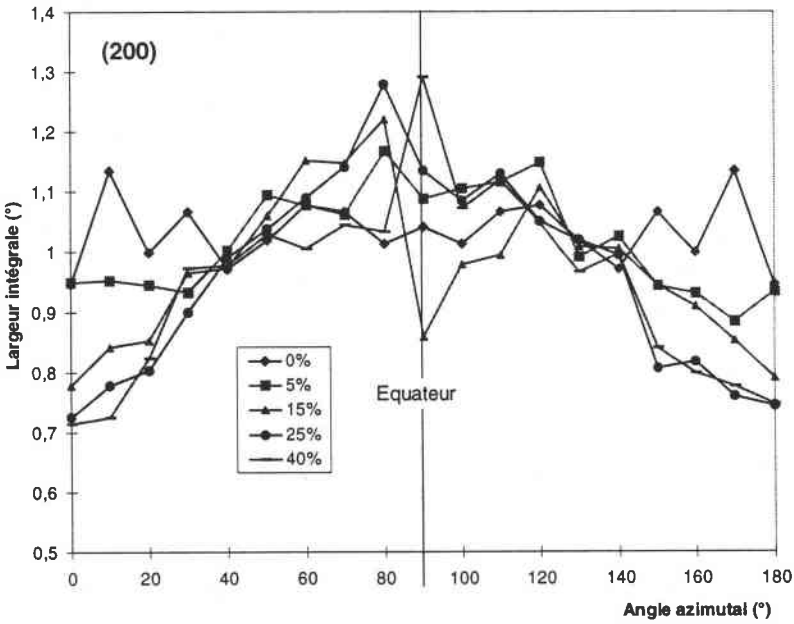


Figure IV-23 : Évolution de la largeur intégrale de la raie (200) (en $^{\circ}2\theta$) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

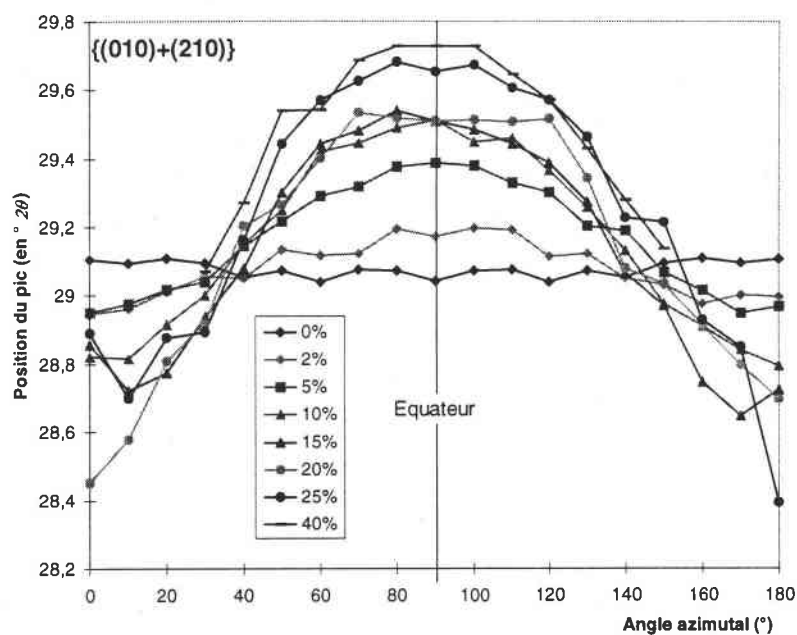


Figure IV-24 : Position de la raie double $\{(010),(210)\}$ (en $^{\circ}2\theta$) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

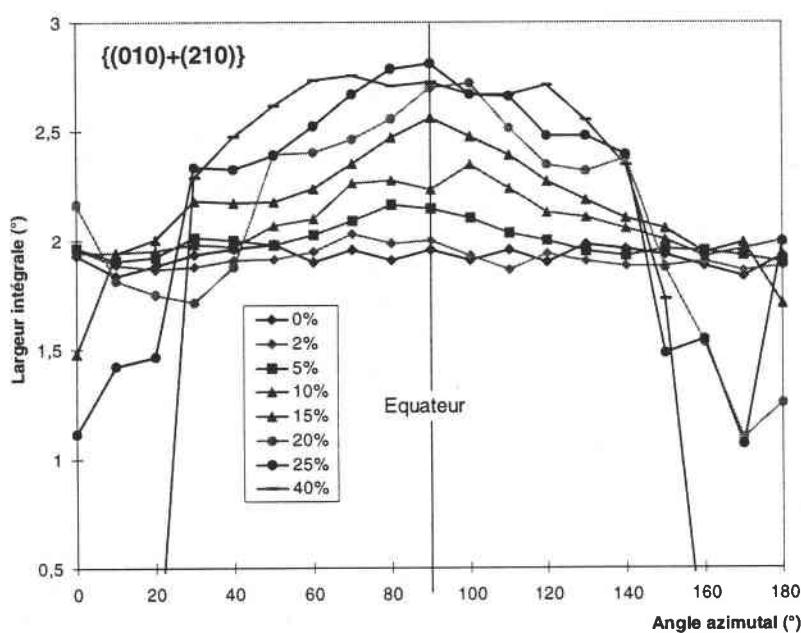


Figure IV-25 : Évolution de la largeur intégrale de la raie double $\{(010),(210)\}$ (en $^{\circ}2\theta$) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

⇒ La raie (200) :

Aux méridiens, la déformation conduit à une diminution de l'angle de Bragg de la raie (200). Ce déplacement de la raie est dû à une augmentation de la distance interréticulaire des plans (200) orientés perpendiculairement à l'axe de traction. d_{200} varie entre 4.38 Å et 4.50 Å, soit une augmentation de 2.7%. Cette augmentation est faible car les plans (200) sont liés entre eux par les ponts hydrogène. Cette augmentation est plus faible que celle observée entre les chaînes de la phase smectique (4.6%) car les chaînes ne sont pas toutes liées par un pont hydrogène (cf. §IV.3.2.2). La distance interréticulaire maximale des plans (200) est atteinte entre 20% et 25% de déformation. La Figure IV-26 présente l'évolution de la distance interréticulaire du plan (200) en fonction de la déformation et du chargement. Il faut toutefois garder à l'esprit que les mesures ont été réalisées après relaxation des contraintes. On note qu'un changement de pente dans l'évolution de la distance interréticulaire correspond à la transition du comportement viscoélastique à viscoplastique du polymère sur sa courbe de traction.

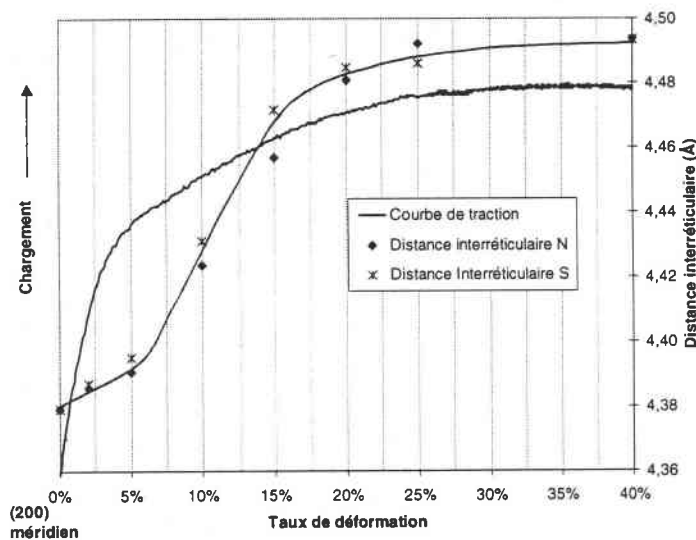


Figure IV-26 : Variations de la distance interréticulaire des plans (200) aux méridiens Nord et Sud et du chargement en fonction de la déformation

A l'équateur, la raie subit également un déplacement, donc une variation de la distance interréticulaire. La Figure IV-27 montre que la distance interréticulaire varie différemment lorsque le matériau change de comportement mécanique. Lorsqu'elle diminue, le matériau est dans son domaine viscoélastique. L'apparition du domaine viscoplastique de la courbe de traction concorde avec l'augmentation de la distance interréticulaire.

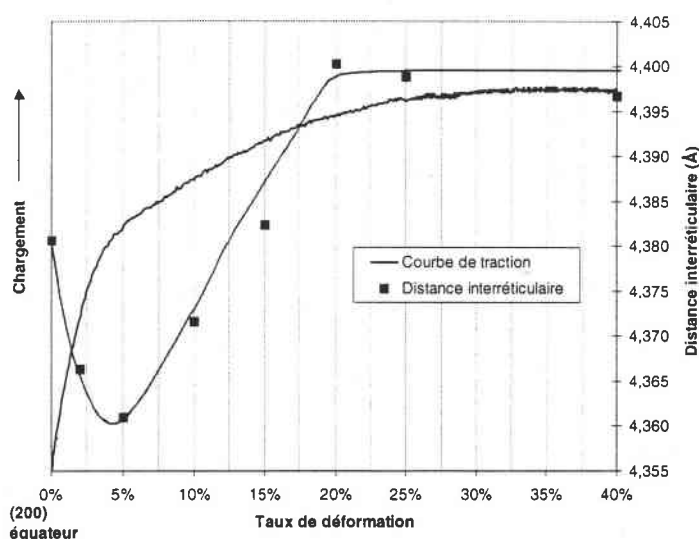


Figure IV-27 : Variations de la distance interréticulaire des plans (200) à l'équateur et du chargement en fonction de la déformation

Lors de la déformation, on assiste à une diminution de la largeur de la raie aux méridiens. Ce phénomène peut traduire une diminution de la dispersion des distances interréticulaires mesurées. A contrario, une faible augmentation à l'équateur peut traduire une légère augmentation de la distorsion des plans (200) restés parallèles à l'axe de traction.

⇒ La raie double $\{(010), (210)\}$:

Des précautions sont à prendre dans l'interprétation des résultats du lissage des échantillons déformés à partir de 20% aux méridiens. En effet, nous avons constaté que l'intensité de la raie du doublet tendait à devenir très faible aux méridiens (Figure IV-19). La raie est confondue avec le halo diffus de l'amorphe. Ainsi, les valeurs descriptives dans ces deux zones peuvent être erronées après lissage.

Lors de la déformation, la raie double se déplace vers les petits angles de Bragg aux méridiens (Figure IV-28). Tandis qu'elle se déplace dans le sens inverse à l'équateur (Figure IV-29). A l'instar de la variation des distances à l'équateur et aux méridiens des plans (200), celle de la position angulaire moyenne des raies des plans (010) et (210) change de pente au taux de déformation du passage du comportement viscoélastique à viscoplastique.

On note que la largeur de la raie double tend à augmenter à l'équateur. Cet élargissement est beaucoup plus marqué que celle de la raie (200). Il est difficile d'interpréter cet élargissement puisqu'il peut résulter de multiples combinaisons entre position et élargissement des deux raies individuelles composant ce doublet.

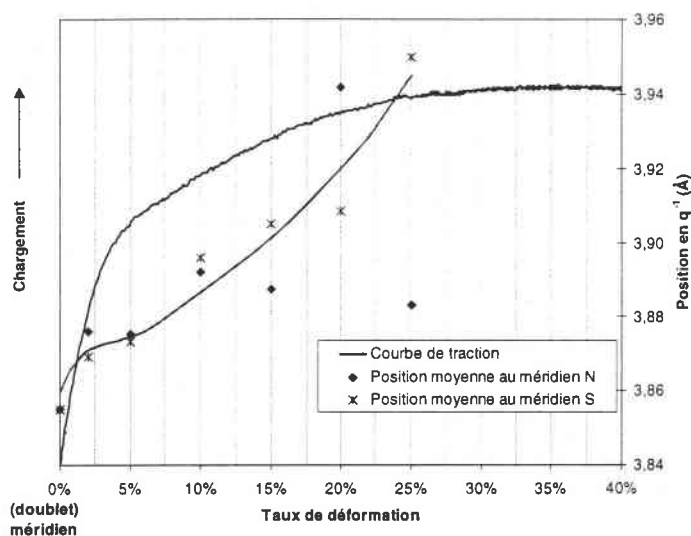


Figure IV-28 : Variations de la position en q^{-1} moyenne des raies des plans (010) et (210) aux méridiens Nord et Sud et du chargement en fonction de la déformation

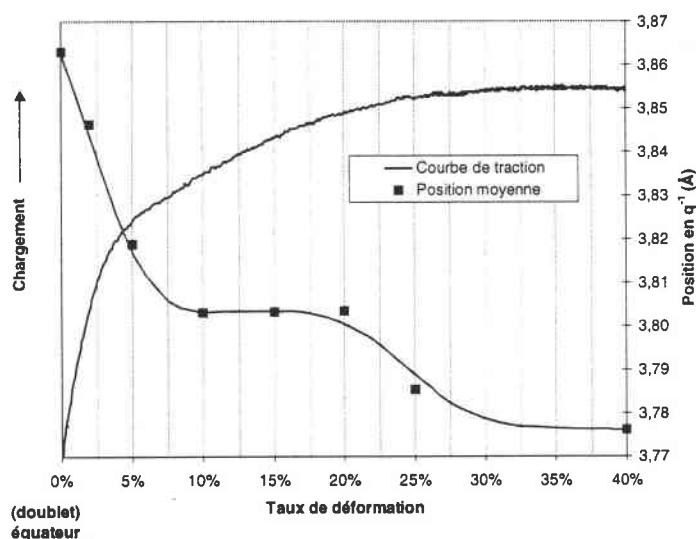


Figure IV-29 : Variations de la position q^{-1} moyenne des raies des plans (010) et (210) à l'équateur et du chargement en fonction de la déformation

L'évolution de la position et de la forme des deux raies étudiées, (200) et {(010),(210)}, sont globalement similaires, malgré des évolutions d'aires totalement différentes. Les positions comme les largeurs des raies sont maximales à l'équateur et minimales aux méridiens pour les échantillons déformés.

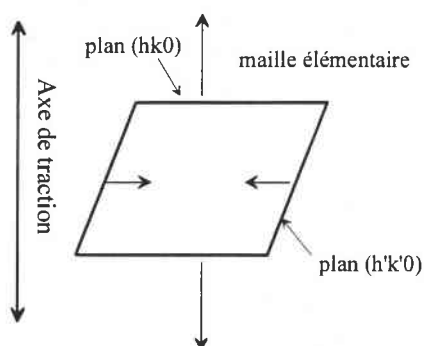


Figure IV-30 : Déformation d'une maille élémentaire dont un des plans (hk0) est orienté perpendiculairement à l'axe de traction (domaine viscoélastique)

Quel que soit le plan (hk0), nous avons remarqué que la variation de leur distance interréticulaire était identique dans le domaine viscoélastique. La distance entre les plans perpendiculaires à l'axe de traction augmente, alors qu'elle diminue pour les plans parallèles à l'axe de traction (Figure IV-30). La maille tend à garder son volume constant. Par contre, dans le domaine viscoplastique, les plans de type (200) orientés parallèlement à l'axe ont tendance à s'écarter. La maille élémentaire se déforme, son volume doit augmenter.

Ce phénomène pourrait être lié soit à la déformation plastique, soit à la faiblesse des liaisons entre plans. Dans le cas particulier des mailles qui ont les chaînes parallèles à l'axe de traction [68] (c'est à dire les plans (200), (010) et (210) sont parallèles à l'axe de traction), un glissement de plan (010) dans la direction de la traction peut engendrer une déformation de la maille (cf. §I.5.1.1). En effet, dans les polymères linéaires semicristallins à long segment unitaire et dans les faibles déformations, il entraîne un cisaillement de la maille élémentaire. Le plan ne glisse que d'une fraction du paramètre de maille $\bar{c}$ [69]. Ce type de glissement n'est détectable en diffraction des rayons X que sur des échantillons fortement texturés [68]. Dans notre cas, il n'est pas possible d'observer ces glissements.

IV.4.3. Conclusion

Lors de la déformation, la maille élémentaire de la phase cristalline α se déforme. L'ordre cristallin diminue mais le taux de cristallinité varie très peu.

Cette analyse a mis en évidence l'orientation des chaînes de la phase cristalline lors de la déformation. Nous avons vu que les chaînes des phases non cristallines s'orientaient parallèlement à l'axe de traction. Par contre, les chaînes de la phase cristalline s'orientent perpendiculairement à l'axe de traction.

L'analyse du pic de type (001) et le recoupement avec les informations obtenues par DCRX vont nous permettre d'approfondir de l'orientation macromoléculaire dans les phases cristallines et non cristallines.

IV.5. Analyse des pics de type (001)

IV.5.1. La raie double de type (001)

Au §II.3.2, nous avons montré que le pic situé entre 8.0° et 9.5° en 2θ est composé des raies de diffraction (001) des phases cristalline α et smectique δ' .

Au §III.4.2.2, une étude préliminaire sur un échantillon déformé à 20% a permis de démontrer que les valeurs descriptives de chaque raie varient en fonction de l'angle azimutal et de la déformation. Il n'est malheureusement pas possible de séparer correctement ces deux raies par lissage pour toutes les directions de mesure (cf. §III.4.2.2).

La Figure IV-31 présente les variations de l'aire de la raie double $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$, nous n'avons considéré qu'une raie lors du lissage des diffractogrammes. Elle présente donc la variation de l'aire totale. De même, la Figure IV-32 présente la variation de la position de la raie double $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$.

