Identification des micro-mécanismes de déformation du PET amorphe et semi-cristallin in situ au cours d'un essai mécanique

Khaoula Ben Hafsia

▶ **To cite this version:**

Khaoula Ben Hafsia. Identification des micro-mécanismes de déformation du PET amorphe et semi-cristallin in situ au cours d'un essai mécanique. Autre. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0081 . tel-01752357

HAL Id: tel-01752357

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752357

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

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

THESE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Présentée par :

Khaoula BEN HAFSIA

IDENTIFICATION DES MICRO-MECANISMES DE DEFORMATION DU PET AMORPHE ET SEMI-CRISTALLIN *IN SITU* AU COURS D'UN ESSAI MECANIQUE

Directeur de thèse : Isabelle ROYAUD

Co-Directeur de thèse : Marc PONCOT

Thèse soutenue publiquement le 3 juin 2016 à Nancy
devant le jury composé de :

Noelle BILLON	Professeur, CEMEF, Mines ParisTech, Sophia Antipolis	Rapporteur
Valérie MIRI-GAUCHER	Professeur, Université Lille1, UMET, Villeneuve d'Ascq	Rapporteur
Patrice BOURSON	Professeur, Université de Lorraine, LMOPS, Metz	Examinateur
Eric DARGENT	Professeur, Université de Rouen, LECAP, Saint-Etienne-du-Rouvray	Examinateur
Laurent DAVID	Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, IMP, Villeurbanne	Examinateur
Abdesselam DAHOUN	Professeur, ENSMN, Institut Jean Lamour, Nancy	Invité
Marc PONCOT	Maître de Conférences, ENSMN, Institut Jean Lamour, Nancy	Co-Directeur de Thèse
Isabelle ROYAUD	Professeur, EEIGM, Institut Jean Lamour, Nancy	Directeur de Thèse

Thèse préparée au sein du
Laboratoire IJL UMR CNRS 7198, Université de Lorraine
Parc de Saurupt, Rond-point Marguerite de Lorraine 54011 NANCY cedex, France

RESUME

Selon leur formulation et leur mise en forme et grâce à leur complexité microstructurale induite, les polymères thermoplastiques bénéficient d'une grande diversité de propriétés thermomécaniques. Cependant, l'évolution de la microstructure de ces matériaux au cours de leur utilisation reste difficile à identifier. Afin de mieux comprendre les modifications microstructurales ayant lieu au cours de sollicitations thermomécaniques, différentes techniques non destructives de caractérisation en temps réel et *in situ* ont été développées. Dans ce contexte, un Poly (Ethylène Téréphtalate) (PET) amorphe et semi-cristallin a été étudié afin de mettre en évidence l'effet de la microstructure sur les propriétés macroscopiques du matériau.

Pour ce faire, plusieurs couplages de techniques expérimentales de caractérisation ont été mis en œuvre tels que la spectroscopie Raman et la diffraction/diffusion des rayons X couplées au système de VidéoTraction™ ou la spectroscopie Raman couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour une caractérisation des micromécanismes de déformation et du comportement thermique du matériau respectivement. Le suivi de différentes bandes vibrationnelles judicieusement identifiées a permis d'établir un nouveau critère robuste et capable de mesurer avec exactitude le taux de cristallinité du matériau ou de remonter aux températures caractéristiques de sa morphologie (T_g, T_c, T_{cc}, T_f) grâce aux informations extraites d'un spectre Raman. De plus, un système de caractérisation relaxationnelle par un couplage de la spectroscopie diélectrique dynamique avec un essai de traction a été utilisé afin de mettre en évidence l'effet de la mobilité moléculaire sur la déformation élasto-visco-plastique du PET.

D'un point de vue mécanique, les principaux micromécanismes de déformation ont été étudiés en temps réel pendant un essai de traction à différentes températures et vitesses de déformation vraies constantes : l'orientation macromoléculaire, l'endommagement volumique, le développement de mésophase et la cristallisation induite sous contrainte, ont été observés et quantifiés *in situ* en utilisant les couplages précédents au synchrotron Petra III de Hambourg et au synchrotron Elettra de Trieste. En parallèle, une étude de la mobilité moléculaire (paramètre déterminant à la prédominance de tel ou tel micromécanisme de déformation) a été menée *via* des analyses relaxationnelles réalisées au cours de la déformation du matériau. En complément, des expériences en temps réel, des études *post mortem* par les techniques précédemment citées et par radiographie X, microscopie électronique à balayage et tomographie X ont été réalisées afin d'apprécier l'influence de la relaxation mécanique du PET.

MOTS CLES :

polymère amorphe, polymère semi-cristallin, Poly(Ethylène Téréphtalate), caractérisation microstructurale *in situ*, cinétique de cristallisation, orientation macromoléculaire, cristallisation induite sous contrainte, mésophase, endommagement volumique, mobilité moléculaire, spectroscopie Raman, rayons X, synchrotron, analyse diélectrique dynamique, traction uniaxiale, loi de comportement vrai intrinsèque.

ABSTRACT

According to their formulations and forming processes and thanks to the complexity of their induced microstructure, thermoplastic polymers show a wide range of thermomechanical properties. However, the identification of the evolution of the microstructure of these materials during their use remains difficult. To better understand the microstructural changes occurring during thermomechanical loadings, various *in situ* and non-destructive techniques of characterization have been used. In this context, a Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) amorphous and semi-crystalline was studied in order to highlight the effect of the microstructure on the macroscopic properties of the material.

This way, different coupling systems combining several experimental characterization techniques have been implemented such as Raman spectroscopy and X-rays diffraction/scattering coupled to the VidéoTraction™ system or Raman spectroscopy coupled with differential scanning calorimetry (DSC) for the characterization of the deformation micro-mechanisms and the thermal behavior of the material respectively. Monitoring specific vibrational bands thoroughly identified allowed the establishment of a new robust criterion which enables to accurately measure the crystallinity ratio of the material and the identification of the characteristic temperatures of its morphology (T_g, T_c, T_{cc}, T_m). In addition, a relaxational characterization system by coupling dynamic dielectric spectroscopy to a tensile test has been used in order to highlight the effect of molecular mobility on the elasto-visco-plastic deformation of PET.

From a mechanical point of view, the main deformation micro-mechanisms have been studied in real time during a tensile test at different temperatures and constant true strain rates: macromolecular orientation, volume damage, development of mesophase and strain induced crystallization were observed and quantified *in situ* using the coupled characterization technics presented previously at Petra III (Hambourg) and Elettra (Trieste) synchrotrons. In parallel, a study of the molecular mobility (a determining parameter for the predominance of one deformation micromechanism to another) was conducted *via* relaxational analysis performed during the deformation of the material. In addition to *in situ* experiments, *post mortem* analysis by the previously mentioned technics and by X radiography, scanning electron microscopy and X tomography were performed to assess the influence of the mechanical relaxation of the polymer.

KEY WORDS:

Amorphous polymer, semi-crystalline polymer, Poly (Ethylene Terephthalate), *in situ* microstructural characterization, crystallization kinetic, macromolecular orientation, strain induced crystallization, mesophase, volume damage, molecular mobility, Raman spectroscopy, X-rays, synchrotron, dynamic dielectric dynamic analysis, uniaxial tensile test, true intrinsic mechanical behavior.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail de thèse. Je commencerai par remercier les membres des différentes équipes qui m'ont accueillie dans leurs locaux en particulier l'équipe « Physique, Mécanique et Plasticité » du département SI2M de l'Institut Jean Lamour ainsi que l'axe « Capteurs Optiques » du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes à l'Université de Lorraine et l'équipe « Matériaux Leurres des Milieux Biologiques » du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Université Claude Bernard Lyon1. Leur disponibilité et leur savoir ont permis le bon déroulement de cette thèse.

J'adresse une attention particulière au duo qui a dirigé cette thèse. Ma directrice de thèse, Madame *Isabelle Royaud* (Professeur-laboratoire IJL, Université de Lorraine) qui s'est rendue disponible et a su me conforter dans mon travail. Mon co-directeur de thèse, Monsieur *Marc Ponçot* (Maître de conférences-laboratoire IJL, Université de Lorraine) que je remercie pour son enthousiasme inébranlable pour la recherche, ses discussions constructives et son humour.

Je remercie Madame *Noelle Billon* (Professeur, CEMEF, Mines ParisTech) et Madame *Valérie Miri-Gaucher* (Professeur, Université Lille1, UMET) d'avoir apporté un regard critique à ce mémoire en tant que rapporteures. Je remercie également Monsieur *Eric Dargent* (Professeur, INSA Rouen, LECAP) pour avoir accepté de faire partie des membres du jury et Messieurs *Patrice Bourson* (Professeur, Université de Lorraine, LMOPS) *et Laurent David* (Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, IMP) non seulement pour avoir accepté d'examiner ce mémoire, mais également pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs et pour leur aide précieuse. Enfin, mes remerciements s'adressent à Monsieur *Abdesselam Dahoun* (Professeur, ENSMN, Institut Jean Lamour) pour les conseils qu'il m'a donnés pour un avancement efficace de mes travaux.

Un grand merci aux collègues et amis thésards que j'ai eu la chance de rencontrer et avec qui j'ai collaboré. Merci *Olivier Godard* pour ta disponibilité, *Olivier Ferry* pour la Tomographie et les différents conseils techniques. Un grand merci à *Martin (McFly)* et *Roxane* pour leur présence et les différents sujets de discussion que nous avons pu partager☺. Enfin un remerciement général pour les équipes d'Hambourg et de Trieste, *Isabelle*, *Marc*, *Martin*, *Patrice*, *David*, *Jean-Philippe*, *Thomas*, *Olivier* et *Hadrien*.

Je dédie ce travail à ma mère qui n'a jamais cessé de croire en moi, à ma sœur *Zoubex*, mon frère *Hamidou*, à ma deuxième maman ma tante *Najet.* Merci d'être là. A mes amis en France et en Tunisie. Et enfin un grand merci à mon cher époux *Dr. Lilou*, pour son implication, son soutien et son encouragement pendant cette période si particulière, **7ebbek 7atténi** !!

Table des matières

Remerciements ..... **iv**

Introduction générale **1**

Chapitre 1 Eléments bibliographiques **5**

1.1 Introduction **6**

1.2 Caractéristiques générales du PET **6**
1.2.1 Synthèse du PET 7
1.2.2 Configuration et structure chimique 7
1.2.3 Isomérie de conformation du PET 9
1.2.4 Structure du PET amorphe 10
1.2.5 Structure du PET semi-cristallin 13

1.3 Processus de cristallisation du PET **17**
1.3.1 Cristallisation thermique 17
1.3.1.1 Cristallisation isotherme 17
1.3.1.2 Cristallisation non-isotherme 20
1.3.2 Cristallisation induite par déformation 22

1.4 Comportement mécanique des polymères **24**
1.4.1 Micromécanismes de déformation des polymères 24
1.4.1.1 Déformation des polymères amorphes 24
1.4.1.2 Déformation des polymères semi-cristallins 32

1.5 Intérêt des méthodes spectroscopiques pour l'étude de la déformation du PET **39**
1.5.1 Analyse vibrationnelle : Spectroscopie Raman 39
1.5.1.1 Spécificité de la spectroscopie Raman pour l'étude du PET 41
1.5.1.2 Analyse *in situ* par Spectroscopie Raman 42
1.5.2 Analyse relaxationelle : Spectroscopie Diélectrique 48
1.5.2.1 Spécificité de l'analyse diélectrique pour l'étude du PET 50
1.5.2.2 Analyse *in situ* mécanique/Spectroscopie diélectrique 53

1.6 Conclusion **54**

Chapitre 2 Techniques expérimentales et matériau **56**

2.1 Techniques expérimentales **57**
2.1.1 Caractérisation des propriétés mécaniques 57
2.1.1.1 Principe de la VidéoTraction™ en traction uniaxiale 57
2.1.1.2 Mini-machine de traction 59
2.1.2 Caractérisation thermique 61
2.1.3 Caractérisation microstructurale 62
2.1.3.1 Diffusion des rayons X 62
2.1.3.1.1 Diffraction des rayons X aux grands angles : WAXS 62
2.1.3.1.2 Diffusion des rayons X aux petits angles : SAXS 67
2.1.3.1.3 Dispositifs expérimentaux 69
2.1.3.2 Radiographie X (2D) 72
2.1.3.3 Tomographie X 73
2.1.3.4 Spectroscopie Raman 74
2.1.3.5 Analyse mécanique dynamique (DMA) 75
2.1.3.6 Microscopie électronique à Balayage (MEB) 76
2.1.3.7 Spectroscopie diélectrique 78

2.2 Matériau 79
2.2.1 Le Polyéthylène téréphtalate et sa mise en forme 79
2.2.2 Caractérisation de la microstructure initiale du PET 80
2.2.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage DSC 82
2.2.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles WAXS 83
2.2.2.3 Analyse mécanique dynamique DMA 85
2.2.3 Spectres Raman du PET 86

Chapitre 3 Résultats expérimentaux 90

3.1 Introduction 91

3.2 Suivi du comportement thermique du PET par le couplage DSC/Spectroscopie Raman 91
3.2.1 Evolution du spectre du PET en fonction de la température 92
3.2.2 Choix des bandes vibrationnelles sensibles à la cristallisation du PET3% 92
3.2.2.1 Evolutions des bandes vibrationnelles situées à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} 93
3.2.2.2 Evolution de la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1} 94
3.2.3 Etablissement du critère Raman de cristallinité 96

3.3 Etude de la loi de comportement du PET 97
3.3.1 Influence de la vitesse de déformation 98
3.3.1.1 Cas du PET3% 98
3.3.1.2 Cas du PET29% 99
3.3.1.3 Comparaison entre le PET3% et le PET29% 101
3.3.2 Influence de la température 101

3.4 Etude des micromécanismes de déformation du PET au cours d'un essai de traction uniaxiale 102
3.4.1 Etude de l'orientation des chaînes macromoléculaires par WAXS et par spectroscopie Raman au cours d'un essai de traction uniaxiale 103
3.4.1.1 Etude *in situ* de l'orientation macromoléculaire sur des lignes à haute énergie 104
3.4.1.2 Etude de l'orientation macromoléculaire *in situ* par couplage VidéoTraction™ / Spectroscopie Raman en lumière polarisée 108
3.4.2 Etude de la cristallisation induite par déformation du PET3% au cours d'un essai de traction uniaxiale 113
3.4.2.1 Couplage essai de VidéoTraction™/diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) 113
3.4.2.2 Etude *in situ* par couplage VidéoTraction™/Spectroscopie Raman : Application du critère de cristallisation Raman 115
3.4.2.3 Etude *post mortem* par WAXS et par spectroscopie Raman de l'évolution de la cristallinité . 118
3.4.3 Etude de l'endommagement volumique 120
3.4.3.1 Etude *post mortem* de l'endommagement volumique 122
3.4.3.2 Etude *in situ* de l'endommagement volumique 128
3.4.4 Etude de la mobilité moléculaire du PET par couplage spectroscopie diélectrique/Essai de traction 134
3.4.4.1 Réponse diélectrique dynamique du PET3% au cours d'un essai de traction 135
3.4.4.2 Réponse diélectrique dynamique du PET29% au cours de la déformation 137
3.4.4.3 Comparaison entre la réponse diélectrique du PET3% et celle du PET29% 139

3.5 Conclusion 140

Chapitre 4 Discussion 142

4.1 Introduction 143

4.2 Cristallisation du PET par spectroscopie Raman 144
4.2.1 Identification des transitions microstructurales par spectroscopie Raman 144
4.2.2 Evolution du taux de cristallinité par spectroscopie Raman 152
4.2.3 Cinétique de cristallisation 157

4.2.3.1 Cristallisation Isotherme 158
4.2.3.2 Cristallisation non-isotherme 161

4.3 Loi de comportement vrai du PET et évolution microstructurale 164
4.3.1 Influence de la vitesse de déformation et de la morphologie sur le comportement vrai du matériau 164
4.3.1.1 Domaine viscoélastique 165
4.3.1.2 Domaine de plasticité 167
4.3.2 Influence de la température sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PET3% 170
4.3.3 Orientation macromoléculaire et transformation de phase 172
4.3.3.1 Cas du PET3% 172
4.3.3.2 Evolution microstructurale et orientation du PET29% semi-cristallin 182
4.3.4 Micromécanismes de l'endommagement volumique 189
4.3.4.1 Endommagement volumique déterminé par spectroscopie Raman 190
4.3.4.2 Observations et caractérisation de l'endommagement volumique par SAXS, MEB et Microscopie Optique en Transmission 194

4.4 Détermination des lois de comportement intrinsèque du PET3% et du PET29% 198

4.5 Etude de la mobilité moléculaire du PET *in situ* au cours de la déformation par analyse diélectrique dynamique 200

4.6 Conclusion 203

Conclusion et perspectives 205

Annexes 210

Annexe A : Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) 211

Annexe B : La spectroscopie Raman 214

Annexe C : Programmation Matlab/Scilab 217

Annexe D : Réponse thermique du PET : Résultats DSC 223

Annexe E : Résultats WAXS ELETTRA Trieste 232

Annexe F : Détermination des lois de comportement intrinsèque 237

Références bibliographiques 243

***-A-* 243**

Introduction générale

Depuis plus d'un siècle, nous assistons à l'essor de l'industrie des matières plastiques. En les combinant aux matériaux métalliques ou utilisés comme substituts, ils suscitent un énorme intérêt dans différents secteurs d'activités (transport, santé, bâtiment, énergie, communication, etc...). En effet, compte tenu du contexte actuel où les industries attachent beaucoup d'importance aux coûts, les matériaux polymères s'imposent progressivement grâce à la facilité de leur mise en forme, la grande diversité de leurs propriétés thermomécaniques et leur caractère recyclable malgré leur complexité microstructurale. Cependant, la modification de la microstructure de ces matériaux au cours de leur mise en forme et de leur déformation reste encore difficile à identifier parfaitement. C'est pourquoi, afin de mieux comprendre les évolutions de la microstructure des polymères, différentes techniques non destructives de caractérisation en temps réel ont été développées.

Depuis les années 1970, la compréhension des micromécanismes de déformation des polymères a fait l'objet de nombreux travaux et ce en mettant en évidence la transformation microstructurale ayant lieu pendant leur déformation (Bonart 1966, Peterlin 1971, Schultz 1974). De nombreux mécaniciens (Dahoun 1992, Billon 2003, Laiarinandrasana, Besson et al. 2009) ont utilisé la méthode de la simulation numérique, connue pour son caractère fiable et précis et moins onéreux que les essais expérimentaux en utilisant des modèles développés au départ pour les matériaux métalliques et adaptés ensuite aux matériaux polymères. Pour arriver à mieux comprendre, il faut déterminer les lois de comportement mécanique en prenant en considération les micromécanismes de déformation à savoir l'endommagement volumique et l'orientation macromoléculaire. Ce travail de thèse s'inscrit ainsi dans une démarche de corrélation entre micromécanismes de déformation et propriétés thermomécaniques.

Dans le cadre de cette étude, des microstructures isotropes (amorphe et semi-cristalline) sont considérées afin de s'assurer de la bonne homogénéité des échantillons permettant une bonne reproductibilité des essais quand les paramètres expérimentaux de caractérisation thermomécanique évoluent. Au cours de leur déformation, la microstructure des polymères change et ne reste pas stable après déchargement, c'est la raison pour laquelle il est important de réaliser des études *in situ* au fur et à mesure que le matériau se déforme. L'équipe « Physique, Mécanique et Plasticité » du département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie (SI2M) de l'institut Jean Lamour (IJL), dont les travaux sont axés autour de l'étude des relations entre microstructures et propriétés mécaniques possède une longue histoire et expertise dans ce domaine (thèses de Marc Ponçot, Julien Martin et Samuel Chaudemanche). Pour compléter et

poursuivre ces travaux, la présente thèse a pu bénéficier de deux collaborations. La première avec l'axe 3 du Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS) à Centrale Supélec à Metz, dont l'activité est concentré autour du développement de capteurs optiques en particulier la spectroscopie Raman, technique vibrationnelle de caractérisation des propriétés physicochimiques de la matière. Cette collaboration a permis de développer un dispositif expérimental en couplant la spectroscopie Raman au système de VidéoTraction™ qui a fait l'objet d'un brevet (Bourson, Dahoun et al. 2013). La deuxième avec le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'université Claude Bernard Lyon1 afin de réaliser la faisabilité du développement d'un dispositif expérimental couplant l'analyse dynamique diélectrique avec un essai de traction dans le but de mettre en évidence l'effet de la mobilité moléculaire sur la déformation.

Le choix du matériau d'étude pour cette thèse s'est tout naturellement porté sur le polyéthylène téréphtalate (PET), qui est un polymère thermoplastique classique de la famille des polyesters saturés et qui depuis quelques années est de plus en plus utilisé dans le marché de l'emballage, en particulier dans la fabrication des bouteilles à usage alimentaire. La rigidité de ses chaînes macromoléculaires due à la présence du groupement téréphtalate dans son motif de répétition et son aptitude à développer une structure cristalline lui assurent de bonnes propriétés mécaniques et de bonnes propriétés barrières aux gaz et aux contaminants. Au cours de sa mise en forme, la microstructure de ce matériau, qui présente des morphologies amorphe et semi-cristalline, évolue changeant ainsi ses propriétés finales. Les objectifs de cette thèse sont donc d'étudier les évolutions de la microstructure du PET au cours de la déformation à différentes températures afin d'optimiser ses propriétés.

Depuis 2009, Marc Ponçot (Ponçot 2009), Julien Martin (Martin 2009) et Samuel Chaudemanche (Chaudemanche 2013) ont réussi à mesurer, grâce au couplage de la spectroscopie Raman avec le système de VidéoTraction™ (Bourson, Dahoun et al. 2013), l'orientation macromoléculaire et l'endommagement volumique du polypropylène isotactique *in situ* au cours d'essais mécaniques en traction plane ou uniaxiale. Ce travail de thèse s'inscrit donc dans la continuité de ces travaux et a pour **premier objectif** de déterminer par spectroscopie Raman les critères adaptés à l'étude de l'évolution de **la cristallinité**, de **l'orientation macromoléculaire** et de **l'endommagement volumique** du PET au cours de sa déformation par la réalisation d'analyses *in situ* par diffraction des rayons X aux grands angles et par diffusion des rayons X aux petits angles sur différentes lignes synchrotron à hautes énergies à savoir la ligne Petra III à Hambourg et la ligne Elettra à Trieste. **Le second objectif** est d'étudier la faisabilité d'un couplage spectroscopie dynamique diélectrique/essai de traction afin d'étudier

les processus de relaxation et la mobilité moléculaire du PET au cours de sa déformation et faire le lien avec les différents micromécanismes de déformation.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, différents essais ont été réalisés afin de mettre en évidence les transformations microstructurales ayant lieu dans le PET amorphe et semi-cristallin en temps réel. **Dans un premier temps**, différents essais par spectroscopie Raman sont réalisés au cours de traitements thermiques contrôlés du PET. Une série d'acquisitions Raman ont été réalisées afin de suivre en temps réel l'évolution microstructurale du PET au cours de chauffages et refroidissements. L'évolution des spectres Raman permet ainsi de déterminer la microstructure du PET, ses températures caractéristiques et de développer un critère Raman capable de mesurer avec précision son taux de cristallinité. **Dans un second temps**, le couplage des systèmes de VidéoTraction™/spectroscopie Raman est utilisé pour caractériser *in situ* les micromécanismes de déformation du PET à savoir l'orientation macromoléculaire, le développement de la mésophase, la cristallisation induite par déformation et l'endommagement volumique. Cette étude a été réalisée en corrélation avec d'autres techniques classiques de caractérisation telles que, les rayons X, la radiographie X, la microscopie électronique à balayage et la microscopie optique en transmission. Ces corrélations permettent d'apprécier la sensibilité et l'efficacité de la spectroscopie Raman dans l'étude des différents micromécanismes de déformation. **Dans un troisième temps**, des mesures *in situ* de couplage spectroscopie diélectrique dynamique/Essai de traction sont réalisés pour mieux comprendre les phénomènes relaxationnels liés à la mobilité moléculaire grâce à la polarité du PET en lien avec l'orientation macromoléculaire et l'endommagement volumique au cours de la déformation.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le **premier chapitre** dresse un bilan des éléments bibliographiques pertinents et nécessaires à la compréhension des principaux phénomènes observés dans cette étude. En premier lieu, une présentation de la structure du PET ainsi que ces processus de cristallisation est réalisée. Ensuite sont présentés les différents micromécanismes de déformation et les processus de l'endommagement volumique que le PET est susceptible de subir au cours de sa déformation quelle que soit sa morphologie initiale. Enfin, l'intérêt des méthodes spectroscopiques à savoir la spectroscopie Raman et la spectroscopie diélectrique dynamique dans l'étude de l'évolution microstructurale du PET est abordé.

Le **deuxième chapitre** décrit et détaille, dans un premier temps, les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation mécanique, thermique et

microstructurale du PET et présente, dans un deuxième temps, le matériau de l'étude et les résultats de sa caractérisation à l'état initial.

Le **troisième chapitre** regroupe la totalité des résultats expérimentaux obtenus et il s'articule selon trois parties. La première présente les résultats déterminés *in situ* par spectroscopie Raman des changements microstructuraux ayant lieu pendant un cycle thermique contrôlé imposé au PET. Ensuite, sont présentés les lois de comportement vrai du PET selon sa microstructure initiale en fonction de la vitesse de déformation et la température. La troisième et dernière partie, présente les résultats obtenus *in situ* et *post mortem* à un essai de traction pour l'étude des micromécanismes de déformation par différentes techniques de caractérisation.

Le **quatrième chapitre** discute de l'ensemble des résultats expérimentaux sur non seulement l'établissement d'un critère de cristallinité déterminé par spectroscopie Raman pour le suivi des changements microstructuraux mais aussi sur la mise en relation de l'évolution de la microstructure et du comportement mécanique vrai en traction uniaxiale afin d'établir des lois de comportement vrai intrinsèque prenant en considération les micromécanismes de déformation.

Pour terminer, une conclusion générale reprend et synthétise les avancées principales obtenues à l'issue de cette thèse puis des perspectives de recherche à ces travaux sont dégagées.

Chapitre 1
Eléments bibliographiques

1.1 Introduction

Dans ce chapitre bibliographique nous allons présenter les principaux travaux faisant état de l'art du sujet de notre étude. Des résultats bibliographiques des différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées sont présentés pour servir de base à nos travaux. Le vocabulaire spécifique ainsi que les notions fondamentales, nécessaires à la compréhension du sujet seront abordés. Dans un premier temps, nous décrivons la structure de notre matériau : le polyéthylène téréphtalate et ses différents processus de cristallisation. Ensuite, nous décrivons le comportement mécanique des polymères amorphes et semi-cristallins, leurs micromécanismes de déformation ainsi que le processus d'endommagement volumique subit au cours de la déformation. Enfin, nous aborderons des connaissances de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie diélectrique et plus particulièrement dans le cadre de leurs utilisations pour l'étude microstructurale de notre polymère.

1.2 Caractéristiques générales du PET

Le polyéthylène téréphtalate PET est un polymère thermoplastique faisant partie de la famille des polyesters saturés. Il s'agit d'un polyester linéaire thermoplastique, semi aromatique à enchainement *para*. Le PET est caractérisé par une large gamme de propriétés intéressantes grâce à la complexité de sa microstructure. Il peut être soit à l'état amorphe soit à l'état semi-cristallin en fonction de la vitesse à laquelle il a été refroidi depuis l'état fondu. Il est connu par sa légèreté, sa résistance aux effets de l'environnement selon sa morphologie initiale et surtout une haute résistance mécanique. Malgré l'effet de la contrainte thermique, il bénéficie tout de même d'une stabilité assez intéressante qui permet son utilisation dans divers domaines. Son utilisation s'explique aussi par son caractère recyclable, sa résistance aux solvants ainsi que le bon rapport qualité physico-chimique/prix.

Les domaines d'utilisation du PET sont divers et variés. Il s'est d'abord développé dans le domaine textile (fils et fibres) et du film (emballages, arts graphiques, photos, audio et vidéocassettes, disquettes) et ensuite dans les procédés industriels (bandes transporteuses, renforts pour pneumatiques, tissus pour sérigraphie). De nos jours, il est de plus en plus utilisé dans les emballages grâce à la facilité de sa mise en forme. Le PET, de par sa structure, possède des propriétés optiques de transparence et d'opacité en fonction de son taux de cristallinité et d'étirage. Selon le processus de cristallisation, le PET peut avoir de bonnes propriétés

thermomécaniques tout en étant transparent. Ce matériau est aussi utilisé en génie civil en tant qu'isolant électrique à haute tension.

1.2.1 Synthèse du PET

En général, le PET est obtenu grâce à un procédé de polycondensation appelé voie d'estérification directe caractérisée par une réaction de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol jusqu'à obtention d'un degré de polymérisation $\overline{DP_n}$ de l'ordre de 170 à 200 monomères/chaîne et accompagnée par un dégagement de H_2O (Figure 1.1). Ce procédé est réalisé à chaud (260°C-280°C) et sous une pression qui varie entre 2 et 6 bars.

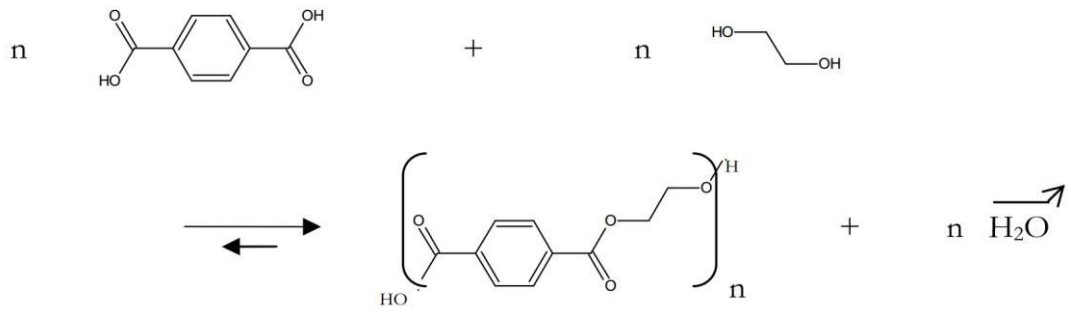


Figure 1.1 : Procédé d'estérification directe de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.

En plus des réactions principales qui conduisent à l'élaboration du polymère, d'autres réactions, dites secondaires, se développent et donnent lieu à des impuretés indésirables ou à des motifs non conformes. En 1989, Besnoin et Choi (Besnoin and Choi 1989) ont cité les différentes réactions secondaires pouvant avoir lieu à savoir :

- Les réactions avec les groupements vinyles peuvent engendrer une coloration sous dégradation thermique,
- La formation d'oligomères cycliques influençant la cristallisation,
- Et aussi la formation du diéthylène glycol (DEG) se comportant comme un copolymère peut influencer par exemple la température de transition vitreuse (Nait-Ali 2008).

1.2.2 Configuration et structure chimique

Le PET est un polyester thermoplastique dont le motif du monomère est illustré dans la figure 1.2. Sa molécule est constituée d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène reliés par

des liaisons covalentes (Rodriguez, Cohen et al. 2014). Les liaisons entre les atomes sont très fortes par rapport aux liaisons intermoléculaires qui correspondent à des interactions de van der Waals. Elles permettent d'assurer une forte stabilité dimensionnelle dans le polymère étudié qui se voit acquérir d'importantes propriétés physiques comme par exemple un point de fusion élevé dû à la rigidité des chaînes par la présence des noyaux aromatiques. Les distances d'équilibre entre les différents atomes du monomère éthylène téréphtalate sont données dans le tableau 1.1.

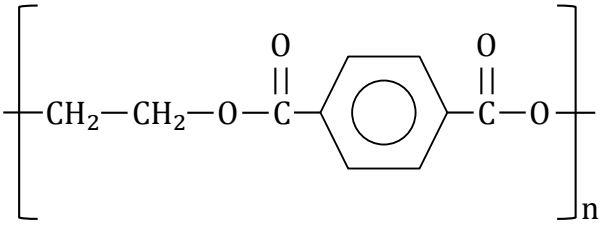


Figure 1.2 : Structure du PET en conformation *cis*.

Tableau 1.1 : Distances interatomiques et énergies pour les deux types de liaisons (Daubeny and Bunn 1954).

Les liaisons interatomiques	Distance (nm)
C (de l'anneau du benzène) à C de la liaison (C = O)	1,49
C = C, l'anneau du benzène	1,34
C – C, l'anneau du benzène	1,36
C = O	1,27
C – O	1,34
CH_2 – O	1,44
CH_2 – CH_2, aliphatique	1,49

Le comportement mécanique est fortement influencé par les liaisons de van der Waals entre les chaînes ou les différentes parties d'une même chaîne. Comme nous l'avons déjà évoqué, les liaisons covalentes étant plus fortes que celles de van der Waals, ces dernières se rompent donc plus facilement avec la déformation (Stachurski 1986). Le mouvement de rotation des segments de chaînes pendant la déformation plastique du matériau ne peut être possible que si les forces entre les liaisons de van der Waals sont dépassées car ces mêmes liaisons réduisent les libertés de rotation des groupements atomiques et favorisent leur arrangement sous

différentes conformations. Cette théorie a été largement étudiée par Yannas et Luise (Yannas and Luise 1983) et Rodriguez *et al.* (Rodriguez, Cohen et al. 2014).

1.2.3 Isomérie de conformation du PET

Le passage de l'état amorphe à l'état semi-cristallin induit des arrangements structuraux au niveau du monomère et donc au niveau des chaînes macromoléculaires. Ces arrangements connus sous le nom de conformations moléculaires. Ces dernières sont des arrangements relatifs dans l'espace des atomes du polymère et de ses segments moléculaires ayant lieu suite à des interactions atomiques et moléculaires. Les conformations affectent tous les groupements fonctionnels de la structure du PET.

Les éventuelles conformations qui peuvent exister dans le PET sont analogues à des conformations déjà observées dans ses composantes (Štokr, Schneider et al. 1982). Des mesures de spectres par infra-rouge et par spectroscopie Raman sur le diméthyle téréphtalate (Sedláček, Štokr et al. 1981) et sur le diéthyle téréphtalate (Štokr, Sedláček et al. 1981) ont montré que, à l'état cristallin, les groupements ester de ces molécules sont toujours dans une conformation *trans* notée T_B. A l'état liquide, les groupements ester sont en conformation *cis* notée C_B. Sedláček *et al.* (Sedláček, Štokr et al. 1981) ont étudié les spectres vibrationnels du méthyle benzoate et du diméthyle benzoate à l'état liquide et ils ont remarqué qu'ils existaient de faibles bandes vibrationnelles indiquant la présence d'une faible quantité de structures non-planes du groupement benzyle ester qui peuvent être générés par la rotation de la liaison C_{ar} – CO ou CO – OCH_3. Par des analyses par infrarouge, Raman et RMN, Štokr *et al.* (Štokr, Sedláček et al. 1981) ont montré qu'à l'état liquide tous les composants ayant le groupement CO – O – CH_2 – C sont arrangés en deux types de conformations ; une conformation *trans* de ce groupement notée (*t*) et une conformation *gauche* notée (*g*) caractérisée par le décalage de la liaison CH_2 – C hors du plan du groupement ester par rotation de la liaison O – CH_2 (Štokr, Sedláček et al. 1981). A l'état liquide, le groupement éthylène glycol de l'éthylène glycol dibenzoate existe sous la conformation *gauche* notée *G* comme illustré en figure 1.3. Ce groupement peut être aussi en conformation *trans* notée *T*. Grâce à cette étude spectroscopique, Štokr *et al.* (Štokr, Schneider et al. 1982) ont montré que la structure cristalline du PET est caractérisé par une conformation notée *tTt* avec une orientation *trans* T_B des groupements ester. L'état amorphe contient majoritairement des conformations *tGt* à 63%, une quantité considérable de *tGg* à 26% et

seulement 6% de *tTt*. Les quantités des autres conformations sont négligeables. Les différents symboles des conformations sont schématisés dans la figure 1.3.

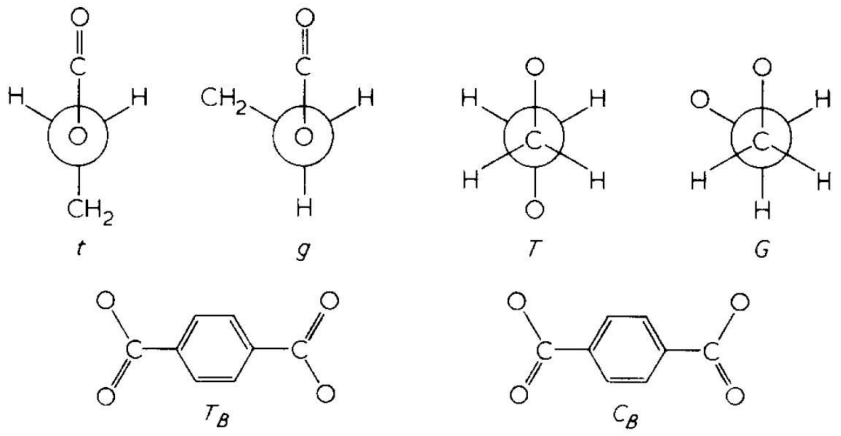


Figure 1.3 : Schéma des formes de conformations du polyéthylène téréphtalate PET (Štokr, Schneider et al. 1982).

1.2.4 Structure du PET amorphe

Le PET amorphe est un polymère dont les chaînes macromoléculaires sont interpénétrées et se retrouvent dans un état désordonné sous forme de pelotes statiques repliées sur elles-mêmes (Bueche 1962). En plus des liaisons de van der Waals, les macromolécules du PET sont liées entre elles par des enchevêtrements assurant une certaine cohésion.

Selon la dynamique des chaînes, le PET se présente sous différents états microstructuraux. Avant la température de la transition vitreuse (~ 75°C), la mobilité moléculaire est différente selon la température (Ferry 1980). La transformation la plus caractéristique pour un matériau amorphe est la transition vitreuse. La transition vitreuse est détectée par un changement de capacité calorifique et elle est généralement déterminée par la méthode des tangentes appliquée aux thermogrammes obtenus par une analyse en calorimétrie différentielle à balayage. Elle s'accompagne d'un changement important des propriétés physiques notamment des propriétés mécaniques suite à la chute du module élastique du matériau de plusieurs ordres de grandeurs. Cette transition est liée aux mouvements moléculaires coopératifs le long de la chaîne du polymère et relatifs à une relaxation appelée relaxation α correspondante au maximum de frottement intérieur et à une énergie d'activation élevée (Ferry 1980). La valeur de la transition vitreuse dépend non seulement de l'histoire thermomécanique mais aussi de la cristallinité initiale du matériau. La relaxation α associée à la transition vitreuse a été analysée grâce au développement de plusieurs théories comme la théorie de la coopérativité (Rajagopal, Ngai et al.

1991), la théorie moléculaire (Perez, Cavaille et al. 1990) et la plus connue la théorie du volume libre selon laquelle, à l'échelle microscopique, l'arrangement des atomes ou des segments de chaînes dans la phase liquide n'est possible que s'il y a présence de places libres et de tailles suffisantes (Turnbull and Cohen 1961). Pour le PET amorphe (Fulchiron, Gauthier et al. 1993), une autre relaxation appelée relaxation β se produit à plus basse température par rapport à la température de transition vitreuse. Cette relaxation correspond à un processus de relaxation associé à des mouvements moléculaires locaux. Elle suit la loi d'Arrhénius caractérisée par une énergie d'activation beaucoup plus faible que celle de la relaxation α. La caractérisation du comportement viscoélastique dynamique montre que la relaxation β est large et asymétrique dû à la présence de plusieurs mobilités associées à des réorganisations d'atomes de tailles et de natures différentes (Illers and Breuer 1963) :

- Mouvements de rotations du groupement méthylène responsable de l'asymétrie de la relaxation β (~ -165°C),
- Mouvements des groupements carbonyles de conformation *gauche* (~ -105°C),
- Mouvements des groupements carbonyles de conformation *trans* (≈ -70°C).