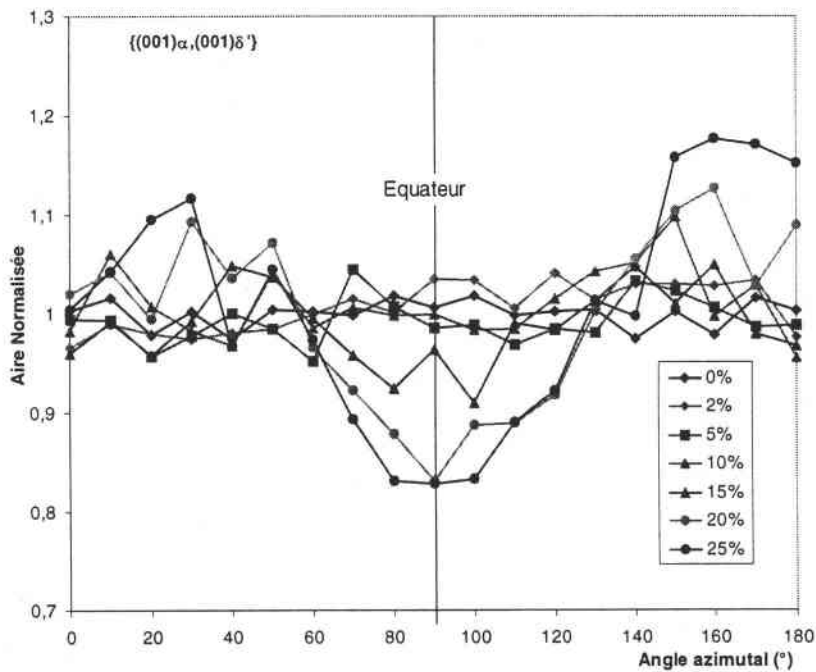


Figure IV-31 : Évolution de l'aire de la raie double $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$ en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

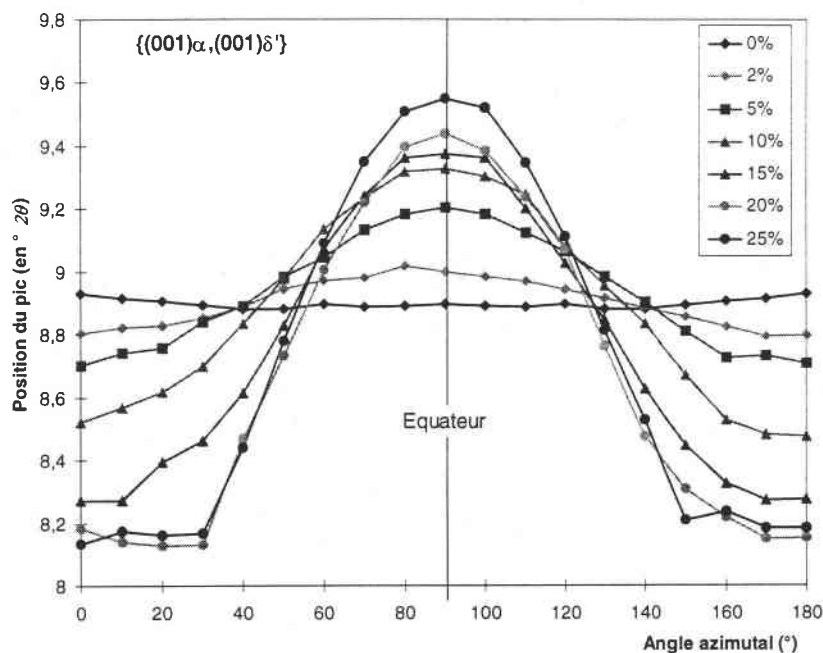


Figure IV-32 : Position de la raie double $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$ (en $^{\circ}2\theta$) en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

On note que la variation de l'angle de Bragg moyen des deux raies, pendant la déformation, est importante. L'aire globale des raies n'évolue qu'à partir de 15% de déformation.

IV.5.2. Tentatives de séparation

Afin d'obtenir de plus amples précisions, on se propose d'étudier les résultats de lissages des deux raies $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$ qui ont pu être effectués.

Seuls les diffractogrammes mesurés proche des positions méridiennes et à plus de 15% de déformation ont donné des résultats. Par l'étude précédemment menée (cf. §III.4.2.2), nous avons identifié les raies : l'angle de Bragg de la raie $(001)\alpha$ est supérieur à celui de la raie $(001)\delta'$. La Figure IV-33 montre l'évolution des différentes aires (en unité arbitraire) des deux raies en fonction de l'angle azimutal et de la déformation. La Figure IV-34 présente les variations des positions des raies correspondantes.

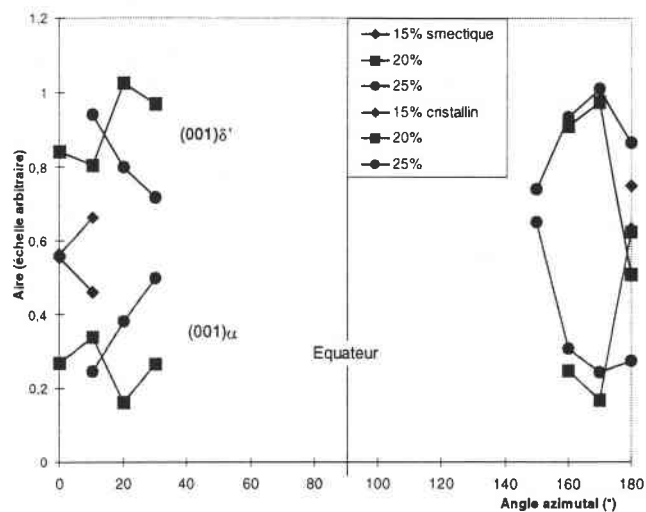


Figure IV-33 : Évolution de l'aire des raies (001) α et (001) δ' en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

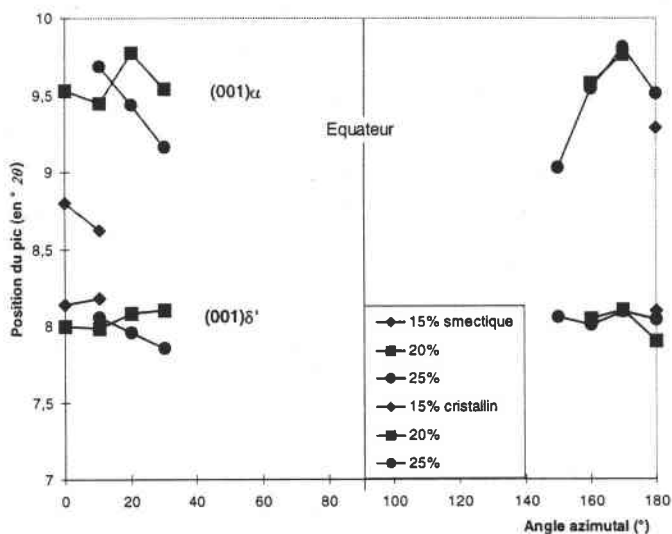


Figure IV-34 : Évolution de la position des raies (001) α et (001) δ' en fonction de l'angle azimutal et de la déformation

La variation de la position des raies montre que dans les zones méridiennes :

- ⇒ la raie (001) α se situe à 9.5° en °2 θ ,
- ⇒ la raie (001) δ' se situe vers 8.0° en °2 θ .

Ces valeurs sont cohérentes avec celles observées sur les diffractogrammes des échantillons trempés et trempés /recuits au §II.4.2. Les valeurs des aires montrent qu'aux méridiens, la raie (001) α est moins intense que celle de la phase smectique.

De ces informations, il est possible d'estimer les allures des évolutions des aires de chacune des raies sur l'ensemble du méridien.

IV.5.3. Estimation de l'évolution des aires de chacune des raies

Afin d'estimer par un calcul simple l'évolution des aires de chacune des raies, nous posons l'hypothèse que la position des raies ne varie pas et que les largeurs des deux raies sont identiques et constantes pendant la déformation. Nous savons que cette hypothèse est fausse puisque l'étude des raies des plans de type (hk0) de la phase α et du pic caractéristique de la phase δ' a montré de fortes variations de leur position et de leur largeur pendant la déformation. Le résultat de cette estimation sera donc indicatif.

En considérant la position des raies constantes et en connaissant les variations de la position moyenne et de l'aire totale des deux raies, nous calculons ainsi l'aire pour chacune des raies par la loi des barycentres (Figure IV-35) :

Soient $2\theta_\alpha$ et A_α , l'angle de Bragg et l'aire de la raie (001) α

$2\theta_{\delta'}$ et $A_{\delta'}$, l'angle de Bragg et l'aire de la raie (001) δ'

et $2\theta_D$ l'angle de Bragg de la raie double

Ainsi,
$$2\theta_D = 2\theta_\alpha \frac{A_\alpha}{A_\alpha + A_{\delta'}} + 2\theta_{\delta'} \frac{A_{\delta'}}{A_\alpha + A_{\delta'}} \text{ pour chaque double raie mesurée}$$

On pose $2\theta_\alpha = 9.5^\circ$ et $2\theta_{\delta'} = 8.0^\circ$

$2\theta_D$ et $(A_\alpha + A_{\delta'})$ sont connus quels que soient $\bar{d}_m$ et le taux de déformation (Figure IV-31 et Figure IV-32).

La Figure IV-36 et la Figure IV-37 présentent les évolutions des aires calculées et normalisées des raies respectives (001) α et (001) δ' .

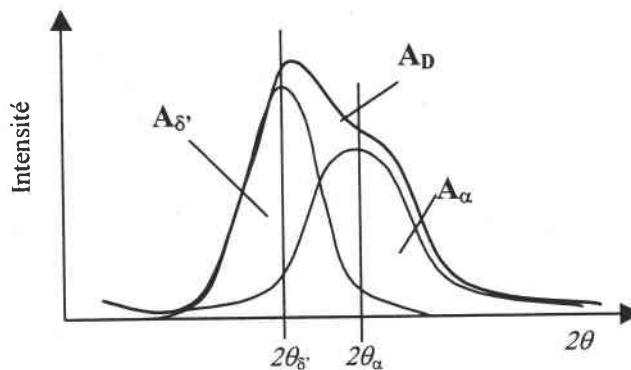


Figure IV-35 : Représentation schématique de la double raie {(001) α , (001) δ' }

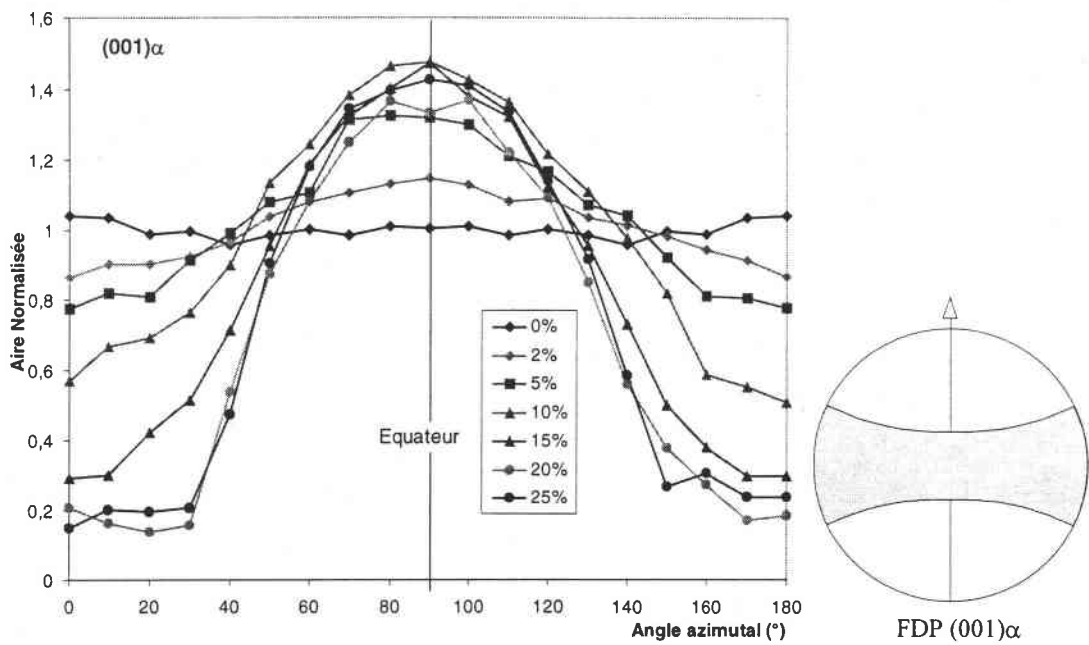


Figure IV-36 : Estimation par calcul de l'évolution de l'aire de la raie (001) α en fonction de l'angle azimutal et de la déformation et schéma de la FDPG correspondant à la déformation 40%

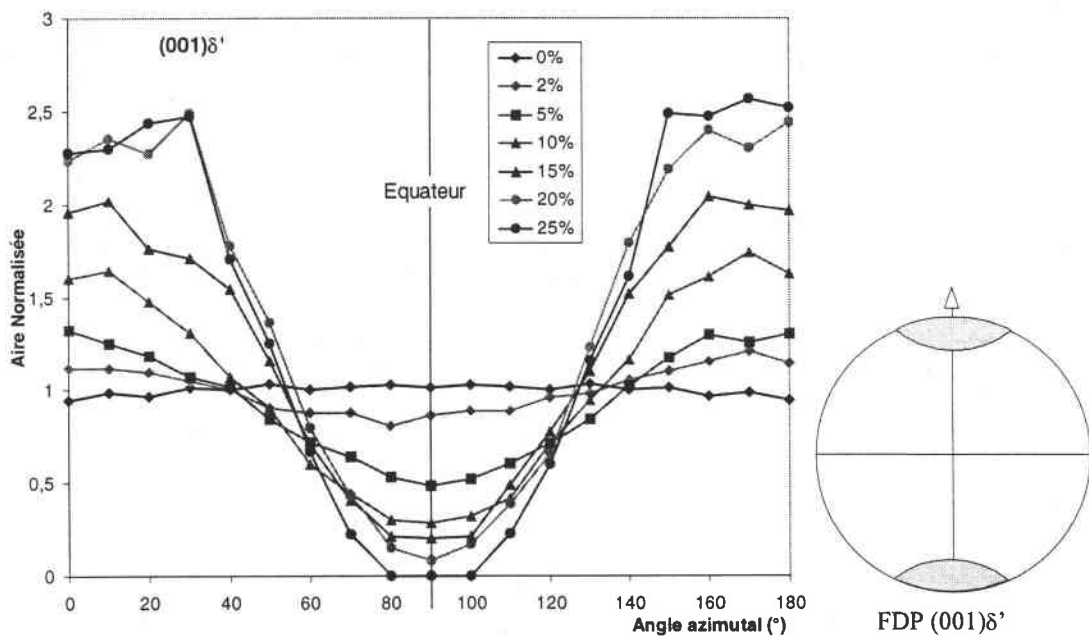


Figure IV-37 : Estimation par calcul de l'évolution de l'aire de la raie (001) δ' en fonction de l'angle azimutal et de la déformation et schéma de la FDPG correspondant à la déformation 40%

Les évolutions des aires des raies (001) α et (001) δ' sont totalement différentes.

D'après la Figure IV-36, les plans $(001)\alpha$ ont tendance à s'orienter parallèlement à l'axe de traction. Leur réorientation pendant la déformation est similaire à celle des plans (010) et (210) (cf. Figure IV-19).

A l'inverse, les plans $(001)\delta'$ s'orientent perpendiculairement à l'axe de traction en fonction de la déformation (Figure IV-37).

IV.5.4. Conclusion

L'estimation par ce calcul simple de l'évolution de l'aire des raies $(001)\alpha$ et $(001)\delta'$ nous a permis ainsi de compléter l'information obtenue au paragraphe précédent.

La Figure IV-38 représente schématiquement les FDP des plans cristallins de l'échantillon après déformation, en reprenant l'allure des aires des Figure IV-18, Figure IV-19 et Figure IV-36. De même, la Figure IV-39 représente la FDP du plan $(001)\delta'$ et la FDPG de l'aire du pic caractéristique de la phase smectique, en calquant l'allure des aires des Figure IV-8 et Figure IV-37.

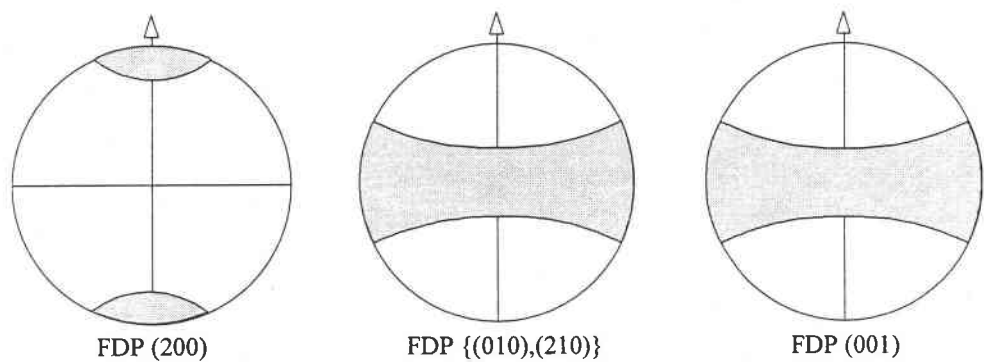


Figure IV-38 : FDP schématiques des plans cristallins

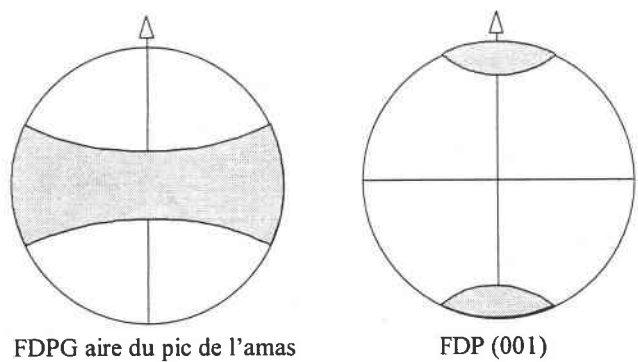
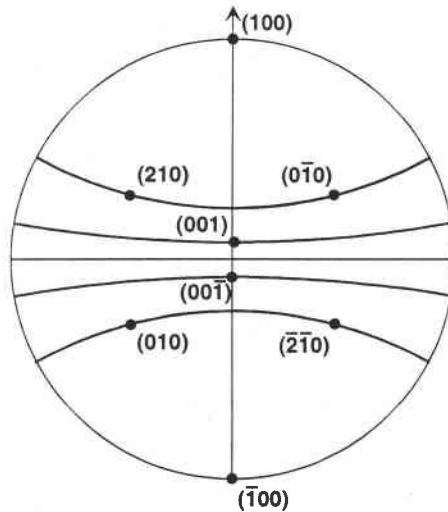


Figure IV-39 : FDPG schématiques des aires des pics de la phase smectique

Les FDP correspondantes aux plans cristallins sont cohérentes avec le schéma représentant l'orientation des mailles élémentaires Figure IV-21 et les angles entre les plans mentionnés au §IV.4.1. La projection stéréographique de la maille cristalline Figure IV-40 le démontre. Les pôles (100) ont été projetés aux méridiens. Les traces des pôles sont obtenues par rotation autour d'un axe de fibre confondu à la normale des plans de type (100) constituant l'axe de traction.



**Figure IV-40 : Projection stéréographique des pôles (100), (010), (001) et (210)
de la maille élémentaire de Dal Maso et al [29]**

Les FDPG des aires des pics de la phase smectique, Figure IV-39, sont cohérentes avec l'angle de 90° entre les plans de type (001) et (hk.0) de la maille pseudo-hexagonale assimilée à la maille smectique.

Les amplitudes des variations des aires calculées des pics de $\{(001)\alpha, (001)\delta'\}$ des Figure IV-36 et Figure IV-37 ne sont pas représentatives des amplitudes réelles. La Figure IV-8 indique une faible variation de l'aire du pic caractéristique de la phase smectique de l'amas à l'équateur induisant nécessairement des faibles variations de l'aire de la raie (001) δ' au méridien. Or, les variations calculées de cette raie sont importantes, entre 100 et 150% (Figure IV-37) par rapport aux 20% pour la raie de l'amas de pics (Figure IV-8).

Nous avons une bonne description qualitative des réorientations des chaînes des phases cristalline et smectique.

IV.6. Comparaison des résultats en DCRX et DRX

IV.6.1. Comparaison des facteurs d'orientation des lamelles et du plan (200)

Nous avons calculé le facteur f_i (IV-1) des normales aux plans (200) représenté sur la Figure IV-41. Ce facteur est comparé à celui calculé pour des lamelles (cf. IV.2.2). Ces facteurs présentent quantitativement les orientations des lamelles et des normales aux plans (200). leur évolution montre qu'une proportion plus élevée de normales aux plans (200) est orientée parallèlement à l'axe de traction.

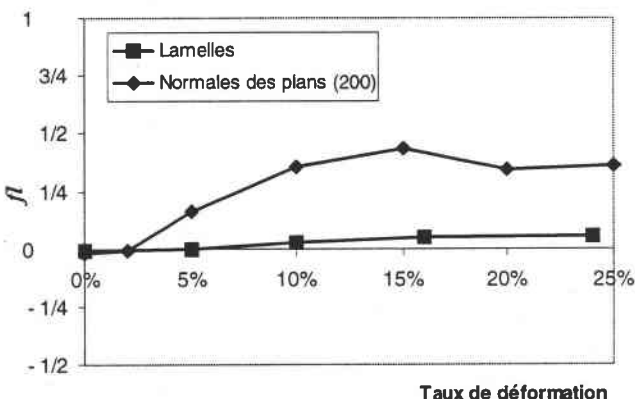


Figure IV-41 : Facteur d'orientation des lamelles et des normales aux plans (200)

Les lamelles sont entièrement constituées de la phase cristalline. Si nous supposons que la structure des lamelles reste inchangée pendant la déformation, les plans cristallographiques devraient suivre l'orientation exacte de celle des lamelles. La Figure IV-41 montre que les plans (200) sont assujettis en plus grande proportion à une réorientation. Cette différence entre le facteur d'orientation des lamelles et celui des normales aux plans (200) indique que les lamelles subissent une déformation plastique importante.

IV.6.2. Hypothèse du maclage au sein des lamelles cristallines

D'après Magill et *al* [63], les lamelles des sphérolites croissent avec les plans (010) perpendiculaires au rayon du sphérolite (cf. §I.4.2 et Figure IV-42).

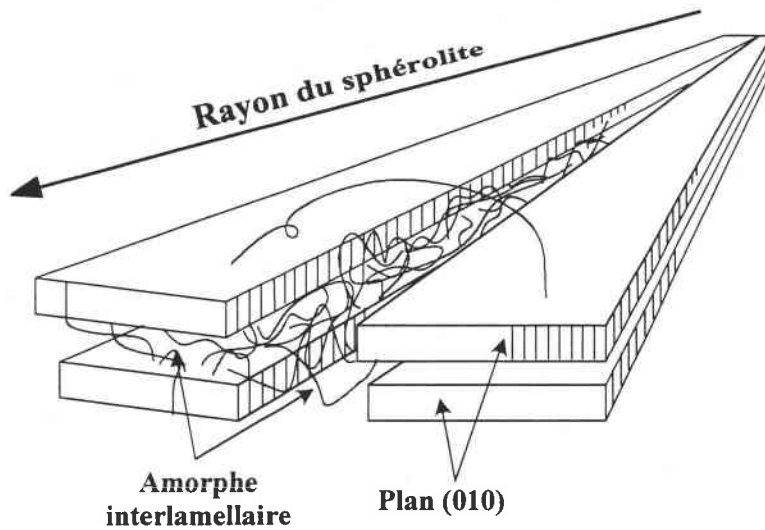


Figure IV-42 : Schéma de parties de lamelles dans le PA11

Dans ce cas, si les lamelles sont orientées parallèlement à l'axe de traction, alors les plans (010) s'orientent perpendiculairement à cet axe. L'étude menée dans ce chapitre a mis en évidence que les plans s'orientant perpendiculairement à l'axe de traction sont les plans (200) (cf. §IV.4.1).

Ces deux observations, qui semblent contradictoires, s'expliquent par l'activation d'un maclage, déjà observée dans le PA6,6 [72] et supposé dans le PA11 [28]. Le maclage s'active lorsque les plans (010) sont orientés perpendiculairement à l'axe de traction. Le plan de macle est (210). Les plans (010) et (200) sont alors intervertis (cf. §I.5.1.2). Le réseau cristallin des lamelles est maculé lorsque leur orientation le permet. Dans notre cas, les lamelles orientées parallèlement à l'axe de traction présentent leurs plans (010) perpendiculairement à l'axe de traction : le maclage peut donc s'activer (cf. Figure IV-43).

Ce maclage explique également la différence obtenue entre la variation de f_l des normales aux plans (200) et le f_l des lamelles en fonction de la déformation. En effet, les lamelles orientées avant la déformation dans l'axe de traction maclent (cf. Figure IV-43) et le nombre des plans cristallins réorientés augmente.

D'après la Figure IV-41, le maclage apparaît entre 2 et 5%, ce qui correspond au début du stade viscoplastique. Les courbes des facteurs d'orientation des lamelles et des normales aux plans (200) divergent également entre 2 et 5% de déformation.

D'après Figure IV-18 et la Figure IV-41, les évolutions de l'aire et du facteur d'orientation de la raie (200) atteignent leur limite vers 10% de déformation. Nous supposons qu'à ce taux de déformation la totalité des lamelles favorablement orientées sont maculées. Après ce taux de déformation, seules les lamelles qui s'orientent favorablement maclent.

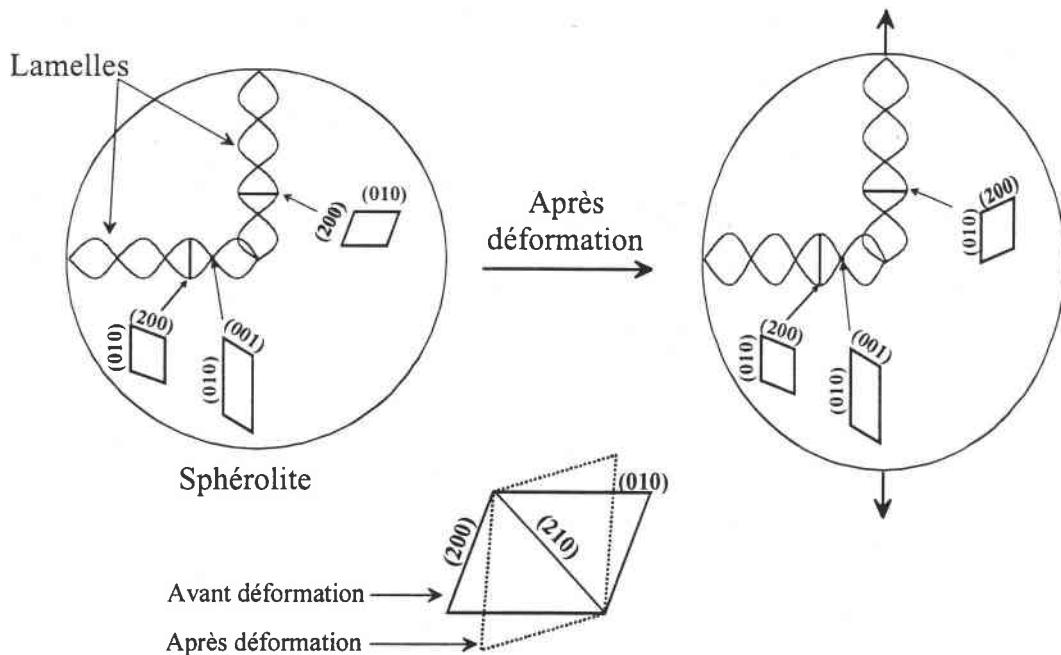


Figure IV-43 : Schéma de l'activation du maillage dans le PA11

Le maillage change brutalement l'orientation des plans (200) et (010). Il ne change pas l'orientation des plans (001) et (210) (cf. Figure IV-43). Comme le plan (001) est quasiment parallèle au plan de la lamelle, la variation de l'aire des plans (001) α est donc faible pendant la déformation.

IV.6.3. Conclusion

La comparaison entre les facteurs d'orientation des lamelles et des normales aux plans (200) a montré une différence importante entre les proportions de lamelles et de normales des plans (200) s'orientant parallèlement à l'axe de traction. La partie cristalline des lamelles subit une déformation plastique importante.

Les lamelles croissent avec les plans (010) perpendiculaires au rayon des sphérolites. Pendant la déformation, la partie cristalline subit un maillage par rapport au plan (210). Les lamelles dont le réseau cristallin macle sont celles orientées parallèlement à l'axe de traction. Ce maillage a pour effet d'orienter les plans (200) perpendiculairement au rayon de sphérolite et à l'axe de traction. Les plans (200) et (010) sont permutés. Les plans (001) et (210) ne subissent pas de réorientation pendant le maillage. Celui-ci est activé dès la limite élastique atteinte, entre 2 et 5% de déformation. Après 10% de déformation, les lamelles maillant sont celles réorientées parallèlement à l'axe de traction pendant la déformation.

IV.7. Conclusion

Ce chapitre détaille l'évolution de la structure des éprouvettes de PA11 moulées par compression lors d'une déformation uniaxiale, domaine de la striction exclu. Il nous en apporte une bonne description qualitative et semiquantitative :

- ⇒ A l'échelle mésoscopique, les mesures en diffusion centrale des RX rendent compte de l'évolution de l'orientation et de la longue période des lamelles des sphérolites. Les résultats ont permis de montrer que les lamelles tendent à s'orienter parallèlement à l'axe de traction. Toutefois, la variation de la fonction de la densité d'orientation lamellaire nous indique que cette évolution reste faible quantitativement. Ce fait est dû principalement au caractère vitreux de l'amorphe. La variation de la longue période en fonction de la déformation montre que l'épaisseur des lamelles perpendiculaires à l'axe de traction augmente, caractéristique du mécanisme de séparation interlamellaire. Inversement l'épaisseur des lamelles parallèles à l'axe de traction diminue, caractérisant des glissements interlamellaires.
- ⇒ A l'échelle microscopique, les valeurs descriptives des pics mesurés en diffusion des RX aux grands angles ont permis de tirer de nombreuses conclusions sur l'évolution des orientations et de la structure des différentes phases présentes dans les échantillons. Lors de la déformation, les phases non cristallines, c'est à dire amorphe et smectique, présentent des comportements identiques. Leurs chaînes ont tendance à s'orienter parallèlement à l'axe de traction. D'après le comportement et la forme du pic caractéristique de la phase smectique, nous avons déduit que cette phase se présente sous forme de microcristallites inclus dans la phase amorphe. Nous pouvons supposer que ces microcristallites jouent un rôle important dans les mécanismes de propagation des bandes de cisaillement dans la phase amorphe.

L'évolution de la forme, de la position et de l'aire des raies cristallines en fonction de la déformation a montré que les changements structuraux de la phase α sont importants. Ses chaînes ont tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe de traction, contrairement à celles des phases amorphe et smectique. Cette réorientation est due à la réorientation des lamelles, les chaînes cristallines étant constitutives des lamelles. L'étude de l'orientation des plans (200) et (010) a montré que la partie cristalline était soumise à un mécanisme de maclage. Les parties cristallines dont les plans (010) sont perpendiculaires à l'axe de traction vont macler par rapport au plan de macle (210), intervertissant ainsi les plans (010) et (200). Ce maclage est activé dans les lamelles qui sont parallèles ou quasiparallèles à l'axe de traction. L'étude de la position et de la forme des raies a montré que les paramètres de maille élémentaire changent de façon importante en fonction de son orientation par rapport à la déformation.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude sur le Polyamide 11 a été initiée par l'Institut Français du Pétrole pour connaître et modéliser les lois de comportement de ce polymère semicristallin. Afin d'y parvenir, il est indispensable de décrire sa structure (qui était encore mal définie), et de suivre son évolution au cours de la déformation.

La diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles nous a permis de caractériser cette structure et son anisotropie à différentes échelles :

⇒ *A l'échelle mésoscopique*, le PA11 présente une structure de type sphérolitique. Les lamelles composant les sphérolites constituent la partie cristalline du matériau. La phase amorphe est confinée entre les lamelles à l'intérieur des sphérolites.

⇒ *A l'échelle microscopique*, le polymorphisme du PA11 est très important. Les structures rencontrées sont au nombre de sept. Leur présence au sein du PA11 dépend essentiellement du mode de polymérisation (à partir de l'état fondu ou à partir d'une solution) et du mode de mise en forme (conditions de température, contraintes mécaniques...). Nous pouvons classer ces structures en fonction de leur organisation macromoléculaire : elles sont soit cristallines, soit non cristallines soit amorphe.

Les pics caractéristiques des phases en présence sur les diffractogrammes mesurés en diffusion aux grands angles étant tous concentrés sur un domaine angulaire restreint, il a été nécessaire d'analyser ces diffractogrammes par une méthode mathématique de séparation et de lissage de pics. Ce type d'analyse nous a permis d'identifier les phases présentes et de connaître les caractéristiques de chacune d'elles.

Après différents traitements thermiques, nous avons déduit que les échantillons moulés par compression sont composés de trois phases distinctes :

- une phase cristalline α , qui constitue les lamelles et représente 20% du volume,
- une phase smectique δ' , qui est sous forme de cristallites noyés dans la phase amorphe, elle représente 20% du volume,
- la phase amorphe, qui apparaît localisée entre les lamelles, constitue le reste du polymère.

La compression induit une très légère orientation des phases en présence qui est négligeable. De ce fait, le PA11 avant toute sollicitation mécanique est considéré comme isotrope.

L'étude du PA11 au cours de la déformation uniaxiale montre que l'organisation des différentes phases présentes évolue. Par contre, les proportions relatives de chacune d'elles restent inchangées. L'examen de cette réorganisation des structures en fonction du taux de déformation a mis en évidence les mécanismes qui permettent cette déformation.

Les structures initialement isotropes s'orientent pour former un axe de fibre parallèle à l'axe de traction. Il en découle :

⇒ *A l'échelle mésoscopique :*

- Les plans des lamelles s'orientent parallèlement à l'axe de traction,
- Les lamelles parallèles à l'axe de traction subissent des glissements interlamellaires,
- Les lamelles perpendiculaires à l'axe de traction subissent des séparations interlamellaires.

⇒ *A l'échelle microscopique :*

- Les chaînes des phases smectique et amorphe ont tendance à s'orienter parallèlement à l'axe de traction. Toutefois cette orientation est plus marquée au sein de la phase smectique. Dans les deux phases, la densité d'empilement des chaînes parallèles à l'axe de traction a tendance à diminuer en fonction de taux de déformation, tandis que celle des chaînes perpendiculaires à l'axe de traction tend à augmenter.
- Les chaînes de la phase cristalline ont tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe de traction.
- Au début de la déformation (domaine viscoélastique), la maille cristalline s'allonge dans la direction de traction et se rétrécit dans les directions perpendiculaires.
- Au delà du seuil viscoélastique (5% de déformation environ) on observe :
 - une brusque déformation de la maille, due à la faiblesse des liaisons intermacromoléculaires (les liaisons hydrogène et de Van der Waals).
 - que la phase cristalline α macule par rapport au plan cristallographique (210) pendant la déformation : le maillage intervertit le plan (010), contenant les ponts hydrogène, et le plan (200). Les lamelles qui maillent sont orientées parallèlement à l'axe de traction.

Ces résultats montrent que de nombreux phénomènes interviennent lors de la déformation de ce polyamide. Il en existe cependant d'autres qui n'ont pas été accessibles aux techniques de diffusion des rayons X, tels que le changement de forme des sphérolites, le dévissage des lamelles, le dépliage des chaînes par exemple.

La modélisation d'une loi de comportement devient de ce fait extrêmement complexe.

Quels sont les phénomènes les plus importants à prendre en compte ?

Des études complémentaires seraient encore nécessaires pour cerner l'importance et les seuils d'activation respectifs de chacun d'eux.

ANNEXE I

Rappels généraux sur la diffusion des rayons X

A.I.1. Pourquoi utiliser des méthodes d'analyse par rayons X ?

Cet annexe présente les deux techniques d'investigation par rayons X utilisées lors de cette étude. La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) permet d'exploiter les informations sur la structure à l'échelle de l'Angström, autrement dit à l'échelle de la chaîne. La diffusion centrale des rayons X (DCRX) permet la description de la structure à l'échelle de la centaine d'Angström, qui est celle des lamelles cristallines.