Les chaînes macromoléculaires du PET amorphe sont arrangées selon les deux types de conformations *trans T* et *gauche G*. Sa structure amorphe est caractérisée par un ordre relativement uniforme à courte distance et un désordre à longue distance ce qui lui donne un caractère isotrope si le procédé de mise en forme n'est pas influencé par du cisaillement et des changements de température. En effet, une anisotropie est souvent observée suite à une mise en forme par d'étirage ce qui donne aux chaînes une orientation préférentielle (Lapersonne, Bower et al. 1992). L'évolution de l'architecture macromoléculaire du PET amorphe permet alors d'obtenir une structure multi-phasée. D'après Dargent *et al.* (Dargent, Grenet et al. 1994), deux types de phases amorphes peuvent être présentes : une phase amorphe désordonnée et une phase amorphe rigide qu'on appelle « mésophase ». La figure 1.4 montre les différentes mésophases qui sont susceptibles d'apparaître suite à la déformation d'un polymère amorphe orienté.

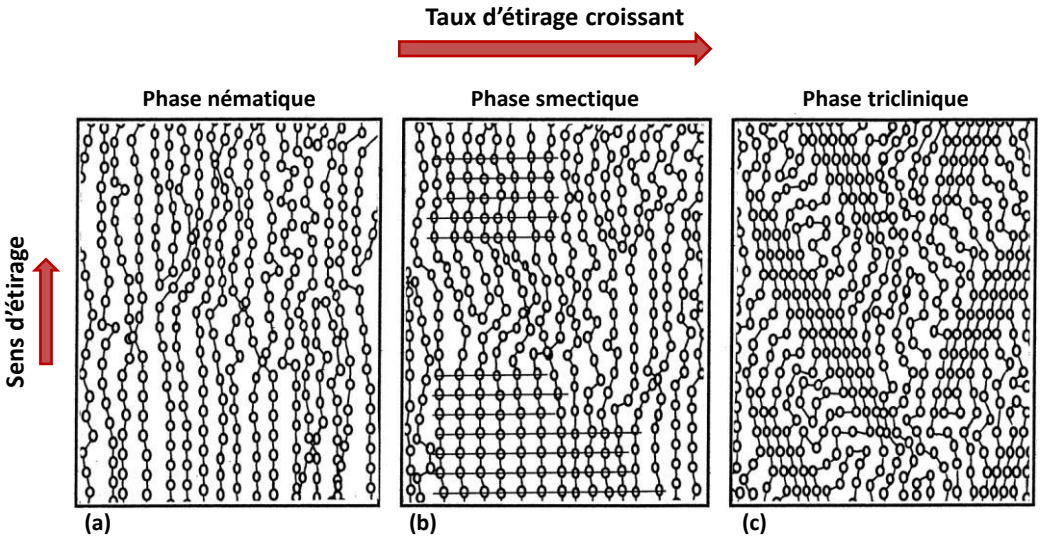


Figure 1.4 : Evolution de l'architecture du PET au cours d'un essai de traction uniaxial. (a) Phase nématique, (b) phase smectique et (c) phase triclinique (Asano, Baltá Calleja et al. 1999).

Bonart était le premier à avoir signalé des changements microstructuraux dans le PET amorphe au cours d'un essai de traction uniaxiale. Ces changements sont caractérisés par la formation d'une phase nématique suivie d'une phase smectique (Bonart 1966). La phase nématique est décrite par Asano *et al.* (Asano, Baltá Calleja et al. 1999) comme étant une structure de cristal liquide caractérisée par une orientation progressive des segments de chaînes du polymère amorphe selon la direction du chargement. Ensuite une phase smectique est formée grâce à un arrangement des macromolécules suivant la direction perpendiculaire au sens de la traction pour un facteur d'orientation ayant une valeur de 0,3 (Mahendrasingam, Martin et al. 1999). Cette mésophase peut se transformer en une phase cristalline induite appelée phase triclinique pour le cas de notre matériau. Ces différentes phases ne sont pas faciles à mettre en évidence car leur formation est fortement dépendante des conditions de sollicitation appliquées telles que la vitesse et la température. Pour les matériaux amorphes non orientés, cette mésophase est caractérisée par une conformation des chaînes de type *gauche-trans* dans laquelle l'angle formé par le dièdre $-COO-CH_2-CH_2-$ est de ±80° (Nicholson, Davies et al. 1994, Welsh, Blundell et al. 2000, Mahendrasingam, Blundell et al. 2003). En étudiant la déformation d'un PET amorphe non orienté à une température supérieure à la température de la transition vitreuse, Kawakami *et al.* (Kawakami, Hsiao et al. 2004) ont montré que la courbe de traction peut être divisée en trois zones. La première est caractérisée par le développement d'une mésophase induite par étirage. La seconde zone indique une initiation de la cristallisation à partir de la mésophase par une nucléation et une croissance jusqu'à atteindre la troisième zone

marquée par le début du durcissement structural où la structure cristalline du matériau est formée et demeure stable.

1.2.5 Structure du PET semi-cristallin

Le PET peut cristalliser en différentes structures cristallines selon les conditions de mise en forme : en température, par sollicitation mécanique ou par refroidissement. Il peut cristalliser aussi sous des conditions statiques soit par recuit à une température supérieure à sa température de transition vitreuse soit par refroidissement lent isotherme à partir de l'état fondu. Le PET semi-cristallin est caractérisé par sa température de fusion T_f au-dessus de laquelle il est à l'état liquide et où ses chaînes sont réparties d'une manière aléatoire caractéristique de la phase amorphe. A partir de l'état fondu, des mécanismes thermodynamiques se déclenchent ; il s'agit de la germination et de la croissance à l'origine de la structure cristalline.

Les lamelles cristallines ont une structure multi-échelle ordonnée dont la plus petite unité est arrangée sous une structure triclinique ne contenant qu'un motif constitutif. Les positions caractéristiques des atomes sont déterminées par diffraction des rayons X aux grands angles en considérant les intensités des pics du spectre (Daubeny and Bunn 1954) (Figure 1.5). La figure 1.6 montre le schéma de la maille cristalline du PET dont l'axe $\vec{a}$ de la maille élémentaire est dans la même direction que la ligne d'interaction des électrons π des noyaux aromatiques, l'axe $\vec{b}$ correspond à la direction des interactions dipôle-dipôle des groupes carboxyles des chaînes du polymère et l'axe $\vec{c}$ est confondu avec l'axe des chaînes. Les paramètres de la maille triclinique du PET sont donnés dans le tableau 1.2. Les valeurs des paramètres de mailles varient de 1% au maximum car elles dépendent de la forme (fibre ou film,…) (Sun, Zhang et al. 1988) et du traitement mécanique ou thermique appliqué au matériau (Heuvel and Huisman 1978, Thistlethwaite, Jakeways et al. 1988).

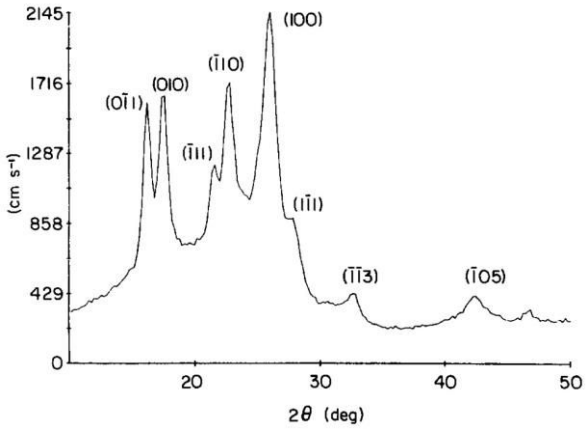


Figure 1.5 : Diffractogramme d'un PET semi-cristallin non orienté indiquant les indices de Miller des plans diffractant (Bellare, Cohen et al. 1993).

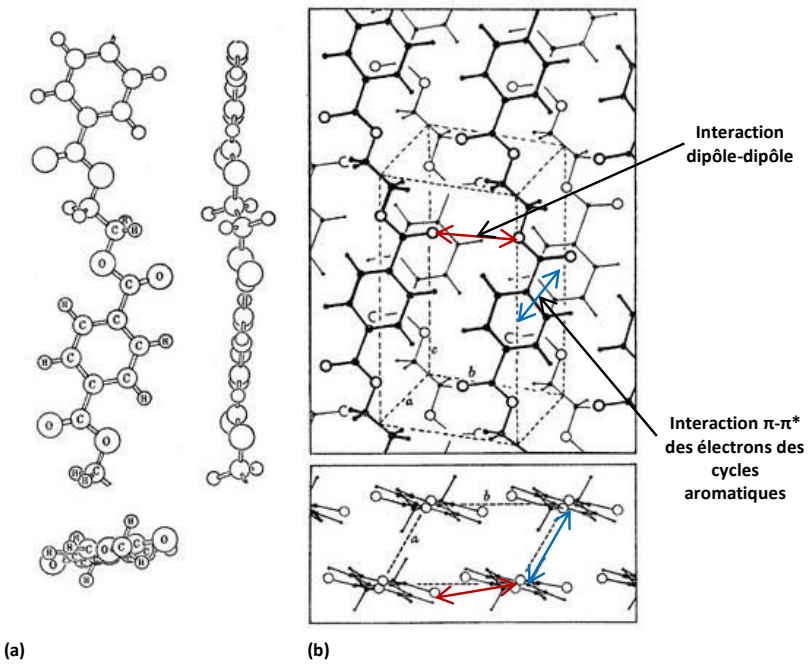


Figure 1.6 : (a) Configuration de la molécule et (b) de la maille élémentaire triclinique du PET semi-cristallin (Daubeny and Bunn 1954).

Tableau 1.2 : Paramètres de la maille triclinique du PET déterminés par Daubeny *et al.* (Daubeny and Bunn 1954).

Paramètres de maille					
a	b	c	$\alpha=(\vec{b},\vec{c})$	$\beta=(\vec{a},\vec{c})$	$\gamma=(\vec{a},\vec{b})$
4,56 Å	5,94 Å	10,75 Å	98,5°	118°	112°

Dans le PET semi-cristallin, les chaînes macromoléculaires se replient entre elles et s'organisent sous forme de mailles puis de lamelles cristallines (cristallites) reliées par une phase

amorphe où les chaînes se présentent en pelotes statiques. La longueur d'une macromolécule est généralement de l'ordre du 0,1 à 1 μm ce qui est largement supérieur à la taille des mailles cristallines ~0,01 μm (Wunderlich 1973). Ceci nous permet de conclure qu'une même chaîne macromoléculaire pout se replier sur elle-même dans une même lamelle et peut appartenir à la fois à la phase cristalline et à la phase amorphe (Figure 1.7). L'ordre cristallin ne peut être total c'est la raison pour laquelle on l'appelle polymère semi-cristallin caractérisé par un taux de cristallinité en volume X_v ou en masse X_m.

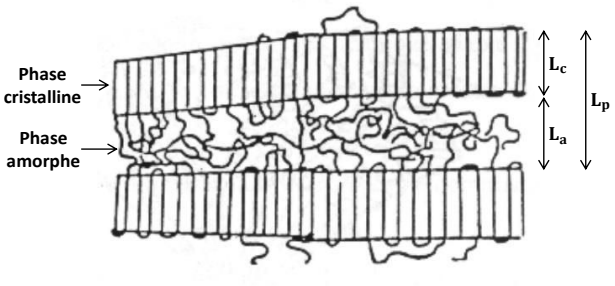


Figure 1.7 : Schéma de la structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin (Jourdan 1987).

Fulchiron *et al.* (Fulchiron, Gauthier et al. 1993) ont réussi à calculer, par analyse en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et mesure de densité, les épaisseurs des lamelles cristallines et amorphes notées respectivement L_c et L_a. La longue période est quant à elle déterminée selon deux différentes méthodes :

- La position du premier maximum de la fonction de corrélation et qui sera notée L_{pc},
- Ou la position du premier maximum de l'interface de la fonction de distribution et qui sera notée L_{pi}.

Les valeurs données dans le tableau 1.3 sont calculées pour le cas d'un PET cristallisé par recuit isotherme et dont le taux de cristallinité en volume varie de 32 à 53%.

Tableau 1.3 : Longue période et largeur des lamelles cristallines et amorphes du PET d'après Fulchiron *et al.* (Fulchiron, Gauthier et al. 1993).

Température de cristallisation	120°C	150°C	170°C	190°C	210°C	230°C
X_c	0,32	0,38	0,42	0,46	0,5	0,53
L_{pc} (nm)	8	8,9	9,6	10	10,3	10,5
L_{pi} (nm)	7	8	8,6	9	9,4	9,6
L_c (nm)	2,4	3,2	3,8	4,4	4,9	5,2
L_a (nm)	5,1	5,2	5,3	5,1	4,9	4,9

Dans des conditions statiques et isothermes l'arrangement moléculaire est décrit tout d'abord par une nucléation ou germination où il y a apparition de germes, ensuite une phase de croissance et enfin une étape de cristallisation secondaire. Les lamelles cristallines issues de la cristallisation secondaire se placent entre les lamelles cristallines issues de la cristallisation primaire qui forment la structure radiale des sphérolites (Daubeny and Bunn 1954). La différence d'indices entre les directions radiales et tangentielles produit une biréfringence qui nous permet d'observer les sphérolites entre polariseurs croisés sous microscope optique. Etant donné que la taille des sphérolites du PET sont très petites (~1µm) et difficilement observables, les étapes de cristallisation observées à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée sont présentées dans la figure 1.8 dans le cas d'un polybutène.

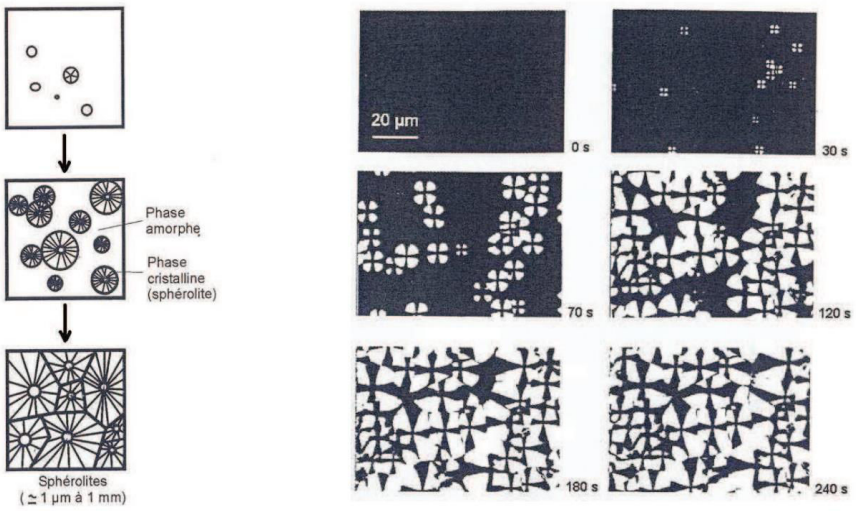


Figure 1.8 : Germination et croissance de la structure cristalline du polybutène suite à un refroidissement isotherme à 80°C depuis l'état fondu (Combette and Ernoult 2005).

Nous observons alors des sphérolites avec un aspect de croix de malte. Pour le PET semi-cristallin, la taille des sphérolites est comprise entre 1 et quelques microns en fonction de son histoire thermique et du processus de cristallisation. Par rapport au centre de germination, les lamelles cristallines sont orientées radialement.

1.3 Processus de cristallisation du PET

La phase cristalline du PET dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques. Ce matériau peut en effet présenter différentes structures cristallines en fonction du processus de cristallisation utilisé. Les traitements thermiques et/ou mécaniques donnent lieu à des morphologies différentes.

1.3.1 Cristallisation thermique

Comme ceci a été détaillé précédemment, la cristallisation thermique par recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse ou par refroidissement lent depuis l'état fondu donne naissance à des sphérolites en passant par deux étapes importantes qui sont la germination (ou nucléation) et la croissance. Selon le processus de cristallisation thermique, les sphérolites peuvent avoir différentes tailles.

Les sphérolites constituent une structure cristalline isotrope suite à une cristallisation par recuit à une température supérieure à la transition vitreuse. Leurs tailles ne dépassent pas les 3 µm. Benatmane (BENATMANE 1992) a montré que pour un recuit à des températures inférieures à sa température de cristallisation froide, le phénomène de nucléation est favorisé par rapport à la croissance. Tandis que pour des recuits à des températures supérieures à sa température de cristallisation froide, la croissance est favorisée par rapport à la nucléation. Dans ce cas, l'interaction entre phase amorphe et cristalline devient plus importante ce qui engendre le grossissement des lamelles cristallines et amorphes au détriment de la nucléation.

1.3.1.1 Cristallisation isotherme

La cristallisation isotherme a été largement étudiée afin de comprendre les mécanismes de cristallisation des matériaux. La problématique de la cinétique de cristallisation a été étudiée premièrement par Keller *et al.* (Keller, Lester et al. 1954) et Hartley *et al.* (Hartley, Lord et al. 1954) et plus tard par Kint *et al.* (Kint and Muñoz-Guerra 2003) en se référant au principe de la cristallisation isotherme d'Avrami (Avrami 1939, Avrami 1940, Avrami 1941) dont l'équation a

été élaborée en supposant une nucléation aléatoire, un taux de nucléation et de croissance constant. La forme générale de l'expression d'Avrami est donnée par l'équation suivante :

$$1 - X_c(t) = exp(-K.t^n) \tag{1.1}$$

où X_c *(t)* est le taux de cristallinité à un instant *t*, *K* la vitesse constante de chauffe ou de refroidissement et *n* est le coefficient d'Avrami compris entre 1 et 4 (caractéristique du mode de germination et de croissance).

Ces auteurs ont suivi l'évolution du taux de cristallinité du PET en réalisant des cristallisations isothermes par recuit à des températures supérieures à celle de la transition vitreuse et par refroidissement depuis l'état fondu. Il a été observé que la cristallisation isotherme du PET depuis l'état vitreux est plus rapide à des températures plus élevées, tandis que l'effet inverse est observé pour le cas du matériau cristallisé depuis l'état fondu. L'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps a une forme sigmoïdale comme ceci est présenté dans la figure 1.9.

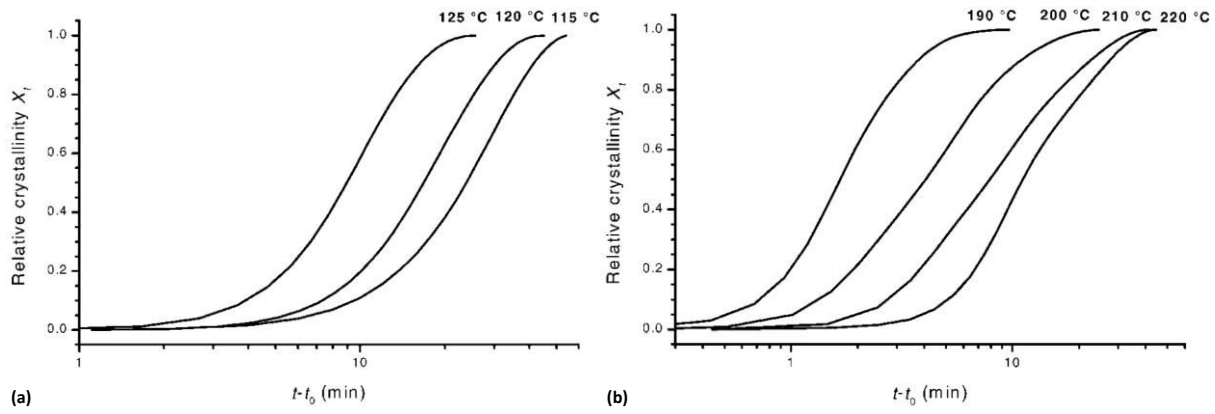


Figure 1.9 : Taux de cristallinité en fonction du temps pour un PET cristallisé (a) à partir de l'état vitreux et (b) depuis l'état fondu aux températures de cristallisation indiquées (Kint and Muñoz-Guerra 2003).

Pour déterminer le coefficient d'Avrami il suffit de linéariser l'équation 1.1 en appliquant un double logarithme comme présenté dans l'expression suivante :

$$ln\big[-ln\big(1 - X_c(t)\big)\big] = ln\, K + n\, ln\, t \tag{1.2}$$

En traçant les courbes de $ln\big[-ln\big(1 - X_c(t)\big)\big]$ en fonction de lnt pour chaque température de cristallisation isotherme des droites sont obtenues ce qui nous permet de déterminer le coefficient d'Avrami *n* et la vitesse de chauffe *K* en calculant respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

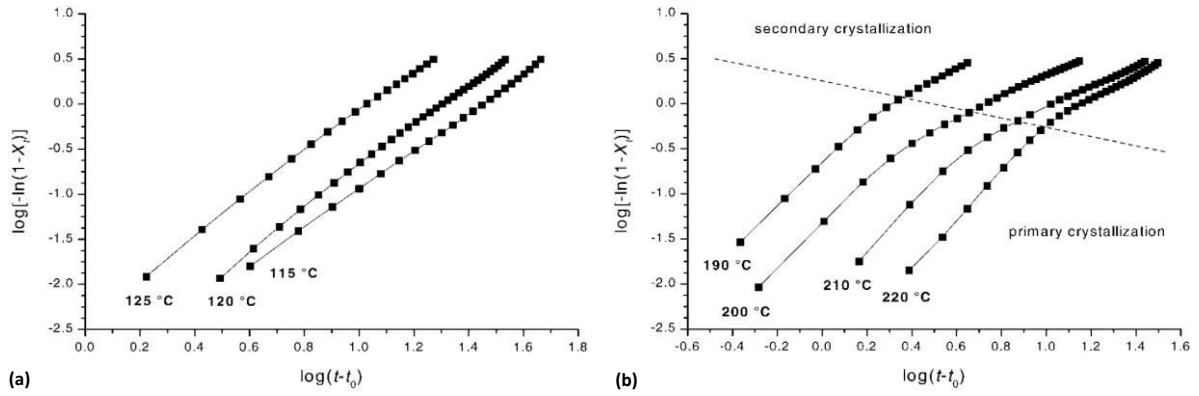


Figure 1.10 : Courbe d'Avrami pour une cristallisation isotherme à partir de (a) l'état vitreux et (b) l'état fondu pour les températures indiquées (Kint and Muñoz-Guerra 2003).

La figure 1.10 (a) correspondant à la cristallisation isotherme du PET depuis l'état vitreux, montre des tendances linéaires caractérisant principalement le processus de cristallisation primaire incluant à la fois la nucléation et la croissance de la structure cristalline. La figure 1.10 (b) correspondant à la cristallisation isotherme du PET depuis l'état fondu, montre un comportement à deux régimes où la pente du premier est nettement supérieure à celle du deuxième. Le premier régime décrit la cristallisation primaire tandis que le second décrit la cristallisation secondaire qui se déroule dans les régions inter-lamellaires avec un taux plus faible que celui de la cristallisation primaire. C'est seulement quand les sphérolites se touchent que le taux de cristallisation secondaire prend le dessus.

Les nombreux travaux réalisés sur la cristallisation du PET montrent que le mode d'arrangement des chaînes en structure cristalline, déterminé par le calcul du coefficient d'Avrami, dépend de la température. Van Antwerpen *et al.* (Van Antwerpen and Van Krevelen 1972) ont réalisé des mesures en diffusion de lumière qui ont permis de déterminer les vitesses de croissance des zones cristallines sur un grand intervalle de température. Kint *et al.* (Kint and Muñoz-Guerra 2003) ont tracé l'évolution du temps à partir duquel le taux de cristallisation atteint 50% de sa valeur maximale noté $t_{1/2}$ en fonction de la température de cristallisation (Figure 1.11). Le résultat montre que la vitesse de cristallisation dépend fortement de la température à laquelle le matériau cristallise. Au-dessous de la température de fusion, le processus de cristallisation est lent ($t_{1/2}$ élevé) alors que si la température de cristallisation T_c diminue, le taux de cristallinité augmente et la vitesse de cristallisation ($t_{1/2}$ faible) atteint un maximum dans l'intervalle de températures compris entre 160°C et 180°C.

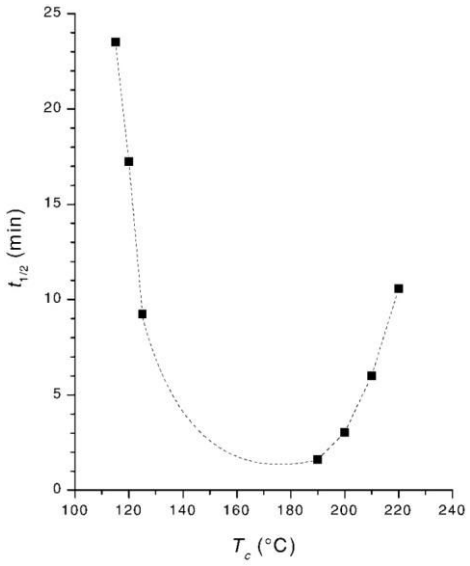


Figure 1.11 : Evolution du $t_{1/2}$ en fonction de la température de cristallisation (Kint and Muñoz-Guerra 2003).

1.3.1.2 Cristallisation non-isotherme

La cristallisation non-isotherme a été développée par Ozawa (Ozawa 1971). Il a utilisé l'équation d'Avrami pour la cristallisation isotherme en réalisant des refroidissements isothermes depuis l'état fondu mais à différentes vitesses de refroidissement. L'équation d'Ozawa est décrite dans l'expression suivante :

$$1 - X_c(t) = exp\left(\frac{-K(T)}{C^m}\right) \tag{1.3}$$

Où $X_c(t)$ est le taux de cristallinité à un instant t, $K(T)$ est la fonction de refroidissement à la température T, C est la vitesse de refroidissement et m est le coefficient d'Ozawa (ou d'Avrami) caractéristique du mode de germination et de croissance.

Ghasemi *et al.* (Ghasemi, Carreau et al. 2012) ont étudié la cristallisation non-isotherme du PET et ils ont tracé ainsi l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps. Les courbes retrouvées ont une allure sigmoïdale comme pour le cas de la cristallisation isotherme et montrent que plus la vitesse de refroidissement est grande plus le phénomène de cristallisation est rapide comme le montre la figure 1.12.

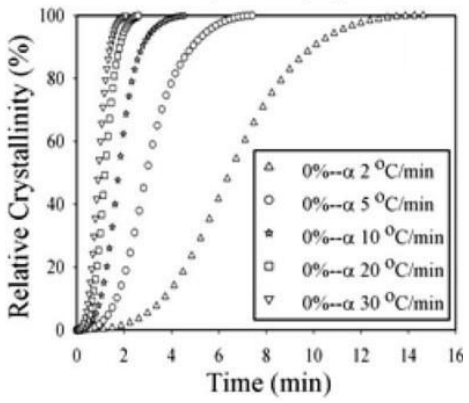


Figure 1.12 : Taux de cristallinité relatif du PET en fonction du temps pour différentes vitesses de refroidissement (Ghasemi, Carreau et al. 2012).

Pour déterminer le coefficient d'Ozawa et la fonction de refroidissement *K(T)*, les auteurs ont réalisé une linéarisation en appliquant deux fois le logarithme à l'équation d'Ozawa (Equation 1.3) ce qui donne l'expression suivante:

$$ln\left[-ln\left(1-X_c(t)\right)\right] = ln\,K(T) - m\,ln\,C \tag{1.4}$$

Ainsi, ils tracent $ln\left[-ln\left(1-X_c(t)\right)\right]$ en fonction de *ln C* comme le montre la figure 1.13. Le coefficient d'Ozawa et la fonction de refroidissement sont déterminés en calculant respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine des droites obtenues.

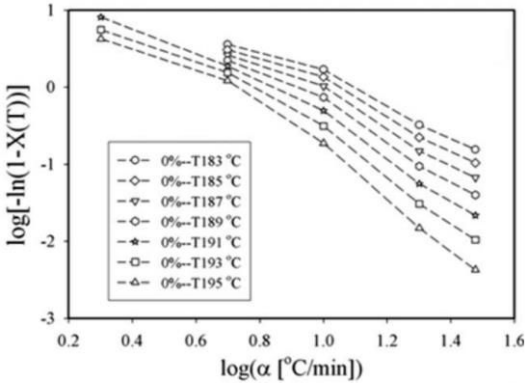


Figure 1.13 : Courbes d'Ozawa pour une cristallisation non-isotherme du PET (Ghasemi, Carreau et al. 2012).

Comme pour le coefficient d'Avrami, les valeurs de *m* montrent que, généralement, la cristallisation est initiée par des nucléation hétérogènes suivies par une croissance tridimensionnelle des sphérolites. Jabarin (Jabarin 1989) a montré l'effet de la masse molaire sur

la cristallisation du PET. En effet plus les chaînes macromoléculaires sont longues plus la cristallisation est ralentie. Il observe en plus que lorsque la vitesse de refroidissement augmente la température et l'enthalpie de cristallisation (le taux de cristallinité) diminuent.

1.3.2 Cristallisation induite par déformation

Le PET est connu pour avoir une cinétique de cristallisation lente. Son taux de cristallinité varie en fonction de la vitesse de refroidissement depuis l'état fondu. En plus de la cristallisation thermique, ce matériau peut cristalliser sous élongation quand il est dans l'état caoutchoutique c'est-à-dire au-dessus de sa température de transition vitreuse T_g. Il est cependant très important de comprendre le développement de la phase cristalline en fonction des conditions de chargement (traitement thermique, température, vitesse de déformation, …). Plusieurs auteurs ont étudié ce phénomène en utilisant diverses techniques telles que la spectroscopie Infrarouge, la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, … en appliquant différentes conditions expérimentales. D'après Gorlier et al. (Gorlier, Haudin et al. 2001), nous pouvons admettre que la déformation du PET mène à :

- La diminution du taux de conformations *gauche* du groupement glycol à cause de l'allongement des chaînes observé par analyse infrarouge à transformée de Fourier par Ward *et al.* (Ward 1985) et plus tard par Ajji *et al.* (Ajji, Cole et al. 1995),
- Le basculement progressif du cycle aromatique dans le plan de la sollicitation (Ward 1985, Lapersonne, Tassin et al. 1994),
- Le développement d'une phase amorphe très orientée avec des chaînes en conformation *trans*. Les chaînes en conformation *gauche* sont confinées dans une phase amorphe moins orientée (Ward 1985, Lapersonne, Bower et al. 1992, Dargent, Grenet et al. 1994)
- Et l'apparition de cristallites orientées (Heffelfinger and Schmidt 1965, Lapersonne, Tassin et al. 1991) de petites tailles ce qui permet au matériau de garder sa transparence optique.

Kawakami *et al.* (Kawakami, Hsiao et al. 2004) et Gorlier *et al.* (Gorlier, Haudin et al. 2001) ont réalisé une étude *in situ* du développement de la microstructure du PET initialement amorphe au cours de la déformation à une température supérieure à T_g (90°C). Les résultats ont montré que la courbe du comportement mécanique du matériau présente trois zones notées (I, II, et III) présentées dans la figure 1.14 (a). Gorlier *et al.* (Gorlier, Haudin et al. 2001) ont attribué le

processus d'orientation des chaines macromoléculaires à la zone de déformation plastique (Zone I). Kawakami *et al.* (Kawakami, Hsiao et al. 2004) sont en parfait accord avec ce point de vue. Cependant ils ont montré que l'orientation des chaînes macromoléculaires conduit à la formation de la mésophase qui caractérise une phase transitoire ordonnée. Cette mésophase a un rôle important dans la formation des nucléi. Une fois les nucléi formés, le processus de grossissement des cristallites est facilité par l'orientation des chaînes macromoléculaires de la mésophase. Ce processus a lieu au début de la zone II. Cette zone représente le début du durcissement structural caractérisé par le développement à la fois de cristallites imparfaites et la formation d'une structure cristalline et un réseau cristallin tridimensionnel. Elle est marquée par différentes étapes qui ont lieu simultanément telles que la nucléation, le grossissement et l'orientation. Gorlier *et al.* (Gorlier, Haudin et al. 2001) ont montré que le développement de la structure cristalline ne peut être dû qu'au processus de refroidissement (trempe) du matériau au moment où l'essai est arrêté dans cette zone. Quant à la zone III, les observations de Kawakami *et al.* (Kawakami, Hsiao et al. 2004) ne sont pas en accord avec celles de Gorlier *et al.* (Gorlier, Haudin et al. 2001). Ces derniers ont montré que l'étape de grossissement de la phase cristalline commence au début de la contrainte linéaire (Figure 1.14-b) qui coïncide avec l'apparition du pic de diffraction du plan $(\bar{1}03)$ indiquant la formation d'une parfaite structure cristalline. Même s'ils ont conclu sur le fait que la structure cristalline du matériau atteint un certain niveau de stabilité, Kawakami *et al.* ont montré que dans cette zone la fraction cristalline augmente avec la déformation et que la structure cristalline continue à se perfectionner jusqu'à la rupture du matériau.

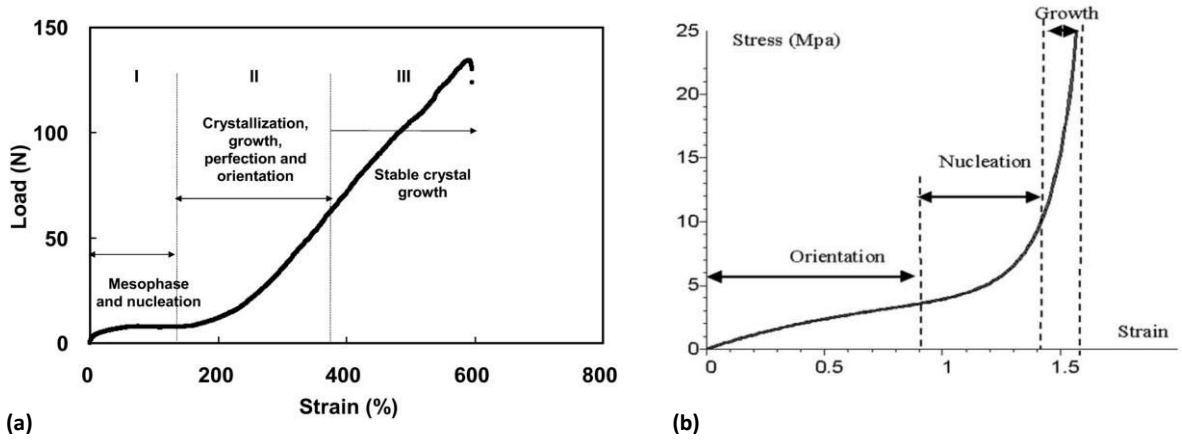


Figure 1.14 : Développement de la structure du PET déformé en traction uniaxiale à T=90°C vue par (a) Kawakami *et al.* (Kawakami, Hsiao et al. 2004) et (b) Gorlier *et al.* (Gorlier, Haudin et al. 2001).

La cristallisation induite par déformation dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. La cinétique de cristallisation croit suite à l'augmentation de la

température ce qui diminue le niveau critique d'orientation qui mène à la formation d'un réseau cristallin. D'après Ajji *et al.* (Ajji, Cole et al. 1995), ce niveau d'orientation est atteint à un taux d'étirage seuil suivi par deux régimes (Salem 1992):

- Augmentation rapide du taux de cristallinité avec le taux d'étirage (saut de cristallisation).
- Chute de la vitesse de cristallisation à partir d'un taux de cristallinité estimé à 15% selon Salem (Salem 1992) et s'élève à 20% selon Ajji *et al.* (Ajji, Cole et al. 1995). Ces auteurs affirment qu'à ce stade, les cristallites sont assez nombreuses pour créer un réseau tridimensionnel. Le mouvement des chaines macromoléculaires est alors gêné par la formation de ce réseau ce qui ralentie leur orientation (Clauss and Salem 1995).

En déformant le matériau à des températures proches mais supérieures à sa température de transition vitreuse, la mobilité de ses chaînes augmente ce qui induit des effets simultanés de relaxation et de cristallisation (Salem 1992). Ces deux phénomènes sont donc en compétition. En effet, pour cette gamme de températures, la relaxation des chaînes macromoléculaires prédomine la cristallisation pour des vitesses faibles ($< 1\ s^{-1}$). Au contraire, pour des vitesses de déformation élevées ($> 2\ s^{-1}$) la cristallisation prédomine sur le phénomène de relaxation.

1.4 Comportement mécanique des polymères

Au cours de la sollicitation, les matériaux polymères subissent différents micromécanismes de déformation selon leur microstructure initiale et les paramètres expérimentaux utilisés.

1.4.1 Micromécanismes de déformation des polymères

1.4.1.1 Déformation des polymères amorphes

Bien que les propriétés élastiques et viscoélastiques soient considérables pour les fabricants et les utilisateurs des matières plastiques, la réponse du matériau en grande déformation est d'une grande importance. A des taux de déformation de l'ordre de 2 %, les polymères amorphes subissent une déformation plastique locale caractérisée par la formation soit de bandes de cisaillement, soit de cavitations (craquelures) connues sous le nom de « crazes », soit par l'interaction entre ces deux micromécanismes de déformation plastique (Bucknall 1977). Le processus de cisaillement est décrit par la formation de bandes de cisaillement sans perte de

cohésion entre les chaînes macromoléculaires du matériau. La densité du matériau demeure alors constante. Le processus de cavitation crée des vides dans le matériau ce qui induit une décohésion au sein du matériau et donc une perte de densité.

(i) Bandes de cisaillement

Dans le cas d'un essai de traction où la rupture ne se produit pas avant l'écoulement plastique, des bandes de cisaillement diffuses sont observées (Perez and Monnerie 1992). Il s'agit d'une déformation en cisaillement caractérisée par une distorsion de la forme sans variation significative de la densité du matériau. Dans un polymère amorphe, ces bandes de cisaillement sont orientées dans une direction proche de celle de la contrainte de cisaillement maximale. Au-delà de la limite élastique, ces bandes se propagent tout au long de l'éprouvette. Ce micromécanisme de déformation est étroitement lié à l'hétérogénéité de la microstructure du polymère amorphe (Tomita and Uchida 2003). Les bandes de cisaillement ont été observées pour la première fois par Whitney (Whitney 1963) suite à des essais de compression réalisées sur du polystyrène. L'outil de compression a généré des concentrations de contraintes sur la surface du matériau ce qui a donné lieu à un ensemble de bandes de cisaillement qui se propagent tout au long de l'éprouvette avec un angle d'environ 45° (Figure 1.15). D'autres travaux ont permis d'observer ce même phénomène suite à un essai de traction sur plusieurs polymères amorphes tels que le PMMA, le PVC et le PET (Brady and Yeh 1971, Salem 1992).