Dans ces deux cas, nous dressons un rapide rappel sur la théorie de la diffusion des rayons X, suivi des descriptions des appareillages, des conditions et corrections expérimentales et de la présentation des mesures.

A.I.2. Introduction à la diffusion cohérente des rayons X par un corps quelconque

Afin de comprendre l'ensemble de l'information issu :

⇒ des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles ou des diffractogrammes
et

⇒ des clichés de diffusion centrale des rayons X,

rappelons succinctement les bases de la diffusion cohérente des ondes X monochromatiques par la matière [100, 101, 102].

Les rayons X (RX) sont diffusés par les électrons au sein de la matière. Les informations structurales déduites des mesures de diffraction X dépendent de la distribution des électrons. En effet, lorsqu'un ensemble d'électrons diffusent les RX, des effets d'interférences apparaissent, ce sont ces effets qui régissent les caractéristiques d'un diffractogramme.

Considérons un faisceau incident RX monochromatique de longueur d'onde λ traversant un volume de matière. Une fraction de ce faisceau est diffusée à un angle 2θ . Soit O le point d'origine

défini arbitrairement sur le volume diffusant. Soient $\vec{k}_0$ et $\vec{k}$ définissant respectivement les directions du faisceau incident et du faisceau diffusé à l'angle 2θ (figure A.I-1). Considérons un élément de volume δr au point P à la position $\vec{r}$ et de densité électronique $\rho(\vec{r})$. On définit alors la différence de phase entre les ondes diffusées d'angle 2θ au point O et P étant égale à $\frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)$.

On définit alors un vecteur $\vec{Q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0)$ (figure A.I-2). Ce vecteur $\vec{Q}$ définit la direction de l'onde diffusée et son module est fonction de l'angle de diffusion 2θ :

$$\|\vec{Q}\| = Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{A.I-1})$$

$$\text{on pose également } q = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{A.I-2})$$

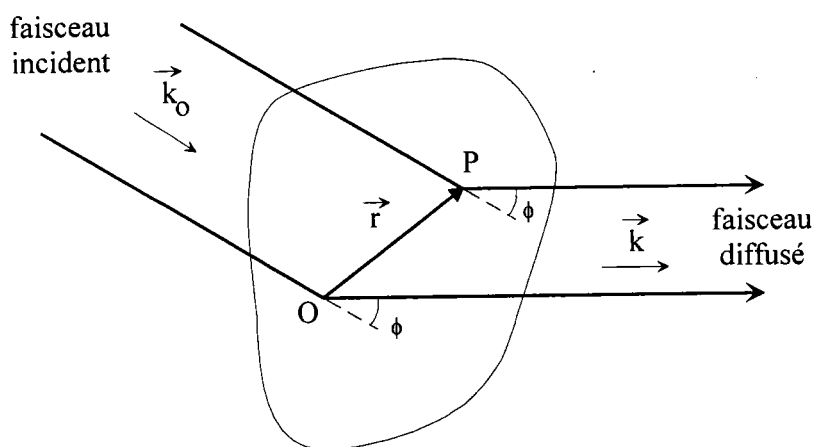


figure A.I-1 : faisceau incident monochromatique diffusé par un corps

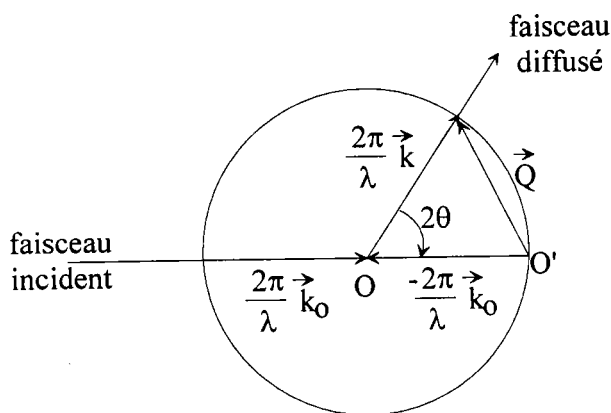


figure A.I-2 : définition de $\vec{Q}$

L'onde diffusée résultante d'angle 2θ du volume entier V est alors représentée, en amplitude et en phase, par la fonction :

$$F_e(\vec{Q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{r} \cdot \vec{Q}) d\vec{r} \quad (\text{A.I-3})$$

La fonction $F_e(\vec{Q})$ est une transformée de Fourier de la fonction $\rho(\vec{r})$.

L'intensité de l'onde représentée par la fonction d'onde $F_e(\vec{Q})$ est donnée par :

$$I(\vec{Q}) = F_e(\vec{Q}) F_e^*(\vec{Q}) \quad (\text{A.I-4})$$

où F_e^* est le complexe conjugué de F_e

A.I.3. Rappels sur la diffusion des RX aux grands angles

Cette méthode est communément appelée « diffraction des RX aux grands angles ». En effet, elle est surtout utilisée pour les matériaux polycristallins.

A.I.3.1. Le solide amorphe

Si nous nous étendons à la diffusion des RX par un atome de densité électronique $\rho(\vec{r})$, de symétrie sphérique. La transformée de Fourier de sa densité électronique est par conséquent une fonction du module de $\vec{Q}$ mais non de sa direction et est appelée facteur de diffusion atomique $f(Q)$ donnée par la relation :

$$f(Q) = \int 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (\text{A.I-5})$$

Si nous considérons maintenant un ensemble aléatoire d'atomes, une molécule par exemple, la diffusion des RX par un tel ensemble fait apparaître des effets d'interférence inter-atomiques qui vont s'ajouter aux effets intra-atomiques. La transformée de Fourier représentant l'amplitude et la phase de l'onde diffusée le long du vecteur $\vec{Q}$ par une molécule est donc obtenue en additionnant les transformées de Fourier représentant l'amplitude et la phase de l'onde diffusée le long du vecteur $\vec{Q}$ par chacun de ses atomes constitutifs en ajoutant la contribution des différences de phase induites par la position des atomes. D'où pour N atomes la relation est :

$$F_A(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j(Q) \exp(i\vec{r}_j \cdot \vec{Q}) \quad (\text{A.I-6})$$

où $\vec{r}_j$ et f_j sont respectivement la position et le facteur de diffusion atomique du $j^{\text{ème}}$ atome.

L'intensité relevée par les détecteurs de cette onde diffusée par cette molécule dans la direction $\vec{Q}$ est donnée par :

$$I(\vec{Q}) = F_A(\vec{Q})F_A^*(\vec{Q}) \quad (\text{A.I-7})$$

où F^* est le complexe conjugué de F , d'où

$$I(\vec{Q}) = \sum_j f_j(Q) \exp(i\vec{r}_j \cdot \vec{Q}) \sum_k f_k(Q) \exp(-i\vec{r}_k \cdot \vec{Q})$$

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j(Q) f_k(Q) \exp(i\vec{r}_{jk} \cdot \vec{Q}) \quad (\text{A.I-8})$$

avec $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$

Par analogie avec l'équation (A.I-5), la distribution d'intensité (A.I-8) est une transformée de Fourier d'une fonction de symétrie sphérique et peut être remplacée par :

$$I(Q) = \sum_j \sum_k f_j(Q) f_k(Q) \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} \quad (\text{A.I-9})$$

Les liquides et solides amorphes constituent un ensemble de molécules. Par le même raisonnement avec lequel nous avons abouti à l'équation (A.I-6), nous pouvons calculer la distribution d'intensité issue d'un liquide ou solide amorphe. La transformée de Fourier de cet ensemble de molécules est la somme des transformées calculées pour une molécule individuelle en prenant en compte les différences de phases induites par chaque molécule. La prise en compte ces différences de phase permet d'introduire les effets d'interférence intermoléculaire. Nous aboutissons donc à la distribution d'intensité suivante :

$$I(Q) = \sum_j \sum_k F_j(Q) F_k(Q) \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} \quad (\text{A.I-10})$$

avec $F(\vec{Q}) = F_A(\vec{Q})F_A^*(\vec{Q})$

$$F(Q) = \sum_m \sum_n f_m(Q) f_n(Q) \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \quad (\text{A.I-11})$$

Dans l'équation (A.I-10), $I(Q)$ est indépendant de la direction $\bar{Q}$ ce qui implique des halos diffus des amorphes de symétrie circulaire dans l'espace des orientations à cause de l'irrégularité de la structure. Les molécules sont en théorie placées de façon isotrope dans le matériau ou le liquide. Or il se peut que les arrangements entre les molécules ne soient pas tout à fait aléatoire au sein d'un solide amorphe.

L'équation (A.I-10) peut être également écrite sous la forme suivante :

$$I(Q) = \sum_j F_j^2(Q) + \sum_{j \neq k} \sum_{k \neq j} F_j(Q) F_k(Q) \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} \quad (\text{A.I-12})$$

D'où la distribution d'intensité peut également se présenter sous la forme suivante en considérant la diffusion de N molécules :

$$\left. \begin{aligned} I(Q) &= NF^2(Q)S(Q) \\ S(Q) &= 1 + \frac{1}{N} \sum_{j \neq k} \sum_{k \neq j} \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.I-13})$$

$S(Q)$ est appelée fonction d'interférence représentant les effets d'interférence entre les molécules. Ainsi, cette fonction dépend de la distribution radiale des molécules dans l'espace et donc de leur arrangement statistique. Cette relation est la cause de l'émergence des pics présents dans la forme de $S(Q)$, qui réapparaissent après calcul dans la distribution d'intensité. Par conséquent, l'interférence entre les molécules dans le solide amorphe donne naissance à des halos diffus sur les clichés de diffraction, dépendants notamment de la densité d'« empilement » des molécules et en somme représentatifs de l'ordre à courte distance.

A.I.3.2. Le solide ordonné

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe à la diffraction des RX des solides possédant un ordre à grande distance. Deux types de solides sont intéressants pour notre étude : le solide cristallin (ordre tridimensionnel) et les solides de type cristaux liquides (ordre unidimensionnel).

Le phénomène de diffraction est une diffusion cohérente particulière. Elle n'est possible qu'en présence d'une répétition de matière diffusante qui est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de l'onde incidente. Dans ce cas la fonction d'interférence est discrète.

A.I.3.2.1. Le solide d'ordre tridimensionnel - le cristal

Dans le cas du cristal parfait, la matière diffusante, c'est à dire l'ensemble des atomes, est constituée suivant un réseau tridimensionnel $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Considérons le cristal comme une suite de plans d'atomes parallèles et équidistants, c'est à dire une suite de plans réticulaires d'une même famille. Pour qu'il y ait diffraction de l'onde incidente de direction $\vec{k}_0$ dans une direction donnée $\vec{k}$, il faut que tous les plans réticulaires du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction $\vec{k}$. Pour que les ondes diffusées par tous les atomes d'un même plan soient en phase, elles doivent suivre la loi de la réflexion. Or il faut qu'elles le soient également avec tous les atomes des autres plans réticulaires de la même famille. Déterminons la relation qu'elles doivent suivre pour remplir ces deux conditions. Par exemple, soient O et O' des atomes appartenant respectivement à deux plans réticulaires de la même famille (hkl), les plans d'onde (π_0) et (π) passant par O sont respectivement normaux aux ondes incidentes et diffractées. Ainsi l'accroissement de chemin par O' est $HO' + O'K$, H et K étant les points d'intersection du rayon diffusé avec respectivement (π_0) et (π) . Si $d_{(hkl)}$ est la distance interréticulaire de la famille de plan (hkl), la Figure A.I-3 montre que :

$$HO' + O'K = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

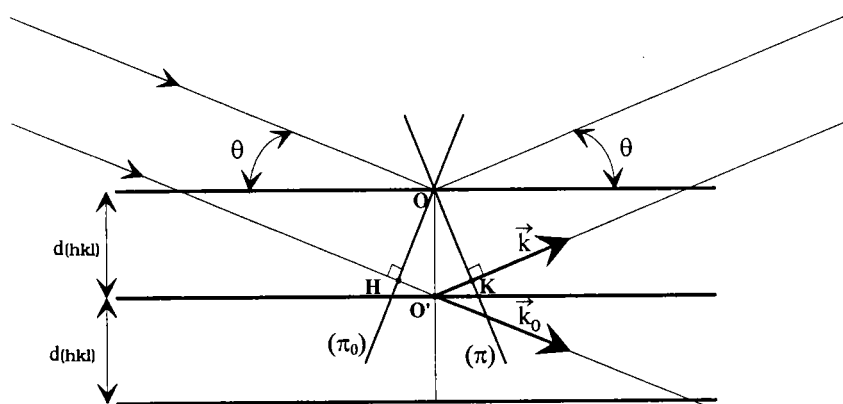


Figure A.I-3 : Loi de Bragg

En appliquant la condition sur la phase du rayon diffusé, nous aboutissons à la loi de Bragg : Si un rayon incident de la longueur d'onde λ rencontre des plans réticulaires d'intervalle $d_{(hkl)}$, sous l'angle θ , il donne naissance à un rayon diffracté dans la direction du rayon réfléchi par ces plans si :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad \text{avec } n \text{ entier} \quad (\text{A.I-14})$$

L'angle de diffraction 2θ est appelé angle de Bragg.

L'intensité du faisceau diffracté est donnée par un cas particulier de la relation (A.I-7) :

$$I(\vec{Q}) = F_A(\vec{Q})F_A^*(\vec{Q}) \quad (\text{A.I-15})$$

où $F_A(\vec{Q})$ est donnée par la relation (A.I-6)

$$\vec{r}_j \cdot \vec{Q} = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec x_j, y_j, z_j sont les coordonnées de l'atome j dans la maille élémentaire définie

par le repères $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$,

h, k, l sont les valeurs entières spécifiant les points du réseau réciproque défini par le repère $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$.

A.I.3.2.2. Le solide d'ordre unidimensionnel - le cristal liquide

Nous allons nous intéresser uniquement au solide de structure smectique de type A, qui peut être rencontré dans le PA11. Les molécules, ou les segments de chaîne, sont orientés dans la direction $\vec{c}$ et confinés aléatoirement en couches d'épaisseur constante. La Figure A.I-4 représente schématiquement l'organisation smectique de cylindres identiques.

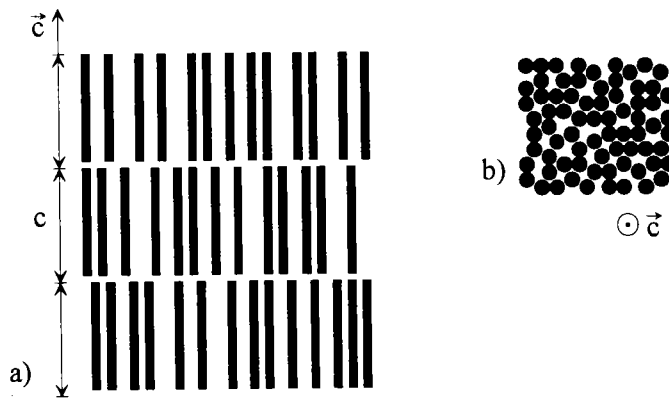


Figure A.I-4 : Structure en couche d'un cristal liquide smectique de type A

Organisation smectique de cylindres projetés dans le plan :

a) parallèle à $\vec{c}$

b) perpendiculaire à $\vec{c}$

Le phénomène de diffusion d'un rayon incident sur une telle structure peut être décomposé en deux type de diffusion :

⇒ une diffraction des plans correspondant aux couches d'épaisseur c , dans les conditions de Bragg.

Si nous nous référons à la diffraction du cristal classique (cf. le paragraphe précédent), cela reviendrait à la diffraction des plans de type (00ℓ) (cf. Figure A.I-4a).

⇒ une diffusion cohérente du faisceau incident de type rencontré dans les solides amorphes (cf.

§A.I.3.1) représentant l'ordre à courte distance entre les segments de chaînes adjacents (cf. Figure A.I-4b). Notons qu'il existe des différences dans le cas de la phase smectique par rapport au solide amorphe comme la compacité plus élevée de l'empilement des chaînes et l'apparition d'une symétrie cylindrique.

A.I.4. Rappels sur la diffusion centrale des rayons X

Le principe de la diffusion centrale des rayons X est basé sur l'hétérogénéité de la distribution de la densité électronique à des distances beaucoup plus grandes que celle de la longueur d'onde incidente. La DCRX permet de mettre en évidence une distance de corrélation de ces hétérogénéités de l'ordre de 50 à 1000 Å. Dans les homopolymères, ces hétérogénéités sont créées par des différences de densité massique au sein du matériau dues aux différentes structures ou microstructures en présence. C'est notamment le cas pour les polymères semicristallins sphérolitiques, où apparaissent des interférences discrètes sur les clichés dues au caractère périodique de la structure. Ces réflexions sont l'objet de l'empilement régulier des lamelles séparées par des zones amorphes. Cette distance répétée, appelée longue période Lp , est la somme des épaisseurs respectives des zones cristalline (lc) et amorphe (la) (Figure A.I-5).

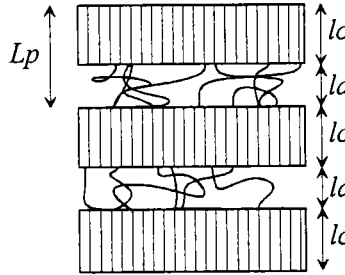


Figure A.I-5 : Définition de la longue période Lp .

Nous avons dressé au paragraphe A.I.2. l'expression de $\bar{Q}$ en fonction de 2θ (A.I-1). Dans le cas de la diffusion centrale, l'expression de $\bar{Q}$ est généralement utilisée :

$$\|\bar{Q}\| = Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = 2\pi q \quad (\text{A.I-16})$$

La longue période se déduit de la relation de Bragg adaptée aux petits angles :

$$Lp = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1}{q} \text{ avec } q : \text{ la position de la réflexion}$$

En DCRX, l'intégrale de l'intensité diffusée sous la forme (A.I-17) est appelée *invariant*, elle montre des propriétés intéressantes dont celle permettant le calcul du volume moyen de la matière diffusante.

$$\int_0^{\infty} q^2 I_a(q) dq \quad (\text{A.I-17})$$

avec I_a l'intensité absolue, intensité comparée quantitativement à l'intensité du faisceau incident, appelé également section efficace de diffusion par unité de volume.

ANNEXE II

Mesures de diffraction des rayons X aux grands angles

Dans un premier temps, nous rappelons le principe de la diffusion cohérente des rayons X aux grands angles. Ce bref rappel nous permettra de mieux comprendre la richesse de l'information accessible par cette méthode. Dans un second temps, nous nous attardons sur la manière d'exploiter cette information. Nous finirons enfin par la description de l'installation et des différents types de géométrie de mesure.

A.II.1. Exploitation des mesures de diffraction des rayons X

Ce bref rappel sur la théorie de la diffusion cohérente nous permet d'apprécier les types d'information que l'on peut obtenir lors d'une mesure de diffraction X aux grands angles. Dans un premier temps, nous allons définir ci-dessous la représentation d'une mesure en diffraction des RX et leur analyse par lissage. Dans un deuxième temps, nous allons définir la méthode de représentation des résultats dans l'espace par le biais de la figure de pôles généralisée, après un bref rappel sur la figure de pôles classique. Et enfin, nous terminerons sur la description du matériel utilisé et les différentes géométries de mesures qui ont été appliquées.

A.II.1.1. Le diffractogramme

Nous avons vu précédemment les différents modes de diffusion cohérente. Maintenant, il s'agit de les caractériser. Pour cela, nous mesurons l'intensité diffusée en fonction de 2θ . Dans le cas où le matériau analysé est purement cristallin, θ est appelé « angle de Bragg » (cf. §A.I.3.2) et la mesure de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de 2θ est nommée « diffractogramme ». Par convention, malgré que nous soyons en présence d'un matériau semicristallin, nous garderons dans la suite du manuscrit ces deux notations. Comme le montre la Figure A.II-1, nous appelons un « pic » d'un diffractogramme la distribution de l'intensité autour de la position 2θ . Dans le cas d'une intensité diffractée par une famille de plan $\{hkl\}$, ce pic est appelé « raie de diffraction $\{hkl\}$ » ou « raie $\{hkl\}$ ». Dans le cas d'une intensité diffusée par une structure amorphe, ce pic, bien plus large, est appelé « halo diffus ».

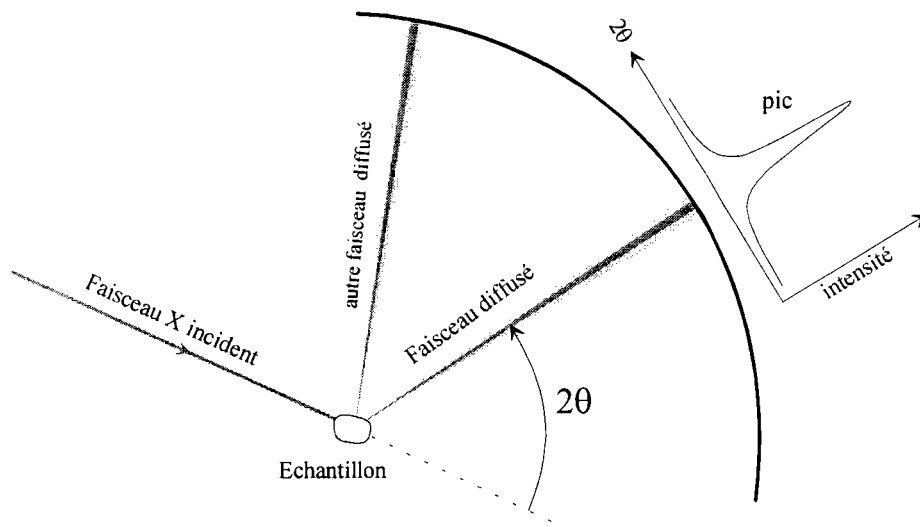


Figure A.II-1 : Formation d'un diffractogramme

Mesuré sur une large plage angulaire, le diffractogramme peut comprendre plusieurs pics, dont on relie leurs grandeurs caractéristiques (position, intensité, forme) à la nature de la structure du matériau. Les diffractogrammes sont corrigés avant l'analyse. Ces corrections seront présentées §A.II.2.3 et §A.II.3.2 selon la géométrie de mesure utilisée.

A.II.1.2. Description d'un profil de pic par ses grandeurs caractéristiques

L'analyse d'un profil de pic d'un diffractogramme corrigé consiste à déterminer un certain nombre de grandeurs caractéristiques appelées grandeurs descriptives [103].

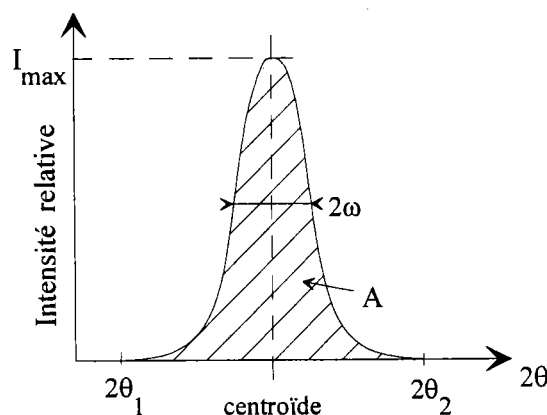


Figure A.II-2 : grandeurs descriptives d'un profil de pic

Ces grandeurs caractéristiques sont (Figure A.II-2) : l'aire du pic (A), la largeur du pic, la position du pic.

Nous pouvons définir deux types de largeurs :

- la largeur à mi-hauteur 2ω (Figure A.II-2) : largeur du pic à la moitié de son intensité maximale
- la largeur intégrale $\beta(2\theta)$ définie par la relation :

$$\beta(2\theta) = \frac{1}{P'_{\max}(2\theta)} \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} P'(2\theta) d(2\theta) \quad (\text{A.II-1})$$

avec $P'(2\theta)$ distribution de la puissance totale diffractée,
 $2\theta_1$ et $2\theta_2$ bornes initiale et finale du pic.

Nous pouvons définir deux types de position de pic également :

- la position du maximum d'intensité,
- le centroïde du pic défini par la relation :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta) 2\theta d(2\theta)}{\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta) d(2\theta)} \quad (\text{A.II-2})$$

avec $I(2\theta)$ l'intensité du pic à la position 2θ .

La position du maximum du pic diffère du centroïde s'il présente une dissymétrie.

A.II.1.3. Méthodes analytiques et numériques de séparation et de lissage

Le but d'un lissage consiste à se rapprocher aussi près que possible de l'ensemble du profil mesuré en utilisant des fonctions analytiques. Ainsi les grandeurs caractéristiques définies précédemment s'obtiennent facilement en utilisant les paramètres de ces fonctions de lissage.

Il existe deux types de fonction :

1. les fonctions dont les paramètres sont directement reliés aux grandeurs caractéristiques, ce sont les fonctions à paramètres physiques :

⇒ la fonction de Gauss :

$$I_G(x) = I_G(x_0) \exp\left(-\frac{\pi(x - x_0)^2}{\beta_G^2}\right) \quad (\text{A.II-3})$$

avec x_0 la position du maximum en intensité

⇒ la fonction de Lorentz (ou de Cauchy) :

$$I_C(x) = I_C(x_0) \frac{\omega_C^2}{\omega_C^2 + (x - x_0)^2} \quad (\text{A.II-4})$$

⇒ la fonction de Voigt qui résulte de la convolution d'une fonction de Cauchy et d'une fonction de Gauss.

2. les fonctions dont les paramètres n'ont aucunes significations physiques, ce sont les fonctions à paramètres d'ajustement :

⇒ la fonction de Mignot-Rondot [104]:

$$I_{MR}(x) = I_{MR}(x_0) \left(\cos \frac{\pi(x - x_0 - \delta)}{a} \right)^n \frac{K^2}{K^2 + (x - x_0)^2} \quad (\text{A.II-5})$$

avec δ : paramètre de symétrie,

n : paramètre de modulation,

K : paramètre lié à la largeur à mi-hauteur,

a : intervalle de définition du pic.

⇒ les fonctions de Pearson VII [105 citée dans 103] : Cette fonction a l'avantage de pouvoir décrire toute fonction comprise entre une fonction de Gauss et une fonction de Lorentz grâce à un paramètre de modulation appelé f .

$$I_{P7}(x) = I_{P7}(x_0) \left(1 + \frac{(x - x_0)^2}{K^2} \right)^{-f} \quad (\text{A.II-6})$$

avec f paramètre de modulation.

si $f \rightarrow \infty$ la fonction tend vers une fonction de Gauss,

si $f \rightarrow 1$ la fonction tend vers une fonction de Lorentz.

Un diffractogramme peut alors être assimilé à la somme de m raies superposées ou isolées et d'un bruit de fond variable. Il peut être représenté sous la forme mathématique suivante :

$$F^B(x) = P(x) + \sum_{k=1}^m P_k(x) \quad (\text{A.II-7})$$

avec $F^B(x)$: fonction représentant le diffractogramme brut,

$P(x)$: polynôme bruit de fond,

$P_k(x)$: représentant une des m fonctions à paramètres physiques ou d'ajustement proposées

Le programme de lissage utilisé dans cette étude a été développé par Tidu au LETAM [103] sur les bases d'une méthode introduite initialement par Hayakawa - Oka [106 citée dans 103]. Le principe général de cette méthode est le suivant pour un diffractogramme :

- Soit : - $F^N(x_i)$: les intensités du profil réel pour tout canal x_i (position $2\theta_i$),
 - $F(x_i)$: les intensités calculées en tout point x_i .

Le profil d'un diffractogramme de m pics est parfaitement représenté par la fonction analytique si la différence notée $\Delta F(x_i)$ est nulle pour tout x_i :

$$\Delta F(x_i) = F^N(x_i) - \sum_{k=1}^m P_k(x_i) \quad (\text{A.II-8})$$

Au sens du critère des moindres carrés, le meilleur lissage sera obtenu lorsque la somme des carrés des erreurs est minimale :

$$\phi = \sum_{i=1}^n \Delta F^2(x_i) \text{ minimum} \quad (\text{A.II-9})$$

avec n le nombre de points du profil.

Ce minimum sera obtenu lorsque les dérivées de la fonction ϕ par rapport à chacune des inconnues du problème seront nulles.

Pour une itération au cours de l'affinement, le programme calcule un indice de qualité de pondération WRP (A.II-10). Cette valeur permet de juger de qualité du lissage :

$$WRP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n P_0^i |F^N(x_i) - F(x_i)|^2}{\sum_{i=1}^n P_0^i \cdot F^{N^2}(x_i)}} \quad (\text{A.II-10})$$

avec P_0^i , facteur de pondération ; les facteurs de pondérations permettent d'accroître l'importance des points expérimentaux dans les zones du profil de diffraction que l'on veut privilégier.

Les facteurs de pondération et leur affectation sont :

$$P_0^i = \frac{F^N(x_i)}{F_{\max}^N} \quad \text{pour le corps du profil}$$

$$P_0^i = \frac{1}{F^N(x_i)} \quad \text{pour les queues du profil}$$

A.II.1.4. Les figures de pôles (FDP)

Avant de définir la figure de pôles généralisée (FDPG), nous dressons un bref rappel de la mesure et l'interprétation d'une figure de pôles classique.

Les figures de pôles sont utilisées dans le but de déterminer les textures cristallographiques, c'est à dire les orientations préférentielles des grains d'un échantillon polycristallin. On obtient, selon les méthodes utilisées, soit la fonction de distribution des orientations par la méthode harmonique [107], soit le vecteur de texture par la méthode vectorielle [108]. L'orientation cristalline d'un grain dans un matériau sera définie par la position des plans cristallographiques (hkl) de son réseau cristallin dans un repère lié au matériau lui même : le repère macroscopique R_E . Le repère R_E est choisi de préférence orthonormé direct en tenant compte de la symétrie du procédé d'élaboration.

On appelle couramment figures de pôles (FDP) la représentation stéréographique de la densité des normales à une famille donnée de plans réticulaires {hkl} de tous les grains d'un échantillon. Elle est rapportée, lors de la détermination expérimentale, au repère macroscopique R_E de l'échantillon.

La projection stéréographique permet de représenter sur un plan des points situés sur une hémisphère de la sphère des pôles (Figure A.II-3). Sa particularité est de conserver les angles après projection. La projection stéréographique de l'ensemble des normales aux plans (hkl) considérés représente la figure de pôles {hkl}. Ces normales de direction $OP = \vec{d}_m$ sont nommées communément $N_{\{hkl\}}$.

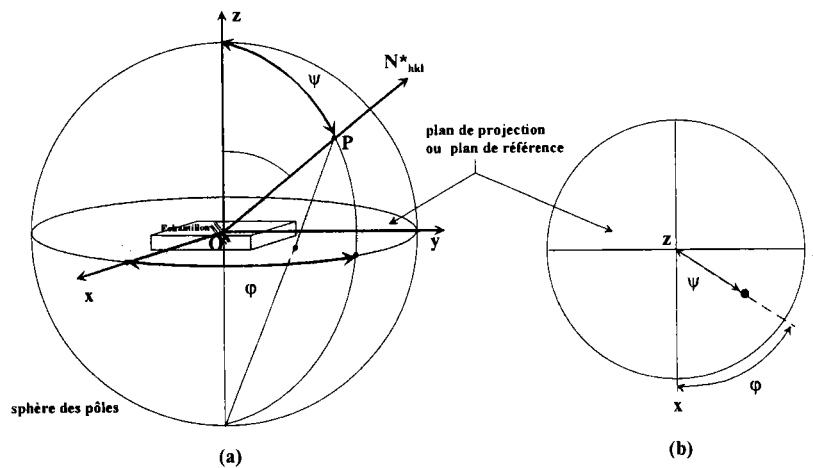


Figure A.II-3 : Principe de la projection stéréographique :

a) Sphère des pôles

b) Plan de projection (Figure de pôles)

Les figures de pôles {hkl} sont obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X ou des neutrons sur les plans réticulaires. En effet, quand un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ

irradie un ensemble de grains, il est diffracté par les familles de plans cristallographiques $\{hkl\}$ de distance réticulaire d_{hkl} quand la loi de Bragg est satisfaite. Le faisceau diffracté décrit un cône d'angle au sommet 4θ appelé cône de Debye (Figure A.II-4). L'intersection de ce cône avec un plan donne l'anneau de Debye. Quand la répartition des cristallites est isotrope, l'intensité de l'anneau est uniforme.

Si la répartition des cristallites est anisotrope, l'intensité varie le long de l'anneau de Debye. En un point $P_{(hkl)}$ (Figure A.II-5), elle est proportionnelle à la densité des normales aux plans (hkl) diffractant dans la direction de ce point. La normale au plan (hkl) est représentée par le vecteur $N_{[hkl]}$ (ou $\vec{d}_m$) bissectrice de l'angle $(\pi - 2\theta)$.

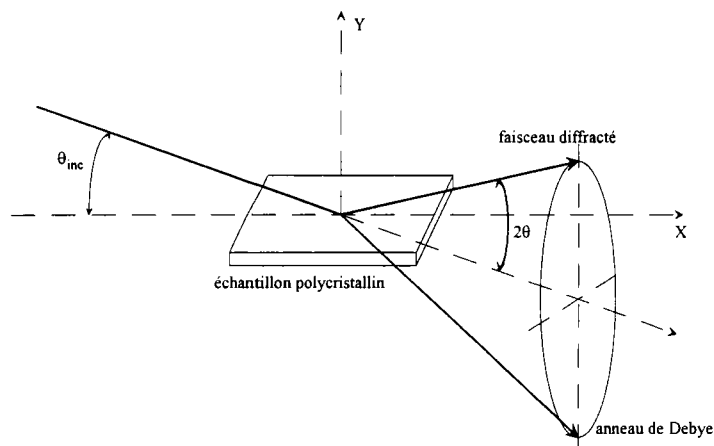


Figure A.II-4 : géométrie de diffraction

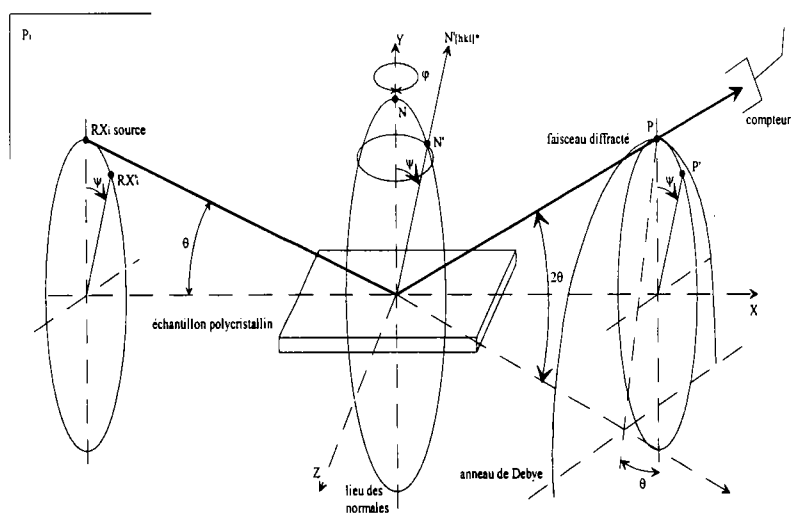


Figure A.II-5 : principe de la détermination de la figure de pôles par diffraction

Soit P_i le plan d'incidence formé par le faisceau incident (R_{x_i}) et le faisceau diffracté (R_{x_d}) défini par le compteur (sur la figure $R_{x_d} = P$). $Oxyz$ est le repère R_E lié à l'échantillon et Oy est placé perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

R_E est fixe alors que P_i est animé de deux rotations :

- la déclinaison ψ_m autour de Ox ,
- la rotation azimutale φ_m autour de Oy .

Pour observer le point $P'_{(hkl)}$ de l'anneau de Debye, le plan P_i est amené en P' par une rotation ψ_m . Dans cette position, on observe les plans (hkl) dont les normales sont inclinées d'un angle ψ_m par rapport à Oy . La rotation φ_m autour de Oy permet d'observer toutes les normales de l'échantillon situées sur un cône d'axe Oy et d'ouverture ψ_m . Un balayage complet de la FDP est obtenu par les rotations ψ_m et φ_m (dans notre cas, ψ_m varie de 0 à 90° et φ_m de 0 à 360°).