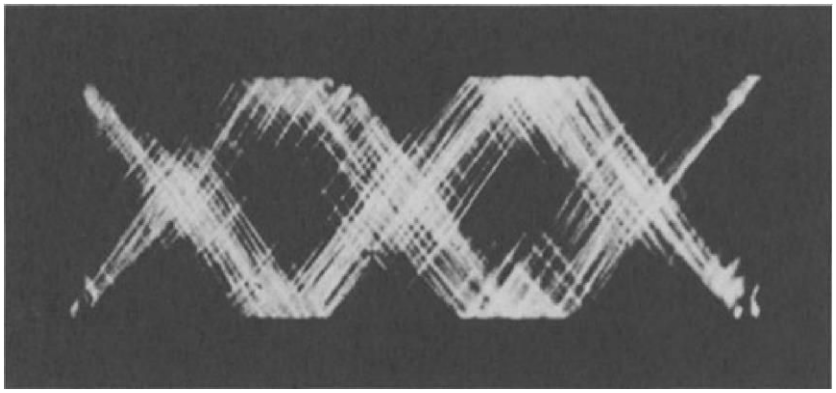


Figure 1.15 : Bandes de cisaillement formées suite à la compression du polystyrène à 60°C et observées entre deux polariseurs croisés (Bucknall 1977).

Les bandes de cisaillement ont un caractère biréfringent ce qui nous permet de les observer en lumière transmise polarisée. Elles sont aussi observables en lumière transmise ordinaire à incidence rasante en raison de la différence entre l'indice de réfraction des bandes et celui du matériau correspondant. La déformation élevée par cisaillement et la biréfringence

montrent une orientation macromoléculaire élevée à l'intérieur de la bande de cisaillement. La figure 1.16 schématise la relation entre la direction de compression (ou de traction), l'angle des bandes et la direction de l'orientation dans une bande de cisaillement.

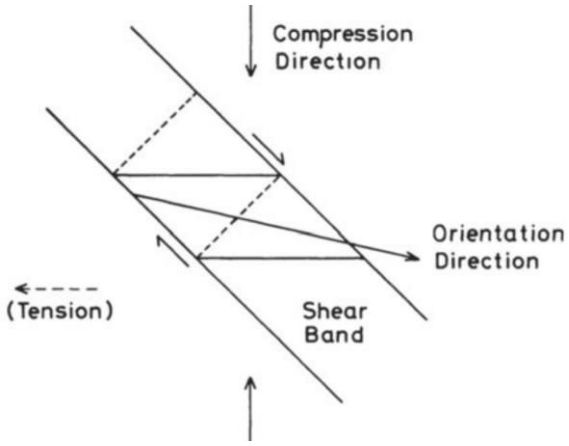


Figure 1.16 : Schématisation des directions caractéristiques des bandes de cisaillement en fonction de la direction de compression ou de traction pour un polymère amorphe (Bucknall 1977).

Cette représentation de la bande de cisaillement dans la figure 1.16 montre qu'elle est applicable à la fois à un matériau déformé en traction uniaxiale ou en compression. Par contre, l'angle formé par la direction d'orientation macromoléculaire et l'axe de compression est très grand par rapport à celui formé par la direction de l'orientation avec l'axe de la traction. Cette observation est très importante quant à la détermination de la relation entre la formation des bandes de cisaillement et des crazes ou craquelures.

(ii) Craquelures ou crazes

L'apparition des crazes est un autre micromécanisme de déformation qui peut se manifester pendant la déformation des polymères amorphes. En appliquant une contrainte de traction au matériau, des petits trous se forment perpendiculairement au plan de la contrainte. Il s'agit d'un processus localisé dans la zone de striction initiant la fracture du matériau. Contrairement à ce qui ce passe dans les métaux, ces trous ne se coalescent pas pour former une fissure mais se stabilisent par la formation de fibrilles (parallèles au plan de la contrainte) qui couvrent l'espace et empêchent l'élargissement des trous. La zone de striction ressemble alors à un réseau interpénétré de vides et de fibrilles comme illustré dans la figure 1.17.

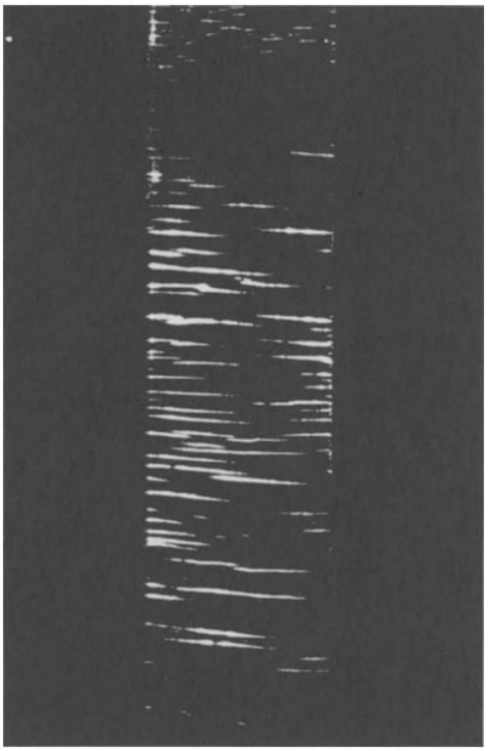


Figure 1.17 : Les crazes dans un PMMA amorphe déformé observé en lumière réfléchi (Bucknall 1977).

L'aspect des crazes est très ressemblant à celui des fissures (Figure 1.17) mais les deux types de défauts ont des propriétés différentes. La distinction entre fissures et crazes a été réalisée par Sauer *et al.* en 1949 (Sauer, Marin et al. 1949). Ces derniers ont montré que le polystyrène amorphe pouvait supporter 20 MN/m^2 en traction même si le matériau présentait des fissures en épaisseur. Sur la base d'études en diffusion des rayons X, ils ont conclu que ces fissures contenaient des chaines macromoléculaires orientées qui permettaient au matériau de supporter une telle charge. Cette théorie a été appuyée plus tard par Kambour *et al.* (Kambour 1966, Kambour, Gruner et al. 1973) qui ont très bien caractérisé la structure et les propriétés des crazes. Du fait de la difficulté de l'observation de l'initiation des crazes, la théorie sur la genèse des craquelures ne fait pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique (Kambour 1966, Argon and Cohen 1990, Kramer and Berger 1990). Le modèle le plus répondu, expliquant le propagation des craquelures, est le modèle de Kramer et Berger (Kramer and Berger 1990).

Le mécanisme de déformation plastique des polymères amorphes par la formation des crazes est présenté dans la figure 1.18. D'après Volynskii *et al.* (Volynskii and Bakeev 2005), l'apparition des crazes se fait en trois étapes. La première étape est appelée nucléation ou germination des crazes initiée au passage de la limite élastique du matériau. Ces craquelures se

développent perpendiculairement au sens de la traction mais leurs largeurs demeurent constantes (étape de croissance). Cette étape se poursuit jusqu'à ce que les crazes traversent au moins la moitié de la section de l'éprouvette ce qui correspond à la zone du plateau dans la courbe de traction. La troisième et dernière étape est appelée élargissement des crazes avec possibilité de rupture interne à grandes déformation. A ce stade, les crazes ont traversé toute la section de l'éprouvette et commencent à s'élargir dans la direction de la traction. Ceci est accompagné par la transformation globale du matériau dans la zone des fibrilles orientées parallèlement à la direction de la traction.

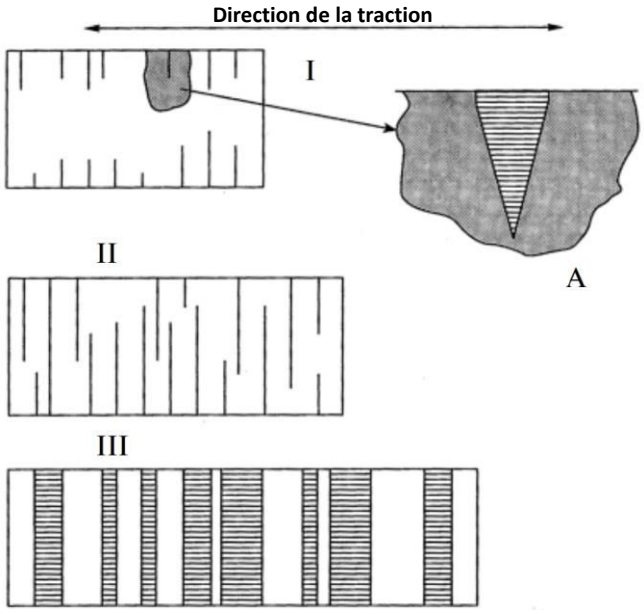


Figure 1.18 : Les étapes de la formation de craquelures pendant la déformation plastique du matériau. « A » est le vertex de la craquelure, I est la nucléation, II est la croissance et III est l'élargissement des craquelures (Volynskii and Bakeev 2005).

Dans les craquelures ou crazes, il existe deux types de fibrilles (Kramer and Berger 1990):

- Les fibrilles primaires qui relient les deux faces de la craquelure (parallèles au plan de l'effort de traction),
- Les fibrilles secondaires qui sont parallèles aux parois de la craquelure (perpendiculaires au plan de l'effort de traction).

La géométrie des crazes est présentée dans la figure 1.19. Elles sont constituées de 30 à 50% de fibrilles dont le diamètre est de l'ordre de 10 nm.

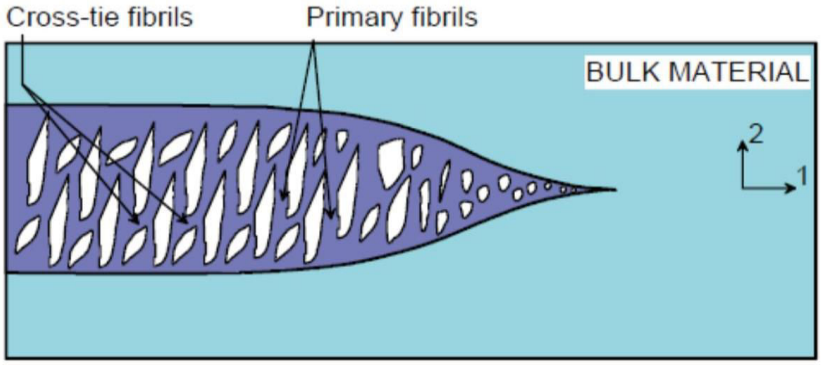


Figure 1.19 : Structure d'une craquelure. L'axe 1 est l'axe de propagation et l'axe 2 présente la direction de la sollicitation mécanique (Kramer and Berger 1990).

La figure 1.20 illustre la genèse de la craquelure qui se réalise en deux temps. Premièrement, il y a apparition de micro-vides sous l'effet du champ de contrainte dilatant appelé pression hydrostatique et notée σ_h (dépend de la géométrie des éprouvettes). Ensuite, la déformation plastique localisée autour des micro-vides donne lieu à une structure fibrillaire (Kramer and Berger 1990).

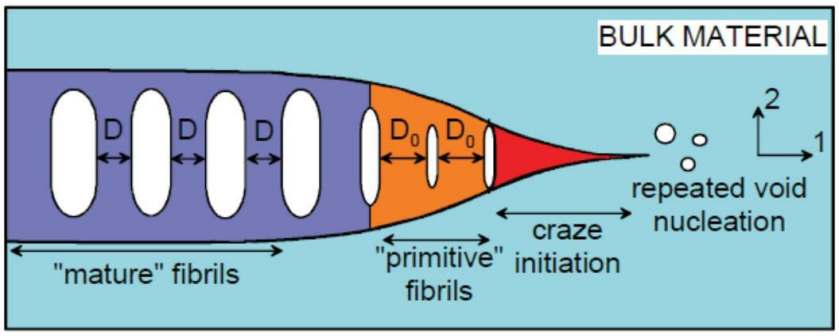


Figure 1.20 : Illustration de la nucléation et la propagation d'une craquelure. L'axe 1 est l'axe de propagation et l'axe 2 présente la direction de la sollicitation mécanique (Kramer and Berger 1990).

Pawlak et Galeski (Pawlak and Galeski 2005) ont montré que le processus de cavitation ne peut avoir lieu que dans les matériaux où la contrainte σ qui leur a été appliquée génère une pression hydrostatique p négative supérieure à la pression nécessaire pour la cavitation notée p_{cav}. Cette pression doit satisfaire l'expression suivante (Equation 1.5) :

$$\frac{\sigma}{3} = -p > -p_{cav} \tag{1.5}$$

Afin d'observer la formation des craquelures dans les polymères vitreux. Plusieurs études par diffusion des rayons X aux petits angles ont montré que cette technique permet de distinguer

entre la formation de vides et la formation de craquelures lors de la déformation comme l'a montré Lovell, Sherratt et Young pour le cas du PMMA trempé (Lovell, Sherratt et al. 1996). Keller (Keller and Pope 1971) a attribué l'accroissement de l'intensité diffusée en SAXS à la déformation par cavitation de la phase amorphe. Le cliché de diffusion obtenu pour un polymère amorphe déformé a été présenté par Salomons (Salomons 1998) (Figure 1.21) et récemment par Stoclet *et al.* (Stoclet, Lefebvre et al. 2014) (Figure 1.22).

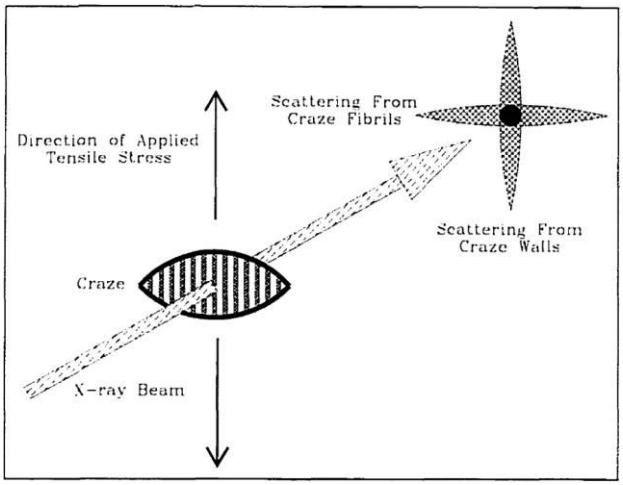


Figure 1.21 : Structure d'une craquelure montrant la diffusion des crazes (parallèlement au sens de la traction) et des fibrilles (perpendiculairement au sens de la traction) (l'axe de la traction est vertical) (Salomons 1998).

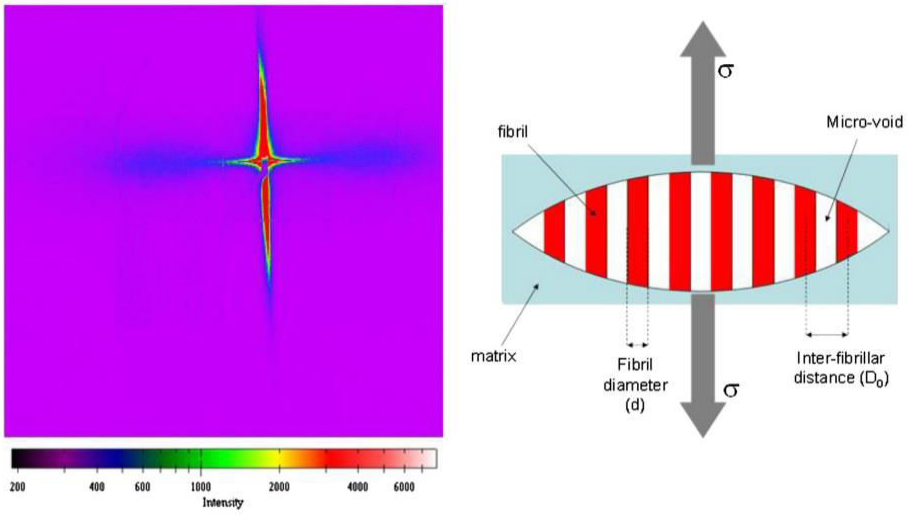


Figure 1.22 : Cliché de diffusion au niveau de la zone de déformation d'un PLA déformé à 25°C et la représentation schématique d'une craquelure (l'axe de la traction est vertical) (Stoclet, Lefebvre et al. 2014).

Ces clichés de diffusion sont identiques à celui d'un polystyrène amorphe déformé étudié par Brown *et al.* en 1984 (Brown, Sindoni et al. 1984). Le cliché de diffusion est composé de :

- Une diffusion intense orientée selon l'axe vertical de la traction et résultant de la diffusion des crazes
- Et de deux lobes équatoriaux liés à la diffusion des fibrilles.

(iii) Interaction entre les bandes de cisaillement et les crazes

Dans certaines conditions d'essai, les deux micromécanismes de déformation peuvent apparaitre simultanément (Sternstein and Ongchin 1969, Sternstein and Myers 1973). Les matériaux déformés en traction uniaxiale sont les plus susceptibles de subir l'apparition simultanée des bandes de cisaillement et des crazes. L'interaction de ces derniers est aussi possible. Leur ordre d'apparition au cours de la déformation a été étudié dans plusieurs travaux. Kambour (Kambour, Gruner et al. 1973) et Bucknall (Bucknall 1977) ont discuté des différentes interactions possibles. L'une des possibilités est que les bandes de cisaillement naissent de la pointe d'une craquelure en croissance interdisant ainsi sa propagation. D'autres études ont montré qu'une craquelure en croissance peut interagir avec des bandes de cisaillement existantes. Dans ce cas, il existe deux possibilités :

- Le chemin de propagation de la craquelure peut être dévié de sa trajectoire et passe à travers les bandes de cisaillement pour ensuite se propager dans la matrice non déformée (Kambour, Gruner et al. 1973).
- L'intersection des bandes de cisaillement peut agir comme un site préférentiel pour l'initiation des crazes.

En effet, d'après des images obtenues par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) montrant des crazes sans bandes de cisaillement, G'sell *et* al. (G'Sell 1988, G'Sell, Hiver et al. 2002) ont déduit qu'il est plus probable que la nucléation de ces bandes se fasse à partir de la pointe des crazes à cause de la concentration de contrainte à cet endroit. La deuxième théorie a été schématisée par Perez (Perez and Monnerie 1992) dans la figure 1.23 les étapes de l'apparition de ces deux micromécanismes de déformation au cours d'un essai mécanique. Il a montré qu'au cours d'un essai de traction, le matériau se déforme plastiquement avec formation de bandes de cisaillement diffuses répandue dans toute la zone déformée (Figure 1.23-c). Ceci est dû à la géométrie bien définie de l'éprouvette étudiée pour éviter tout phénomène de concentration de contrainte (surfaces polies). Les irrégularités des surfaces peuvent induire à la formation de bandes de cisaillement très localisées dans un plan oblique (Figure 1.23-d). La

figure 1.23 (e), décrit un phénomène d'instabilité plastique avec initiation de striction qui se propage dans toute l'éprouvette puis se stabilise. La complexité de la déformation dans les bandes de cisaillement peut induire une déformation irréversible caractérisée par la décohésion locale du matériau. Il s'agit de la formation de craquelures ou crazes de forme lenticulaire (Figure 1.23-f).

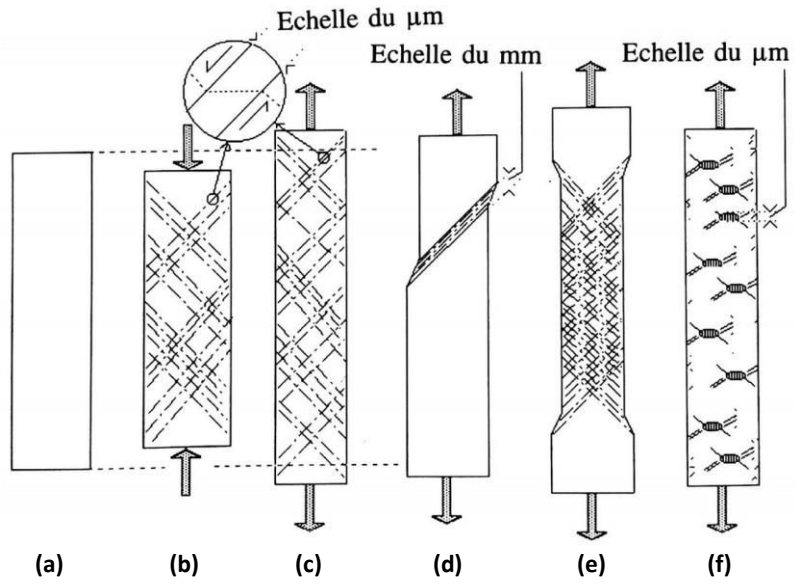


Figure 1.23 : Etapes d'apparition des bandes de cisaillement et des crazes au cours d'un essai mécanique. (a) Eprouvette non déformée, (b) éprouvette soumise à un test de compression, (c) bandes de cisaillement diffuse suite à la déformation d'une éprouvette en traction uniaxiale, (d) bandes de cisaillement localisée, (e) propagation des bandes de cisaillement, (f) apparition des crazes (Perez and Monnerie 1992).

1.4.1.2 Déformation des polymères semi-cristallins

(i) Déformation de la phase amorphe

Dans les polymères semi-cristallins, il existe deux types de phases amorphes selon le taux de cristallinité du matériau étudié : une phase amorphe confinée entre les lamelles cristallines (phase amorphe interlamellaire) pour un taux de cristallinité élevé et une phase amorphe indépendante pour un taux de cristallinité faible. Le Polyéthylène téréphtalate étudié présente un taux de cristallinité d'environ 30% ce qui nous permettra de considérer le premier type de phase amorphe : la phase amorphe interlamellaire. Cette phase est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements de chaînes macromoléculaires et une partie liée aux lamelles cristallines par des molécules liens assurant la transmission des contraintes aux lamelles cristallines dès les premières étapes de la déformation (Castagnet 1998). D'après la littérature, il existe deux modes de déformations de cette phase interlamellaire :

- Le premier mode de déformation est le glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres sous l'effet de la contrainte appliquée (Figure 1.24-b) (Haudin and G'sell 1995, Coulon, Castelein et al. 1999). Ce mode est appelé « glissement interlamellaire » conduisant à une importante orientation des lamelles cristallines dans la direction de la sollicitation.

- Le deuxième mode est la séparation ou le rapprochement interlamellaire en fonction du type de chargement appliqué (traction ou compression perpendiculairement au plan des lamelles cristallines) (Haudin and G'sell 1995) (Figure 1.24-c). Dans notre cas, des essais en traction uniaxiale seront réalisés. Ce type de déformation est caractérisé par une augmentation de la longue période et un désenchevêtrement de la phase amorphe interlamellaire où il y a possibilité d'initiation de microcavités (Castagnet, Gacougnolle et al. 2000, Tijssens, Van der Giessen et al. 2000).

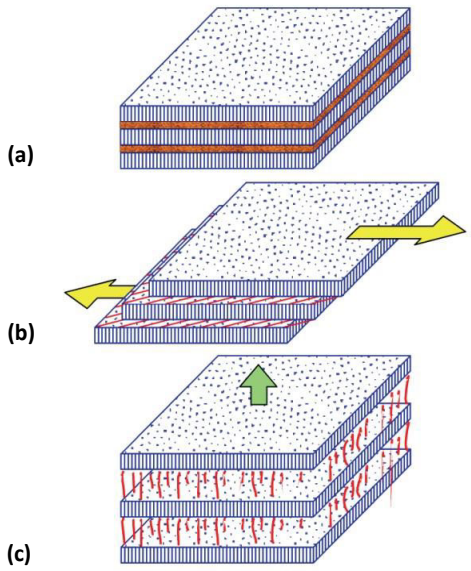


Figure 1.24 : Mécanismes de déformation de la phase amorphe interlamellaire : (a) état non déformé, (b) glissement interlamellaire et (c) séparation interlamellaire (G'Sell and Dahoun 1994).

Le glissement interlamellaire est le mode de déformation prédominant en petites déformations. La variation de l'orientation lamellaire, détectée par SAXS ou WAXS dans le cas du PET déformé en dessous et au-dessus de T_g, permet de mettre en évidence ce type de déformation (Bellare, Cohen et al. 1993, Göschel, Deutscher et al. 1996). En réalisant un essai de traction, la séparation des lamelles cristallines les unes par rapport aux autres contribue à l'augmentation du taux d'étirage (Haudin and G'sell 1995). Keller (Keller and Pope 1971) a

montré, pour le cas du LDPE orienté, que la cavitation au sein de la phase amorphe interlamellaire est caractérisée par l'augmentation de l'intensité diffusée par SAXS avec la déformation.

(ii) Déformation de la phase cristalline

La déformation de la phase cristalline n'intervient que lorsque la déformation de la phase amorphe interlamellaire est maximale (chaines très orientées dans la direction de sollicitation). Ceci est dû au caractère rigide des lamelles cristallines. Les polymères semi-cristallins se déforment selon plusieurs modes de déformations cristallographiques tels que le glissement, le maclage et la transformation martensitique (Bowden and Young 1974, Haudin, Escaig et al. 1982, Lin and Argon 1994, Haudin and G'sell 1995). Le mécanisme le plus important est le glissement cristallographique caractérisé par un plan (hkl) et une direction [uvw] identifiant ainsi le « système de glissement » illustré dans la figure 1.25. Contrairement aux métaux, Peterlin (Peterlin 1971) a montré que les systèmes de glissement actifs sont ceux dont le plan contient l'axe des chaînes macromoléculaires. Cette restriction est due à la présence de liaisons covalentes fortes le long des chaînes. Etant parallèles aux chaînes, les plans de glissement n'activent que les liaisons de van der Waals qui assurent les liaisons entre les chaînes (Lin and Argon 1994).

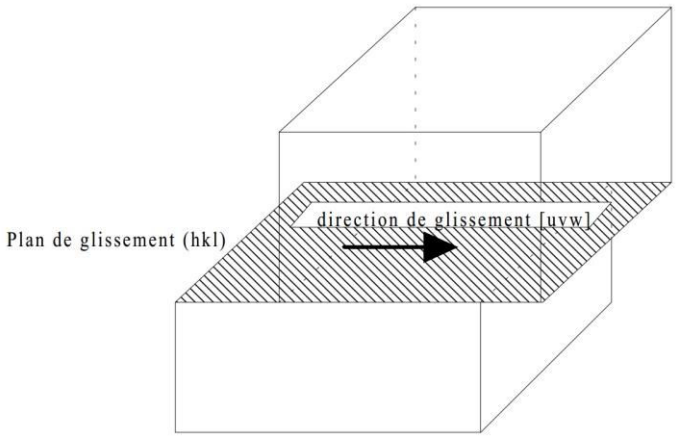


Figure 1.25 : Système de glissement cristallographique (Haudin and G'sell 1995).

Deux types de glissement sont observés suite à la déformation des polymères isotropes cristallisés en masse.

- Le glissement dans la direction des chaînes connu sous le nom de « chain slip » qui induit une translation dans l'axe des chaînes (Figure 1.26-a).

- Le glissement perpendiculaire à la direction des chaînes connu sous le nom de « transverse slip » (Figure 1.26-b) où le plan de glissement demeure dans l'axe des chaînes mais la direction de glissement est perpendiculaire à la direction des chaînes. D'après une étude réalisée par Bellare *et al.* (Bellare, Cohen et al. 1993) sur l'évolution de structure du PET à 190°C au cours d'un essai mécanique, le glissement dans la direction des chaînes « chain slip » ((100)[001]) est le glissement dominant orientant ainsi la normale aux lamelles cristallines vers l'axe de la sollicitation mécanique. Aussi, cette étude a montré que le « transverse slip » ((100)[010]) contrôle l'orientation des lamelles cristallines dans le plan perpendiculaire à la direction de sollicitation.

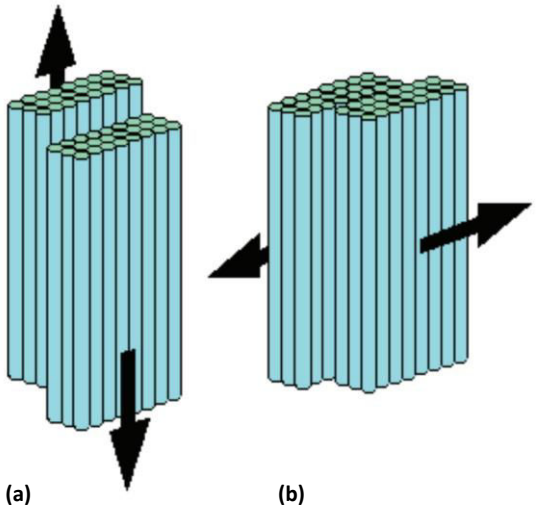


Figure 1.26 : Systèmes de glissement. (a) Glissement dans la direction des chaînes « Chain slip » et (b) glissement perpendiculaire à l'axe des chaînes « transverse slip » (G'Sell and Dahoun 1994).

(iii) Déformation de la structure semi-cristalline globale (phase amorphe et phase cristalline)

Les zones cristallines et amorphes des polymères semi-cristallins soumis à une sollicitation mécanique subissent des déformations en traction, en cisaillement ou en compression selon l'orientation des lamelles cristallines dans les sphérolites (Balta-Calleja and Peterlin 1969, Peterlin 1971, Schultz 1974, Friedrich 1983, Fond and G'sell 2002). Aux premières valeurs de la déformation a lieu le phénomène de séparation et glissement interlamellaire suivi par le mécanisme de cisaillement de l'empilement de lamelles cristallines et de phase amorphe. La longue période voit alors sa valeur augmenter au fur et à mesure que le matériau se déformé. Le cisaillement est ensuite transmis aux cristallites induisant le glissement des chaînes macromoléculaires des lamelles cristallines les unes par rapports aux autres et qui

tendent à s'orienter selon la direction de la sollicitation. A grande déformation, nous pouvons observer une fragmentation de la structure cristalline. Les lamelles cristallines sont alors détruites donnant lieu à des blocs de plus en plus petits reliés entre eux par une phase amorphe interlamellaire étirée selon l'axe de la traction. Cette nouvelle structure est appelée « structure fibrillaire » illustré dans la figure 1.27. Ce mécanisme de destruction est amplifié par un effet de compression latéral des cristallites (Fond and G'sell 2002).

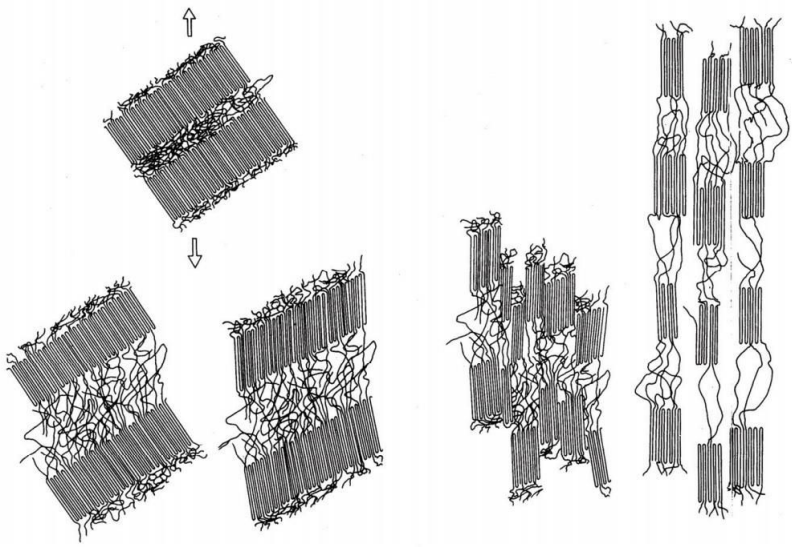


Figure 1.27 : Illustration du modèle de Schultz pour la déformation des polymères semi-cristallins (Schultz 1974).

Un autre modèle a été avancé par Nitta et Takayangi (Nitta and Takayanagi 1999, Nitta and Takayanagi 2000) en étudiant la déformation d'un polypropylène. Ce modèle est valide dans le cas où les polymères semi-cristallins sont orientés de façon à ce que le phénomène de glissement cristallographique ne puisse pas avoir lieu. Pendant un essai de traction, la phase amorphe interlamellaire est étirée. Les molécules liens transmettent alors les contraintes vers les lamelles cristallines. Une force de flexion s'applique causant la fissuration des cristallites. Des blocs cristallins de plus petites tailles se forment.

(iv) Déformation des sphérolites

La structure des sphérolites est connue par le caractère anisotrope des lamelles cristallines par rapport à la direction de sollicitation. Ces lamelles sont caractérisées par un arrangement radial dans les trois directions de l'espace. La déformation des sphérolites n'est donc pas homogène à cause de l'orientation des lamelles dans les différentes régions (Régions polaire, diagonale et équatoriale) comme illustré dans la figure 1.28 (Haudin and G'sell 1995). Dans les

régions polaires, les lamelles cristallines sont parallèles à la direction de sollicitation. Elles subissent une compression latérale provoquant leur fragmentation et leur orientation dans le sens de la sollicitation. Dans les régions diagonales, les lamelles cristallines sont orientées à 45° par rapport à l'axe du chargement. Deux mécanismes de déformation peuvent avoir lieu simultanément: séparation lamellaire et glissement (Haudin and G'sell 1995). La déformation des sphérolites est initiée dans les régions équatoriales. Les lamelles cristallines sont perpendiculaires à la direction de sollicitation. Le mécanisme de déformation qui intervient est principalement la séparation lamellaire caractérisée par une augmentation de la longue période.

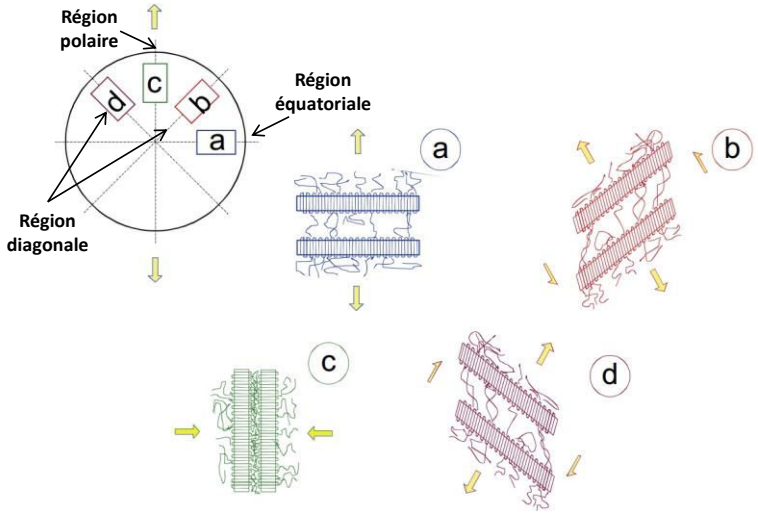


Figure 1.28 : Régions d'arrangement des lamelles cristallines dans les sphérolites (Aboulfaraj, G'sell et al. 1995).

(v) Micromécanismes de l'endommagement volumique

Les premières étapes de la déformation des polymères semi-cristallins concernent particulièrement la phase amorphe interlamellaire (Schultz 1974). Comme décrit dans la partie 1.4.1.1 de ce chapitre, la déformation dans les polymères homogènes amorphes est caractérisée par le développement de bandes de cisaillements à 45° par rapport à la direction de sollicitation dont l'intersection forme une zone de grande déformation au sein de laquelle apparait une craquelure (craze) (Kinloch 2013) (Figure 1.29).

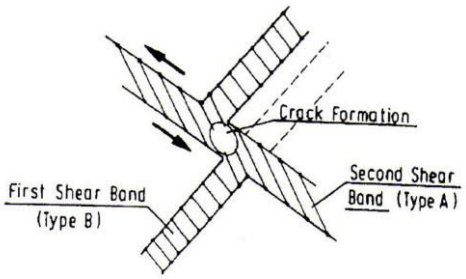


Figure 1.29 : Processus de cavitation de la phase amorphe par intersection de bandes de cisaillement (Friedrich 1983).

Le modèle de Schultz (Schultz 1974) concernant la déformation de la structure cristalline des polymères semi-cristallins illustré dans la figure 1.27 a été adopté par Friedrich en 1983 (Friedrich 1983) en incluant le phénomène de cavitation (Figure 1.30). Ce phénomène dépend de la vitesse de déformation et de la température. Au cours de la déformation à des températures inférieures à la température de transition vitreuse, des microvides se forment dans la phase amorphe interlamellaire induisant la relaxation des contraintes. Au-dessus de T_g, le phénomène de glissement est favorisé par l'augmentation de la mobilité des chaînes ce qui permet de retarder la formation des cavités (Castagnet, Gacougnolle et al. 2000).

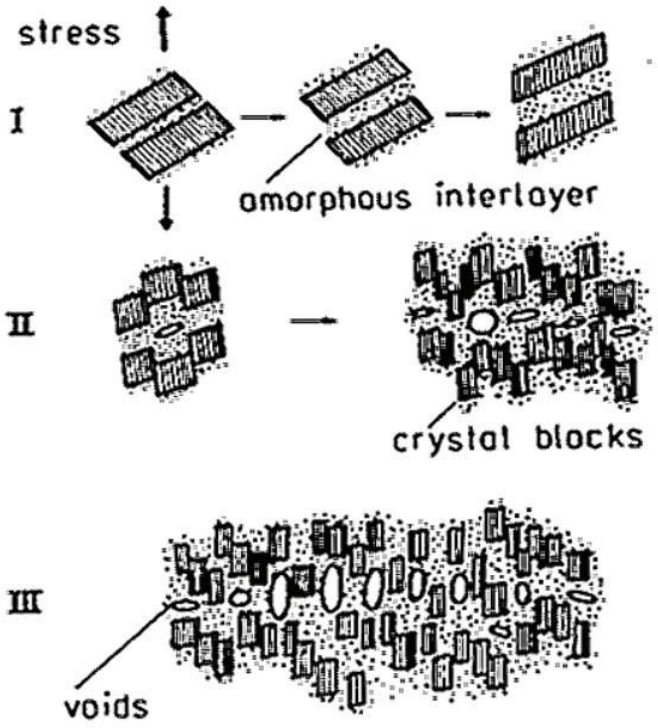


Figure 1.30 : Processus de cavitation de la phase amorphe interlamellaire au cours d'un essai de traction (Friedrich 1983).

1.5 Intérêt des méthodes spectroscopiques pour l'étude de la déformation du PET

1.5.1 Analyse vibrationnelle : Spectroscopie Raman

Dans cette partie nous allons expliquer quelques informations que nous pouvons extraire d'un spectre Raman. Un état de l'art sera réalisé sur l'utilisation de la spectroscopie Raman pour le cas du Polyéthylène téréphtalate (PET) et particulièrement dans l'étude de son comportement mécanique et thermique. Le principe de la spectroscopie Raman, basé sur l'interaction rayonnement/matière, est détaillé dans l'annexe B.

Le spectre Raman est composé à la fois d'une diffusion Stokes et d'une diffusion anti-Stocks. Ces deux parties sont symétriques en position et centrées autour de la fréquence d'excitation notée v_0. La seule diffusion généralement observée par les spectromètres Raman est la diffusion Raman Stokes qui est plus intense à température ambiante. En effet, d'un point de vue quantique pour une température donnée, le niveau d'énergie d'une molécule suit la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann.

Le spectre Raman est caractérisé par un ensemble de bandes vibrationnelles chacune caractéristique d'un mode de vibration spécifique d'une liaison chimique du matériau. Dans la figure 1.31, Colomban a résumé les principales informations que nous pouvons extraire d'une bande vibrationnelle prélevée au sein d'un spectre Raman (Colomban and Corset 1999, Gouadec and Colomban 2007).