Dans la pratique, la source de rayons X ou de neutrons et le compteur sont fixes et les rotations orthogonales φ_m et ψ_m sont appliquées à l'échantillon.

A.II.1.5. Interprétation des grandeurs descriptives et Figures de Pôles

Généralisées (FDPG)

On appelle figure de pôles généralisée une figure construite à la façon des figures de pôles classique (cf. §A.II.1.4). Au lieu de reporter l'intensité diffractée, on porte sur la figure de pôles la valeur d'une grandeur caractéristique du profil de pic du diffractogramme, ou une grandeur résultante [103]. Dans le cas des matériaux non cristallins, la direction du point P, appelé $\vec{d}_m$, de la sphère des pôles est toujours représentée par la bissectrice de l'angle $(\pi - 2\theta)$, entre les faisceaux incident et diffusé (Figure A.II-3).

Les grandeurs caractéristiques d'un pic de diffraction sont nombreuses et on peut les classer en trois types, indépendamment de la nature du matériau :

- ⇒ les grandeurs liées à la forme : largeur à mi-hauteur, largeur intégrale
- ⇒ les grandeurs liées à la position : centroïde, position du milieu de corde
- ⇒ les grandeurs liées à l'intensité : aire, intensité maximale

Chacune des grandeurs mesurées trouve son utilité dans des domaines d'applications particuliers. Les grandeurs liées à la forme sont généralement utilisées dans l'étude de la microstructure des matériaux. Les grandeurs liées à la position sont utilisées dans le cadre de la mesure des contraintes internes dans les matériaux polycristallins. Quant à l'aire et à l'intensité

diffractionnée, ces grandeurs sont utilisées dans le cadre de la texture cristallographique et l'analyse de phase.

A.II.2. Description de l'installation et mesures

A.II.2.1. Descriptif du goniomètre

Le matériel utilisé est un goniomètre de texture multi-figure de pôles élaboré au laboratoire (Figure A.II-6). Il est équipé d'un générateur de rayons X à anode tournante. L'anticathode utilisée est en fer, la puissance du rayonnement peut atteindre un maximum de 9 kW. La longueur d'onde moyenne est 1.937 Å, le monochromateur graphite installé ne permettant pas la séparation de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Le détecteur à localisation courbe (CPS120 Inel®) permet de collecter simultanément les rayons X sur une plage de 120°. Il est divisé en 4096 canaux répartis sur un arc de 120°.

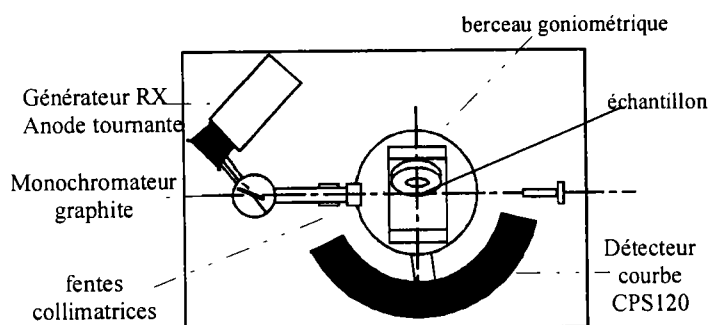


Figure A.II-6 : Goniomètre de texture

Ce montage a été conçu dans le but de réaliser des mesures dans une géométrie de réflexion de très bonne qualité en un temps beaucoup plus faibles que les goniomètres classiques. Le goniomètre possède un berceau à 3 axes de rotations. Il permet ainsi d'exploiter systématiquement la sphère des pôles et de mesurer l'intensité diffractée en chaque point de la figure de pôles.

L'étude des polymères semicristallins par rayons X nécessite un temps d'acquisition élevé avec une goniomètre et une anode classiques. Ce goniomètre doté d'une anode tournante et d'un compteur courbe diminue considérablement les temps d'acquisition demeurant toutefois encore relativement élevés.

A.II.2.2. La réflexion

Les trois rotations du goniomètre sont θ_g , ψ_g , ϕ_g (Figure A.II-7) :

- ⇒ l'axe $\vec{\theta}_g$ est perpendiculaire au plan d'incidence, qui est le plan contenant le rayon incident, le rayon diffracté et la normale au plan diffracté.
- ⇒ l'axe $\vec{\psi}_g$ appartient à la fois au plan d'incidence et au plan de l'échantillon, appelé axe de déclinaison.
- ⇒ l'axe $\vec{\phi}_g$ est perpendiculaire à la surface de l'échantillon donc à l'axe $\vec{\psi}_g$, appelé axe azimuthal.

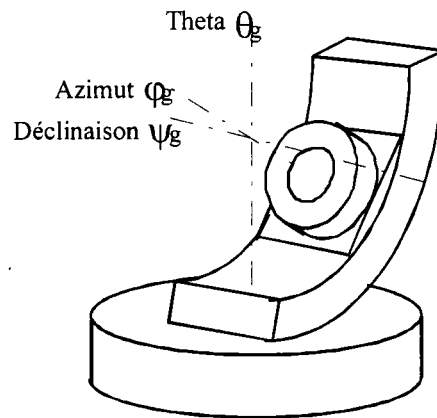


Figure A.II-7 : Berceau goniométrique trois axes.

Nous avons vu dans le paragraphe A.I.3. que les phénomènes de diffusion cohérente des rayons X sont liés à des distances inter et intramoléculaires répétées à longue distance. Dans les polymères, en particulier dans les polyamides, ces distances sont de l'ordre de 5 à 15 Å. Elles se traduisent par des angles de diffusion cohérente des rayons X assez faibles. Dans le cas du PA11, l'information exploitable sur les diffractogrammes apparaît entre 3 et 25° en angle de Bragg (Figure A.II-8).

Dans le cas du PA11, nous fixons θ_g , appelé angle d'incidence, assez faible afin d'obtenir le maximum d'information sur le diffractogramme. En réflexion l'échantillon cache une partie de l'information (Figure A.II-9) ; dès lors θ_g est fixé à 5°, qui est l'angle de Bragg du premier pic mesuré à environ 10° en 2θ (Figure A.II-8). Or l'angle d'incidence réel α entre le plan de l'échantillon et le faisceau incident dépend de l'angle de déclinaison ψ_g et de l'angle θ_g choisi et fixé pendant la mesure du diffractogramme (Figure A.II-10). Cet angle d'incidence diminue lorsque l'échantillon est décliné :

$$\sin \alpha = \sin \theta_g \cos \psi_g \quad (\text{A.II-11})$$

Par conséquent, la déclinaison de l'échantillon est vite limitée par des problèmes de mesure en faible incidence (Figure A.II-11).

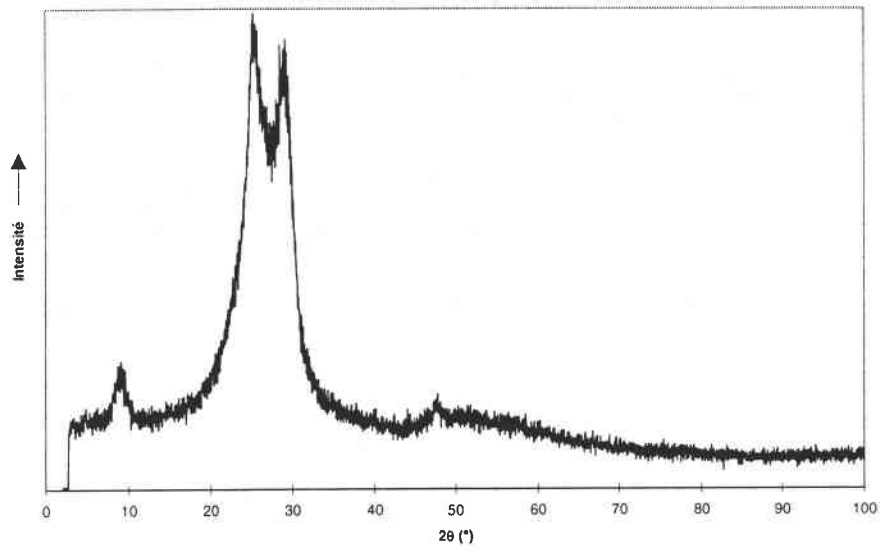


Figure A.II-8 : Diffractogramme non corrigé en réflexion $\theta_g = 5^\circ$, $\varphi_g = 0^\circ$ et $\psi_g = 0^\circ$.

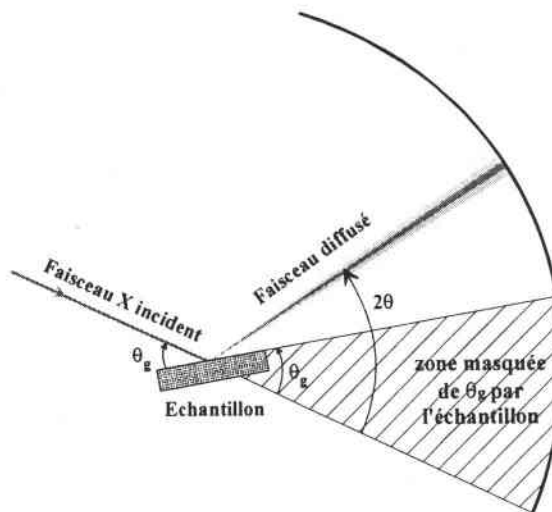


Figure A.II-9 : Zone masquée par l'échantillon en réflexion

A.II.2.3. Corrections des diffractogrammes en réflexion

Il est nécessaire de corriger les intensités des diffractogrammes du bruit de fond et des effets géométriques avant le lissage.

⇒ Le bruit de fond inclue des rayonnements parasites dus au diffusé dans l'air du faisceau incident et aux rayonnements provenant de la diffusion incohérente au sein du matériau. Pour une analyse par lissage de pics, le diffractogramme est corrigé du bruit de fond avant d'être corrigé des effets géométriques dus à la réflexion.

Pour chaque diffractogramme, le bruit de fond est évalué par un polynôme de degrés 3. Des zones de bruit de fond sont déterminées sur les spectres à partir desquelles le polynôme est calculé. Le bruit de fond calculé est ensuite soustrait du diffractogramme brut.

⇒ La géométrie de réflexion entraîne des variations de volume diffractant en fonction de l'angle 2θ sur un diffractogramme et des angles d'incidence θ_g et de déclinaison ψ_g . Ces fluctuations sont dues à l'élargissement de la surface irradiée sur l'échantillon et à la variation des chemins des rayons incident et diffusé. Ces phénomènes dépendent de l'épaisseur e et du coefficient d'absorption μ de l'échantillon et des angles caractérisant la géométrie de mesure (θ_g , ψ_g et φ_g). Nous corrigeons donc du volume diffractant, le ramenant à un volume diffractant infini. Ainsi, l'intensité $I_C(\theta)$ du diffractogramme correspond après correction à l'intensité que l'on aurait mesuré à $\theta_g = \theta$ de l'échantillon d'épaisseur infini. Après ces corrections, les intensités peuvent se comparer entre elles sur tout le diffractogramme. L'intensité mesurée $I_{\psi_g, \varphi_g, \omega_g, t}(\theta)$ en position 2θ sur le diffractogramme dans les conditions de mesure (θ_g , ψ_g et φ_g) s'écrit [109] :

$$I_{\psi_g, \varphi_g, \omega_g, t}(\theta) = I_C(\theta) \left(1 - \frac{\tan(\theta_g - \theta)}{\tan \theta} \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\mu e}{\cos \psi_g} \left(\frac{1}{\sin(2\theta - \theta_g)} + \frac{1}{\sin \theta_g} \right) \right) \right] \quad (\text{A.II-12})$$

$$\text{avec} \quad I_C(\theta) = i_0 \frac{s}{2\mu} \quad (\text{A.II-13})$$

i_0 l'intensité réfléchie par unité de volume sans absorption,

μ le coefficient d'absorption linéaire du matériau,

s la section du rayon incident

e l'épaisseur de l'échantillon

Le coefficient μe des échantillons est déterminé par la loi de Lambert-Beer : $I_R = I_0 e^{-\mu e}$. La mesure de I_0 est réalisée en comptant l'intensité intégrée du faisceau diffracté d'une famille de plans d'un monocristal de silicium. La mesure de I_R est effectuée en coupant perpendiculairement le faisceau diffracté par l'échantillon dans les mêmes conditions de temps et de faisceau direct. Utiliser

la diffraction d'un monocristal a le double avantage de diminuer l'intensité du faisceau direct en maintenant une tension élevée de l'anode et de sélectionner rigoureusement la longueur d'onde du faisceau incident.

Une deuxième correction est nécessaire pour replacer sur la figure de pôles généralisée l'information obtenue des diffractogrammes après analyse. Lorsque le goniomètre est à la position $(\psi_g, \varphi_g, \theta_g)$ les grandeurs caractéristiques des pics du diffractogramme sont portées sur la FDPG aux angles (ψ_m, φ_m) par rapport au repère de l'échantillon. Les deux angles ψ_m et φ_m sont fonction des trois angles ψ_g, φ_g et θ_g du goniomètre [109] par les relations suivantes:

$$\cos \psi_m = \cos \psi_g \cos(\theta_g - \theta) \quad (\text{A.II-14})$$

$$\varphi_m = \varphi_g + \Delta\varphi \quad (\text{A.II-15})$$

avec
$$\sin \Delta\varphi = \frac{\sin(\theta_g - \theta)}{\sin \psi_m}$$

A.II.3. La géométrie de transmission

A.II.3.1. Définition

Dans le cadre de cette étude, avec l'aide de M. Laruelle, ingénieur d'étude, nous avons adapté le goniomètre de texture pour mesurer des échantillons en géométrie de transmission. Cette adaptation nous permet de mesurer les FDPG des échantillons sans déplacer l'échantillon en profitant de la puissance et du compteur courbe. Dans cette méthode, les rotations naturelles du goniomètre, prévues au départ uniquement pour les manipulations en réflexion, ont été redéfinies (Figure A.II-12):

- ⇒ l'axe $\vec{\theta}_g$ reste perpendiculaire au plan d'incidence, mais la rotation θ_g participe à la déclinaison.
- ⇒ l'axe $\vec{\psi}_g$ est perpendiculaire au plan de l'échantillon et devient l'axe azimutal.
- ⇒ l'axe $\vec{\varphi}_g$ reste perpendiculaire à l'axe $\vec{\psi}_g$ et se situe dans le plan de l'échantillon.

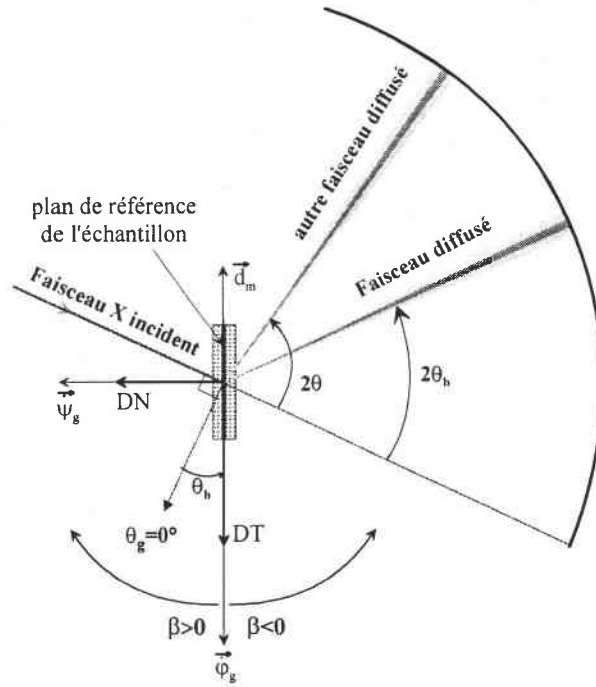


Figure A.II-12 : Définition de la géométrie de mesure en transmission

Les valeurs descriptives d'un pic mesuré seront portées sur le plan de référence de la FPDG au point $p(\varphi_m, \psi_m)$ qui est le projeté stéréographique du point P. Ce dernier est l'intersection de la sphère des pôles avec la bissectrice $\vec{d}_m$ (Figure A.II-12) de l'angle fait entre les faisceaux incident et diffusé (cf. §A.II.1.4 - Figure A.II-3). L'axe $\vec{\psi}_g$ étant devenu l'axe azimutal, sa limitation à 90° dû au berceau (Figure A.II-7) en rotation limite les mesures en azimut sur un quart de la FPDG. Or, la loi de Friedel [100], étendue au matériau quelconque, établit que le phénomène de diffraction des rayons X impose un centre de symétrie à la structure. Par exemple, dans les matériaux polycristallins, l'intensité diffractée sur les deux faces opposées limitant une famille de plans est égale. Cette loi nous permet de pallier au problème du berceau limité à 90° . En effet, des rotations complémentaires autour des axes $\vec{\theta}_g$ et $\vec{\varphi}_g$ nous ont permis de mesurer l'information à une position quelconque en azimut sur la FPDG. La méthode revient à mesurer une partie de l'information sur l'hémisphère nord et l'autre sur l'hémisphère sud de la sphère des pôles (cf. §A.II.1.4).

Introduisons les relations angulaires en prenant un exemple (Figure A.II-12) :

Le repère macroscopique, orthonormé, de l'échantillon est (DL, DT, DN), représenté sur le schéma Figure A.II-12. Le plan de référence de l'échantillon et de la FPDG est (DL, DT). DT est dans la direction de l'axe $\vec{\varphi}_g$ par convention. DN est dans la direction de l'axe azimutal $\vec{\psi}_g$, dirigé vers le collimateur lorsque $\varphi_g = 0^\circ$.

Soit θ_b , l'angle de Bragg du pic du diffractogramme mesuré et à analyser.

$$\text{Quel que soit } \varphi_m = \psi_g, \quad \psi_m = 90^\circ - |\beta| \text{ avec } \beta = \theta_g - \theta_b \quad (\text{A.II-16})$$

La méthode consiste à mesurer dans des directions de mesure $\vec{d}_m$ orientées dans les deux hémisphères de sphère des pôles autorisées par les angles du goniomètre et de replacer la FDPG la partie mesurée dans l'hémisphère Sud par la loi de Friedel.

Nous balayons donc quatre quarts de FDPG indépendamment les uns des autres par le fait de la limitation du berceau. Ces quatre quarts se décomposent en deux quarts de FDPG, projetés de l'hémisphère Nord de la sphère des pôles et en deux autres quarts de FDPG, projetés de l'hémisphère Sud :

1. $\varphi_g = 0^\circ$ et $\beta > 0^\circ$, nous pouvons mesurer des diffractogrammes à des positions fixes de la FDPG à un angle de déclinaison de ψ_m donné, θ_g est alors défini :

$$\psi_m = 90^\circ - |\beta| = 90^\circ - \beta = 90^\circ - \theta_g + \theta_b$$

$$\text{d'où } \theta_g = 90^\circ + \theta_b - \psi_m$$

Nous balayons ainsi un quart de l'hémisphère Nord pour le pic d'angle de Bragg θ_b (Figure A.II-13).

2. $\varphi_g = 180^\circ$ et $\beta < 0^\circ$, par la même méthode, la définition de θ_g , en fonction de l'angle ψ_m donné de déclinaison de la FDPG est :

$$\theta_g = \psi_m - 90^\circ + \theta_b$$

Nous balayons le deuxième quart de l'hémisphère Nord pour le pic d'angle de Bragg θ_b (Figure A.II-13).

3. $\varphi_g = 0^\circ$ et $\beta < 0^\circ$, afin de mesurer dans ce premier quart de l'hémisphère Sud (Figure A.II-13), nous définissons comme précédemment θ_g en fonction de ψ_m :

$$\theta_g = \psi_m - 90^\circ + \theta_b$$

4. $\varphi_g = 180^\circ$ et $\beta > 0^\circ$, afin de mesurer dans ce premier quart de l'hémisphère Sud (Figure A.II-13), nous définissons comme précédemment θ_g en fonction de ψ_m :

$$\theta_g = 90^\circ + \theta_b - \psi_m$$

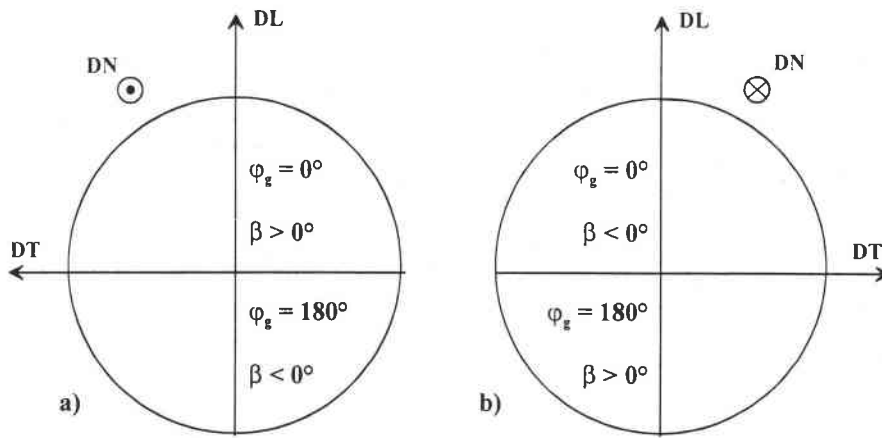


Figure A.II-13 : Relations angulaires goniométriques pour balayer les 4 quarts de la sphère des pôles :
a) FDPG de l'hémisphère Nord
b) FDPG de l'hémisphère Sud

Nous remplaçons ensuite les quarts de l'hémisphère Sud sur la FDPG dans le repère de référence par centrosymétrie (Loi de Friedel). Nous obtenons la FDPG de la Figure A.II-14.

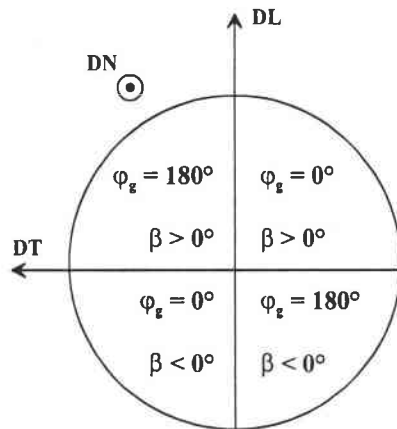


Figure A.II-14 : Relations angulaires goniométriques pour la mesure d'une FDPG d'un pic d'angle θ_h en géométrie de transmission

Afin de réduire les problèmes de diffusion dans l'air des faisceaux incident et transmis, un système de pièces de plomb est installé pendant le comptage. Une pièce sur le côté de l'échantillon arrête les rayons diffusés par le faisceau incident, supprimant le bruit de fond sur les grands angles en 2θ . L'autre pièce derrière l'échantillon arrête le faisceau transmis, évitant ainsi qu'il diffuse dans l'air (Figure A.II-15). Ce système réduit considérablement le bruit de fond surtout dû à la diffusion du rayon transmis (Figure A.II-16).

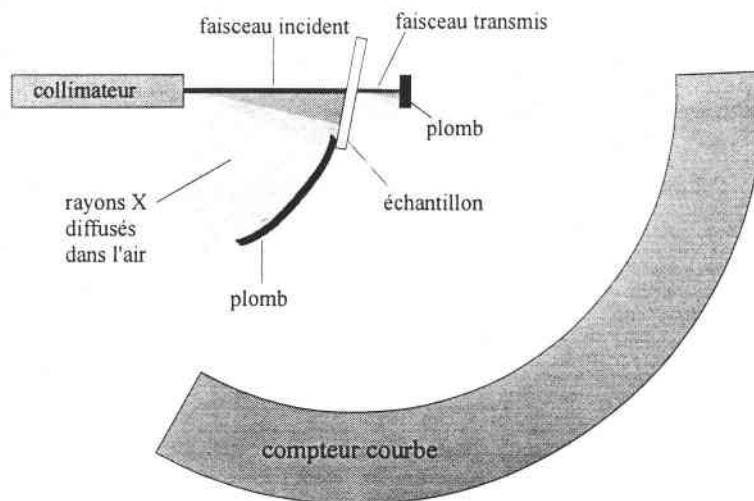


Figure A.II-15 : Montage goniométrique en géométrie de transmission avec les pièces de Pb limitant la diffusion dans l'air des rayons incident et transmis.

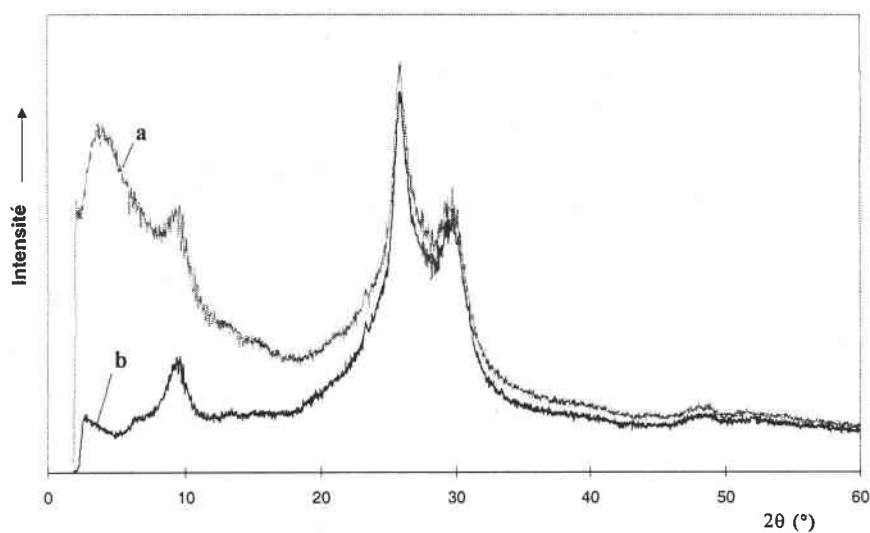


Figure A.II-16 : Influence de la diffusion des rayons incident et transmis.
Diffractogrammes non corrigés en géométrie de transmission mesurés dans les mêmes conditions :
 a) sans les pièces de plomb
 b) avec les pièces de plomb

A.II.3.2. Conditions et corrections expérimentales

De la même manière qu'en réflexion, il est nécessaire de corriger les intensités des diffractogrammes du bruit de fond et des effets géométriques avant le lissage.

- ⇒ Le bruit de fond des diffractogrammes en transmission est relativement linéaire (Figure A.II-16.b). Ainsi, pendant le lissage, nous avons choisi de soustraire un bruit de fond linéaire sous les amas de pics à analyser.
- ⇒ La mesure en transmission inclue une correction de volume diffractant dépendante de l'épaisseur e , du chemin des faisceaux incident (l_1) et diffracté (l_2) et du coefficient d'absorption μ du matériau (Figure A.II-17). Par le même principe que la correction du volume diffractant en géométrie de réflexion, nous ramenons l'intensité mesurée à une intensité $I_c(\theta)$ dépendant de :

i_0 l'intensité réfléchie par unité de volume sans absorption,

μ le coefficient d'absorption linéaire du matériau,

s la section du rayon incident

La détermination réelle de μe est explicité dans le paragraphe sur les corrections en géométrie de réflexion (§A.II.2.3).

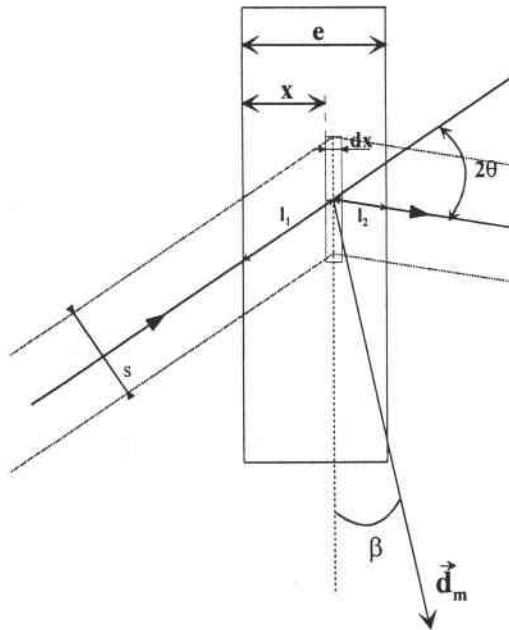


Figure A.II-17 : Représentation d'un élément de volume irradié par le rayon incident

L'élément d'intensité diffusé à la profondeur x par un élément de couche d'épaisseur dx a pour expression :

$$dI_c^{\beta \neq 0}(\theta) = \frac{S}{\cos(2\theta + \theta_g)} \cdot i_0 \cdot \exp(-\mu \cdot (l_1 + l_2)) dx, \text{ dans le cas où } \beta \neq 0^\circ$$

En intégrant cette expression sur l'épaisseur totale e , nous obtenons :

$$I_m(\theta) = I_c(\theta) \frac{\exp\left(-\frac{\mu e}{\cos(2\theta - \theta_g)}\right) - \exp\left(-\frac{\mu e}{\cos \theta_g}\right)}{\frac{\cos(2\theta - \theta_g)}{\cos \theta_g} - 1} \quad (\text{A.II-17})$$

avec $I_C^{\beta \neq 0}(\theta) = i_0 \frac{S}{\mu}$ (A.II-18)

Dans le cas particulier où $\beta = 0^\circ$, l'expression à intégrer est :

$$dI_m^{\beta=0}(\theta) = \frac{S}{\cos \theta} \cdot i_0 \cdot \exp(-\mu \cdot (l_1 + l_2)) dx$$

d'où après intégration sur l'épaisseur e :

$$I_m^{\beta=0}(\theta) = I_c(\theta) \cdot \frac{\mu e}{\cos \theta} \cdot \exp\left(-\frac{\mu e}{\cos \theta}\right) \quad (\text{A.II-19})$$

avec $I_C^{\beta \neq 0}(\theta) = i_0 \frac{S}{\mu}$ (A.II-18)

Nous pouvons ainsi comparer les intensités des pics du diffractogrammes entre elles, quels que soient θ et β .

ANNEXE III

Mesures de diffusion centrale des rayons X

Au même titre que la méthode de diffraction aux grands angles, la répartition spatiale de l'intensité diffusée renseigne sur la structure des matériaux. Or dans le cas de la Diffusion Centrale des Rayons X (DCRX), l'information structurale porte sur une échelle variant de un à plusieurs centaines de nanomètres.

A.III.1. Description et Installation

Les clichés de DCRX ont été réalisés par MM. Cairati et Barré à l'IFP. Le montage utilisé a été réalisé à l'IFP (cf. Figure A.III-1).

La source est une anode tournante Rigaku® RU200 avec un foyer fin, d'une puissance de 40kV*25 mA. Les clichés ont été mesurés avec une anode de Cu ($\lambda_{K\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$). Le faisceau polychromatique tombe sur un miroir (Silice recouverte d'un fin dépôt d'or) courbé qui focalise le faisceau réfléchi sur le détecteur et élimine les courtes longueurs d'onde. Une série de fentes limite le faisceau dans les plans horizontaux et verticaux. Une fente antidiffusante (0.5mm*1mm) est placée devant l'échantillon pour limiter la diffusion parasite due à l'optique utilisée. Le détecteur utilisé est un proportionnel 1D à localisation Elphyse® (résolution 150 μm) couplé à un analyseur multicanal Camberra®. La distance échantillon détecteur peut varier entre 25 et 85 cm, soit un domaine de Q (A.I-1) compris entre 0.01 et 0.5 $\text{\AA}^{-1}$. Un tube est interposé entre l'échantillon et le détecteur dans lequel un vide primaire est installé pour limiter l'absorption et la diffusion par l'air.

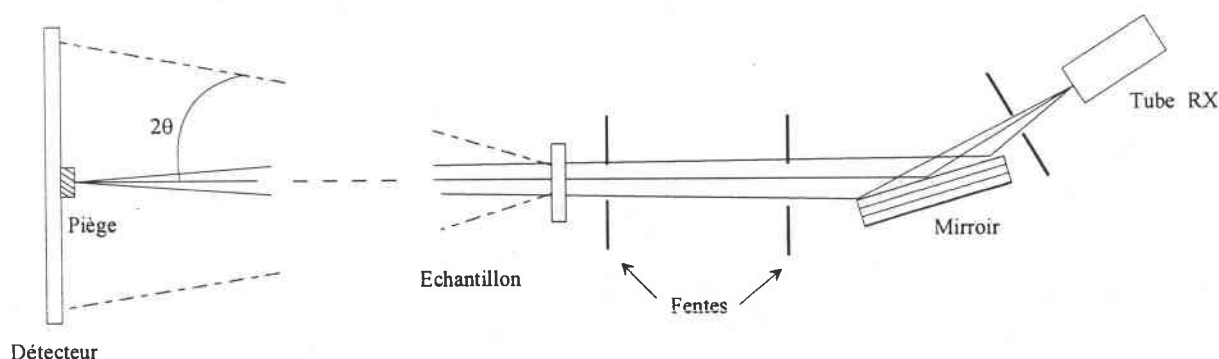


Figure A.III-1 : Schéma du montage DCRX de l'IFP vu du dessus

A.III.2. Conditions et corrections expérimentales

La mesure en DCRX d'un échantillon est précédée de 3 étapes, qui permettent de déterminer des variables nécessaires à la correction des spectres brutes :

1. *La mesure du faisceau direct* s'effectue à l'aide d'un atténuateur, qui est en général du cuivre, placé dans le faisceau direct (d'intensité I_D). Elle a pour but la normalisation des spectres par la détermination du flux incident I_0 :

$$I_0 = \frac{I_D \cdot A_t}{t} \quad \text{avec } A_t : \text{coefficient d'atténuation du cuivre}$$

t : temps de mesure

2. *La mesure du faisceau direct* est réalisée avec la configuration précédente en plaçant l'échantillon sur le trajet du faisceau. La valeur réelle du coefficient de « transmission » T est donné par la loi de Lambert-Beer :

$$T = \exp(-\mu e) = \frac{I_t}{I_o} \quad \text{avec } \mu : \text{coefficient d'absorption linéaire du}$$

matériau

e : épaisseur de l'échantillon

3. *La mesure de diffusion témoin* est destinée à s'affranchir de toutes les diffusions parasites (fentes, fenêtres). Le spectre est réalisé sans échantillon.

L'acquisition du spectre brut de l'échantillon est enfin réalisé pendant un temps de comptage t . Les spectres bruts $I_m(q)$ sont corrigés des effets de l'appareillage afin d'obtenir la section efficace de diffusion par unité de volume, $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$, par la relation (A.III-1) :

$$I_m(q) = t \cdot e \cdot T \cdot I_0 \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \cdot d\Omega \quad (\text{A.III-1})$$

avec

t : temps de comptage du spectre

I_0 : intensité incidente

T : coefficient de « transmission »

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$: intensité diffusée dans l'angle solide $d\Omega$

L'angle solide $d\Omega$ dépend des paramètres géométriques du détecteur suivant la relation :

$$d\Omega = \frac{H \cdot l}{d^2}$$

avec

H : hauteur du canal

l : largeur du canal

d : distance échantillon - détecteur

Après avoir calculé le spectre $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ de l'échantillon, il est nécessaire de corriger du bruit de

fond et de la collimation :

1. *Le bruit de fond* est obtenu à partir du spectre de diffusion témoin (cf. ci-dessus) avec la relation

(A.III-1). Le spectre ainsi calculé est soustrait au spectre $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ de l'échantillon.

2. *la correction de collimation* est due à la forme du faisceau incident. La hauteur du faisceau étant plus importante que sa largeur, il est nécessaire d'effectuer une déconvolution de l'intensité diffusée par sa répartition suivant la hauteur du faisceau.

A.III.3. La présentation des résultats

Les résultats des mesures DCRX sont présentés sur des graphes appelés « spectres » (Figure A.III-2). Pour chaque mesure, il est représenté l'intensité mesurée ou corrigée en fonction, non pas de l'angle 2θ comme il a été vu pour les diffractogrammes (Figure A.II-1) mais de Q en ($\text{\AA}^{-1}$) présentée à l'équation (A.I-1).