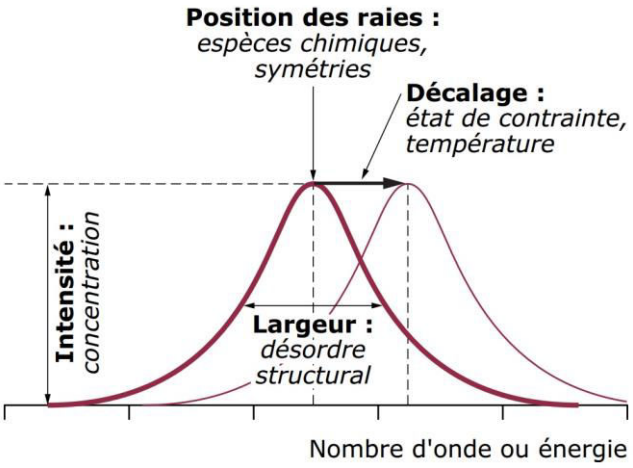


Figure 1.31 : Informations extraites d'une bande vibrationnelle d'un spectre Raman (Colomban 2002).

La position de la bande vibrationnelle renseigne sur la nature de la liaison chimique. En effet, le spectre Raman est composé de trois domaines de vibrations différents : Les modes externes, les modes internes et les modes d'interaction (Figure 1.32).

- Les modes externes sont la conséquence d'un mouvement de chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres et ils concernent les basses fréquences situées entre 10 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (Colomban 2000).

- Les modes internes permettent de caractériser les conformations et les configurations d'un polymère (Yang, Kang et al. 2004). Ils sont caractéristiques des mouvements locaux à courte portée des liaisons chimiques (0,1 à 0,4 nm). Ces modes peuvent être décomposés en deux groupes : l'intervalle de fréquences de 400 à 1000 cm^{-1} correspond aux modes de déformation par cisaillement (scissoring/bending), bascule (rocking), balancement (wagging) et torsion (twisting). Le deuxième intervalle de 1000 à 3500 cm^{-1} est associé au mode de déformation par élongation (stretching) symétrique ou asymétrique.

- Les modes d'interaction sont situés à hauts nombres d'onde compris entre 2800 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}. Ils correspondent aux liaisons électrostatiques de faibles intensités telles que les liaisons hydrogène ou les interactions de Van de Waals (Colomban, Gruger et al. 1994).

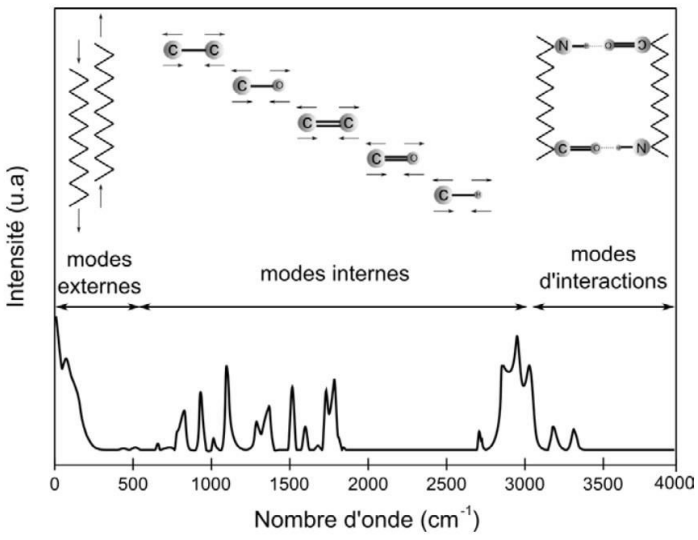


Figure 1.32 : Différents domaines de vibration dans un spectre de diffusion Raman d'un polymère (Martin 2009).

Le décalage en fréquence est expliqué par la présence de contraintes dues à des sollicitations mécaniques ou à des sollicitations thermiques dans le matériau et transférées de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire. Des études ont montré que les sollicitations en traction tendent à déplacer les bandes vibrationnelles vers les plus basses fréquences contrairement aux sollicitations en compression qui tendent à les déplacer vers les plus hautes fréquences (Huang and Young 1994, Young 1997). L'intensité des bandes vibrationnelles nous renseignent sur la concentration de l'espèce chimique dans le volume sondée (COLOMBAN and BADOT 1992).

Le désordre microstructural est décrit par la variation de la largeur à mi-hauteur. Une largeur fine indique une organisation spatiale régulière caractéristique des polymères semi-cristallins tandis que les polymères amorphes sont caractérisés par une grande valeur de la largeur à mi-hauteur le plus souvent modélisée par une fonction Gaussienne (Gouadec 2001, Marcellan 2003).

1.5.1.1 Spécificité de la spectroscopie Raman pour l'étude du PET

La spectroscopie Raman a souvent été utilisée pour étudier le PET à la fois dans son état initial (Ward and Wilding 1977, Štokr, Schneider et al. 1982) ou étiré (Bulkin, Lewin et al. 1985). Le spectre vibrationnel du PET a fait l'objet de nombreuses études et l'une des principales raisons de l'intérêt porté à ces spectres est qu'ils sont capables de caractériser les changements microstructuraux susceptibles d'avoir lieu au cours d'une sollicitation thermomécanique.

Bulkin *et al.* (Bulkin, Lewin et al. 1985) et Ellis *et al.* (Ellis, Román et al. 1995) ont comparé les spectres Raman du PET à l'état amorphe et à l'état semi-cristallin (Figure 1.33).

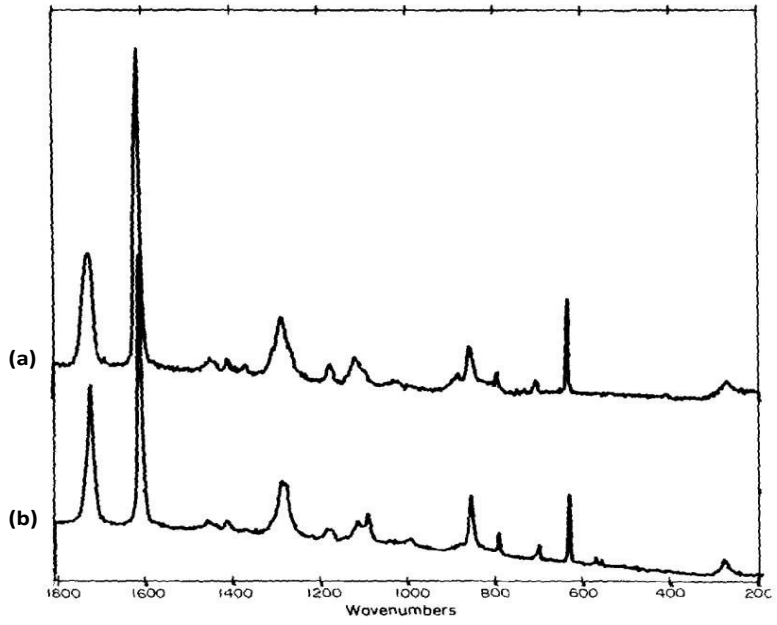


Figure 1.33 : Spectres du PET à l'état (a) amorphe et à l'état (b) semi-cristallin (Bulkin, Lewin et al. 1985).

Les changements les plus marquants en passant de l'état amorphe à l'état semi-cristallin sont l'amincissement de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la double liaison C = O et l'augmentation en intensité de la bande vibrationnelle à 1096 cm^{-1} décrivant l'élongation symétrique de la liaison C(O) – O du groupement ester, l'élongation de la liaison C – C du noyau aromatique et l'élongation de la liaison C – C de l'éthylène glycol (Bulkin, Lewin et al. 1985, Ellis, Román et al. 1995). La bande vibrationnelle la plus intense est située à 1614 cm^{-1} attribuée à l'élongation du noyau aromatique (C – C/C = C). Etant bien localisée et isolée, cette bande vibrationnelle a fait l'objet de nombreuses études sur l'orientation macromoléculaire du matériau.

D'autres bandes vibrationnelles telles que 1003 cm^{-1} et 1033 cm^{-1}, attribuées à l'élongation symétrique des liaisons respectives C – C et C – O de l'éthylène glycol, sont caractéristiques de la conformation « *Gauche* » et donc de l'état amorphe du PET. A des taux de cristallinité élevés, ces deux bandes vibrationnelles sont remplacées par une seule bande située à 998 cm^{-1} caractéristique de la conformation « Trans » de l'éthylène glycol (Rodríguez-Cabello, Quintanilla et al. 1994, Lesko, Rabolt et al. 2000, Paquin, Limage et al. 2007).

1.5.1.2 Analyse *in situ* par Spectroscopie Raman

(i) Analyse *in situ* du comportement mécanique

De nombreux travaux ont été réalisés afin d'étudier, par spectroscopie Raman, l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux et les changements microstructuraux induits par la déformation (Fawcett 1996, Chaudemanche 2013, Chaudemanche, Ponçot et al. 2014). Les premières études ont été essentiellement basées sur l'évolution des positions des bandes vibrationnelles. Wong et Young (Wong and Young 1994) ont étudié par Raman la déformation en traction d'un polyéthylène. Ils ont montré que la bande vibrationnelle à 1127 cm^{-1} caractéristique de la phase amorphe et la bande vibrationnelle à 1129 cm^{-1} caractéristique de la phase cristalline se déplacent vers les faibles nombres d'ondes quand le taux de déformation du matériau augmente. Grâce au couplage spectroscopie Raman/essai de traction, ils ont montré que dans le domaine viscoélastique, la phase amorphe subit un étirement très important. La phase cristalline subit quant à elle une compression latérale et une extension longitudinale. Yeh et Young (Yeh and Young 1998) ont étudié par Raman la déformation de plusieurs fibres de PET de propriétés différentes (masse molaire, taux de cristallinité,…) en traction dans le sens longitudinal. Ils ont montré que la majorité des bandes vibrationnelles se déplacent vers les plus faibles nombres d'ondes (Figure 1.34).

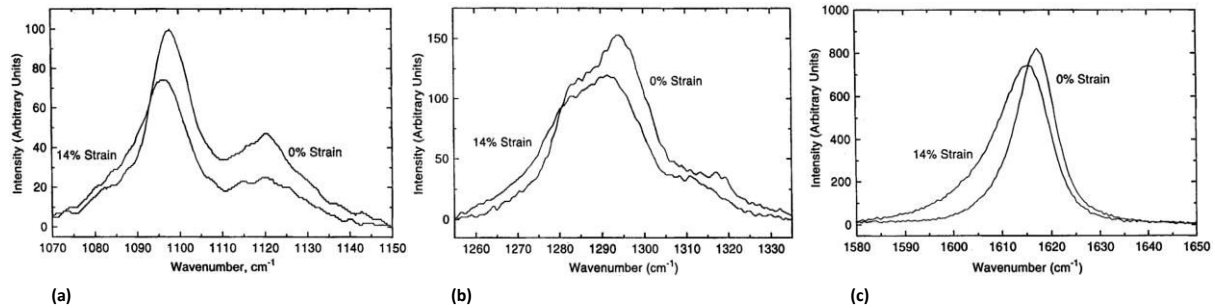


Figure 1.34 : Evolution des positions des bandes vibrationnelles (a) de 1070 cm^{-1} à 1150 cm^{-1}, (b) de 1260 cm^{-1} à 1330 cm^{-1} et (c) 1616 cm^{-1} au cours de la déformation d'un mono-filament de fibre de PET (Yeh and Young 1998).

De plus ils ont mené une étude plus détaillée sur la bande vibrationnelle à 1616 cm^{-1}. Grâce à des mesures locales dans les différentes fibres étudiées, ils ont montré que le déplacement de cette dernière est proportionnel à l'évolution de la contrainte au cours de l'essai mécanique et ont pu ainsi mettre en évidence l'effet des caractéristiques initiales du matériau sur sa réponse vibrationnelle (Figure 1.35)**.**

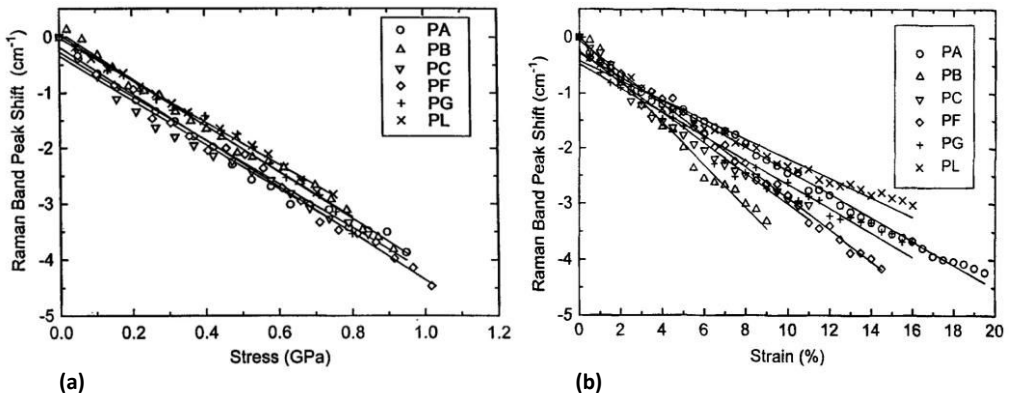


Figure 1.35 : Evolution du décalage en fréquence en fonction de (a) la contrainte et (b) de la déformation pour différentes fibres de PET (Yeh and Young 1998).

En plus de l'étude du décalage en fréquence des bandes vibrationnelles au cours d'un essai mécanique, il est possible d'étudier l'orientation macromoléculaire du PET en polarisant le laser incident. Cette technique permet d'identifier les liaisons chimiques actives orientées selon l'axe de la polarisation grâce à l'utilisation d'un système de polariseur-analyseur. Pour déterminer la fonction d'orientation d'un polymère il est nécessaire de calculer les fonctions de distribution des orientations notée FDO qui peuvent être déterminées soit par diffusion des rayons X (Fonction d'Hermans), par biréfringence ou par des mesures de vitesse du son. *N(θ)* est la FDO pour un matériau orienté et elle s'écrit comme suit :

$$N(\theta) = \sum^{l} \left(l + \frac{1}{2}\right) \langle P_l \rangle P_l \cos\theta \tag{1.6}$$

où $\langle P_l \rangle$ sont les coefficients associés à chacun des polynômes de Legendre représentés par $P_l \cos\theta$ et déterminés expérimentalement**.**

En se basant sur les travaux de Bower (Bower 1976), les fonctions d'orientation peuvent être déterminées par spectroscopie Raman grâce à des spectres acquis selon différentes directions de polarisation incidente et diffusée (Figure 1.36). Ces spectres donnent des informations sur les coefficients du second et quatrième degré de la FDO. Suite à la théorie de Bower (Bower 1976), Prokhorov *et al.* (Prokhorov, Gordeyev et al. 2002) ont proposé un critère d'orientation pour le polyéthylène et le polysulfone et Richard-Lacroix et Pellerin (Richard-Lacroix and Pellerin 2012) ont proposé un critère pour la mesure de l'orientation du PET.

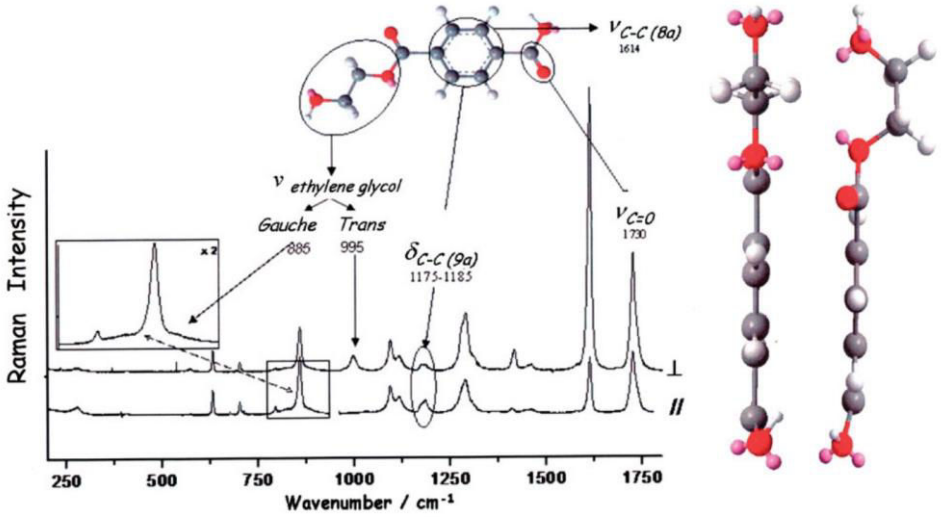


Figure 1.36 : Spectres Raman du PET en polarisation parallèle et perpendiculaire (Paquin, Limage et al. 2007).

Certaines géométries de molécules permettent de proposer des critères d'orientation plus simples que les calculs des FDO. Martin *et al.* (Martin, Ponçot et al. 2013) ont proposé un critère Raman (rapport d'intensités intégrées d'une ou plusieurs bandes de diffusion selon la polarisation) permettant de faire le suivi de l'orientation des chaînes macromoléculaires du polypropylène isotactique. L'intensité d'une bande vibrationnelle caractéristique d'un mode de vibration d'une liaison connue varie selon l'angle formé par la direction de référence de l'échantillon et la polarisation du faisceau incident. Dans le cas du PET amorphe, l'orientation des chaînes macromoléculaires peut être évaluée en réalisant le rapport de la même bande vibrationnelle 1616 cm^{-1} selon les polarisations parallèle et perpendiculaire par rapport à la direction de référence qu'est l'axe de la sollicitation. Dans le cas d'un matériau sans orientation préférentielle de ses macromolécules, la quantité de signal récolté est identique quelle que soit la polarisation du laser, ce qui justifie le caractère isotrope de la distribution des chaînes macromoléculaires. Lorsque le matériau est orienté, l'intensité globale intégrée sous le pic devient nettement plus importante selon la direction parallèle à l'axe de traction, ce qui prouve le développement de l'orientation des chaînes selon la direction de sollicitation. Etant attribuée à l'élongation du noyau aromatique du PET $\nu_{C=C}$, la bande vibrationnelle 1616 cm^{-1} peut caractériser l'axe de la chaîne macromoléculaire et le suivi de son intensité permet d'évaluer l'orientation macromoléculaire.

La spectroscopie Raman permet aussi de mesurer le taux d'endommagement volumique d'un matériau polymère (Martin 2009, Ponçot 2009, Chaudemanche 2013, Chaudemanche, Ponçot et al. 2014). Pour ces analyses, Ponçot (Ponçot 2009), Martin (Martin 2009) ont pris le

soin de ne pas polariser le faisceau incident afin de s'affranchir de la texture du matériau. Cette méthode est basée sur le principe fondamental de la diffusion Raman qui stipule que l'intensité globale intégrée d'un spectre est directement proportionnelle à la quantité de matière sondée comme le montre la figure 1.37 (COLOMBAN and BADOT 1992, Ponçot 2009).

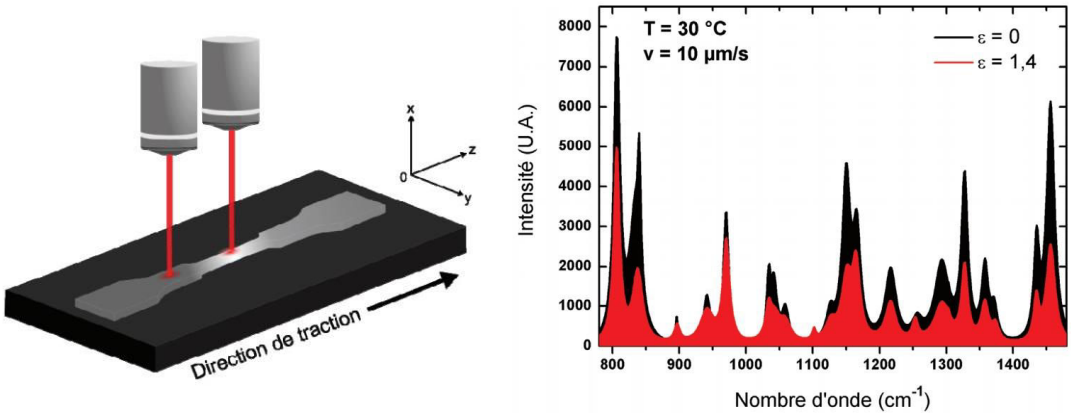


Figure 1.37 : Illustration du protocole de mesure de l'endommagement volumique d'un polymère déformé et le même non déformé (Ponçot 2009).

En comparant les spectres de l'échantillon déformé et non déformé en *post mortem*, il est possible d'évaluer la déformation volumique notée $\varepsilon_v^{\mathrm{Raman}}$ en utilisant le rapport des intensités suivant :

$$\varepsilon_v^{Raman} = 1 - \frac{I_{Int.Def.}}{I_{Int.Non\ Def.}} \tag{1.7}$$

où $I_{Int.Def.}$ représente l'intensité totale intégrée sous le spectre de l'échantillon déformé et $I_{Int.Non\ Def.}$ l'intensité totale intégrée sous le spectre de l'échantillon non déformé.

Dans ses travaux, Chaudemanche (Chaudemanche 2013) a montré que le passage des objectifs de microscope (*post mortem*) à l'utilisation de lentilles convergentes pour l'étude *in situ* de l'endommagement volumique provoque un phénomène de diffusion qui interdit l'utilisation de l'équation 1.7 puisque l'intensité Raman est dépendante de la diffusion. Il a proposé ainsi un nouveau critère permettant le suivi de l'endommagement volumique à partir d'un taux de déformation critique ε_{cr} où l'intensité totale intégrée sous le spectre est maximale. Ce critère est définit comme suit :

$$\varepsilon_v^{Raman}(\varepsilon_{33}) = 1 - \frac{I_{\varepsilon_{33}}}{I_{\varepsilon_{cr}}} \quad (1.8)$$

où $I_{\varepsilon_{33}}$ et $I_{\varepsilon_{cr}}$ sont les intensités totales intégrées du spectre Raman du matériau déformé à des taux de déformation ε_{33} et ε_{cr} respectivement.

(ii) Analyse *in situ* du comportement thermique

De nombreux travaux ont été réalisés afin d'étudier, par spectroscopie Raman, l'évolution des propriétés thermiques du PET et les changements microstructuraux induits par la variation de la température. Les principaux changements identifiés sont la variation d'intensité, le déplacement et la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des bandes vibrationnelles (Colomban 2002, Song, Ma et al. 2008). Melveger (Melveger 1972) et McGraw (McGraw 1970) ont été les premiers à étudier la variation de la cristallinité du PET par Raman en corrélant la densité du polymère avec l'évolution de bandes vibrationnelles caractéristiques. Melveger a considéré le ratio 1096 cm^{-1}/632 cm^{-1} pour étudier l'évolution de la cristallinité. Ce ratio n'est valable que pour les matériaux sans orientation préférentielle vu que la bande vibrationnelle à 632 cm^{-1} dépend de l'orientation macromoléculaire du matériau. Il a montré aussi que la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle 1730 cm^{-1} est proportionnelle à la densité du matériau et donc à la cristallinité (Figure 1.38).

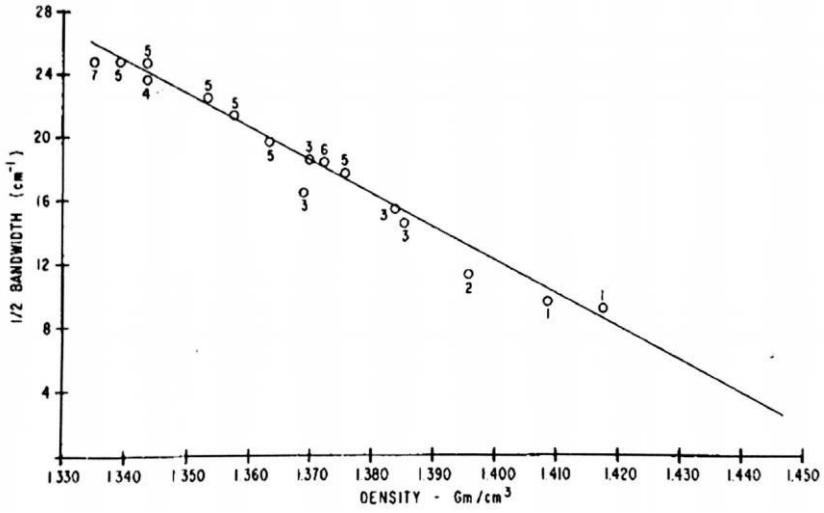


Figure 1.38 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle 1730 cm^{-1} caractéristique de la double liaison C=O pour différentes formes de PET.

Pour éviter tout problème lié à l'orientation du matériau, Bulkin *et al.* (Bulkin, Lewin et al. 1985) ont considéré le ratio 1096 cm^{-1}/1117 cm^{-1}. En traçant l'évolution de ce ratio en

fonction de la FWHM de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1}, ils ont trouvé une relation linéaire entre ces deux évolutions. Ceci leur a permis de conclure que ces deux changements spectroscopiques mesurent le même phénomène moléculaire. Wei *et al.* (Wei, Jiang et al. 2014) ont étudié les états de transitions dans le PET recuit pour différents temps par calorimétrie différentielle à balayage ultra-rapide et spectroscopie Raman. Leur étude a révélé que l'intensité de la bande vibrationnelle à 1092 cm^{-1} augmente pendant le recuit contrairement à l'intensité de la bande vibrationnelle à 1116 cm^{-1} qui reste inchangée. Ils ont vérifié expérimentalement que les évolutions de l'intensité de la bande à 1092 cm^{-1} et l'enthalpie de fusion en fonction du temps de recuit sont en parfaite corrélation comme le montre la figure 1.39.

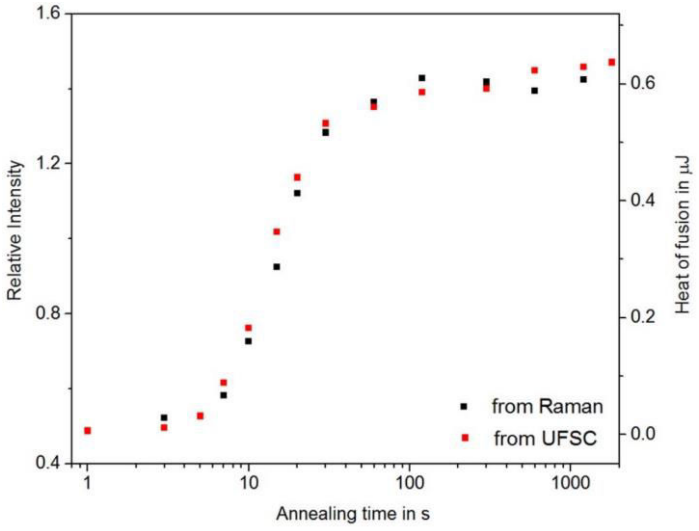


Figure 1.39 : Intensité relative de la bande à 1096 cm^{-1} normalisée par l'intensité de la bande à 1116 cm^{-1} et l'enthalpie de fusion en fonction du temps de recuit (Wei, Jiang et al. 2014).

1.5.2 Analyse relaxationelle : Spectroscopie Diélectrique

De considérables efforts ont été réalisés pour la caractérisation des différentes mobilités moléculaires des matériaux polymères de l'échelle de l'unité structurale à l'échelle du sphérolite. Parmi les techniques qui ont été mises au point nous citons la spectroscopie diélectrique. L'étude des propriétés diélectriques d'un polymère isolant, en particulier l'étude de sa mobilité moléculaire suite aux phénomènes de relaxation, permet d'identifier la morphologie du matériau et d'étudier son évolution induite par plusieurs contraintes physiques. Les matériaux diélectriques sont de plus en plus utilisés dans le domaine électrique grâce à leur haute résistivité, leur faible conductivité et une permittivité modérée permettant la pénétration du champ électrique (Orlowska 2003). Le principe de la spectroscopie diélectrique repose sur

l'application d'une tension sinusoïdale sur un échantillon situé entre deux électrodes métalliques et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant du matériau (Williams and Thomas 1998). La réponse du matériau au champ électrique appliqué est donnée par la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ dont la partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ sont respectivement la permittivité relative et l'indice de perte du matériau (McCrum, Read et al. 1967). Ces valeurs nous permettent de calculer le facteur de dissipation $tan\delta = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$. Ces évolutions sont en générale tracées en fonction de la température pour chaque fréquence donnée ou vice versa.

Les propriétés diélectriques d'un matériau sont liées au phénomène de polarisation. En effet, le mouvement des porteurs de charges cause des pertes diélectriques. Quatre types de polarisation sont distingués (Figure 1.40) :

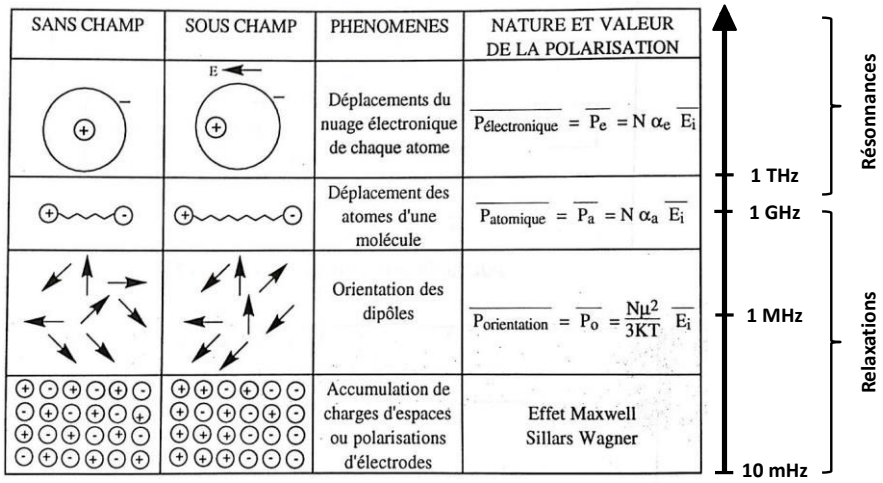


Figure 1.40 : Représentation schématique des quatre types de polarisation.

Selon la valeur de la fréquence, un phénomène de relaxation d'origine différente est susceptible d'entrer en jeu. Avec la diminution de la fréquence, la permittivité relative ε' augmente à chaque fois qu'un mécanisme de relaxation a lieu. Au même moment, cette relaxation engendre l'apparition d'un pic de perte d'énergie au niveau de l'évolution de l'indice de perte ε''. L'évolution de la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité ε^* est due aux mouvements des dipôles. En effet leur rotation provoque une libération d'énergie (pic du facteur de perte). Cette énergie est par la suite en partie absorbée par le matériau ce qui expliquerai l'augmentation de la permittivité relative et l'autre partie est libérée ce qui correspondrai au rapport $tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$.

En plus de la polarisation, la structure chimique de la chaîne influence la polarité du matériau et sa capacité à transmettre un courant électrique. Plusieurs facteurs sont responsables de l'évolution ou de la modification du comportement électrique des polymères tout en influençant les phénomènes de relaxation. Parmi les facteurs nous citons : la structure des chaînes du matériau, le processus de mise en œuvre, la cristallisation-orientation, les additifs-impuretés et le vieillissement. Le facteur le plus intéressant dans le cadre de cette thèse est le facteur « Cristallisation-Orientation ».

1.5.2.1 Spécificité de l'analyse diélectrique pour l'étude du PET

Le PET figure parmi les polymères thermoplastiques les plus utilisés grâce à son caractère recyclable et ses bonnes propriétés thermomécaniques et électriques. Il est caractérisé aussi par sa polarité car il possède des atomes électronégatifs (O) fournissant des dipôles. Il est connu pour avoir une permittivité et un indice de perte élevés. Plusieurs auteurs ont utilisé le PET pour étudier les processus de relaxation dans les polymères (Reddish 1950, Boyd 1985, Coburn and Boyd 1986). Les caractères amorphe et semi-cristallin du PET permettent d'identifier l'effet de la cristallinité sur les relaxations. En fonction de la température et pour différentes valeurs de fréquences, deux types de relaxations sont observées dans ce matériau (Figure 1.41):

- Une relaxation secondaire « sous-vitreuse » référencée β,
- Une relaxation principale notée α est due aux mouvements moléculaires associés au passage de la température de transition vitreuse.

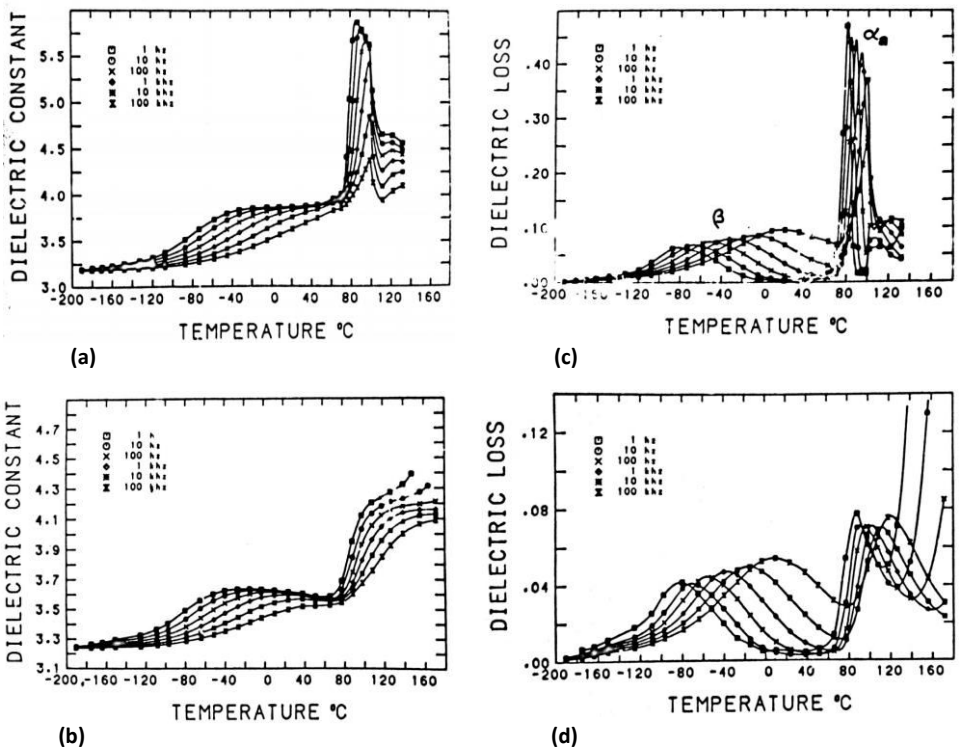


Figure 1.41 : Evolution de la constante diélectrique pour le PET (a) amorphe et (b) semi-cristallin et du facteur de perte pour le PET (c) amorphe et (d) semi-cristallin en fonction de la température pour un intervalle de fréquence allant de 1 à 10^6 Hz (Coburn and Boyd 1986).

Il est possible d'observer un troisième pic après le pic de la relaxation principale dans le cas où le PET est amorphe. Cette relaxation est due au processus de cristallisation froide du matériau au cours du balayage en température (Chen and Zachmann 1991).

(i) Relaxation « sous-vitreuse » β

D'après Coburn *et al.* (Coburn and Boyd 1986) et Boyd (Boyd 1985), la relaxation secondaire β est caractérisée par son insensibilité au changement de la morphologie du matériau et n'est pas relié particulièrement à l'existence d'une phase cristalline ou amorphe. En effet, cette relaxation a les mêmes caractéristiques pour un matériau amorphe ou semi-cristallin exception faite de son intensité. Cette observation est due au fait que la relaxation β est due à des mouvements moléculaires localisés non coopératifs (Boyd and Boyd 2001). Ceci confirme l'absence de l'influence de la cristallinité induite par effet thermique ou par orientation de la phase amorphe par étirage.

Cette relaxation secondaire est attribuée à des mouvements conformationnels locaux impliquant les groupements carbonyles (Maxwell, Monnerie et al. 1998). Elle est comprise entre

-120°C et 40°C pour un intervalle de fréquences compris entre 1 et 10^6 Hz (Figure 1.42). Pour le cas du PET, cette relaxation peut être causée par des mouvements de torsion de la chaîne principale autour de sa conformation d'équilibre local de la phase amorphe (Boyd 1985). Plusieurs études ont montré que la présence d'eau tend à augmenter l'amplitude de cette relaxation diélectrique et la déplacer vers les plus hautes températures.

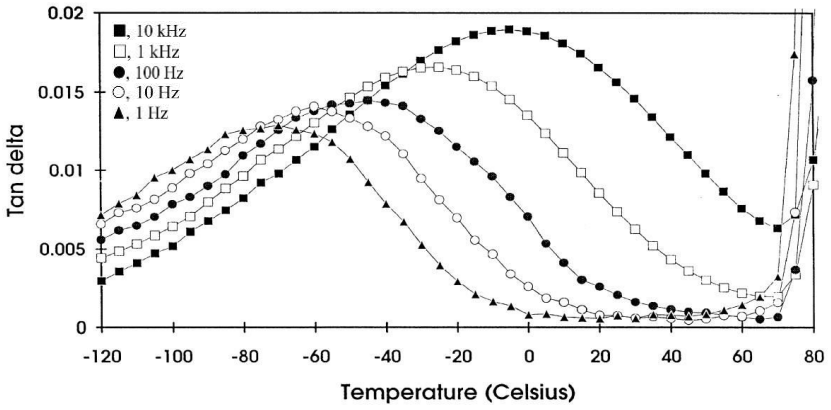


Figure 1.42 :Spectre de la relaxation secondaire β du PET observée à différentes fréquences (Maxwell, Monnerie et al. 1998).

Bravard et Boyd (Bravard and Boyd 2003) ont montré que la relaxation secondaire est le résultats de deux composantes :

- Une composante β_1 caractéristique du mouvement local des groupements ester,
- Une composante β_2 caractéristique des mouvements des groupements carbonyles et dont la position et l'intensité dépend de la présence d'humidité.

Les mêmes observations ont été faites par Hakme *et al.* (Hakme, Stevenson et al. 2005) sur le PEN dont la structure se rapproche de celle du PET.

(ii) Relaxation principale α

Dans le cas où le matériau est semi-cristallin, cette relaxation subit plusieurs changements à savoir, un décalage vers les hautes températures, une décroissance de l'intensité du pic, une augmentation de la distribution des temps de relaxation notée τ_α (Kremer and Schönhals 2003). Ces changements sont dus au confinement des chaînes de la phase amorphe dans un espace restreint entre les lamelles cristallines ce qui limite leur mobilité (McCrum, Read et al. 1967). Cette même phase amorphe comprend une phase amorphe rigide liée à la présence de cristaux de

faibles dimensions. Une étude comparative entre le PET et le PEN a montré que ce dernier a une phase amorphe rigide plus importante quel que soit le mode de cristallisation (cristallisation thermique ou induite par étirage) contrairement au PET (Hakme, Stevenson et al. 2006).

1.5.2.2 Analyse *in situ* mécanique/Spectroscopie diélectrique

En plus d'identifier les relaxations moléculaires ayant lieu dans le matériau suite à la variation de la température, l'analyse diélectrique nous permet de comprendre l'évolution de ces mêmes relaxations en fonction de la déformation du matériau. La mobilité moléculaire des matériaux polymères thermoplastiques est d'une importance capitale dans l'établissement de leurs propriétés physiques et mécaniques vu leurs larges domaines d'application. Très peu de travaux ont été réalisés pour étudier en temps réel l'influence de l'étirage sur l'évolution des différentes relaxations moléculaires.

Dargent *et al.* (Dargent, Bureau et al. 2005) et Hakme *et al.* (Hakme, Stevenson et al. 2006) ont étudié l'effet de l'orientation moléculaire respectivement du PET et du PEN sur les relaxations moléculaires. Le PET étant initialement amorphe, a été soumis à un essai de traction à une température T=95°C. Après étirement le matériau subit une trempe à l'air froid pour figer son état microstructural à différent taux de déformation. Le PEN a été étiré à des températures inférieures (100°C) et supérieures (160°C) à sa température de transition vitreuse T_g. Dans les deux cas, les mesures par spectroscopie diélectrique ont été réalisées en *post mortem*. La figure 1.43 compare le spectre diélectrique du PEN amorphe, étiré et cristallisé thermiquement. Le PEN étiré à 100°C est caractérisé par une relaxation β d'amplitude plus importante que pour le cas d'un PEN amorphe tandis que l'étiré à 160°C montre une relaxation secondaire de plus faible amplitude. D'autre part, la relaxation primaire α montre un déplacement vers les plus hautes températures avec une diminution de l'amplitude quand le matériau est étiré ou cristallisé à une température inférieure à T_g.

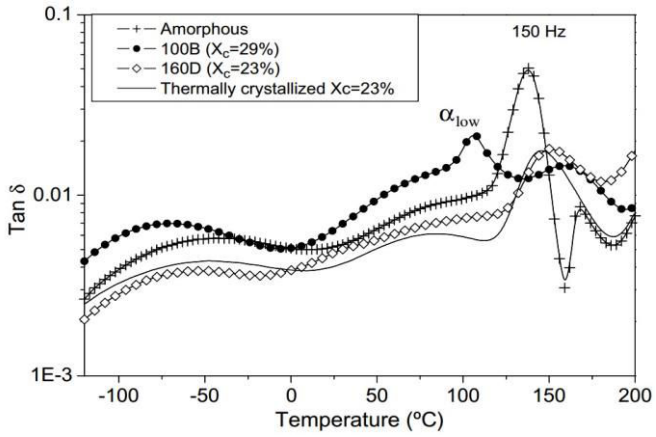


Figure 1.43 : Evolution du facteur de perte en fonction de la température à 150 Hz pour un PEN amorphe, (100B) étiré à 100°C à λ=3,2, (160D) étiré à 160 °C à λ=5,2 et cristallisé thermiquement à 160°C pendant 6h (Hakme, Stevenson et al. 2006).

Hakme *et al.* (Hakme, Stevenson et al. 2006) ont montré que la température de transition vitreuse augmente quand le matériau est étirée à $T>T_g$ et diminue quand le matériau est étiré à $T<T_g$. Ceci montre que la déformation plastique et la cristallisation ont un effet opposé sur la mobilité moléculaire du matériau. La déformation plastique à l'état vitreux peut aussi avoir un effet sur la relaxation « sous-vitreuse » β. La déformation peut augmenter l'amplitude de la relaxation quand le matériau est déformé à $T<T_g$ due à une structure ordonnée qui augmente à la fois la dynamique et le nombre d'entités relaxées. L'amplitude de la relaxation β diminue, pour l'étiré à 160°C, dû à la diminution de la quantité de la phase amorphe.

1.6 Conclusion

Plusieurs auteurs ont étudié les mécanismes de déformation dans les polymères amorphes et semi-cristallins. Cependant, la majorité de leurs études portes sur des mesures en *post mortem* ne prenant pas en compte le phénomène de relaxation du matériau ou *in situ* nécessitant l'utilisation de technique de caractérisation telles que les lignes Synchrotron. Au cours de sa déformation le PET (amorphe ou semi-cristallin) subit plusieurs changements à l'échelle macromoléculaire à savoir l'orientation des chaînes, l'endommagement volumique, l'évolution d'une phase amorphe ordonnée ou la cristallisation induite par déformation…

Toutes les études exposées précédemment semblent indiquer qu'au cours de sa déformation, le matériau développe une phase cristalline plus ou moins stable en fonction de la température d'étirage, c'est la raison pour laquelle une étude plus approfondie sera réalisée sur le processus de cristallisation du PET en réalisant un couplage « Calorimétrie différentielle à

Balayage/Spectroscopie Raman ». En plus de la cristallisation induite par étirage, les micromécanismes de déformations ayant lieu dans le matériau seront étudiés par Spectroscopie Raman dont les résultats seront corrélés avec ceux obtenues par Diffusion des Rayons X et Radiographie X. Une première étude de la mobilité moléculaire du PET et de l'effet de la déformation sur les relaxations a été réalisée en combinant *in situ* un essai de traction tout en analysant par spectroscopie diélectrique les changements de paramètres diélectriques (ε', ε'' et $tan\delta$) au cours de l'étirage.

Chapitre 2
Techniques expérimentales et matériau

2.1 Techniques expérimentales

2.1.1 Caractérisation des propriétés mécaniques

La caractérisation mécanique a été réalisée par un système de VidéoTraction™. Ce système permet de mesurer en temps réel la déformation axiale localisée dans une zone appelée Volume Elémentaire Représentatif (VER) tout en réalisant des essais de traction à vitesse de déformation vraie constante.

2.1.1.1 Principe de la VidéoTraction™ en traction uniaxiale

La VidéoTraction™ est une technique de caractérisation mécanique permettant de réaliser des essais de traction à pilotage vidéométrique afin de déterminer le comportement vrai du matériau. Ce système est commercialisé par Provisys Engineering (Campus Aiguillettes, Vandoeuvre les Nancy) et développé au sein du département SI2M de l'Institut Jean Lamour (IJL) dans les années 90 par G'sell *et al.* (G'Sell, Hiver et al. 1992) puis breveté par G'sell et Hiver en 2001 (G'Sell and Hiver 2001). A partir de mesures des déplacements des points préalablement imprimés sur les éprouvettes, le système vidéométrique calcule en temps réel la déformation du VER. Le dispositif est illustré dans la figure 2.1.

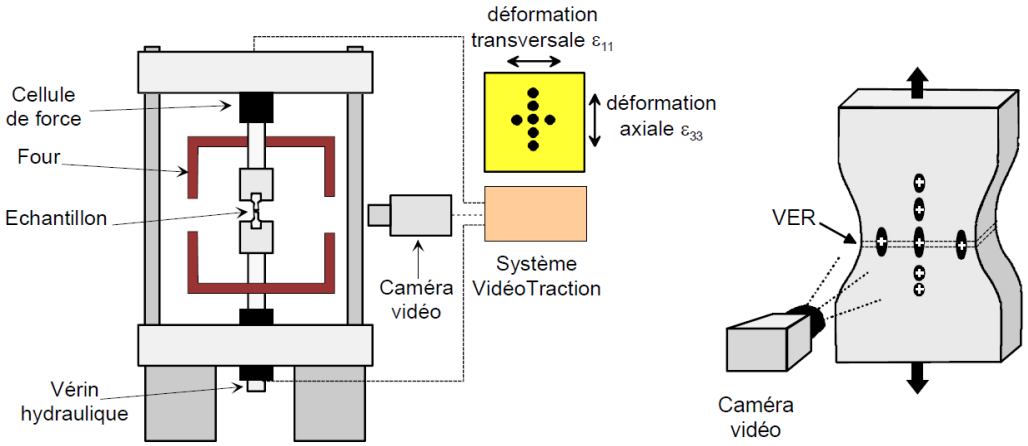


Figure 2.1 : Dispositif expérimental de la VidéoTraction™ (G'Sell, Hiver et al. 2002).

La machine de traction utilisée est une machine MTS (réf. 810) équipée d'un système vidéométrique composé d'une caméra CCD dont la résolution est de 800x600 pixels capable de suivre en temps réel les points. Le signal de la caméra est récupéré par un micro-ordinateur équipé d'une carte d'acquisition d'images Genesis de Matrox et d'une carte de conversion analogique – Digital National Instruments. En suivant les barycentres des points imprimés à la surface de l'éprouvette au niveau du VER et en évaluant leurs déplacements relatifs, l'analyse vidéo permet de calculer les déformations axiales et transversales au cours de l'essai de traction.

Ces mesures permettent un meilleur asservissement de la traverse de la machine de traction afin de réaliser des essais de traction à vitesses de déformation vraies constantes.

Le système de tâches utilisé en traction uniaxiale est illustré dans la figure 2.2. Le logiciel de VidéoTraction™ permet d'enregistrer et d'analyser la force axiale et la position du barycentre des points présents dans l'axe de la traction et dans l'axe transversal (A, B, C, D, E, F et G) pour déterminer le comportement mécanique vrai du matériau. La déformation vraie axiale et la déformation vraie transverse sont obtenues par interpolation Lagrangienne des déplacements des barycentres des points. Le VER est décrit comme étant le plus petit élément contenant le barycentre des trois points transversaux (F, C et G).

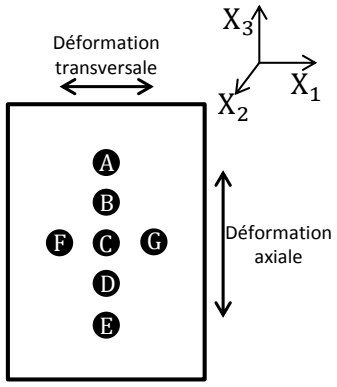


Figure 2.2 : Système de tâches utilisé en traction uniaxiale.

La contrainte vraie axiale, dite contrainte de Cauchy, est déterminée en tenant compte du changement de la section. En effet, l'hypothèse de l'isotropie transverse, largement formulée par G'sell *et al.* (G'Sell, Hiver et al. 2002), Castagnet (Castagnet 1998), Bucknall et Clayton (Bucknall, Clayton et al. 1972) et Naqui et Robinson (Naqui and Robinson 1993), a été utilisée. Il s'agit de considérer que la déformation transverse (selon X_1) est égale à la déformation selon l'épaisseur de l'éprouvette (selon X_2). Cette hypothèse nous permet de déterminer le tenseur de déformation de Hencky et ainsi avoir accès à la déformation volumique en calculant sa trace comme ceci est présenté dans l'équation 1.1 :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \tag{2.1}$$

La contrainte vraie axiale est donc calculée en utilisant l'équation 2.2 :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0} exp(-2\varepsilon_{11}) \tag{2.2}$$

Pour l'étude de notre matériau en traction uniaxiale nous avons réalisé des essais à différentes températures (25°C, 60°C, 83°C et 90°C). Le choix des températures a été

conditionné selon les températures caractéristiques de notre matériau présentées en paragraphe 2.1.2. Pour étudier aussi l'influence de la vitesse de déformation en évitant tout phénomène d'auto-échauffement du matériau (Billon 2003), les essais de traction ont été réalisés aux vitesses de déformation vraies $10^{-3}s^{-1}$, $5.10^{-4}s^{-1}$ et $10^{-4}s^{-1}$. Tous les essais ont été réalisés au minimum trois fois par soucis de répétabilité. Les courbes du comportement mécanique présentes dans ce manuscrit résultent de la moyenne de ces trois courbes expérimentales.

Pour réaliser les essais mécaniques en traction uniaxiale, les éprouvettes ont été usinées dans des plaques extrudées de 2 mm d'épaisseur en utilisant une fraiseuse numérique CNC (Commande Numérique par Calculateur) de marque CHARLYROBOT (modèle CR.A4) pilotée par un logiciel de CAO. La géométrie des éprouvettes utilisées pendant un essai de traction uniaxiale est présentée en figure 2.3:

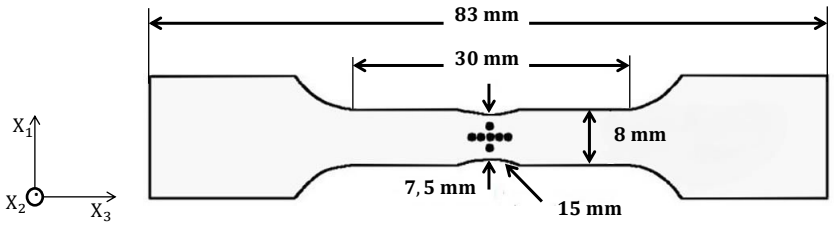


Figure 2.3 : Géométrie des éprouvettes déformées en traction uniaxiale.

Les éprouvettes ont été usinées sous forme d'haltères avec une zone de défaut au centre de l'éprouvette (VER) caractérisée par une réduction de la largeur de la zone utile avec un rayon de courbure de 15 mm et qui permet de localiser la déformation plastique. La longueur totale des éprouvettes est de 83 mm avec une épaisseur de 2 mm. Les extrémités permettent de bien fixer l'éprouvette entre les mors de la machine de traction. Comme il s'agit d'un système d'usinage par enlèvement de matière, les surfaces usinées peuvent présenter quelques imperfections susceptibles d'initier d'éventuelles fissurations en dehors de la zone de défaut. Après usinage, les surfaces usinées sont donc polies manuellement à l'aide de papiers abrasifs. Pour réaliser les essais de VidéoTraction™, des points sont déposés manuellement dans la zone du défaut central, grâce à une loupe binoculaire équipée d'une cible, afin de permettre au système vidéométrique de mesurer la déformation. Il s'agit d'un mélange de noir de carbone, de latex et d'un solvant organique permettant aux points de bien adhérer à l'échantillon et de suivre sa déformation.

2.1.1.2 Mini-machine de traction

Des analyses *in situ* par microscopie électronique à balayage au cours d'un essai de traction ont été réalisées afin de comprendre plus en détails les micromécanismes de déformation

que subit notre matériau. La mini-machine de traction utilisée est présentée en figure 2.4 (a). Il s'agit d'une mini-machine de marque Kammrath & Weiss qui permet de réaliser des essais de traction uniaxiale à vitesse de traverse constante et dont la gamme de vitesse est comprise entre 0,1 et 20 µm/s. Les paramètres expérimentaux tels que la vitesse de traverse et la température diffères selon l'essai réalisé. Le chargement est réalisé d'une manière symétrique avec une cellule de force ne dépassant pas les 5000 N. Les dimensions de la mini-machine de traction sont 220 mm x 120 mm x 65 mm ce qui la rend parfaitement adaptable au dispositif expérimental.

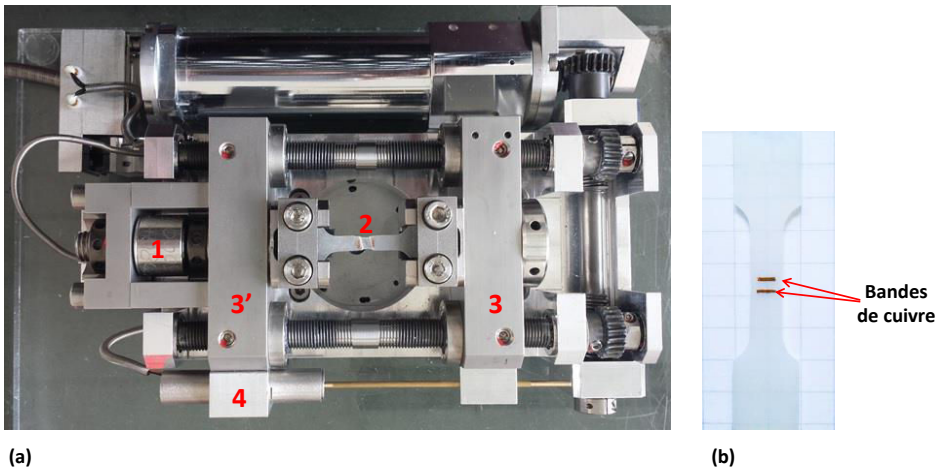


Figure 2.4 : (a) Mini-machine de traction (Kammrath & Weiss) pour les analyses *in situ* par MEB. (1 : Cellule de force, 2 : échantillon, 3 et 3' : traverses symétriques et 4 : capteur de déplacement), (b) Echantillon avec 2 traits (ou points) au niveau du défaut géométrique.

La géométrie des échantillons utilisés est présentée en figure 2.5. Deux types d'essais ont été réalisés avec la Kammrath. Les premiers essais de traction ont été rélaisés sous un Microscope Electronique à Balayage (MEB). La zone d'analyse est délimitée par deux traits de cuivre posés à une distance de 1 mm au niveau du défaut géométrique de l'éprouvette afin de nous permettre, sans contaminer l'environnement MEB, d'évaluer la déformation vraie. C'est à cet endroit que nous suivrons l'évolution de la microstructure du matériau au cours de la déformation. Ayant choisi de travailler avec une vitesse de traverse très lente (5 µm/s), nous réalisons des images à différents grossissements sans avoir à arrêter l'essai à chaque taux de déformation. Ceci nous permet d'éviter tout phénomène de relaxation susceptible d'avoir lieu à l'arrêt de l'essai. Donc, pour déterminer la déformation vraie, nous relevons le barycentre des tâches et la distance qui les sépare pour chaque taux de déformation et nous calculons $ln(l/l_0)$ où l_0 et l sont respectivement les longueurs avant et après déformation. Le deuxième type d'essais a été réalisé sur une ligne synchrotron. Il s'agit de simuler un essai de traction uniaxiale en utilisant la Kammrath couplée à la diffraction des rayons X aux grands angles et à la diffusion des rayons X aux petits angles afin de suivre en temps réel l'évolution des micromécanismes de

déformation de notre matériau au cours de la déformation selon différents paramètres expérimentaux. Les vitesses de traverse utilisée est de 5 µm/s ce qui est équivalent à la vitesse de déformation vraie de $5.10^{-4}s^{-1}$. Les paramètres expérimentaux relatifs à la diffraction des rayons X aux grands angles et la diffusion des rayons X aux petits angles sont détaillés dans le paragraphe 2.1.3.1.3(iv).

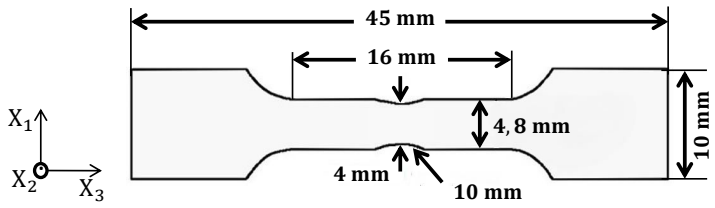


Figure 2.5 : Géométrie des éprouvettes de la mini-machine de traction.

2.1.2 Caractérisation thermique

La caractérisation thermique de notre matériau a été réalisée en utilisant un couplage de deux techniques de caractérisation différentes : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la spectroscopie Raman. Le dispositif expérimental a été mis en place au sein de notre laboratoire comme ceci est représenté dans la figure 2.6. Il s'agit d'un couplage permettant d'identifier, *in situ*, les changements microstructuraux que subit le matériau au cours d'un cycle thermique. Des cycles de chauffes et de refroidissements à vitesses constantes ainsi qu'une étude de la cinétique de cristallisation ont été réalisés. Le calorimètre utilisé est commercialisé par la société *TA-Instruments*. Les données calorimétriques ont été obtenues en utilisant le calorimètre Q200 et sont analysées par le logiciel « TA Universal Analysis Software ». Les erreurs de mesures expérimentales des enthalpies et températures sont respectivement de ±0,1% et ±1°C. Le Spectromètre Raman utilisé est un RXN1-785 nm de la société *Kaiser Optical Systems*. Il est équipé de fibres optiques permettant la délocalisation de la sonde (Figure 2.6). Le laser du spectromètre Raman a une longueur d'onde égale à 785 nm. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ainsi que les temps d'acquisition des spectres Raman sont choisis de sorte à avoir 1 spectre tous les 1°C. L'étude de la cinétique de cristallisation du PET a été réalisée en utilisant les paramètres expérimentaux suivants :

- La cristallisation isotherme est réalisée d'une part en chauffant le PET jusqu'à 115°C, 120°C et 125°C depuis l'état vitreux et d'autre part par refroidissement depuis l'état fondu jusqu'à 200°C, 205°C et 210°C à une vitesse constante de 5°C/min.

- La cristallisation non-isotherme est réalisée en refroidissant le matériau depuis l'état fondu à différentes vitesses de refroidissement (2,5, 5, 10, 15 et 20°C/min) jusqu'à 40°C (la fin du phénomène de cristallisation).

Les principes de la Calorimétrie différentielle à Balayage et de la Spectroscopie Raman sont respectivement détaillés dans les annexes A et B.

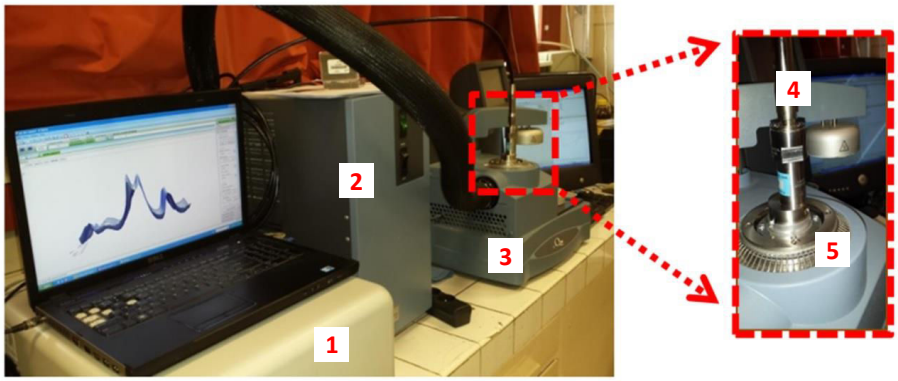


Figure 2.6 : Dispositif expérimental pour la caractérisation thermique utilisé au sein du laboratoire. 1 : Spectromètre Raman, 2 : Cellule de refroidissement (Refrigerated Cooling System 90), 3 : Calorimètre différentielle à Balayage Q200, 4 : Sonde Raman, 5 : Four.

2.1.3 Caractérisation microstructurale

2.1.3.1 Diffusion des rayons X

L'interaction des rayons X avec la matière nous permet d'obtenir une information structurale. La diffusion des rayons X est une technique de caractérisation microstructurale caractérisée par une diffusion élastique permettant de mettre en avant la structure et les hétérogénéités physiques du matériau comme par exemple le changement de densité, la taille des cristaux, etc. Plusieurs montages expérimentaux ont été utilisés : (i) des études ont été menées dans notre laboratoire sur un banc d'essai Rayons X aux petits et grands angles, (ii) sur une ligne haute énergie du synchrotron Petra III de Hambourg en réalisant des essais de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), (iii) sur une ligne de l'ESRF à Grenoble en diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et finalement (iv) sur la ligne à haute tension de rayon X aux grands et petits angles ELETTRA à Trieste en Italie.

2.1.3.1.1 Diffraction des rayons X aux grands angles : WAXS

L'analyse microstructurale par diffraction des rayons X aux grands angles permet de mettre en avant la structure du matériau. Cette technique est basée sur le principe fondamental de la loi de Bragg : Si un faisceau de rayons X rencontre une famille de plans réticulaires d'indices

de Miller *h*, *k* et *l* avec un angle d'incidence θ, on observe une diffraction de ce faisceau lorsque ces plans sont dits en position de Bragg (Figure 2.7), c'est-à-dire qu'ils vérifient la relation de Bragg (Equation 2.3) et que la valeur de leurs facteurs de structure est non nulle (Equation 2.4) (Kakudo and Kasai 1972):

$$2d_{hkl}\,sin\,\theta = n\lambda \tag{2.3}$$

Où *n* est un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau et d_{hkl} est la distance interréticulaire.

$$I = A|F(nh, nk, nl)|^2 \neq 0 \tag{2.4}$$

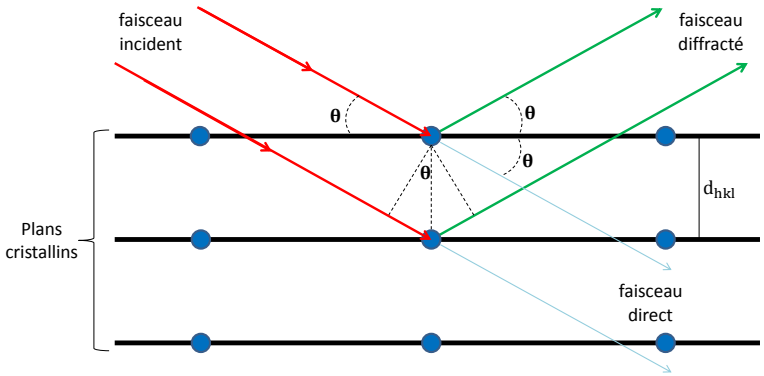


Figure 2.7 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires à l'échelle de la maille cristalline pour un polymère.

La distance interréticulaire d'une même famille de plans cristallins peut être calculée dès que l'on connait le type de maille du matériau étudié ainsi que ses paramètres géométriques. Dans le cas du PET il s'agit d'une maille triclinique :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2}\{s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{23}kl + 2s_{13}hl\} \tag{2.5}$$

avec,

$$V^2 = a^2b^2c^2(1 - cos^2\alpha - cos^2\beta - cos^2\gamma + 2cos\alpha.cos\beta.cos\gamma \tag{2.6}$$

et,

Tableau 2.1 : Constantes pour le calcul de d_{hkl}.

s_{ij}	
$s_{11} = b^2c^2sin^2\alpha$	$s_{12} = s_{21} = abc^2(cos\alpha.cos\beta - cos\gamma)$
$s_{22} = a^2c^2sin^2\beta$	$s_{23} = s_{32} = a^2bc(cos\beta.cos\gamma - cos\alpha)$
$s_{33} = a^2b^2sin^2\gamma$	$s_{13} = s_{31} = ab^2c(cos\gamma.cos\alpha - cos\beta)$

Les informations suivantes peuvent être obtenues grâce aux mesures par diffraction des rayons X aux grands angles :

(i) Taux de cristallinité

Un diffractogramme *I=f(2θ)* obtenu par diffractions des rayons X aux grands angles (compteur courbe 1D) permet de déterminer le taux de cristallinité du matériau par la méthode de Hermans et Weidinger (Hermans and Weidinger 1948). Les diffractogrammes obtenus sont traités par des logiciels tels que Peakfit (SPSS Inc) ou Fityk (Logiciel libre). Il s'agit de déconvoluer les pics en soustrayant la ligne de base (intensité du fond continu) et le halo amorphe dans le cas d'un matériau semi-cristallin (Figure 2.8).

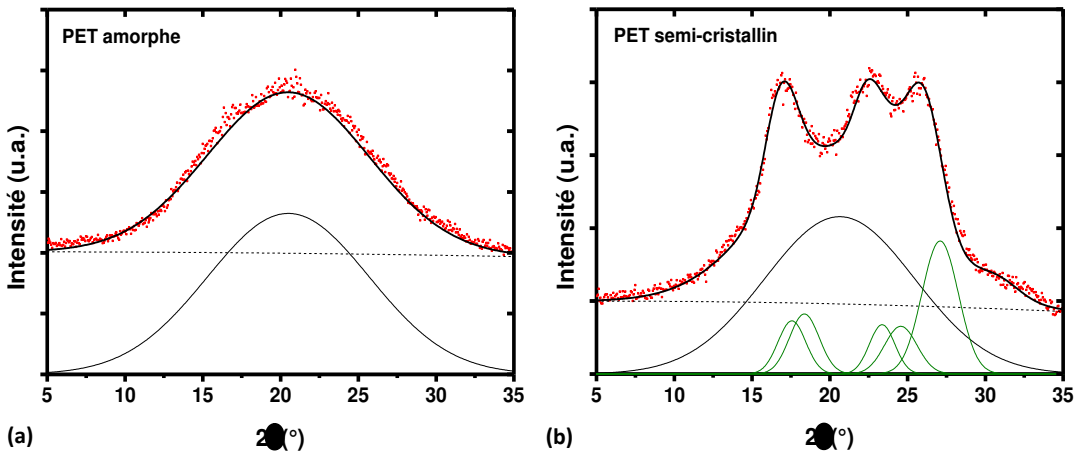


Figure 2.8 : Illustration de la déconvolution d'un diffractogramme de rayons X du Polyéthylène téréphtalate) (a) amorphe et (b) semi-cristallin.

L'intensité obtenue par le logiciel de déconvolution est corrigée par la loi de Beer-Lambert (Equation 2.7) (relation d'absorption de Beer-Lambert). Cette loi nous permet de tenir compte du volume de la matière absorbant en fonction de la position de l'angle 2θ.

$$I = I_0 \, exp\left(\frac{\mu . e}{cos(2\theta)}\right) \tag{2.7}$$

où I et I_0 sont respectivement les intensités du faisceau diffracté et incident, μ le coefficient d'absorption du matériau (cm^{-1}), et e son épaisseur.

Pour mesurer le taux de cristallinité du matériau, il faut identifier les contributions des phases amorphes et cristallines du matériau modélisées par des fonctions Gaussiennes (Galeski, Argon et al. 1991). En utilisant une méthode simplifiée développée par Hermans et Weidinger (Hermans and Weidinger 1948), l'expression du taux de cristallinité s'écrit comme suit :

$$X_c = \frac{C}{A + C} \tag{2.8}$$

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

(ii) Orientation des chaînes macromoléculaires

Pour décrire quantitativement l'orientation des chaines macromoléculaires induites par étirage du matériau, des fonctions d'orientations, permettant de caractériser l'orientation des chaines par rapport à un référentiel donné (sens de la traction dans notre cas), ont été déterminées grâce à des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Ces fonctions d'orientation ont été introduites par Hermans *et al.* en 1946 (Hermans, Hermans et al. 1946) pour l'étude de l'orientation des fibres de cellulose ensuite la notion a été généralisée à l'étude de l'orientation des chaînes macromoléculaires de polymères déformés par étirage (Stein 1958, Kakudo and Kasai 1972, Balta-Calleja and Vonk 1989). La fonction d'orientation $F_{\vec{u}/\vec{X}}$ de la direction $\vec{u}$ (direction cristallographique de la structure cristalline donnée) par rapport à $\vec{X}$ (direction macroscopique de référence) est donnée par la relation :

$$F_{\vec{u}/\vec{X}} = \frac{3\langle cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}})\rangle - 1}{2} \tag{2.9}$$

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

Cette méthode de quantification de l'orientation des chaines macromoléculaires sera appliquée sur la maille triclinique de notre matériau dont les paramètres de mailles sont définis par : $a \neq b \neq c$ et $\alpha = (\vec{b}, \vec{c}), \beta = (\vec{c}, \vec{a}), \gamma = (\vec{a}, \vec{b}) \neq 90°C$. L'objectif est de déterminer l'orientation des chaînes macromoléculaires par rapport à la direction de référence $\vec{X}$.

L'orientation cristalline du PET de l'axe $\vec{c}$ de la maille cristalline par rapport à la direction d'étirage $\vec{X}$ (axe de référence) peut être caractérisée par la normale au plan $(\bar{1}05)$ du réseau cristallin (Wilchinsky 1959, Wilchinsky 1963). Cependant, le pic de diffraction de ce plan est connu pour avoir une faible intensité. Wilchinsky (Wilchinsky 1959) a montré qu'au lieu d'étudier la réflexion du plan $(\bar{1}05)$, nous pouvons utiliser la réflexion des trois plans équatoriaux (010), $(\bar{1}10)$ et (100). Il a montré aussi que l'angle α que font ces plans avec l'angle $\vec{c}$ vérifie la relation suivante (Göschel, Deutscher et al. 1996, Chaari, Chaouche et al. 2003) :

$$\langle cos^2\alpha\rangle = 1 - A\langle cos^2\alpha_{(010)}\rangle - B\langle cos^2\alpha_{(\bar{1}10)}\rangle - C\langle cos^2\alpha_{(100)}\rangle \tag{2.10}$$

où A=0,87, B=0,77 et C=0,34 et l'expression de $\langle cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}})\rangle = \langle cos^2(\alpha_{hkl})\rangle$ est décrite dans l'équation 2.11 :

$$\langle cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}})\rangle = \langle cos^2(\alpha_{hkl})\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}.cos^2\varphi.sin\varphi.d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}.sin\varphi.d\varphi} \tag{2.11}$$

où I_{hkl} l'intensité maximale diffractée par les plans hkl=(010), $(\bar{1}10)$ ou (100) pour un angle azimutal φ donné.

Dans le cas où le matériau est initialement amorphe la fonction d'orientation des chaînes macromoléculaires est déterminée de la manière suivante. Les clichés WAXS sont intégrés selon l'angle azimutal φ de 0 à $\frac{\pi}{2}$ (φ=0 correspond à la position équatoriale) pour une section d'angle de diffraction 2θ allant de 19,8° à 20,8° selon les conditions expérimentales utilisées par Todorov *et al.* (Todorov, Martins et al. 2013). Cet intervalle contient l'intensité la plus élevée du halo amorphe (Todorov, Martins et al. 2012). La fonction d'orientation d'Hermans est dans ce cas utilisée pour évaluer l'orientation moyenne f décrite par la relation suivante (Kawakami, Hsiao et al. 2004, Stribeck 2007):

$$f = \frac{3\langle cos^2\varphi\rangle - 1}{2} \tag{2.12}$$

avec,

$$\langle cos^2\varphi\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi).cos^2\varphi.sin\varphi.d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi).sin\varphi.d\varphi} \tag{2.13}$$

où φ est l'angle azimutal, $I(\varphi)$ l'intensité diffractée et $\langle cos^2\varphi\rangle$ la valeur moyenne de la fonction d'orientation.

Pour le PET semi-cristallin, le facteur d'Hermans est calculé de la même manière que pour le PET amorphe mais pour un intervalle de 2θ plus large. Il s'agit d'un facteur d'Hermans moyen calculé suite à l'intégration de l'intensité diffractée entre 2θ=13° et 2θ=28°. Cet intervalle contient à la fois la diffraction des plans cristallins, de la phase amorphe et de la mésophase (Göschel, Deutscher et al. 1996, Todorov, Martins et al. 2012).

Les valeurs spécifiques de la fonction d'orientation et les textures qui leurs sont associées sont détaillées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Valeurs de la fonction d'orientation d'Hermans en fonction de la texture.

$\langle\cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}})\rangle$	$F_{\vec{u}/\vec{X}}$	Etat de la structure
0	-1/2	Les directions $\vec{u}$ sont perpendiculaires à l'axe de référence $\vec{X}$
1/3	0	La répartition des directions $\vec{u}$ dans l'espace est isotrope
1/2	1/4	La répartition des directions $\vec{u}$ dans le plan parallèle à $\vec{X}$ est isotrope
1	1	Les directions $\vec{u}$ sont parallèles à l'axe de référence $\vec{X}$

2.1.3.1.2 Diffusion des rayons X aux petits angles : SAXS

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) nous permet de révéler la microstructure de notre matériau dans une gamme de taille allant de 10 à 500 Å. La propagation du rayonnement X dans un milieu est décrite par les équations de Maxwell.

Le traitement des images de diffusion obtenues avec la source $K_{\alpha 1}$ du cuivre est réalisé avec le logiciel BM2IMG programmé à l'ESRF par J.F. Bérar et C. Rochas. Ce logiciel permet un ensemble de corrections :

- Soustraction du « dark » (image où la caméra fonctionne sans faisceau de rayons X). Possibilité d'avoir des bruits de lecture de l'appareillage et des rayons cosmiques.
- Division par la réponse du détecteur à un éclairement uniforme
- Une normalisation par la valeur d'un photomultiplicateur en « aval » de l'échantillon.
- Soustraction du diffractogramme obtenu sans échantillon avec le même temps d'exposition.

Le diffractogramme de diffusion des rayons X aux petits angles est caractérisé par l'évolution de l'intensité *I* diffusée par l'échantillon en fonction du vecteur de diffusion *q* calculé en utilisant la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{2.14}$$

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

Lorsque les rayons X sont diffusés par des particules colloïdales, l'intensité de la radiation diffractée est la transformée de Fourrier des densités d'électrons (densité d'électrons de phases différentes) telle que (Guinier 1939, Kratky 1966, Porod 1982):

$$I(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho^2(r) \frac{sin(qr)}{qr} dr \tag{2.15}$$

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

Dans le cas d'une sphère de rayon *r*, la solution de l'équation précédente est donnée par (Guinier 1939) :

$$I(q) = 3V(\rho_p - \rho_m)^2 . \left(\frac{sin(qr) - qr\, cos(qr)}{qr^3}\right)^2 \tag{2.16}$$

où *V* le volume des particules et ρ_p et ρ_m sont respectivement les densités d'électrons de la particule et de la matrice. Cette fonction forme approximativement un pic gaussien centré en 0. Guinier (Guinier 1939) présente une approximation pour décrire l'intensité diffusée aux très petits angles de diffusion ($q << 1$ nm^{-1}) en utilisant le rayon de giration des particules (Equation 2.17).

$$I(q) = I_0 exp\left(\frac{-R^2 q^2}{3}\right) \tag{2.17}$$

où I_0 l'intensité diffusée du rayon incident à vecteur de diffusion nul et *R* le rayon de giration de la particule diffusante. Cette approximation est valable dans le domaine de Guinier (très petites valeurs de *q.R*).

En appliquant le logarithme à l'équation 2.17, nous obtenons :

$$\ln(I(q)) = \frac{-I_0 R^2}{3} q^2 \tag{2.18}$$

Il suffit donc de tracer le graphe de Guinier (*ln(I(q))* en fonction de q^2) pour pouvoir déterminer la valeur du rayon de giration de l'expression de la pente de la droite ($\frac{-I_0 R^2}{3}$) obtenue aux très fables valeurs de *q*.

Parmi les autres informations que nous pouvons extraire d'un diffractogramme de diffusion de rayons X nous retrouvons la possibilité de calculer la longue période L_p pour le cas des polymères semi-cristallins (Figure 2.9). La différence de densité d'électrons entre sa phase amorphe et sa phase cristalline varient de 10 à 15% selon Cser (Cser 2001) ce qui permet d'avoir une diffusion caractéristique de la structure semi-cristalline du matériau. La correction de Lorentz (Deschamps 2003) du diagramme de diffusion est utilisée pour calculer avec précision la longue période d'un polymère semi-cristallin. Cette approche consiste à multiplier l'intensité *I* par q^2 et ainsi l'évolution de $I.q^2$ en fonction de *q* nous permet d'avoir accès à la longue période définie par l'équation suivante :

$$L_p = \frac{2\pi}{q} \tag{2.19}$$

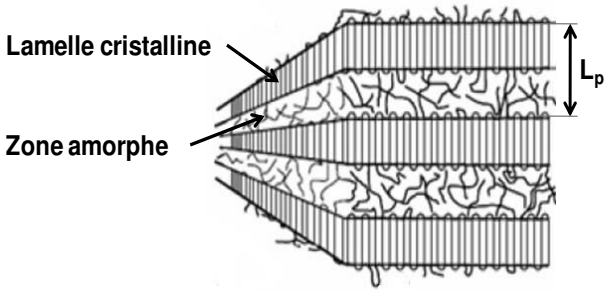


Figure 2.9 : structure semi-cristalline et illustration de la longue période d'un polymère semi-cristallin (Ponçot 2006).

Connaissant le taux de cristallinité du matériau X_c (déterminé par WAXS ou par DSC), les épaisseurs respectives des lamelles cristallines L_c (Equation 2.20) et de la phase amorphe L_a (Equation 2.21) sont obtenues par les expressions suivantes :

$$L_c = X_c . L_p \; et \;\; L_a = (1 - X_c) . L_p \tag{2.20}$$

$$L_a = L_p - L_c \tag{2.21}$$

2.1.3.1.3 Dispositifs expérimentaux

(i) WAXS/SAXS (Institut Jean Lamour)

Le dispositif expérimental présent à l'IJL permet de réaliser des mesures en diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (Figure 2.10). Les rayons X sont produits par un générateur dont la tension et l'intensité sont respectivement de 40 KV et 30 mA. Ce dispositif est équipé d'un miroir multicouche parabolique de marque OSMIC qui permet de sélectionner le rayonnement de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre dont la longueur d'onde est de 1,54 Å. Le dispositif de diffusion est équipé de deux modes de détection aux grands angles du signal diffracté. Le premier est un détecteur 2D (film plan 2D FUJIFILM de résolution 25 microns) situé à 75 mm de l'échantillon et le deuxième est un compteur courbe 1D INEL qui enregistre des diffractogrammes résultant de la moyenne de la diffraction des cristaux dans le plan de l'échantillon analysé. Ce dernier est maintenu en rotation au cours de l'acquisition pour s'affranchir de sa texture. Le dispositif est aussi équipé d'un système de détection aux petits angles. Il s'agit d'un détecteur 2D (film plan 2D FUJIFILM) muni d'un beamstop central et placé à 830 mm de l'échantillon. Pour récupérer les données après exposition aux rayons X, les films plans 2D sont numérisés à l'aide d'un scanner de marque Fujifilm BAS 5000 et sont ensuite traités par le logiciel Tina (Raytest).