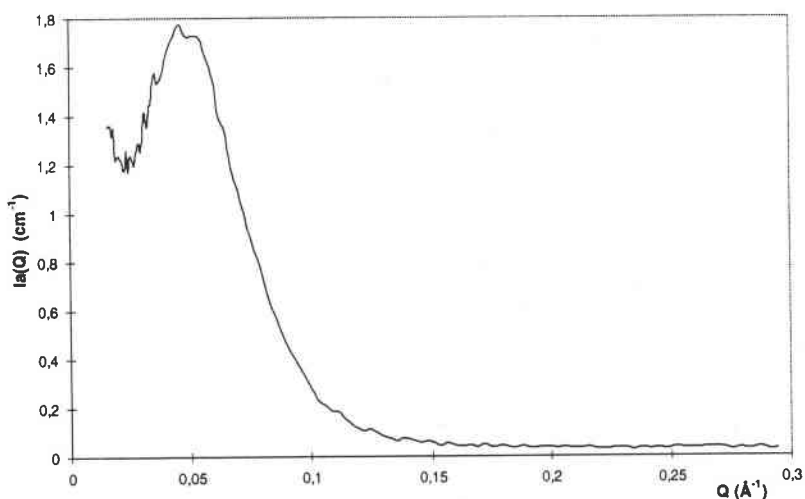


Figure A.III-2 : Spectre corrigé de DCRX

BIBLIOGRAPHIE

1. Y. MEIMON, *Communication privée*, 1994
2. M.I. KOHAN, « Nylon Plastics », *Edited by WILEY INTERSCIENCE*, (1973)
3. G. SERPE, N. CHAUPART, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **34**, pp.2351-2365, (1996)
4. W.G. PERKINS, R.S. PORTER, *Journal of Materials Science*, **12**, pp.2355-2388, (1977)
5. L.R. SCHROEDER, S.L. COOPER, *Journal of Applied Physics*, **47**, 10, pp.4310-4317, (1976)
6. K. HOASHI, R.D. ANDREWS, *Journal of Polymer Science : Part C*, **38**, pp.387-404, (1972)
7. A. KAWAGUCHI, T. IKAWA, Y. FUJIWARA, M. TABUCHI, K. KONOBE, *Journal of Macromolecules Science : Physics*, **B20**, 1, pp.1-20, (1981)
8. W.P. SLICHTER, *Journal of Polymer Science*, **36**, pp.259-266, (1959)
9. W. RULAND, *Polymer*, **5**, pp.89-102, (1964)
10. B.A. NEWMAN, T.P. SHAM, K.D. PAE, *Journal of Applied Physics*, **48**, 10, pp.4092-4098, (1977)
11. C.W. BUNN, E.V. GARNER, *Proc. Roy. Soc. A (London)*, **189**, pp.39-69, (1947)
12. S. GOGOLEWSKI, *Colloid and Polymer Science*, **257**, pp.811-819, (1979)
13. K.G. KIM, B.A. NEWMAN, J.I. SCHEINBEIM, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, **23**, pp.2477-2482, (1985)
14. T. SASAKI, *Polymer Letters*, **3**, pp.557-560, (1965)
15. M. DOSIERE, J.J. POINT, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, **22**, pp.1383-1398, (1984)
16. H.H. YU, *Materials Chemistry and Physics*, **56**, pp.289-293, (1998)
17. K. LITTLE, *British Journal of Applied Physics*, **10**, May, pp.225-232, (1959)
18. R. AELION, *Ann. Chim. (Paris)*, **3**, p.5 (1948)
19. M. GENAS, *Angew. Chem.*, **74**, p.535 (1962)
20. D.C. VOLGELSONG, *Journal of Polymer Science : Part A*, **1**, pp.1055-1068, (1963)
21. H. ARIMOTO, M. ISHIBASHI, M. HIRAI, *Journal of Polymer Science : Part A*, **3**, pp.317-326, (1965)
22. N.S. MURTHY, *Polymer communications*, **32**, 10, pp.301-305, (1991)
23. N. HIRAMATSU, S. HIRAKAWA, *Polymer Journal*, **14**, 3, pp.165-171, (1982)
24. M.G. NORTHOLT, B.J. TABOR, J.J. VAN AARTSEN, *Colloid and Polymer Science*, **57**, pp.225-235, (1975)

25. M.G. NORTHOLT, B.J. TABOR, J.J. VAN AARTSEN, *Journal of Polymer Science : Part A-2*, **10**, pp.191-192, (1972)
26. A. MARTORANA, V. MALTA, G. COJAZZI, A. FICHERA, A. MARIGO, R. ZANNETTI, *European Polymer Journal*, **23**, 11, pp.839-841, (1987)
27. C.G. JOHNSON, C.C. CYPCAR, L.J. MATHIAS, *Macromolecules*, **28**, pp.8535-8540, (1995)
28. J.P. AUTRAN, *Thèse : University of Massachusetts*, (1990)
29. F. DAL MASO, H. TOULHOAT, *Communication privée*, (1996)
30. W. RULAND, *Pure Applied Chemistry*, **18**, pp.489-515, (1969)
31. B. WUNDERLICH, M. MÖLLER, J. GREBOWICZ, H. BAUR, « Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals », *Advances in Polymer Science*, **87**, (1987)
32. H.W. STARKWEATHER, J.F. WHITNEY, D.R. JOHNSON, *Journal of Polymer Science : Part A*, **1**, pp.715-723, (1963)
33. G.F. SCHMIDT, H.A. STUART, *Z. Naturforsch., A*, **13**, pp.222-225, (1958)
34. R. BRILL, *Makromol. Chem.*, **18/19**, p.294 (1956)
35. F. W. LORD, *Polymer*, **15**, p.42 (1974)
36. P.K. CHEN, B.A. NEWMAN, J.I. SCHEINBEIM, K.D. PAE, *Journal of Materials Science*, **20**, pp.1753-1762, (1985)
37. L.J. MATHIAS, D.G. POWELL, J.P. AUTRAN, R.S. PORTER, *Macromolecules*, **23**, pp.963-967, (1990)
38. S. ONOGI, T. ASADA, Y. FUKUI, I. TACHINAKA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **52**, 2, pp.368-392, (1974)
39. E. BALIZER, J. FEDDERLY, D. HAUGHT, B. DICKENS, A.S. DEREGGI, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **32**, pp.365-369, (1994)
40. S.R. ELLIOTT, « Physics of amorphous materials », *ed. Wiley, Burnt Mill, Harlow, Essex, England : Longman Scientific & Technical ; New York*, (1990)
41. J.D. BERNAL, L.B.W. JOLLEY, *Proc. R. Inst. G.B.*, **37**, p.355 (1959)
42. R. HOSEMANN, S.N. BAGHI, « Direct Analysis of Diffraction by Matter », *North-Holland, Amsterdam, The Netherland* (1962)
43. R. LOVELL, G.R. MITCHELL, A.H. WINDLE, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **68**, pp.46-57, (1979)
44. P.J. FLORY, *Journal of Macromolecules Science : Physics*, **B12**, 1, pp.1-11, (1976)
45. H. BENOIT, *Journal of Macromolecules Science : Physics*, **B12**, 1, pp.27-40, (1976)
46. G.D. WIGNALL, D.G.H. BALLARD, J. SCHELTEN, *Journal of Macromolecules Science : Physics*, **B12**, p.75 (1976)
47. J.H. WENDORFF, *Polymer*, **23**, April, pp.543-557, (1982)

48. G.V. KOZLOV, D.S. SANDITOV, V.D. SERDYUK, *Polymer Science : Part B*, **35**, 12, pp.1742-1743, (1993)
49. P.H. GEIL, *Journal of Macromolecules Science : Physics*, **B12**, p.173 (1976)
50. G.S.Y. YEH, *Journal of Macromolecules Science : Physics*, **B6**, p.451-464 (1972)
51. L. CERVINKA, E.W. FISCHER, *Journal of Non-crystalline Solids*, **75**, pp.63-68, (1985)
52. G.A. GORDON, *Journal of Polymer Science : Part A-2*, **9**, pp.1693-1702, (1971)
53. B. WUNDERLICH, *Macromolecular Physics*, **1**, Academic press, New York (1973)
54. K. HERRMANN, O. GERNGROSS, W. ABITZ, *Z. Phys. Chem.*, **10**, p.371-394 (1930)
55. W.M.D. BRYANT, *Journal of Polymer Science*, **2**, p.547 (1947)
56. C.W. BUNN, T.C. ALCOCK, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, p.317-325 (1945)
57. A. KELLER, *Phil. Mag.*, **2**, p.1171-1175 (1957)
58. E.W. FISCHER, *Z. Naturforsch*, **12a**, p.753-754 (1957)
59. D.A. BLACKADDER, *Journal of Macromolecules Science : Reviews Macromolecules Chemistry*, **C1**, 2, pp.297-326, (1967)
60. A. KELLER, *Journal of Polymer Science*, **17**, pp.291-308, (1955)
61. R.J. BARRIAULT, L.F. GRONHOLTZ, *Journal of Polymer Science*, **18**, p.383 (1955)
62. K. INOUE, *Journal of Polymer Science : Part A*, **1**, pp.2013-2020, (1963)
63. J.H. MAGILL, *Journal of Polymer Science : Part A-2*, **7**, pp.123-142, (1969)
64. H.W. STARKWEATHER, *Journal of Applied Polymer Science*, **2**, p.129 (1969)
65. K. HOASHI, N. KAWASAKI, R.D. ANDREWS, « Structure and Properties of Polymer Films », *Edited by LENZ and STEIN Plenum Press NY*, pp.283-296, (1973)
66. « Introduction à la mécanique des Polymères », *ed. G'sell et Haudin, INPL* (1995)
67. D.A. ZAUKELIES, *Journal of Applied Physics*, **33**, 9, pp.2797-2803 (1962)
68. J.J. POINT, M. DOSIERE, M. GILLOT, A. GOFFIN-GERIN, *Journal of Materials Science*, **6**, pp.479-483 (1971)
69. P.B. BOWDEN, R.J. YOUNG, *Journal of Materials Science*, **9**, pp.2034-2051 (1974)
70. F.C. FRANCK, A. KELLER, A. O'CONNOR, *Phil. Mag.*, **3**, pp.64-74 (1958)
71. I.L. HAY, A. KELLER, *Journal of Materials Science*, **1**, pp.41-51 (1966)
72. I.L. HAY, A. KELLER, *Journal of Polymer Science : Part C*, **30**, pp.289-296 (1970)
73. K. TANAKA, T. SETO, T. HARA, *Journal of Phys. Soc. Japan*, **17**, pp.873-874 (1962)
74. J. PEREZ, « physique et mécanique des polymères amorphes », *techniques et documentation, ed. Lavoisier, Paris* (1992)
75. B. ESCAIG, « Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline Materials », *ed. Escaig and G'sell, les éditions de Physique, Les Ulis* (1982)
76. A. PETERLIN, *Journal of Polymer Science Part C*, **15**, pp.427-443 (1966)

77. A. COWKING, J.G. RIDER, *Journal of Material Science*, **4**, pp.1051-1058 (1969)
78. P.B. BOWDEN, D.P. POPE, *Journal of Materials Science*, **6**, pp.452-478 (1971)
79. L. BELEC, *thèse : Université de Poitiers* (1995)
80. P. PREDECKI, A.W. THORNTON, *Journal of Applied Physics*, **41**, pp.4342-4346 (1970)
81. N.S. MURTHY, H. MINOR, C. BEDNARCZYK, S. KRIMM, *Macromolecules*, **26**, pp.1712-1721, (1993)
82. Y. ROSENFELD, *The American Physical Society : Physical Review A*, **42**, 10, pp.5978-5989 (1990)
83. N.S. MURTHY, H. MINOR, *Polymer*, **31**, pp.996-1002 (1990)
84. N.S. MURTHY, S.T. CORREALE, H. MOORE, *Journal of Applied Polymer Science : Applied Polymer Symposium*, **47**, pp.185-197 (1991)
85. N.S. MURTHY, S.T. CORREALE, H. MINOR, *Macromolecules*, **24**, pp.1185-1189 (1991)
86. A. GALESKI, A.S. ARGON, R.E. COHEN, *Macromolecules*, **24**, pp.3945-3951 (1991)
87. A. GALESKI, A.S. ARGON, R.E. COHEN, *Macromolecules*, **24**, pp.3953-3961 (1991)
88. Z. BARTCZAK, A. GALESKI, A.S. ARGON, R.E. COHEN, *Macromolecules*, **25**, pp.5705-5718 (1992)
89. Z. BARTCZAK, A. GALESKI, A.S. ARGON, R.E. COHEN, *Polymer*, **37**, 11, pp.2113-2123 (1996)
90. P.B. RIM, J.P. RUNT, *Macromolecules*, **16**, pp.762-768, (1983)
91. C. G'SELL, J.J. JONAS, *Journal of Materials Science*, **16**, pp.1956-1974 (1981)
92. A. WEIDINGER, P.H. HERMANS, *Makromol. Chem.*, **50**, pp. 98-115 (1961)
93. J.J. HERMANS, P.H. HERMANS, D. VERMAAS, A. WEIDINGER, *Rec. trav. chim.*, **65**, pp.427-447 (1946)
94. R.S. STEIN, *Journal of Polymer Science*, **31**, pp.327-334 (1958)
95. Z.W. WILCHINSKY, *Polymer*, **5**, pp.271-281 (1964)
96. A.H. WINDLE, « Developments in oriented polymers – I », Ch. 1, *Edited by I.M. WARD & Applied Science Publishers*, London and NY, pp.1-46, (1982)
97. A. DAHOUN, *Thèse : Institut National Polytechnique de Lorraine* (1992)
98. D.I. BOWER, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, **19**, pp.93-107, (1981)
99. R.J. YOUNG, R.S. STEIN, T. KYU, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **28**, pp.1791-1812, (1990)
100. A. GUINIER, « Théorie et technique de la radiocristallographie », *Édité par Dunod*, Paris (1964)
101. L.E. ALEXANDER, « X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science », *Edited by Krieger Publishing Company*, Malabar, Florida, USA (1969)

102. D.W.L. HUKINS, « X-Ray Diffraction by disordered and ordered systems », *edited by Pergamon Press, Manchester, UK* (1981)
103. A. TIDU, *Thèse de l'université de Metz* (1990)
104. D. RONDOT, J. MIGNOT, *Journal of Applied Crystallography*, **10**, pp.84-90 (1977)
105. H. TORAYA, M. YOSHIMURA, S. SOMIYA, *Journal of Applied Crystallography*, **16**, pp.653-657 (1983)
106. M. HAYAKAWA, M. OKA, *Journal of Applied Crystallography*, **16**, p.145, (1983)
107. H.J. BUNGE, *Z. metalkunde*, **56**, p.872 (1965)
108. D. RUER, *thèse d'état : Institut Universitaire de technologie de Metz* (1979)
109. J.J. HEIZMANN, C. LARUELLE, *Journal of Applied Crystallography*, **19**, pp.467-472 (1986)

Résumé

Le polyamide 11 (PA11) est un polymère semicristallin à chaînes linéaires très utilisé dans le domaine des hydrocarbures. Cette étude fournit une description de la déformation structurale d'éprouvettes de PA11 moulées par compression lors d'une déformation uniaxiale avant striction et en dessous de la température de transition vitreuse. La littérature, peu nombreuse, dénote une grande disparité dans la description du polymorphisme du PA11. La morphologie semicristalline de ce polymère solide issu de l'état fondu est de type sphérolitique. Les techniques utilisées ici pour caractériser la microstructure des échantillons sont la diffusion centrale des rayons X (DCRX) et la diffusion des rayons X aux grands angles (DRX) permettant de décrire la microstructure, respectivement, à l'échelle des lamelles et à l'échelle des différentes structures macromoléculaires. Une étude DRX des éprouvettes soumises à différents traitements thermiques a mis en évidence la présence de trois types de structures macromoléculaires : cristalline (phase α , 20% en volume en première approximation), amorphe (60%) et smectique (phase δ' , 20%). Les éprouvettes sont maintenues en déformation pendant les mesures de diffusion des rayons X. L'étude des paramètres descriptifs des pics de diffusion a montré que les lamelles s'orientent faiblement dans la direction de traction, de même que les segments de chaîne des phases amorphe et smectique, ce qui permet de supposer que la phase smectique est incluse dans la phase amorphe. A contrario, les segments de chaîne de la phase cristalline, constituant les lamelles, s'orientent de façon très marquée perpendiculairement à la direction de traction. La comparaison des résultats issus des deux échelles différentes a permis de proposer l'activation d'un mécanisme de maclage au sein des lamelles orientées parallèlement à la direction de traction.

Mots Clés

Polyamide 11	Diffraction des rayons X
PA11	Texture des polymères
Déformation des polymères semicristallins	Mécanisme de déformation
Diffusion Centrale des rayons X	Déformation structurale

Abstract

The Polyamide 11 (PA11) is a linear semicrystalline polymer. Bulk samples of PA11 are compression moulded from the melt. The aim of this study is to describe the deformation of the structure during an uniaxial drawing at room temperature, below the glass transition temperature. The descriptions of the PA11 polymorphism found in literature show several disparities. The microstructure of bulk samples is spherulitic. The structure of the studied samples is described on two scales by two different X-ray scattering techniques. The Small Angle X-ray Scattering method (SAXS) investigates the structure on the scale of lamellae, whereas the Wide Angle X-ray Scattering method (WAXS) investigates the macromolecular structure. A WAXS study of thermal treated samples shows that they are constituted of three macromolecular structures : an amorphous phase (about 60% of volume), a crystalline phase called α (20%), and a smectic phase called δ' (20%). Samples are maintained under tension during X-ray Scattering measurements. The study of the descriptive parameters of the diffusion peaks shows that lamellae orient themselves weakly towards the drawing direction. The same tendency is observed for the chain segments of the smectic and amorphous phases and suggests that the smectic phase is included in the amorphous phase. On the other hand, the chain segments of the crystalline phase, that constitutes the lamellae, orient themselves strongly perpendicularly to the drawing direction. The comparison between the results from the two investigated scales allows us to propose the activation of a twinning mechanism in the lamellae parallel to the drawing direction.