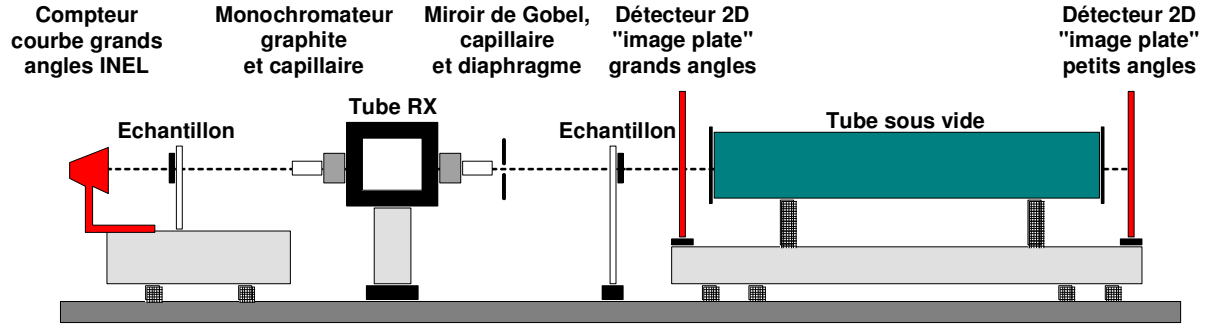


Figure 2.10 : Dispositif de diffusion des rayons X (Ponçot 2009).

(ii) WAXS (Synchrotron DESYLAB Petra III à Hambourg, Allemagne)

Le dispositif expérimental qui a été mis en place au Synchrotron HASYLAB à Hambourg est représenté dans la figure 2.11. Cette étude a été menée sur la ligne P07 à haute tension Petra III dont la longueur d'onde utilisée est de 0,206023 Å. La taille du faisceau est de 150 x 150 μm^2. Il s'agit d'un couplage de plusieurs techniques de caractérisation afin de réaliser des mesures *in situ* au cours d'un essai de traction. En plus de la technologie WAXS, ce dispositif expérimental est composé d'un spectromètre Raman et d'une machine de traction MTS équipée du système de VidéoTraction™ pour réaliser des essais de traction uniaxiale à vitesse de déformation constante. La machine de traction est montée sur un moteur dont l'axe vertical est l'axe Z permettant, grâce

à un suivi par caméra, de garder le VER de l'échantillon dans l'axe du faisceau des rayons X. Le laser du spectromètre Raman a une longueur d'onde égale à 785 nm. La distance échantillon-détecteur est calibrée avec du silicium en réalisant des diffractogrammes à différentes distances entre l'échantillon et le détecteur. La distance utilisée entre l'échantillon et le détecteur est D=150 cm.

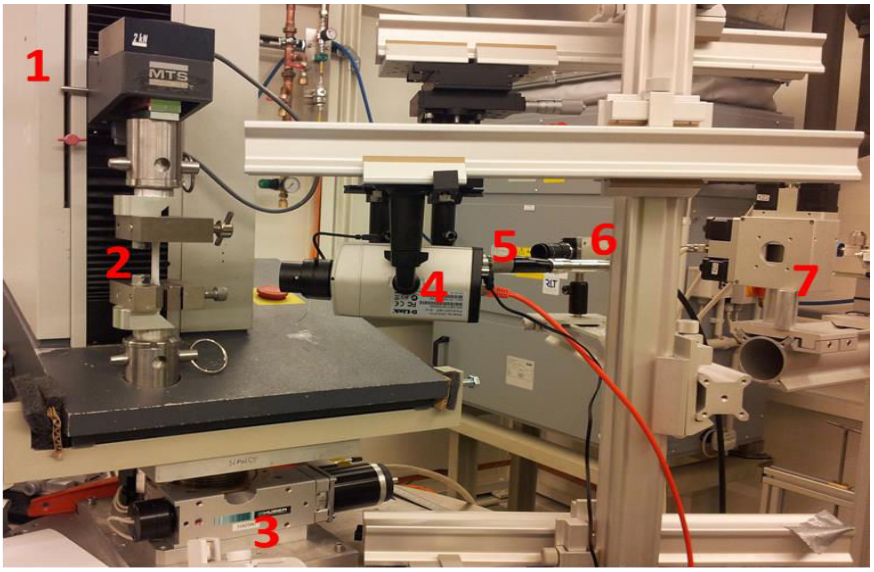


Figure 2.11 : Dispositif expérimental utilisé au Synchrotron DESYLAB Petra III à Hambourg. 1 : Machine de traction MTS, 2 : Eprouvette de traction, 3 : Moteur, 4 : Caméra de contrôle, 5 : Sonde Raman, 6 : Caméra de VidéoTraction™, 7 : Monochromateur (Chaudemanche 2013).

(iii) SAXS (ESRF Grenoble)

Des échantillons *post mortem* de notre matériau ont été analysés par diffusion des rayons X aux petits angles. Cette compagne d'essais a été réalisée sur la ligne D2AM/BM2 de l'European Synchrotron Radiation Facility ESRF à Grenoble. La ligne synchrotron a une longueur d'onde de 0,7292 Å qui correspond à une énergie de 17 keV. La taille du faisceau est de 100 x 300 µm^2. Le rayonnement synchrotron résulte de l'émission RX tangentielle produite suite à l'accélération du faisceau d'électrons premièrement dans un accélérateur linéaire (Linac) en suite dans un accélérateur circulaire (Booster Synchrotron). Le faisceau est ensuite injecté dans l'anneau de stockage (Storage Ring). Une fois produit, le rayonnement X synchrotron subit une monochromatisation et une collimation (fentes) pour obtenir un faisceau le plus brillant possible. La calibration de la distance échantillon-détecteur a été réalisée par du Béhénate d'Argent pour déterminer le vecteur d'onde de diffusion avec beaucoup plus de précision qu'une simple mesure de la distance entre l'échantillon et le détecteur. La famille de plans (001) de ce matériau de référence diffracte à $q_i = \frac{4\pi \sin \theta_i}{\lambda}$ et ses harmoniques (q_1= 1,076 nm^{-1}, q_2= 2q_1= 2,152 nm^{-1}, …). La distance échantillon/détecteur est d'environ 155 cm.

(iv) SAXS/WAXS *in situ* (ELETTRA Trieste, Italie)

Le dispositif expérimental qui a été mis en place au Synchrotron ELETTRA à Trieste est représenté dans la figure 2.12. La ligne synchrotron a une longueur d'onde de 1,55 Å ce qui correspond à une énergie de 8 keV. Il s'agit de réaliser un essai de traction uniaxiale couplé aux SAXS et aux WAXS en utilisant la machine de traction commercialisée par Kammrath. Les essais de traction ont été réalisés sur le PET amorphe et semi-cristallin à température ambiante et le PET amorphe à 83 et 90°C. La configuration SAXS est caractérisée par une distance échantillon/détecteur de 125 cm. La calibration de cette distance a été réalisée par du Béhénate d'Argent pour ainsi déterminer avec plus de précision le vecteur d'onde de diffusion. La configuration WAXS est caractérisée par une distance échantillon/détecteur de 17 cm. La calibration de cette distance a été réalisée par du Hexaborure de Lanthane (LaB6) un standard de taille pour la diffraction de poudre. La taille du faisceau est de 500 x 300 μm^2.

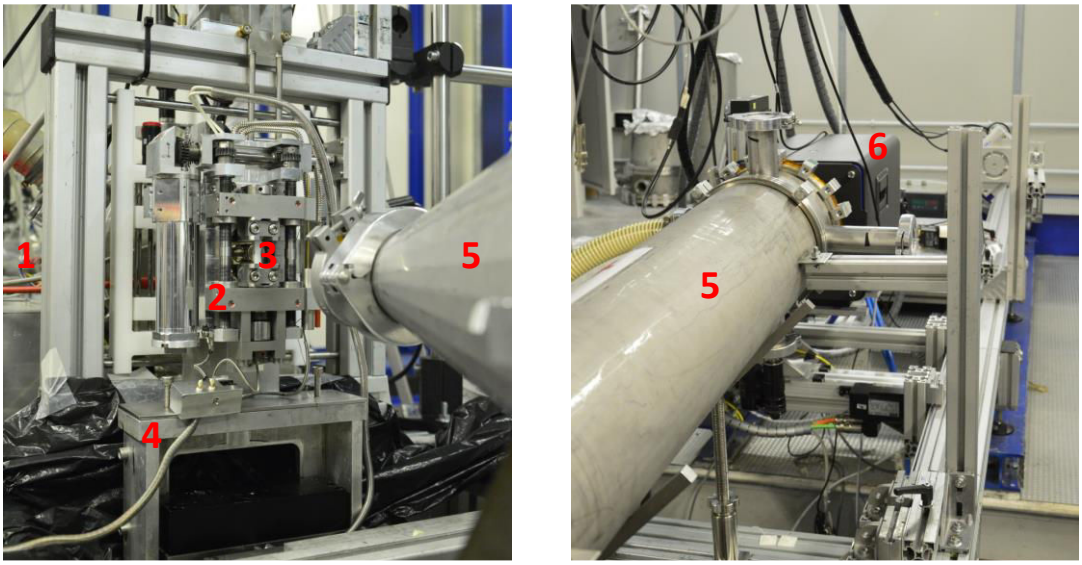


Figure 2.12 : Dispositif expérimental utilisé au Synchrotron ELETTRA à Trieste, Italie. 1 : Source Rayons X, 2 : Mini-machine de traction (Kamrath), 3 : Echantillon, 4 : Support de la machine de traction, 5 : tube sous vide, 6 : Détecteur 2D.

2.1.3.2 Radiographie X (2D)

La radiographie X est une méthode simple qui utilise le rayonnement X pour observer l'intérieur des matériaux solides afin d'évaluer les variations d'épaisseur et de densité, de visualiser des fissures ou autres imperfections internes. Lorsqu'un matériau est traversé par des rayons X, une certaine quantité du rayonnement est dissipée par diffusion. Ce phénomène est décrit par la loi d'absorption de Beer-Lambert :

$$I = I_0\, exp\ (-\mu.\rho.e) \tag{2.22}$$

où I_0 et I sont respectivement l'intensité des rayons X incidents et transmis par l'échantillon d'épaisseur e, de coefficient d'absorption μ et de densité ρ.

Le faisceau incident est moins altéré en présence de vide ce qui nous permet d'avoir une intensité récupérée très importante d'où la possibilité de mesurer la différence de densité dans le matériau déformé. Pour réaliser des acquisitions en radiographie X, les échantillons déformés sont polis de chaque côté afin de s'affranchir de l'effet du changement d'épaisseur induit par l'essai de traction et d'assurer son homogénéité. La déformation volumique résiduelle est donc estimée par la relation suivante :

$$\varepsilon_{r,rés} = log\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) = log\left[\frac{log\left(\frac{I_0}{I_1}\right)}{log\left(\frac{I_0}{I_2}\right)}\right] \tag{2.23}$$

Où ρ_1 et ρ_2 sont respectivement la densité de l'échantillon non déformé et déformé (VER), I_0, I_1 et I_2 sont respectivement les intensités incidente, transmise à travers l'échantillon non déformé et transmise à travers l'échantillon déformé comme ceci est décrit dans la figure 2.13 :

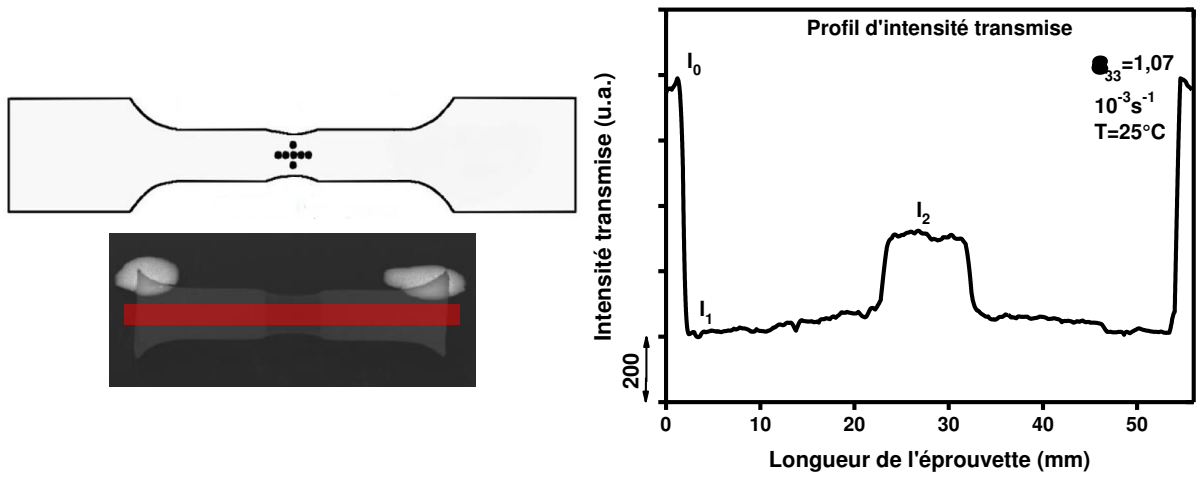


Figure 2.13 : Technique de mesure *post mortem* de l'endommagement volumique résiduel par radiographie X d'une éprouvette de traction déformée.

2.1.3.3 Tomographie X

La tomographie par absorption des rayons X est une technique non destructive permettant de réaliser des reconstructions numériques d'images en trois dimensions à partir de coupes réalisées sur un objet. Il s'agit d'une interaction entre le rayonnement et la matière afin de collecter des données suivant multiples orientations, l'échantillon est donc radiographié sous diverses incidences dans une rotation de 360° en collectant un cliché pour chaque pas de

rotation. L'amplitude relevée par le détecteur dépend de la masse volumique de la matière sondée. En effet, une région de haute densité absorbera plus de rayons X qu'une région de faible densité. Les coupes 2D réalisées dans les trois plans de l'espace sont ensuite traitées et reconstruite à l'aide d'un algorithme permettant de calculer l'intensité réelle de chaque voxel de l'échantillon pour réaliser une distribution tridimensionnelle de l'intensité. Les paramètres mis en jeux pour améliorer la résolution sont les pas de rotation et le nombre de voxels et aussi la taille de l'objet observé. La structure interne du matériau peut donc être visualisée.

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

2.1.3.4 Spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est largement détaillé dans l'annexe B. Le principe fondamental est similaire à celui de la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR) et à la diffusion de l'UV visible (SZUMILO 1994, Debontride and Verchere 1995, Schneider, Hennemann et al. 2002). Cette technique vibrationnelle autorise des analyses locales d'un volume de l'ordre du μm^3 et elle est adaptée à l'étude des spectres vibrationnels d'entités moléculaires spécifiques que contient l'unité monomérique des polymères. Elle permet d'obtenir des informations relatives aux conformations et à la régularité architecturale des chaînes macromoléculaires. La spectroscopie Raman utilise en général un faisceau laser cohérent de forte intensité pour pouvoir extraire facilement la diffusion Raman inélastique (très faible) de la diffusion élastique « Rayleigh (très intense) (Koenig 1971, Hollas 2004). Elle est considérée comme un outil idéal pour l'analyse des polymères vu sa capacité d'étudier par exemple les liaisons saturées et insaturées C – C présentes dans la plupart des polymères en tant que groupement fonctionnels et surtout en tant que squelette de la chaîne principale (Gerrard and Maddam 1986, Edwards, Johnson et al. 1993).

L'appareillage utilisé est constitué d'un spectromètre Raman transportable afin de réaliser des mesures *in situ* couplées au système de VidéoTraction™. Il s'agit d'un spectromètre de marque Kaiser Optical Systems de modèle RXN1 de longueur d'onde λ=785 nm et équipé d'une sonde reliée au spectromètre par des fibres optiques. Cet appareil est présenté en figure 2.14 :

Figure 2.14 : Spectromètre Raman Kaiser RXN1-785nm.

Ce spectromètre est équipé d'un laser de longueur d'onde 785 nm d'une puissance maximale de 400 mW. La résolution spatiale est de 1 cm^{-1} avec une gamme de nombre d'onde allant de 100 à 3500 cm^{-1}. L'intervalle de nombre d'onde étudié est de 500 à 2000 cm^{-1}.

2.1.3.5 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique permet d'étudier le comportement viscoélastique des matériaux et de déterminer l'évolution de ses propriétés mécaniques aux petites déformations telles que le module de Young et le facteur de perte en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence de sollicitation. Il est possible aussi, grâce à la DMA, de déterminer une température de relaxation moléculaire principale due à des mouvements coopératifs des chaînes et associée à la température de transition vitreuse. Le principe d'une mesure DMA est d'appliquer une contrainte dynamique sinusoïdale $\sigma = \sigma_0 \, sin(\omega t)$ à l'échantillon à une fréquence donnée (1, 5 et 10 Hz dans notre cas). Le matériau répond par une déformation dynamique sinusoïdale de même fréquence mais avec un déphasage φ: $\varepsilon = \varepsilon_0 \, sin(\omega t + \varphi)$. Le module complexe du matériau est déterminé par les amplitudes de la contrainte, de la déformation et du déphasage. Dans notre étude, nous utilisons le système de sollicitation en flexion 3 points car le matériau utilisé est un matériau massif (plaques extrudées de 2 mm d'épaisseur).

Le dispositif disponible au sein du laboratoire est de marque NETZSCH et dont la référence est DMA 242C. Les échantillons sont usinés à l'aide du CHARLYROBOT aux dimensions suivantes : 25x4x2 mm^3. L'échantillon est tenu de part et d'autre laissant une longueur utile de 20 mm. On effectue des essais avec un balayage de température allant de

-100°C à 175°C afin d'observer les principaux changements microstructuraux. Le dispositif expérimental est présenté en figure 2.15:

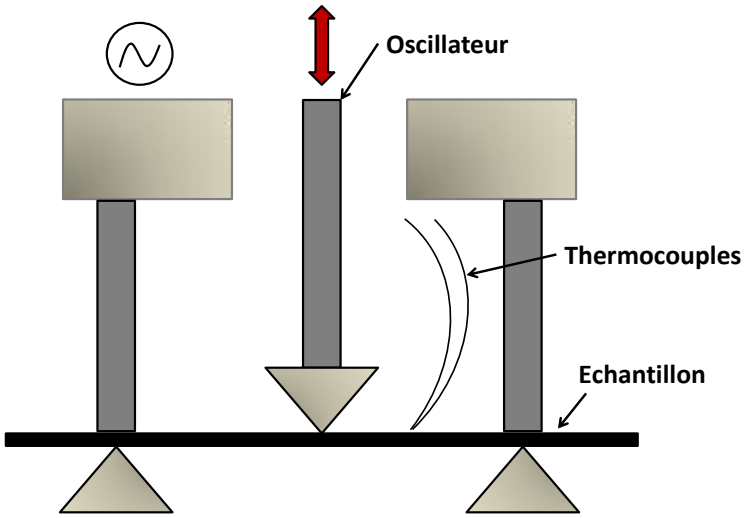


Figure 2.15 : Dispositif expérimental de DMA en flexion 3 points.

Le mode de déformation choisi nous permet de déterminer le module d'élasticité complexe E^* qui exprime le rapport entre la contrainte et la déformation selon la loi de Hooke dans le domaine élastique puisque le système n'induit que de très petites déformations. Ce module comprend une composante de conservation E' et une composante de perte E''. La composante E' caractérise le comportement élastique et E'' caractérise les comportements dissipatifs. Le coefficient d'amortissement ou facteur de perte est défini par $tan\delta = \frac{E''}{E'}$. La relaxation des chaînes macromoléculaires induit une variation du module E^*. Lors d'une étude isochore, une forte chute du module d'Young est observée, en particulier au passage de la transition vitreuse, ce qui correspond au maximum du pic du facteur de perte $tan\delta$. En augmentant la fréquence de sollicitation, le pic de $tan\delta$ se déplace vers les hautes températures en fonction de son énergie d'activation apparente. C'est ce qui nous renseigne sur la forte dépendance de cette relaxation avec le temps.

2.1.3.6 Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, est une technique qui permet d'observer en détail les microstructures des matériaux en déformation au cours d'un essai de traction ou en *post mortem* (échantillons déformés et non déformés). Le MEB qui a servi à réaliser les différentes observations est un microscope environnemental : QUANTA FEG 600, commercialisé par la compagnie FEI. L'avantage de ce microscope est de pouvoir observer des échantillons non

conducteurs tels que les polymères sans avoir à les métalliser. Ce MEB possède une large chambre ce qui nous permet d'incorporer une mini-machine de traction.

Toutes les observations ont été réalisées en vide partiel (LV : Low Vacuum) et sous pression à vapeur d'eau saturante. La pression utilisée varie de 100 à 120 Pa avec une tension de 5 à 6 kV. Le mode de détection utilisé est le mode de détection d'électrons secondaires (LFD : Large Field Detector).

Nous avons observé au MEB la déformation de notre échantillon en traction uniaxiale (Figure 2.16). Le protocole expérimental est expliqué dans la partie 2.1.1.2 et la géométrie des éprouvettes est identique à celle présentée en figure 2.5. La déformation vraie est calculée à partir des clichés obtenus au plus faible grossissement du MEB en suivant le barycentre des bandes de cuivre posées sur l'échantillon. Ces bandes nous permettent d'avoir un important contraste ce qui facilite le post-traitement informatique. Nous avons réalisé des essais à très faible vitesses de traverse pour s'affranchir de l'effet de la relaxation susceptible d'avoir lieu au moment où on arrête l'essai pour prendre les clichés MEB.

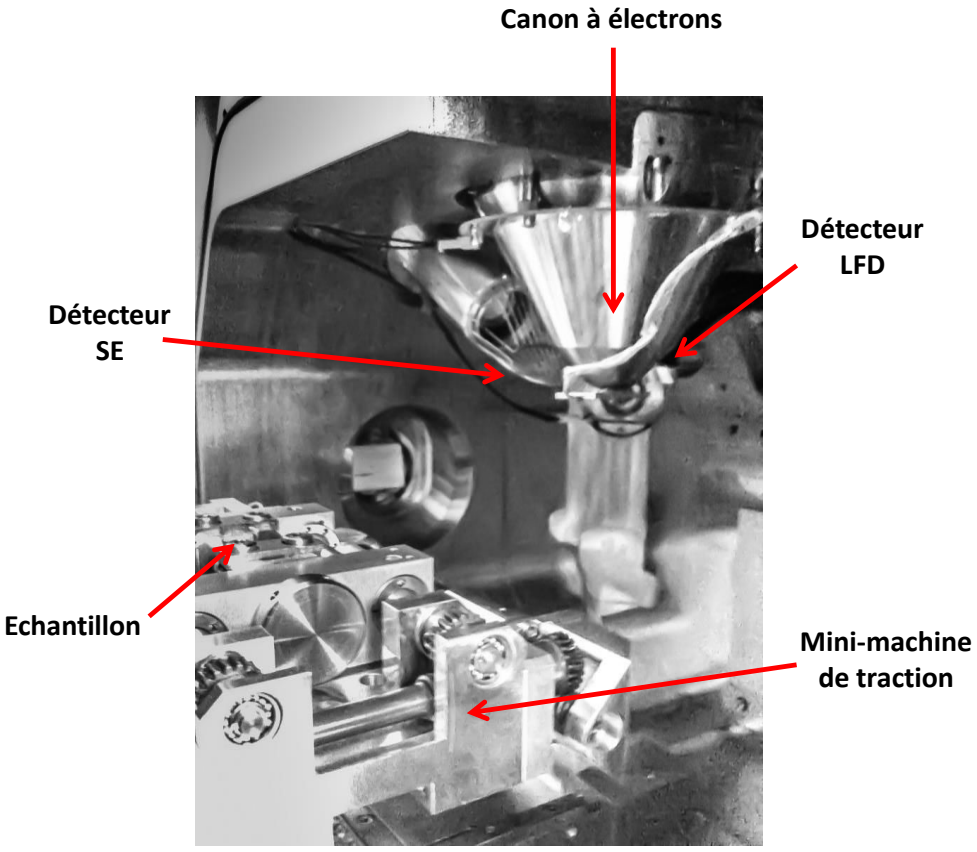


Figure 2.16 : Installation de la mini-machine de traction dans la chambre environnementale du MEB Quanta FEG 600.

2.1.3.7 Spectroscopie diélectrique

On désigne par spectroscopie diélectrique, une technique de mesure des propriétés diélectriques d'un matériau en fonction de la fréquence et/ou de la température. Cet outil de caractérisation est idéal pour l'analyse de la dynamique moléculaire à courte et à longue distance et le transport des charges dans les polymères. En effet, cette technique couvre une large gamme fréquentielle allant de 10^{-6} Hz à 10^{12} Hz (Runt and Fitzgerald 1997, Kremer 2002). Nous avons utilisé une analyse basée sur l'étude de la réponse fréquentielle. Le principe de la spectroscopie diélectrique repose sur l'application d'une tension sinusoïdale sur un échantillon situé entre deux électrodes métalliques et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse du matériau en courant sinusoïdal (Williams and Thomas 1998) (Figure 2.17). Il s'agit de mettre en évidence les relaxations moléculaires, liées à la polarité du matériau, en le soumettant à un champ alternatif.

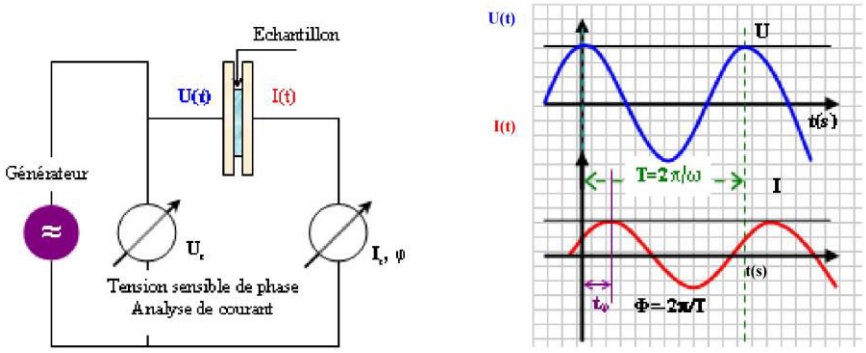


Figure 2.17 : Principe de la mesure en analyse diélectrique (Kahouli 2011).

La réponse du matériau au champ électrique appliqué est donnée par la permittivité complexe (Equation 2.24) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \qquad (2.24)$$

où $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ sont respectivement la permittivité relative et l'indice de perte. Ces valeurs nous permettent de calculer le facteur de dissipation $tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$ en fonction de la fréquence.

Les mesures diélectriques effectuées au cours de ces travaux ont été réalisées en temps réel au cours d'un essai de traction. Pour ce faire, une machine de traction portative a été élaborée dans le pôle « Matériaux à l'Interface avec les Sciences de la vie » par l'équipe « Matériaux Leurres des Milieux Biologiques » du laboratoire « Ingénierie des Matériaux Polymère IMP » à l'université Lyon1 en collaboration avec Pr. Laurent David et M. Anatoli Serghei. Elle est équipée de deux électrodes qui seront positionnées, sans contact, de part et

d'autre de l'échantillon non métallisé afin de suivre en temps réel la mobilité moléculaire du matériau au cours de la déformation. Les grandeurs qui ont été mesurées (ε', ε'' et tanδ) ont été obtenues à différents taux de déformation. Les électrodes sont rectangulaires de deux millimètres d'épaisseur (18 x 11 x 2 mm^3). Les essais ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes :

- En multifréquences : de 10 à 10^6 Hz,
- A température constante : température ambiante,
- *In situ* avec un essai de traction à 1 mm/min de vitesse de traverse.

Les éprouvettes utilisées ont une épaisseur *e* d'environ 0,5 mm. Leurs deux extrémités ont été trouées afin de pouvoir la fixer aux mors de la machine de traction. Le dispositif expérimental ainsi que la géométrie des éprouvettes sont présentés dans la figure 2.18.

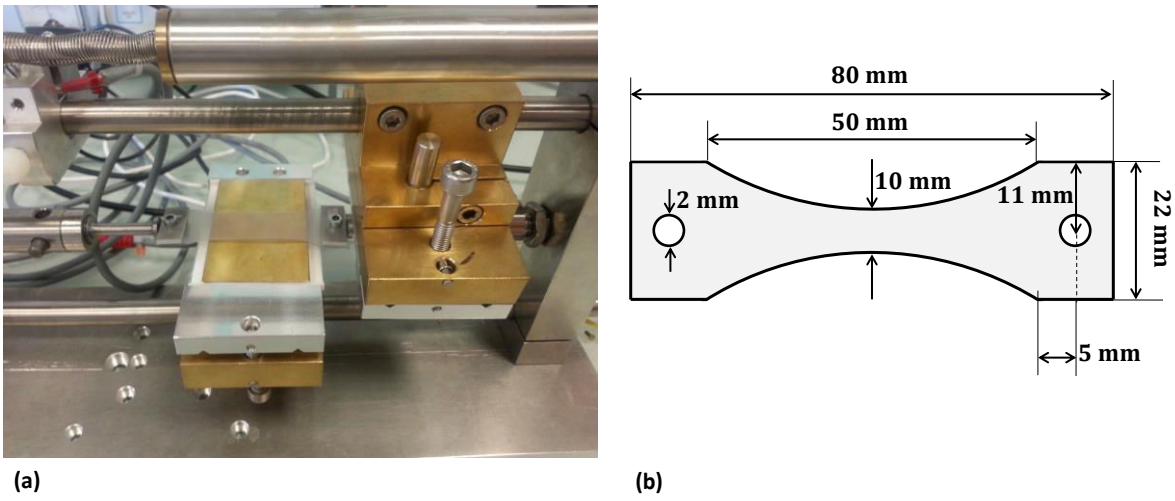


Figure 2.18 : (a) dispositif expérimental du couplage essai de traction plane/analyse diélectrique et (b) géométrie des éprouvettes utilisées.

2.2 Matériau

Cette partie est dédiée à l'introduction de notre matériau d'étude. Une brève description de sa technique de mise en forme suivie par une caractérisation de sa microstructure initiale seront rélisés.

2.2.1 Le Polyéthylène téréphtalate et sa mise en forme

Il s'agit d'un Polyéthylène téréphtalate PET, initialement amorphe, produit par la société BAYER et commercialisé par LORAPLAST sous la référence *Axpet® clear 099*. Il a été extrudé et découpé tous les 2050 mm. Les dimensions des plaques sont de 2050 mm de longueur, 1250

mm de largeur et 2 mm d'épaisseur (Figure 2.19). Elles ont été ensuite découpées, à l'aide d'une machine de découpage, en plusieurs plaques de plus petites dimensions (260 x 190 x 2 mm^3) pour faciliter l'usinage des différents types d'éprouvettes à étudier. La densité du matériau est de 1,33 g/cm^3 selon la norme ISO 1183-1.

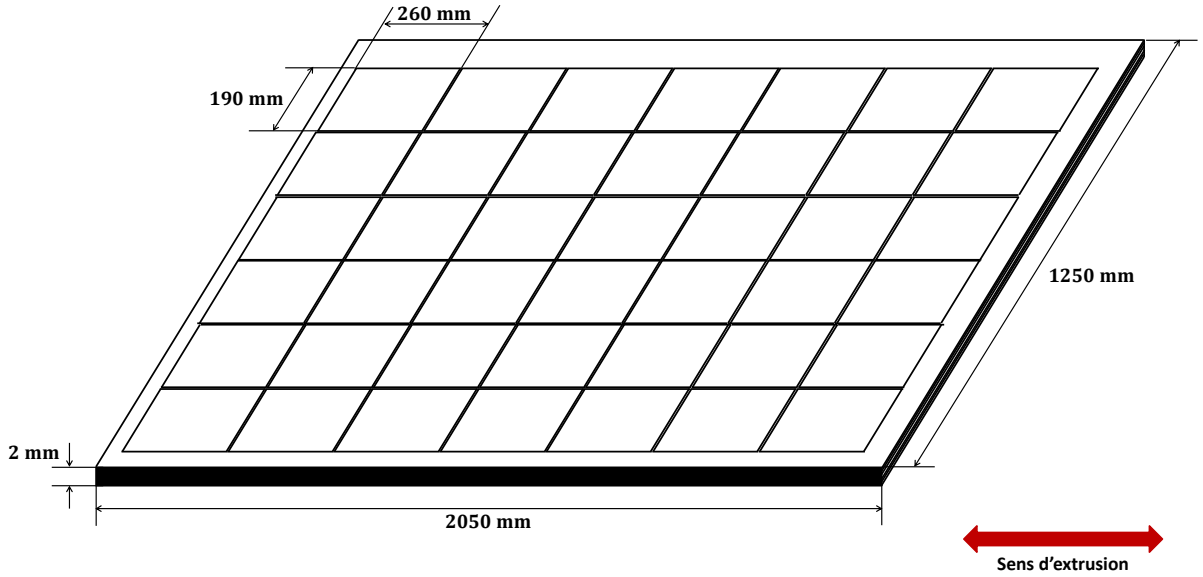


Figure 2.19 : Schéma d'une plaque (2050 x 1250 x 2 mm^3) obtenue par extrusion puis découpée en mini-plaques 260 x 190 x 2 mm^3.

2.2.2 Caractérisation de la microstructure initiale du PET

Deux morphologies différentes du PET ont été étudiées au cours de cette thèse. La première représente la morphologie des plaques de PET brutes à l'état initial. La deuxième morphologie représente quant à elle un PET semi-cristallin obtenu par recuit des plaques initiales à 120°C pendant 24h. L'objectif de cette étude est de caractériser la microstructure des deux morphologies de notre matériau à savoir : le taux de cristallinité, les transitions microstructurales, l'orientation des chaînes macromoléculaires et les propriétés thermomécaniques. Ces analyses ont été réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), diffusion des rayons X (DRX) et analyse mécanique dynamique (DMA). La connaissance de l'état microstructural initial est primordiale pour nous permettre d'étudier son évolution au cours de la déformation. En effet, il est important de s'assurer de l'homogénéité de la microstructure dans les zones d'usinage de notre matériau afin de s'affranchir des problèmes de divergence des résultats et assurer la répétabilité de nos essais.

Nous avons réalisé des observations par diffusion de lumière en utilisant un polariseur et un analyseur croisés de part et d'autre de nos mini-plaques découpées. Nos plaques étant transparentes à l'état brut, nous avons observé, dans les zones de découpe (à 1 mm des bords),

des zones de fortes concentrations de contrainte induite par la procédure de découpage (Figure 2.20).

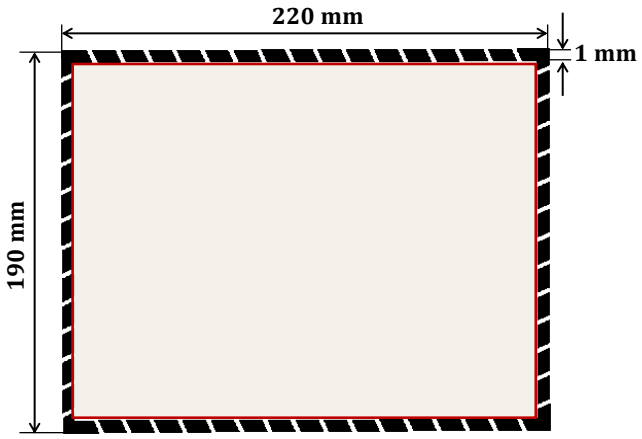


Figure 2.20 : Mini-plaque dont la zone hachurée présente de fortes concentrations de contraintes.

Nous allons nous affranchir de l'étude des effets de bord de la plaque mère car toutes les mini-plaques ont été découpées au minimum à 20 mm des bords. Dans la suite, toutes les études ont été réalisées sur les mini-plaques (260 x 190 x 2 mm^3).

Des analyses par DSC et par diffraction des rayons X aux grands angles ont été réalisées à cœur et à peau des plaques de PET brutes et recuites à 120°C pendant 24h. Les plaques extrudées faisant 2 mm d'épaisseur, on définira la zone peau comme étant les faces de la plaque faisant 0,5 mm d'épaisseur et le cœur comme étant le millimètre central de la plaque (Figure 2.21).

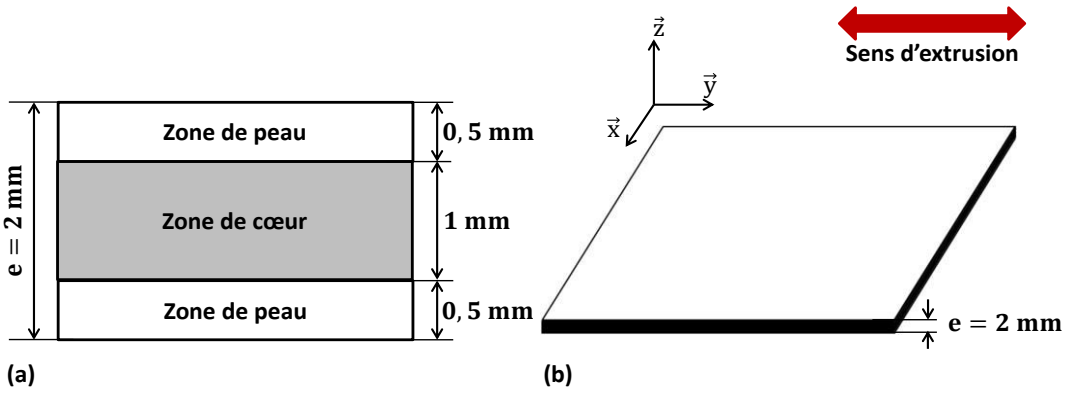


Figure 2.21 : (a) Illustration du prélèvement des échantillons d'une même plaque extrudée et (b) illustration des directions pour la réalisation des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles.

2.2.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage DSC

Pour caractériser l'état microstructural initial du matériau et connaître ses températures de transitions caractéristiques, des analyses DSC ont été réalisées à vitesse de chauffe (ou refroidissement) de 10°C/min de 40 à 300°C. Les températures et enthalpies relevées sont moyennées ce qui induit des erreurs relatives de ±2°C et ±2 J/g engendrant des incertitudes de ±2% pour le calcul du taux de cristallinité du matériau.

La figure 2.22 montre que, quelle que soit la zone étudiée (zone de cœur ou zone de peau), l'allure des thermogrammes du PET brut obtenus par DSC est similaire. Le thermogramme présente un changement de ligne de base à T=76°C, température de la transition vitreuse notée T_g. Un grand pic exothermique ($\Delta H_{cc} \approx 32$ J/g) est observé à T=133°C suivi d'un pic endothermique ($\Delta H_f \approx 37$ J/g) à T=247°C. Il s'agit respectivement du pic de cristallisation froide dont la température est notée T_{cc} et du pic de fusion dont la température est notée T_f. L'enthalpie de fusion du cristal pur pour le cas du PET est $\Delta H_{f100\%} = 140$ J/g (Mehta, Gaur et al. 1978, Porter 1980) ce qui nous permet de calculer un taux de cristallinité moyen en masse $X_c^{DSC} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f100\%}} \times 100 \approx 3\% \pm 2\%$. L'observation aisée de la transition vitreuse et la faible valeur du taux de cristallinité initial confirment que le matériau est initialement quasi-amorphe que nous appellerons par la suite PET3%.

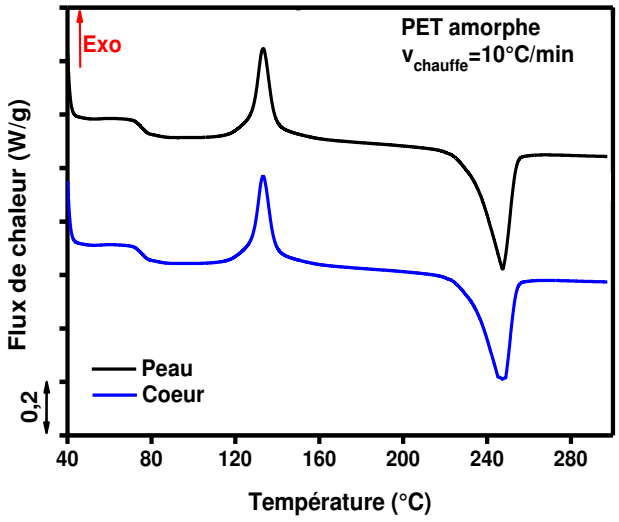


Figure 2.22 : Thermogrammes obtenus par DSC des deux zones de la plaque extrudée du PET3%.

L'allure des thermogrammes de la figure 2.23 est similaire quelle que soit la zone étudiée des plaques extrudées recuites à 120°C pendant 24h. La température de transition vitreuse et de cristallisation froide ne sont pas facilement observables car le changement de pente de la courbe de flux de chaleur en fonction de la température et le pic exothermique sont difficilement

détectables. La température de fusion T_f est de 246°C et l'enthalpie de fusion ΔH_f est égale à 41 J/g. Considérant la même valeur de l'enthalpie de fusion du cristal pur $\Delta H_{f100\%}$ = 140 J/g, le taux de cristallinité X_c^{DSC} est de 29% ± 2%. Le PET semi-cristallin obtenu par recuit à 120°C pendant 24h sera appelé par la suite PET29%.

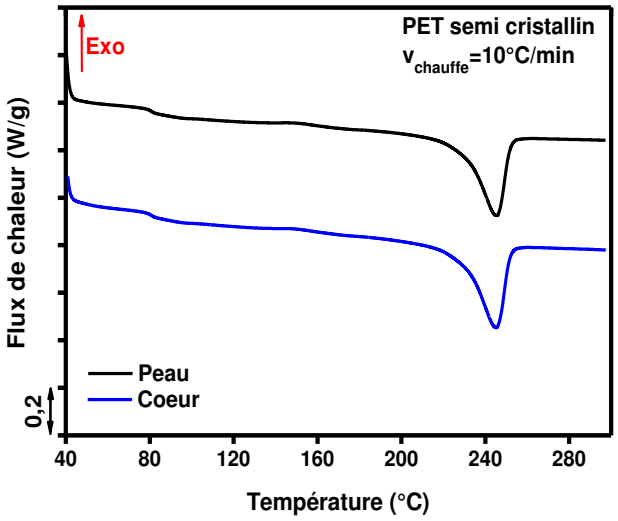


Figure 2.23 : Thermogrammes obtenus par DSC des deux zones de la plaque extrudée du PET cristallisé.

Enfin, les caractéristiques thermiques des plaques extrudées dans la zone cœur et dans la zone peau obtenues par DSC, pour le PET3% et le PET29%, sont résumées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Propriétés thermiques des plaques de PET extrudées mesurées par DSC à 10°C/min.

Plaques extrudées	T_g (°C)	T_{cc} (°C)			T_f (°C)			ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_f (J/g)	X_c^{DSC}(%)
		onset	peak	end	onset	peak	end			
PET3% « cœur »	74	107	132	169	191	246	260	31	36	4
PET3% « peau »	75	104	133	173	192	247	266	32	37	3
PET29% « cœur »	-	-	-	-	180	246	265	-	42	30
PET29% « peau »	-	-	-	-	175	246	262	-	40	28

2.2.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles WAXS

L'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles en cœur et en peau des deux types de plaques de PET extrudées (PET3% et PET29%) a été réalisée. Les diffractogrammes sont déconvolués en utilisant le logiciel « fityk » où chaque pic est attribué à une famille de plans. Leurs positions est ensuite fixées. Comme ceci est décrit dans la partie 2.1.3.1.1, l'intégration des différents pics nous permet de calculer le taux de cristallinité qui est en

adéquation avec les résultats trouvés en DSC. Les observations réalisées par WAXS 2D et 1D montrent qu'il n'y a pas de différence entre le cœur et la peau des plaques extrudées. Aucune orientation préférentielle due au processus d'extrusion n'a été détectée. Les clichés de diffraction ainsi que les diffractogrammes sont donnés respectivement dans les figures 2.24 et 2.25.

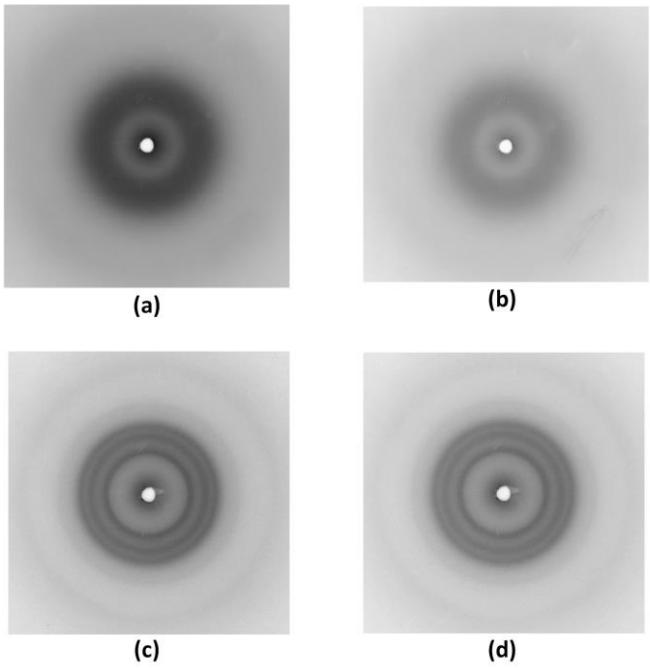


Figure 2.24 : Clichés WAXS en transmission au niveau des mini-plaques en cœur et en peau du (a), (b) PET3% et (c), (d) PET29%.

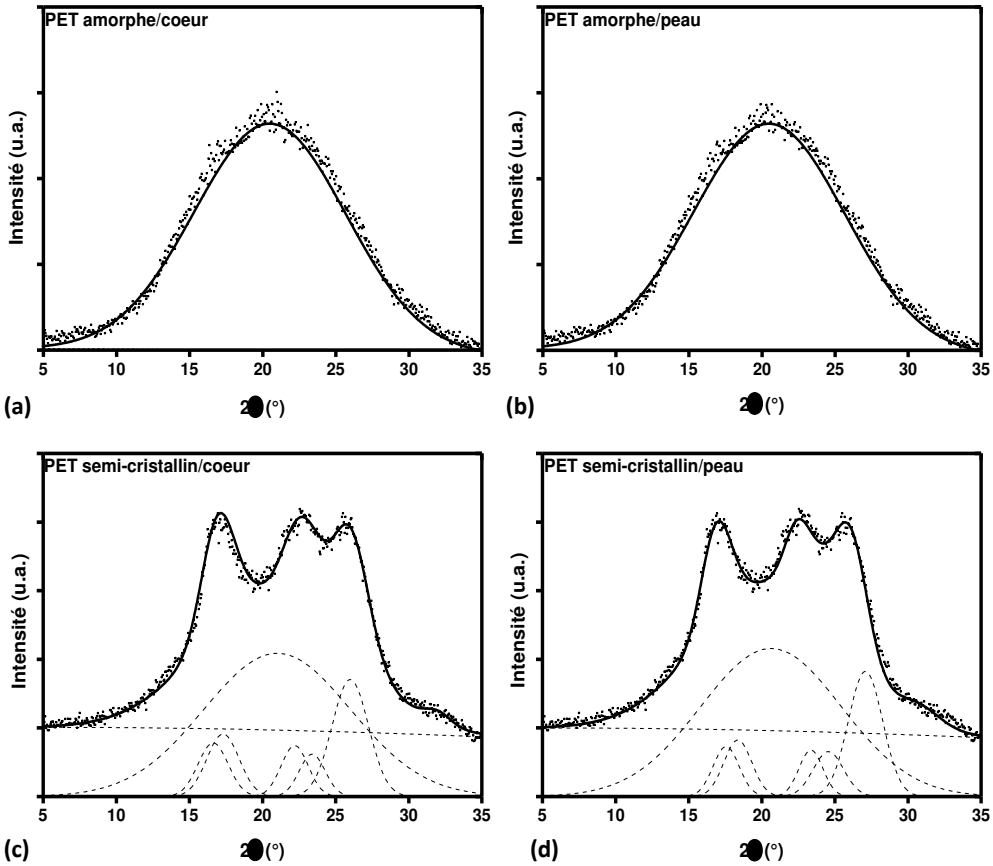


Figure 2.25 : Les diffractogrammes en cœur et en peau (a), (b) du PET3% et (c), (d) du PET29%.

2.2.2.3 Analyse mécanique dynamique DMA

Pour mettre en évidence les différentes transitions microstructurales que subit notre matériau, des analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées. Les essais sur le PET3% ont été réalisées sur une plage de température allant de -100°C à 175°C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min. Les courbes du module de Young *E'* et du facteur de perte *tanδ* sont représentés dans la figure 2.26 en fonction de la température pour des fréquences de sollicitation de 1, 5 et 10 Hz.

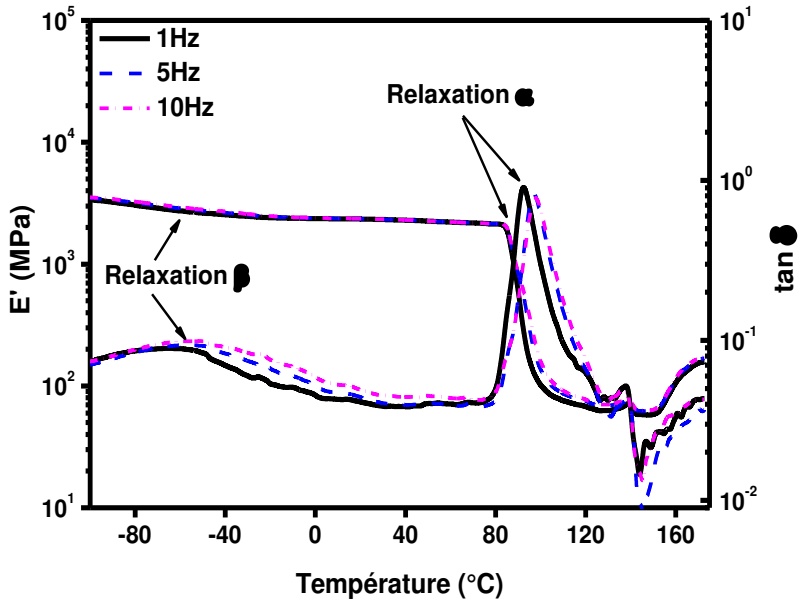


Figure 2.26 : Evolution du module d'Young *E'* et du facteur de perte *tanδ* en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation de la plaque extrudée de PET3%.

Les évolutions du facteur de perte *tanδ* montrent que le matériau subit deux principales relaxations moléculaires que l'on peut attribuer par ordre d'apparition à la relaxation β (à basse température) et la relaxation α (Halary 2011). Nous nous intéresserons particulièrement à la relaxation α, dite relaxation principale, car elle est associée à la transition vitreuse du polymère. Elle correspond à des mouvements coopératifs des segments de chaîne. La relaxation β, dite relaxation secondaire, traduit les mécanismes précurseurs de la relaxation principale (mouvements locaux).

Les études réalisées pour la caractérisation microstructurale des mini-plaques extrudées, ont permis de montrer qu'elles sont toutes identiques entres elles. Les mini-plaques ne présentent pas de grandes zones de concentration de contraintes ni d'orientation préférentielle des chaines suite au processus d'extrusion. Ceci ne nous limite pas dans le choix de la direction de découpage des éprouvettes dédiées aux essais mécaniques.

2.2.3 Spectres Raman du PET

Les spectres Raman enregistré pour notre matériau sont présentés dans la gamme de nombre d'onde allant de 500 à 2000 cm^{-1}. Le laser utilisé est de longueur d'onde 785 nm et de 400 mW de puissance. Dans cette partie, nous présentons les spectres Raman de notre matériau à l'état initial (quasi-amorphe) et cristallisé à 120°C pendant 24h (Figure 2.27 et 2.28). Une attribution complète des bandes de vibration du PET est disponible à la fin de ce chapitre (Tableau 2.5 de Lippert *et al.* (Lippert, Zimmermann et al. 1993)).

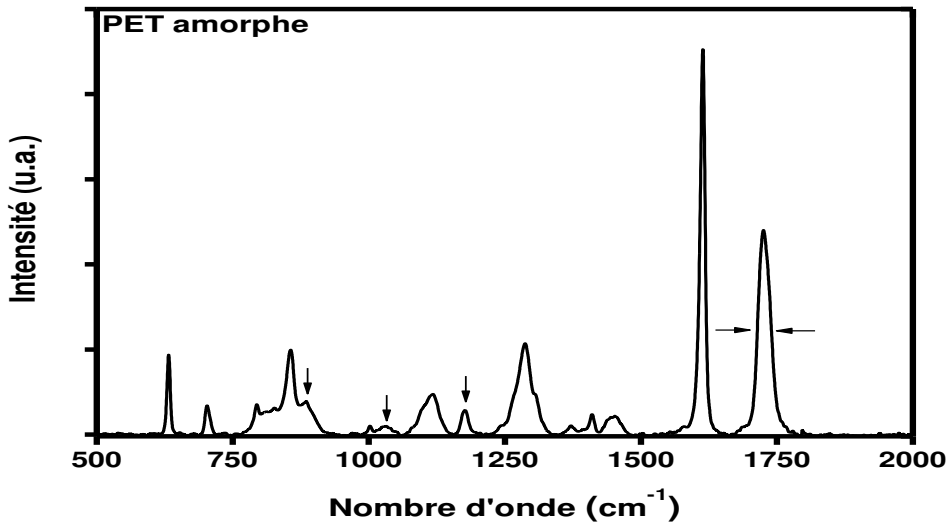


Figure 2.27 : Spectre Raman du PET3%.

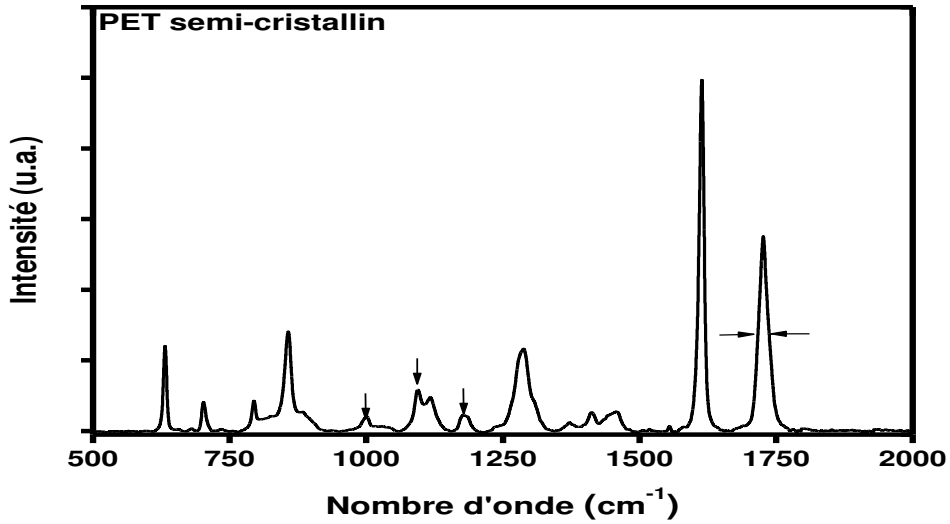


Figure 2.28 : Spectre Raman du PET29%.

Les bandes vibrationnelles présentes dans la figure 2.27 sont majoritairement des bandes vibrationnelles caractéristiques de la conformation *Gauche* contrairement à la figure 2.28 où les bandes vibrationnelles sont majoritairement caractéristiques de la conformation *Trans* : seule conformation qui peut donner lieu à une cristallisation du PET. (Voir paragraphe 1.2.3 du chapitre 1)

Les changements les plus remarquables entre le spectre du PET3% et du PET29% sont :

- l'augmentation en intensité de la bande vibrationnelle à 1096 cm^{-1} décrivant l'élongation symétrique de la liaison C(O) – O du groupement ester, l'élongation de la liaison C – C du noyau aromatique et de la liaison C – C de l'éthylène glycol (Boerio, Bahl et al. 1976),

- La diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} décrivant l'élongation de la double liaison C = O. Cette bande décrit l'évolution de la densité du matériau (Melveger 1972).

- et l'augmentation de l'intensité de la bande de diffusion à 998 cm^{-1} attribuée à la conformation « trans » de l'éthylène glycol (Everall, Tayler et al. 1994).

Štokr *et al.* (Štokr, Schneider et al. 1982), qui ont étudié la structure des conformations présentes dans le PET par Infrarouge, Raman et RMN., les bandes vibrationnelles du PET peuvent être classées selon quatre groupes : Le premier caractérise les bandes vibrationnelles dont l'intensité ne change pas selon que le matériau soit quasi-amorphe ou semi-cristallin ; Le deuxième caractérise les bandes vibrationnelles qui n'apparaissent que quand le matériau est semi-cristallin et dont les intensités sont élevées d'une manière significative par rapport à l'état quasi-amorphe; Le troisième caractérise les bandes vibrationnelles qui n'apparaissent que quand le matériau est amorphe ou liquide et dont les intensités sont élevées d'une manière significative par rapport à l'état semi-cristallin et le quatrième caractérise les bandes vibrationnelles qui apparaissent à l'état amorphe ou liquide du PET et qui peuvent être détectées soit par infrarouge soit par Raman à l'état semi-cristallin du matériau.

Le tableau récapitulatif suivant regroupe les principales bandes vibrationnelles que nous allons étudier :

Tableau 2.4 : Attribution des bandes vibrationnelles à leurs modes de vibration pour le PET3% et le PET29% (Štokr, Schneider et al. 1982, Bulkin, Lewin et al. 1985, Lippert, Zimmermann et al. 1993).

PET3%		PET29%		Liaison	Mode de vibration
Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité		
632	forte	632	forte	Noyau aromatique	Elongation
1103	-	1096	moyenne	C(O) – O ester, C – C noyau, C – C (EG)	Elongation
1119	moyenne	1118	moyenne	C – H, C – O	Balancement/Elongation
1616	forte	1616	forte	Noyau aromatique (C – C/C = C)	Elongation
1725	forte	1730	forte	C = O	Elongation

Tableau 2.5 : Attribution des bandes de diffusion du PET par Raman (Lippert, Zimmermann et al. 1993).

Raman (Manley and Williams 1969, Purvis, Bower et al. 1973, Ward and Wilding 1977) (cm^{-1})	Raman (Lippert, Zimmermann et al. 1993) (cm^{-1})	Intensity (a.u.)	Assignment symmetry
1727	1728	(16.2)	C = O st A_s
1613	1615	(31.1)	C = C st, ring, A_g
	1578	(1.0)	C – C st, ring, B_{3g}
			C – C st, ring, B_{1u}
1458	1456	(2.1)	Ra : CH def, glycol mainly amorphous; bend $A_g + B_u$
1414	1417	(1.7)	C – C st, ring, B_{2u}
			C – OH def, end groups (Manley and Williams 1969)
1374	1381	(1.0)	CH_2 wag, A_g
	1337	(0.6)	CH_2 wag, B_u
1290/	1293	(2.9)	Complex :
1286	1286	(10,6)	ring and O – C st
1286	1286	(10.6)	ring and O – C st
1183	1188	(2.6)	CH in-plane bend,
	1177	(1.7)	ring A_g
	1134	(0.6)	
1118	1118	(2.7)	CH in-plane bend,
1097	1096	(4.4)	B_{2u}, + C – O st, B_u
~1000	1010	(0.9)	C – C st, glycol, A_g
	997	(1.0)	CH in-plane bend, ring, B_{2u}
886	884	(0.2)	CH_2 rock, glycol $A_{u,}$ amorphous
857	859	(8.5)	C – C breathing, A_g
	823	(0.8)	
796	796	(1.5)	CH out-of-plane, ring;
			Ra: B_{1g}
704	703	(1.5)	C – C – C out-of-plane,
	669		ring, B_{2g}
		(0.4)	C – C – C out-of-plane, B_{3g}
632	632	(8.7)	Ra: C – C – C in-plane bend, ring, B_{3g}

Chapitre 3
Résultats expérimentaux

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation permettant de mettre en évidence les changements microstructuraux et les micromécanismes de déformation de notre matériau d'étude. Ce chapitre présente les résultats obtenus suite aux des différents essais expérimentaux réalisés. Il est composé de trois parties principales :

- La détermination *in situ* par spectroscopie Raman des changements microstructuraux ayant lieu pendant un cycle thermique : suivi de la transition vitreuse, la cristallisation depuis l'état solide et de l'état fondu, la fusion,
- La présentation des lois de comportement mécanique vrai du PET déformé en traction uniaxiale selon le type de la microstructure initiale (PET3% et PET29%) et les paramètres de l'essai mécanique à savoir la température T et la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$,
- L'étude des principaux micromécanismes de déformation (orientation des chaînes macromoléculaires, l'endommagement volumique et la mobilité moléculaire) par différentes techniques de caractérisation, *in situ* et *post mortem* à un essai de traction.

Ce chapitre comporte la présentation et la description des résultats expérimentaux obtenus. Ils seront discutés ensuite dans le chapitre 4 « Discussion ».

3.2 Suivi du comportement thermique du PET par le couplage DSC/Spectroscopie Raman

Le PET subit des changements microstructuraux avec la variation de la température. L'objet de cette partie est d'étudier le comportement thermique du PET3% par spectroscopie Raman selon des cycles thermiques contrôlés par calorimétrie différentielle à balayage. Ce système de couplage est décrit dans le chapitre précédent (Paragraphe 2.1.2 chapitre 2). Il s'agit dans un premier temps d'identifier les changements ayant lieu dans le spectre Raman du PET3% au cours d'un cycle de chauffage/refroidissement. Ensuite, les bandes vibrationnelles sensibles aux changements microstructuraux sont identifiées. De plus un critère Raman permettant de déterminer le taux de cristallinité du matériau est proposé.

3.2.1 Evolution du spectre du PET en fonction de la température

Cette partie montre l'évolution des bandes vibrationnelles caractéristiques du PET3% en fonction de la variation de la température selon une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5°C/min. La figure 3.1 (a) présente les spectres du PET3% à 40°C, 125°C (température de cristallisation froide T_{cc}) et à l'état fondu au cours d'une chauffe jusqu'à 300°C. La figure 3.1 (b) présente les spectres du PET3% à l'état fondu (300°C), à 175°C sa température de cristallisation (T_c) et à 40°C au cours d'un refroidissement.

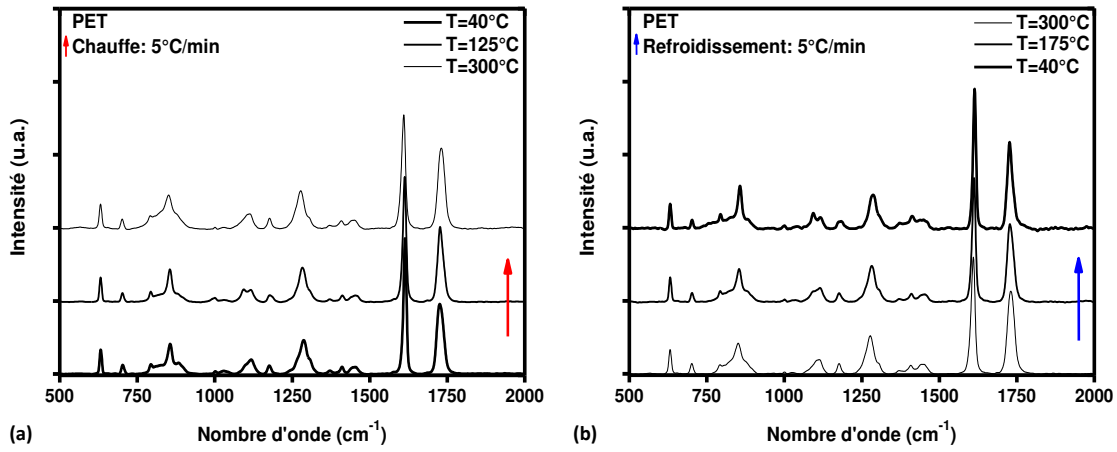


Figure 3.1 : Evolution du spectre Raman du PET3% en fonction de la température. (a) Chauffe depuis l'état initial quasi-amorphe et (b) refroidissement depuis l'état fondu à une vitesse de chauffe/refroidissement de 5°C/min.

Les figures 3.1 (a) et 3.1 (b) montrent l'existence de deux bandes vibrationnelles intenses : (i) 1616 cm^{-1} attribuée à l'élongation du noyau aromatique (C – C/C = C) et (ii) 1725 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la double liaison C=O. La variation de la largeur à mi-hauteur de cette dernière renseigne sur la densité du matériau (Melveger 1972, Stuart 1996). En effet, cette bande est plus étroite quand le matériau cristallise (T_{cc}=125°C lors de la chauffe et T_c=175°C et 40°C lors du refroidissement lent).

3.2.2 Choix des bandes vibrationnelles sensibles à la cristallisation du PET3%

Les changements les plus intéressants qui se situent dans le cadre de notre étude suite à la variation de la température sont relatifs aux bandes vibrationnelles 1096 cm^{-1} (ν(C(O) – O) + ν(C – C) + ν(C – C) (EG)), 1118 cm^{-1} (δ(C – H) + ν(C – O)) et 1725 cm^{-1} (ν(C = O)). Des variations d'intensités, de positions et de largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont observées.

3.2.2.1 Evolutions des bandes vibrationnelles situées à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1}

La figure 3.2 montre l'évolution des bandes vibrationnelles 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} lors d'une chauffe (Figure 3.2-a, b et c) et d'un refroidissement (Figure 3.2-d, e et f).

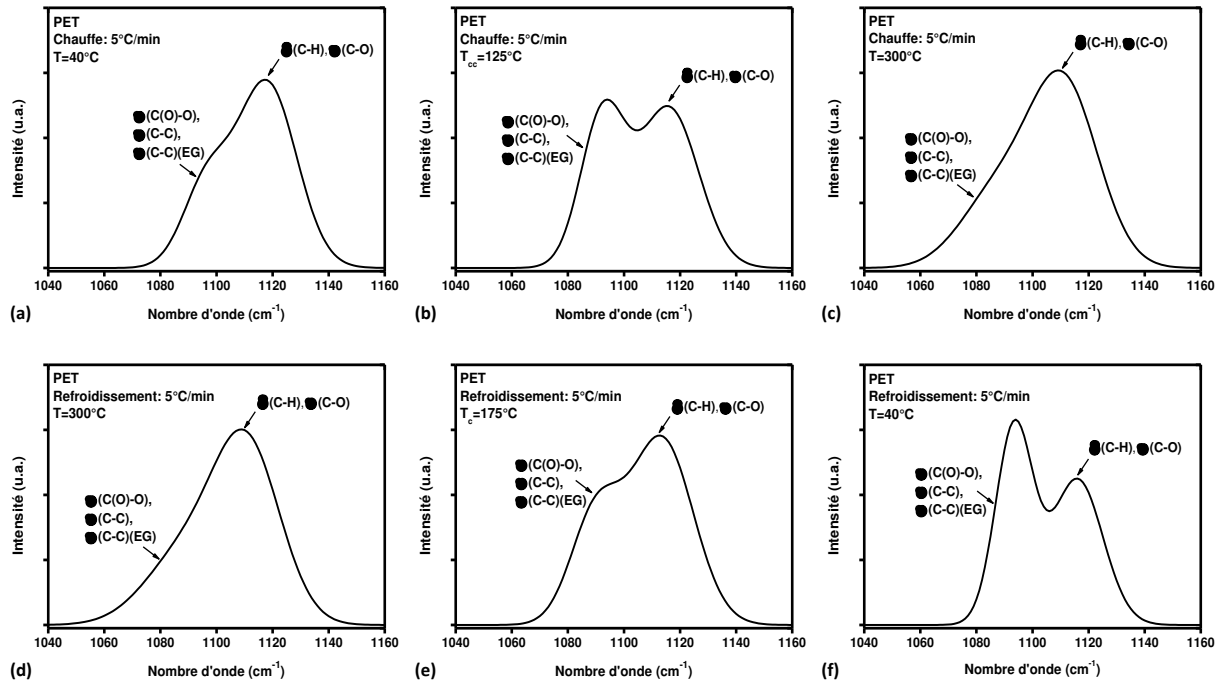


Figure 3.2 : Evolution des bandes vibrationnelles 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} aux températures (a) 40°C, (b) T_{cc}=125°C et (c) 300°C au cours d'une chauffe et (d) 300°C, (e) T_c=175°C et (f) 40°C au cours d'un refroidissement à 5°C/min.

En chauffant le matériau à 5°C/min jusqu'à sa température de cristallisation froide T_{cc}=125°C depuis son état initial (quasi-amorphe), l'intensité de la bande vibrationnelle à 1096 cm^{-1} augmente (Figure 3.2-b) puis diminue jusqu'à ne plus être visible à l'état fondu (T=300°C) (Figure 3.2-c). De la même manière, en effectuant un refroidissement lent depuis l'état fondu (Figure 3.2-d), l'intensité de la bande vibrationnelle à 1096 cm^{-1} augmente au passage de sa température de cristallisation T_c=175°C (Figure 3.2-e) puis atteint un maximum à la fin du refroidissement (Figure 3.2-f). L'intensité de la bande vibrationnelle située à 1118 cm^{-1} présente quant à elle des évolutions moins significatives que celles observées pour l'intensité de la bande vibrationnelle située à 1096 cm^{-1}. En effet elle diminue légèrement quand le matériau cristallise. Ces changements nous permettent d'identifier les bandes vibrationnelles caractéristiques de la transformation du PET3% de l'état quasi-amorphe à l'état semi-cristallin.

D'après la bibliographie, l'évolution de la bande vibrationnelle à 1096 cm^{-1} est caractéristique de la cristallinité du matériau (paragraphe 1.5.1.2(ii) du chapitre 1) (Melveger 1972, Bulkin, Lewin et al. 1985, Wei, Jiang et al. 2014). Le taux de cristallinité initial du PET3%

étant de ≈ 3% ± 2% (mesuré par DSC), la figure 3.3 (a) montre la contribution des 3% de cristallinité initiale par le petit épaulement au niveau de la bande vibrationnelle à 1096 cm^{-1}. Cette dernière augmente en intensité à la température de cristallisation froide (Figure 3.3-b) puis diminue considérablement jusqu'à atteindre un minimum quand le matériau fond (Figure 3.3-c). En plus de l'intensité, la largeur à mi-hauteur de cette même bande diminue jusqu'à la température de cristallisation froide puis augmente à la fusion. La bande vibrationnelle située à 1118 cm^{-1} quant à elle ne présente que de légères variations d'intensité. En effet, elle diminue légèrement jusqu'à la température de cristallisation froide (Figure 3.3-b) ensuite réaugmente quand le matériau fond (Figure 3.3-c).

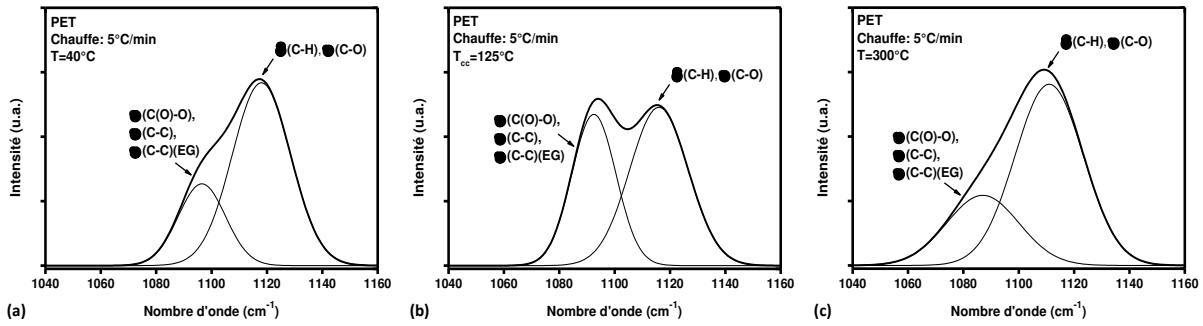


Figure 3.3 : Les bandes vibrationnelles à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} à (a) 40°C, (b) T_{cc}=125°C et (c) 300°C.

3.2.2.2 Evolution de la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1}

Pour permettre une meilleure compréhension de l'évolution de la microstructure du PET3% pendant un processus de chauffe ou de refroidissement, un suivi de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1}, qui décrit l'ordre et le désordre microstructural au sein du matériau (paragraphe 1.5.1.2(ii) du chapitre 1), a été réalisé. La figure 3.4 montre les différentes transformations telles que le rétrécissement et l'élargissement de la largeur à mi-hauteur FWHM respectivement à l'état semi-cristallin et à l'état amorphe.

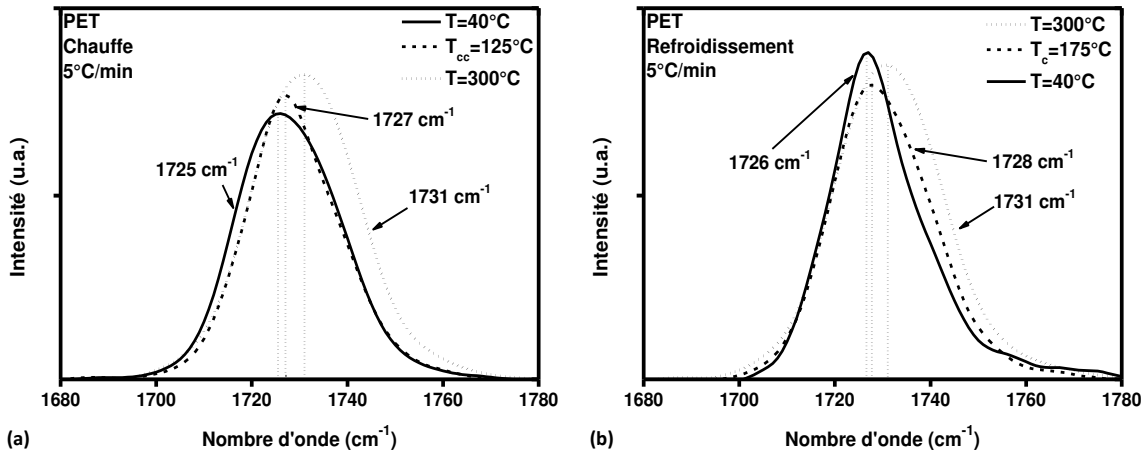


Figure 3.4 : Evolution de la bande vibrationnelle attribuée à l'élongation de la double liaison C = O (a) au cours d'une chauffe depuis l'état initial quasi-amorphe et (b) au cours d'un refroidissement depuis l'état fondu.

La FWHM est fonction de la densité du matériau. Au cours de la chauffe depuis l'état initial quasi-amorphe la valeur de la FWHM diminue aux alentours de la température de cristallisation froide (Figure 3.4-a) puis augmente quand le matériau fond. Au cours du refroidissement lent depuis l'état fondu (Figure 3.4-b), le matériau va cristalliser jusqu'à atteindre la valeur maximale du taux de cristallinité X_c ce qui implique la diminution de la FWHM. En plus des variations de la largeur à mi-hauteur, la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} va subir un déplacement vers les plus hautes valeurs de nombre d'onde avec l'augmentation de la température et un décalage vers les plus petites valeurs de nombre d'onde pendant le refroidissement ainsi qu'une évolution d'intensité. La figure 3.4 (a) montre que l'intensité de la bande vibrationnelle du groupement carbonyle augmente avec la température, tandis que dans la figure 3.4 (b), au cours du refroidissement, l'intensité de cette même bande décrit deux tendances : une diminution d'intensité quand la température passe de 300°C à T_c=175°C, ensuite une augmentation d'intensité quand la température passe de T_c=175°C à 40°C.

La position et l'intensité de la bande vibrationnelle de la liaison C=O (1725 cm^{-1}) change sous l'effet de la température ce qui peut être expliqué par des changements au niveau de la structure géométrique de l'unité monomérique en passant de l'état quasi-amorphe à l'état semi-cristallin et de l'état solide à l'état liquide (Štokr, Schneider et al. 1982, Stuart and Briscoe 1994).

La figure 3.5 (a) présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle décrivant l'élongation de la double liaison C=O (1725 cm^{-1}) au cours d'une chauffe à 5°C/min jusqu'à 300°C.

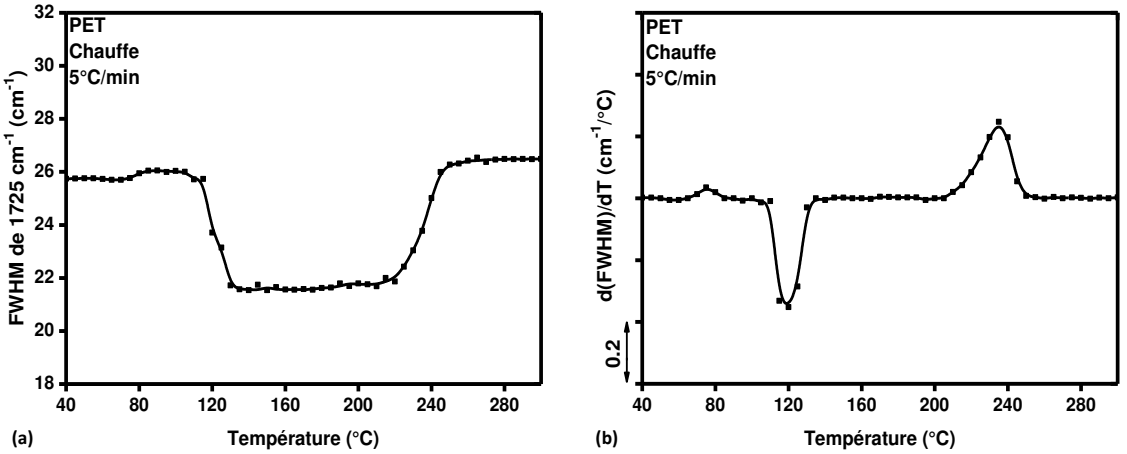


Figure 3.5 : (a) FWHM et (b) sa dérivée par rapport au temps de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} en fonction de la température.

Différentes variations sont observées quant à l'évolution de la FWHM et donc de sa dérivée en fonction de la température. Cette grandeur demeure constante (≈ 25,8 cm^{-1}) jusqu'à une température proche de la transition vitreuse (T_g). Une légère augmentation de l'intensité est observée au niveau de la T_g ensuite évolue d'une manière constante jusqu'à T=120°C. A l'intervalle de températures allant de 120°C à 125°C correspondant à sa température de cristallisation froide, FWHM diminue considérablement atteignant la valeur de 21 cm^{-1} jusqu'à l'intervalle de températures autour de la température de fusion (≈ 245°C). A T=225°C (Onset du pic de fusion du PET), la FWHM augmente jusqu'à atteindre une valeur faiblement supérieure à sa valeur initiale (≈ 26 cm^{-1}). En traçant la dérivée de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température (Figure 3.5-b), l'allure de la courbe est semblable au thermogramme du PET obtenu par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

3.2.3 Etablissement du critère Raman de cristallinité

Le suivi en temps réel des modifications des bandes vibrationnelles en fonction de la température a permis d'identifier les bandes vibrationnelles caractéristiques des changements microstructuraux et en particulier de la cristallinité. Dans cette partie un critère Raman de cristallinité est proposé suite à un cycle de chauffe contrôlé à 5°C/min du PET3% initialement quasi-amorphe (3% de taux de cristallinité initiale déterminé par DSC). Pour ce faire, un suivi du ratio des intensités intégrées des bandes vibrationnelles situées à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} a été réalisé. Compte tenu de l'existence de la bande vibrationnelle située à 1096 cm^{-1} à l'état complètement amorphe du PET (Figure 3.3-c), le ratio considéré pour le calcul du taux de cristallinité est présenté dans l'équation 3.1.

$$r_c^{\text{Raman}} = \frac{I_{\bar{\upsilon}(1096\ \text{cm}^{-1})} - I_{\bar{\upsilon}(1096\ \text{cm}^{-1})\text{a}}}{I_{\bar{\upsilon}(1118\ \text{cm}^{-1})} + I_{\bar{\upsilon}(1096\ \text{cm}^{-1})}} \quad (3.1)$$

où r_c^{Raman} est le ratio décrivant l'évolution du taux de cristallinité et $I_{\bar{\upsilon}(1096\ cm^{-1})}$, $I_{\bar{\upsilon}(1096\ cm^{-1})a}$ et $I_{\bar{\upsilon}(1118\ cm^{-1})}$ sont respectivement les intensités des bandes vibrationnelles 1096 cm^{-1} à l'état initial (PET3%), 1096 cm^{-1} à l'état 100% amorphe et 1118 cm^{-1}.

La figure 3.6 montre l'évolution du taux de cristallinité r_c^{Raman} déterminé par spectroscopie Raman en fonction de la température.

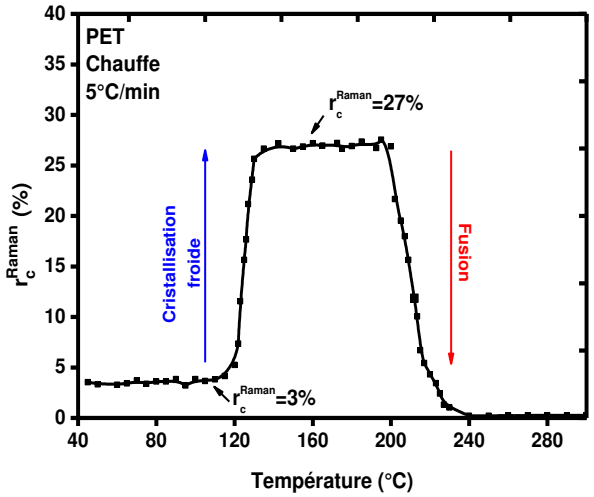


Figure 3.6 : Evolution du taux de cristallinité r_c^{Raman} déterminé par spectroscopie Raman en fonction de la température.

Le critère de cristallinité présente une valeur initiale d'environ 3% dans l'intervalle de température allant de 40°C à 115°C. A partir de *T*=115°C, le ratio passe rapidement de 3% à 27% dans l'intervalle de température allant de 115°C à 135°C. Le taux de cristallinité continue à augmenter mais très légèrement jusqu'à atteindre le début de la fusion à *T*=190°C. Ensuite, la valeur de r_c^{Raman} commence à baisser entre 190°C et 240°C jusqu'à atteindre une valeur du taux de cristallinité nulle ce qui normal puisque le matériau est à l'état fondu.

3.3 Etude de la loi de comportement du PET

Les lois de comportement vrai du PET quasi-amorphe (PET3%) et semi-cristallin (PET29%) en traction uniaxiale obtenus par le système de VidéoTraction™, décrit dans le paragraphe 2.1.1.1 du chapitre précédent, seront présentées dans cette deuxième partie. Celle-ci comprendra, dans un premier temps, l'influence de la vitesse de déformation. Ensuite, une comparaison entre la loi de comportement du PET3% et celle du PET29% à température

ambiante est présentée. Enfin, le PET3% sera étiré à différentes températures (25, 60, 83 et 90°C) afin de déterminer leurs influences sur la loi de comportement.

3.3.1 Influence de la vitesse de déformation

Toutes les figures présentes dans ce paragraphe montrent l'évolution du comportement mécanique du PET à l'état quasi-amorphe et à l'état semi-cristallin étiré à trois vitesses de déformation vraie (10^{-3} s^{-1}, 5.10^{-4} s^{-1} et 10^{-4} s^{-1}) suite à des essais de traction réalisés à 25°C.

3.3.1.1 Cas du PET3%

Les courbes de la figure 3.7 montrent l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie du PET3% à différentes vitesses de déformation.

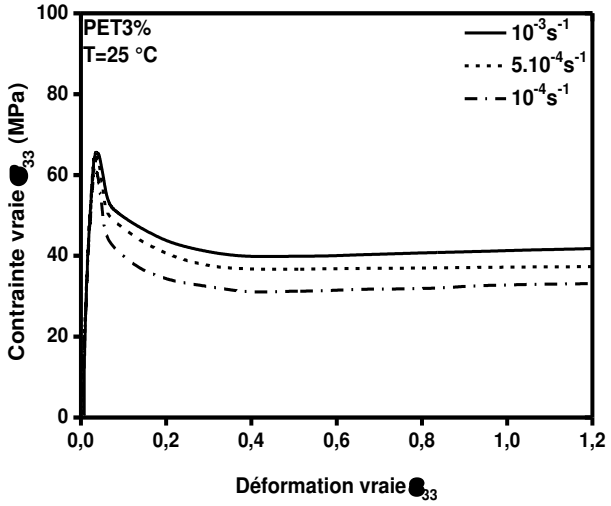


Figure 3.7 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique du PET3% déformé en traction uniaxiale à *T*=25°C.

Elles décrivent le comportement élasto-visco-plastique type d'un PET amorphe déformé à une température bien inférieure à sa température de transition vitreuse. Cette courbe présente trois stades successifs caractérisés comme suit :

- La partie 1 s'étend sur la gamme de déformation vraie ε_{33} comprise entre 0 et 0,03. Elle correspond au comportement viscoélastique homogène du matériau (Schultz 1974, Brown 1986, G'Sell and Dahoun 1994). Ce stade est composé de deux parties. La première, décrivant le domaine d'élasticité, est une droite linéaire permettant la détermination du module d'Young. La deuxième partie, décrivant le domaine anélastique, est caractérisée par la décroissance progressive de la pente de cette droite jusqu'à

atteindre le seuil de plasticité. A ce stade, le matériau peut retrouver son état initial à déformation nulle si l'essai de traction est arrêté.

- La partie 2 s'étend sur la gamme de déformation vraie ε_{33} comprise entre 0,03 et 0,35. Elle est caractérisée par une chute de la contrainte décrivant l'adoucissement structural. A ce stade la déformation est plastique irréversible illustrée par la localisation d'une striction.

- La partie 3 commence à partir de de déformation vraie ε_{33}=0,35. Elle est appelée plateau de plasticité décrit par un plateau horizontal caractérisée par une variation légère de la contrainte. Au début du plateau, le volume élémentaire représentatif voit sa section diminuer ce qui induit la formation d'une striction. Au fur et à mesure que la déformation augmente, la section de cette zone de striction se stabilise et se propage vers les extrémités de l'éprouvette.

Habituellement, un phénomène de durcissement structural est observé. Il est caractérisé par une augmentation de la contrainte plus ou moins rapidement en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Le PET3% ne présente pas de phénomène de durcissement structural.

L'effet de la vitesse est caractérisé par un décalage en contrainte des courbes contrainte vraie en fonction de la déformation vraie. Le seuil de plasticité augmente avec la vitesse de déformation passant de 61 MPa à la vitesse $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}\ s^{-1}$ à la valeur de 66 MPa à la vitesse $\dot{\varepsilon} = 10^{-3}\ s^{-1}$. Cette différence de contrainte perdure pendant tous les stades de la déformation.

3.3.1.2 Cas du PET29%

Les courbes de la figure 3.8 montrent l'évolution du comportement mécanique vrai du PET à l'état semi-cristallin à différentes vitesses de déformation au cours d'un essai de traction uniaxiale réalisé en température ambiante.

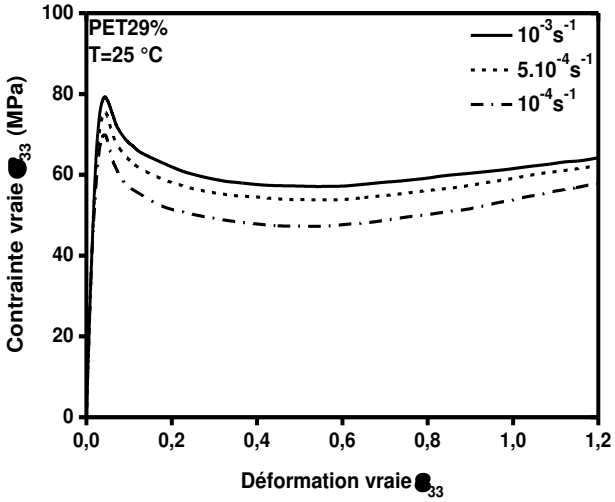


Figure 3.8 : Influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique du PET29% semi-cristallin déformé en traction uniaxiale à T=25°C.

Quelle que soit la vitesse de déformation considérée, les courbent décrivent quatre étapes mécaniques contrairement à ce qui est observé pour le PET3%.

- La partie 1 ($0 < \varepsilon_{33} < 0{,}04$) correspond au comportement viscoélastique du matériau. Ce domaine est composé de deux parties distinctes. La première, aux très faibles valeurs de ε_{33}, est caractérisée par une droite permettant de déterminer le module d'Young E. Il s'agit du domaine d'élasticité. La deuxième, caractérisée par une décroissance progressive de la pente de la droite jusqu'à atteindre le seuil de plasticité.

- La partie 2 ($0{,}04 < \varepsilon_{33} < 0{,}35$) décrit adoucissement structurale. Il s'agit d'un phénomène caractérisé par la chute de la contrainte vraie. La déformation du matériau est donc plastique et irréversible.

- La partie 3 ($0{,}35 < \varepsilon_{33} < 0{,}6$) est appelée plateau de plasticité où la contrainte vraie garde une valeur quasi-constante. La section du VER commence à diminuer créant ainsi une striction qui tend à se propager vers les extrémités de l'éprouvette.

- La partie 4 ($\varepsilon_{33} > 0{,}6$) décrit le phénomène de durcissement structural où la contrainte vraie augmente plus ou moins rapidement en fonction de la vitesse de déformation.

L'augmentation de la vitesse de déformation décale les contraintes vraies vers les valeurs les plus importantes. En effet, la contrainte vraie varie de 70 MPa à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}$ s^{-1} à 79 MPa à $\dot{\varepsilon} = 10^{-3}$ s^{-1}. L'écart au niveau des contraintes reste le même pendant la propagation de la striction puis se réduit légèrement à partir de ε_{33}=1,1 lors du durcissement structural.

3.3.1.3 Comparaison entre le PET3% et le PET29%

Comparer le comportement mécanique vrai du PET quasi-amorphe et semi-cristallin permet de mettre en évidence l'influence de la structure et de l'arrangement macromoléculaire du matériau sur sa réponse mécanique. La figure 3.9 montre l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie du PET3% et du PET29% déformés en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ en température ambiante.

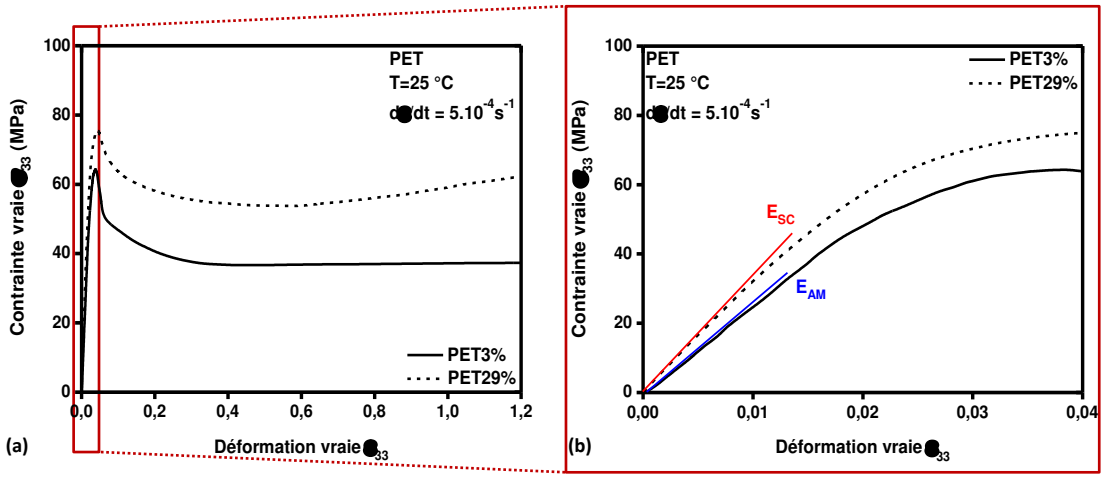


Figure 3.9 : Comparaison entre le comportement mécanique du PET3% et du PET29%. (a) $0 < \varepsilon_{33} < 1,2$ et (b) $0 < \varepsilon_{33} < 0,04$: domaine viscoélastique.

Les courbes de la figure 3.9 montrent que la cristallisation du matériau augmente le seuil de plasticité ainsi que le module d'élasticité E obtenu par la valeur de la pente de la partie élastique homogène aux très faibles valeurs de la déformation (Figure 3.9-b). En effet, en considérant la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4}\ s^{-1}$, la limite élastique est égale à 75 MPa pour le PET semi-cristallin (PET29%) contre 64 MPa pour le PET quasi-amorphe (PET3%) (Figure 3.9-a et b) et le module d'élasticité E passe d'une valeur de 3215 MPa pour le PET29% (E_{SC}) à 2510 MPa pour le PET3% (E_{AM}) (Figure 3.9-b). De plus, il est à noter que l'amplitude de l'adoucissement structural (AS) est plus importante pour le PET3% que pour le PET29% tandis que l'amplitude du durcissement structural (DS) est nettement plus grande pour le PET29% que pour le PET3% où ce phénomène est absent.

3.3.2 Influence de la température

Ce paragraphe montre le comportement mécanique du PET quasi-amorphe à différentes températures. Les températures étudiées sont T=25, 60, 83 et 90°C.

La figure 3.10 illustre l'influence de la température sur la réponse du PET3% déformé en traction uniaxiale à une vitesse $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4}\ s^{-1}$.

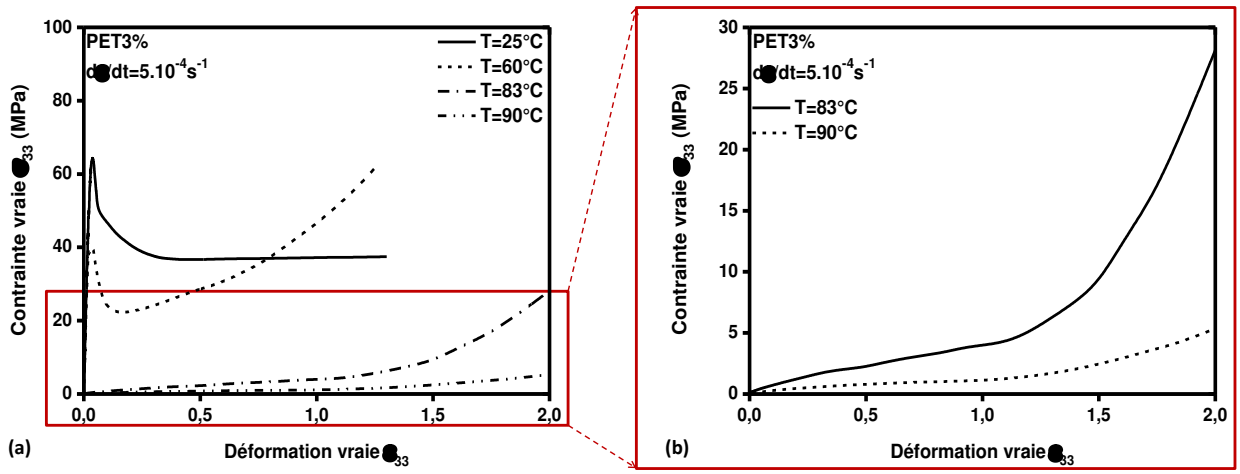


Figure 3.10 : Influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique du PET3% déformé en traction uniaxiale à $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4}\ s^{-1}$ pour les températures (a) 25°C, 60°C, 83°C et 90°C et (b) 83°C et 90°C.

La figure 3.10 montre que plus la température est élevée plus le matériau se déforme. En effet, à 25°C, 50°C en dessous de la température de transition vitreuse du matériau, une rupture est observée bien avant l'apparition du durcissement structural. A 60°C, 15°C en dessous de la T_g, la courbe contrainte vraie en fonction de la déformation vraie présente les quatre stades de la déformation détaillés dans le paragraphe 3.3.1.1 où le stade du durcissement structural est très prononcé. De plus, il est à noter que lorsque la température augmente, la contrainte des courbes de comportement vrai se décale vers les valeurs les plus faibles. La figure 3.10 (b) montre qu'au-dessus de T_g (83 et 90°C), le matériau décrit un comportement caoutchoutique purement viscoélastique.

La variation des différents paramètres à savoir, la vitesse de déformation, la température et la microstructure du PET nous permet d'observer différents comportements mécaniques. Ces différences de comportement sont dues à la compétition entre divers micro-mécanismes de déformation ayant lieu dans le matériau pendant sa déformation.

3.4 Etude des micromécanismes de déformation du PET au cours d'un essai de traction uniaxiale

Dans cette partie, il s'agit de caractériser l'évolution de la microstructure du PET3% et celle du PET29% au cours de leur déformation en traction uniaxiale. Ces résultats seront discutés dans le chapitre suivant pour mettre l'accent sur l'importance du rôle de la microstructure sur le comportement mécanique des matériaux. Dans un premier temps, les résultats de l'orientation des chaînes macromoléculaires déterminés par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et par spectroscopie Raman selon deux critères d'orientation différents, sont présentés pour le PET3% et le PET29%. Cette partie a pour but de comparer les résultats obtenus par

Raman avec ceux obtenus par WAXS et ainsi déterminer le critère Raman qui décrit le mieux l'évolution de l'orientation macromoléculaire. Ensuite seront présentés les résultats de l'évolution de la microstructure du PET3% au voisinage de la température de transition vitreuse en utilisant les deux techniques d'analyses à savoir les WAXS et la spectroscopie Raman en appliquant le critère Raman de cristallinité présenté dans le paragraphe 3.2.3 de ce chapitre. En effet grâce à ce critère, nous allons pourvoir observer la variation de la microstructure de notre matériau d'étude à savoir l'apparition de la mésophase voire même l'évolution d'une structure cristalline induite par déformation. Ensuite, dans une troisième partie, différentes techniques d'analyses ont été utilisées afin d'étudier le phénomène d'endommagement volumique et déterminer la forme et la taille des vides pouvant apparaître au sein du matériau au cours de sa déformation. Enfin, dans la quatrième et dernière partie, les résultats d'une étude relaxationnelle par couplage essai de traction/analyse diélectrique sont présentés afin de corréler le phénomène de la mobilité moléculaire avec le comportement mécanique du matériau.

3.4.1 Etude de l'orientation des chaînes macromoléculaires par WAXS et par spectroscopie Raman au cours d'un essai de traction uniaxiale

Cette partie a pour vocation de présenter les résultats issus des expériences *in situ* réalisées à la fois au sein de notre laboratoire, sur la ligne P07 du synchrotron Petra III du site DESY HASYLAB de Hambourg et au synchrotron Elettra à Trieste pour l'étude de l'évolution de l'orientation des chaines macromoléculaires du PET3% et du PET29% avec la déformation au cours d'un essai de traction uniaxiale réalisé à température ambiante ou au voisinage de la température de transition vitreuse. Etant donné que les conditions expérimentales diffèrent d'une ligne synchrotron à une autre (des énergies et des distances échantillon-détecteur différentes), les observations réalisées sur les deux lignes sont complémentaires (Voir tableau 3.1). En effet, la plage angulaire des clichés WAXS obtenus à Petra III est plus étendue que celle obtenue à Elettra ce qui nous permet d'avoir des informations à des valeurs de 2θ plus élevées tandis que la plage angulaire obtenue à Elettra est très faibles permettant une focalisation sur les informations obtenues à très faibles valeurs de 2θ.

Tableau 3.1 : Résumé des principales informations caractéristiques des différentes lignes synchrotrons utilisées.

	Petra III	Elettra
Energie	60,18 keV	8 keV
Distance Echantillon/détercteur	150 cm	17 cm
Longueur d'onde	0,206023 Å	1,55 Å
2θ	10°→55°	5°→27°

Dans un premier temps, les résultats des expériences réalisées au sein des synchrotrons, dont les montages sont décrits dans les paragraphes 2.1.3.1.3(ii) et 2.1.3.1.3(iv) du chapitre 2, seront présentés. Ensuite seront présentés, les résultats des expériences réalisées au sein de notre laboratoire en utilisant un couplage VidéoTraction™/Spectroscopie Raman.

3.4.1.1 Etude *in situ* de l'orientation macromoléculaire sur des lignes à haute énergie

(i) Evolution des clichés WAXS 2D au cours de la déformation du PET3% et du PET29%

Les figures 3.11 et 3.12 montrent les clichés de diffraction WAXS en 2D du PET3% réalisés *in situ* au synchrotron Petra III à Hambourg et au synchrotron Elettra à Trieste respectivement au cours d'un essai de traction uniaxiale à température ambiante à une vitesse de déformation de 5.10^{-4} s^{-1}. La direction de traction est verticale.

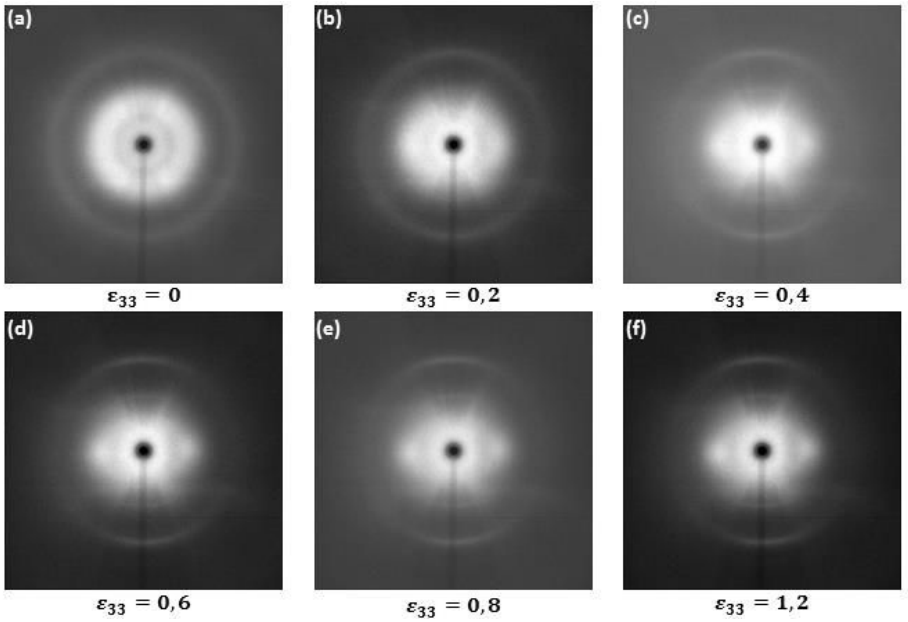


Figure 3.11 : Clichés de diffraction WAXS 2D du PET3% obtenus *in situ* au synchrotron Petra III à Hambourg au cours de sa déformation à température ambiante et $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}\ s^{-1}$. (L'axe de la traction est vertical).

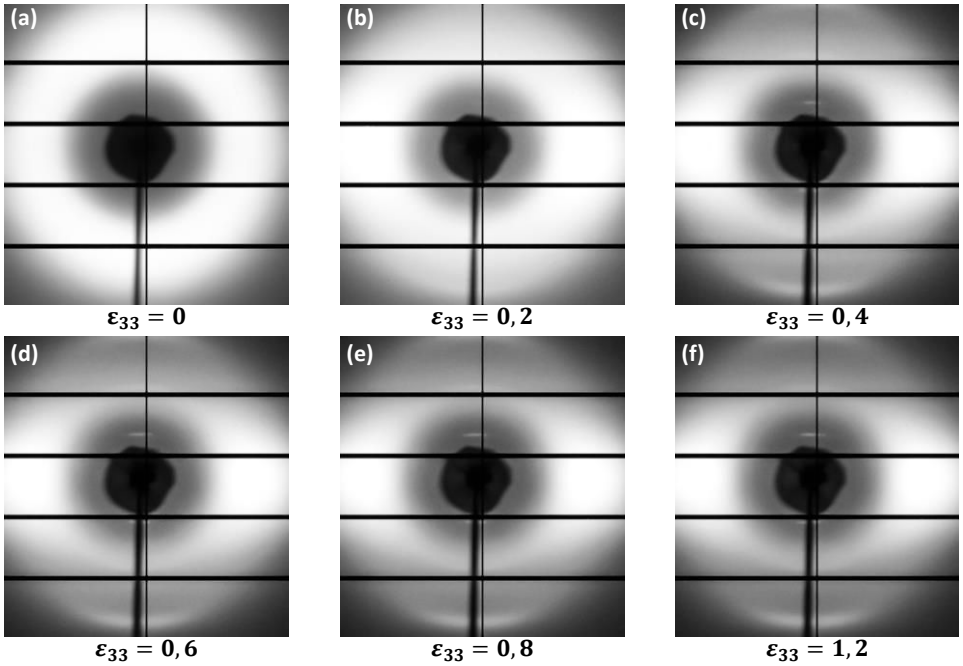


Figure 3.12 : Clichés de diffraction WAXS 2D du PET3% obtenus *in situ* au synchrotron Elettra à Trieste au cours de sa déformation à température ambiante et $\dot{\varepsilon}$=5.10^{-4} s^{-1}. (L'axe de la traction est vertical).

Les figures 3.11 (a) et 3.12 (a) présentent un large anneau de diffraction à environ 2θ=21,6°. Un deuxième anneau beaucoup moins large est observé à 2θ=42,5° (Figure 3.11-a). Ces deux anneaux de diffraction décrivent la texture initiale du PET3% non déformé (ε_{33}=0). Comme ceci a été observé dans le paragraphe 2.2.2.2 du chapitre 2, l'état initial de notre matériau d'étude ne présente pas d'orientation préférentielle due au processus de mise en forme. Le matériau est donc initialement quasi-amorphe et isotrope. Les figures, 3.11 (b) et 3.12 (b) qui représentent les clichés WAXS 2D à ε_{33}=0,2, montrent que la structure initiale du PET3% commence à changer. En effet, le matériau commence à perdre son caractère isotrope tout en restant amorphe. L'augmentation de l'intensité du halo amorphe selon l'axe horizontal montre que les chaînes macromoléculaires s'orientent dans le sens de l'étirement. La configuration utilisée à Elettra nous permet d'avoir des informations à des valeurs de 2θ très faible. En effet, la figure 3.12 (c) montre l'apparition de deux diffraction selon la direction de la traction : une très proche du « beam stop » à 2θ=8,5° (non observée dans le cliché WAXS (c) de la figure 3.11) et une autre à 2θ=27,5° pour le même matériau avec les mêmes paramètres d'essais (vitesse de déformation et température). De plus l'anneau observé à 2θ= 42,5° s'oriente à son tour selon la direction de la sollicitation (Figure 3.11-c, d, e et f). Au fur et à mesure que la déformation augmente, ces pics de diffraction (2θ=8,6°, 27,5° et 42,5°) augmentent en intensité selon la direction verticale et le matériau continu de s'orienter selon la direction de la traction sans pour autant donner lieu à une structure cristalline induite par déformation.

La figure 3.13 montre les clichés de diffraction WAXS en 2D du PET29% réalisés *in situ* au synchrotron Elettra à Trieste au cours d'un essai de traction uniaxiale à température ambiante et $\dot{\varepsilon}$=5.10^{-4}s^{-1}.

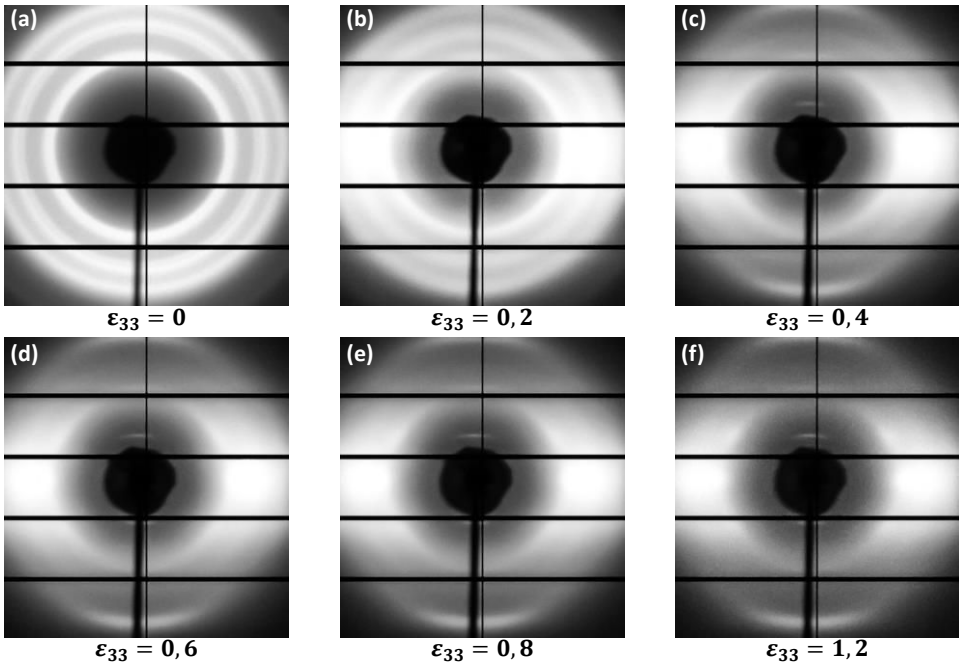


Figure 3.13 : Clichés de diffraction WAXS 2D du PET29% obtenus *in situ* au synchrotron ELETTRA au cours de sa déformation à température ambiante et $\dot{\varepsilon}$=5.10^{-4} s^{-1}. (L'axe de la traction est vertical).

La figure 3.13 (a) présente plusieurs anneaux concentriques caractéristiques de l'état semi-cristallin avec une distribution isotrope selon l'angle azimutal φ. Cette distribution montre que le PET29% étudié ne présente pas d'orientation préférentielle. Le matériau est donc semi-cristallin et isotrope à l'état initial non déformé (ε_{33}=0). Les différents anneaux observés sont situés à 2θ=16,8°, 17,8°, 22,1°, 23,4° et 26,7° respectivement. A ε_{33}=0,2 (Figure 3.13-b). L'intensité des anneaux perd son caractère isotrope. En effet, l'intensité commence à diminuer selon l'axe de la traction et à augmenter selon la direction perpendiculaire. La figure 3.13 (c) montre l'apparition de deux diffractions selon la direction de la sollicitation. Il s'agit des mêmes diffractions observées à 2θ=8,6° et 27,5° dans les clichés de diffraction WAXS 2D du PET3% déformé dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 3.12-c). Les clichés (d), (e) et (f) de la figure 3.13 montrent qu'au fur et à mesure que le matériau se déforme, l'intensité des pics de diffraction situés à 2θ=8,6° et 27,5° selon l'axe vertical continue à augmenter et l'intensité des anneaux initialement situés à 2θ=16,8°, 17,8°, 22,1°, 23,4° et 26,7° continue à augmenter selon l'axe horizontal (perpendiculairement à la direction de la sollicitation).

(ii) Quantification de l'orientation macromoléculaire par rapport à l'axe de traction

La quantification de l'orientation des chaînes macromoléculaires du PET3% et du PET29% est effectuée par le calcul du facteur d'Hermans *f* décrit dans l'équation 2.12 du chapitre 2. La détermination de cette grandeur n'est possible que suite à la réalisation de mesures WAXS dans toutes les directions. Selon Haudin *et al.* (Haudin, Escaig et al. 1982), les chaînes macromoléculaires s'orientent selon l'axe de la sollicitation ce qui nous permet de calculer le facteur d'Hermans uniquement dans une seule direction qui est la direction de traction.

Les évolutions du facteur d'Hermans *f* par rapport à l'axe de traction pour des essais réalisés à température ambiante et à chaque vitesse de déformation sont présentées ci-dessous. Les figures 3.14 (a) et 3.14 (b) montrent les évolutions du facteur d'Hermans pour les essais réalisés au synchrotron Petra III et Elettra pour le PET amorphe et la figure 3.14 (c) montre les évolutions du facteur d'Hermans pour les essais réalisés au synchrotron Elettra pour le PET29%. Les étapes de calcul du facteur d'Hermans pour le PET3% et le PET29% sont présentées dans le paragraphe 2.1.3.1.1(ii) du chapitre 2.

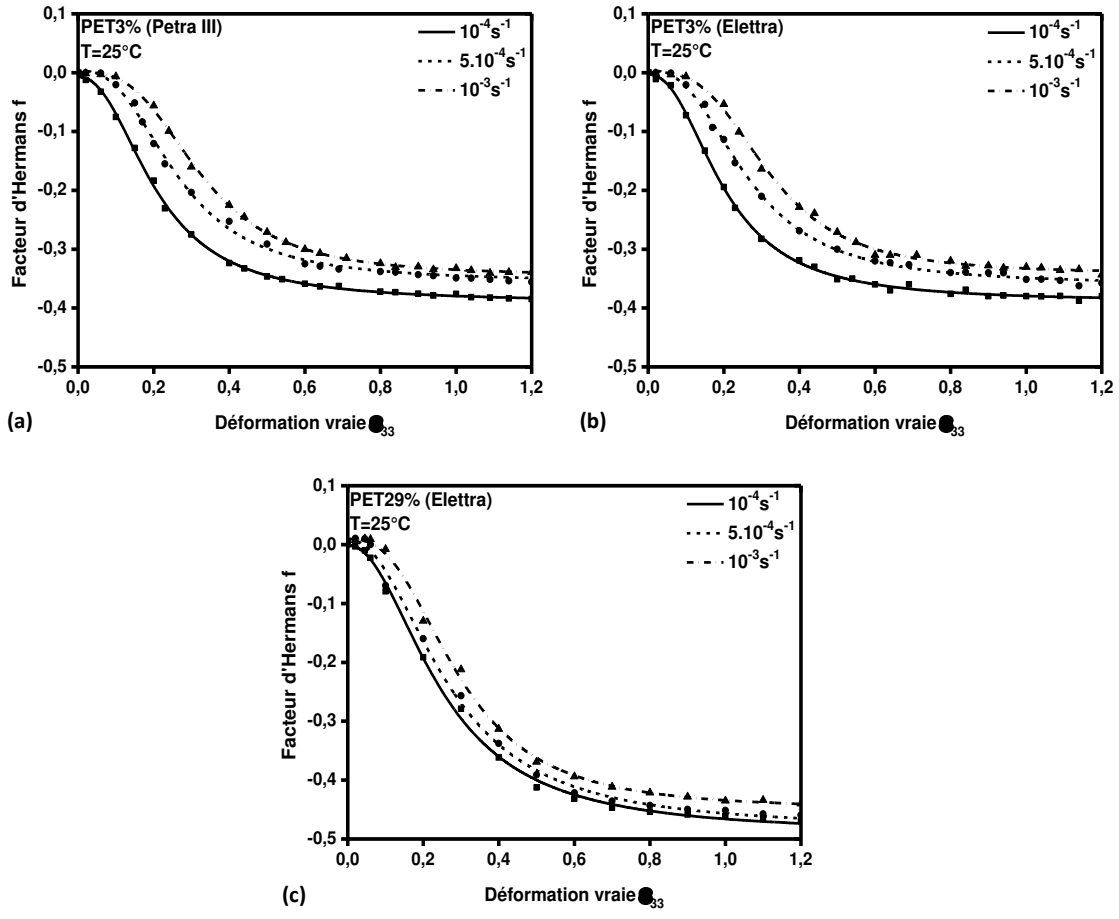


Figure 3.14 : Evolution du facteur d'Hermans en fonction de la déformation vraie du PET3% et le PET29% déformés en traction uniaxiale à 25°C selon trois vitesses de déformation. (a) PET3% à Petra III, (b) PET3% à Elettra et (c) PET29% à Elettra.

Etant quasi amorphe à l'état initial, la fonction d'Hermans du PET3% a été calculée en intégrant l'intensité du signal dans la gamme 2θ comprise entre 19,3° et 22,8° associée à la distance moyenne interchaînes de la phase désordonnée, c'est à dire à la position du large halo amorphe de diffraction. Pour le PET29%, la fonction d'Hermans a été calculée suite à l'intégration de l'intensité du signale dans la gamme 2θ comprise entre 13° et 28° afin de calculer l'orientation moléculaire moyenne étant donné que le PET29% perd sa cristallinité au cours de la déformation. Cet intervalle contient la diffraction des plans cristallins et de la phase amorphe.

Quelle que soit la ligne synchrotron utilisée, aux petites valeurs de déformation du PET3%, une légère diminution du facteur d'Hermans est notée. A partir de 0,1 de déformation, une diminution importante a lieu jusqu'aux valeurs de 0,3-0,4 de déformation. Le facteur d'Hermans tend de manière asymptotique vers -0,4 aux grandes déformations.

La même tendance est observée pour le PET29%. En effet, aux petites valeurs de la déformation, le facteur d'Hermans diminue légèrement jusqu'à un taux de déformation ε_{33}=0,07. A partie de cette valeur, *f* commence à diminuer d'une manière très importante jusqu'à des taux de déformation compris entre 0,4 et 0,5. Par la suite f tend d'une manière asymptotique vers -0,47 aux grandes déformations. Il est à noter que le PET29% présente des valeurs du facteur d'Hermans plus importantes aux grandes déformations que pour le PET3%. Une influence de la vitesse sur la valeur de *f* est observée quel que soit la type de microstructure initiale du PET.

3.4.1.2 Etude de l'orientation macromoléculaire *in situ* par couplage VidéoTraction™ / Spectroscopie Raman en lumière polarisée

(i) Proposition de critères d'orientation Raman

En plus du facteur d'Hermans, l'orientation des chaînes macromoléculaires peut être quantifiée par spectroscopie Raman (Martin 2009, Ponçot 2009). Des spectres Raman ont été enregistrés *in situ* au cours de la déformation selon deux conditions expérimentales différentes :

- *1er critère Raman : Suivi de la bande vibrationnelle à 1616 cm^{-1} avec une polarisation du laser parallèle et perpendiculaire à la direction de la traction*

Afin de comparer l'évolution de l'orientation entre le PET quasi-amorphe et semi-cristallin, des acquisitions par spectroscopie Raman ont été réalisées *in situ* au cours d'essais de traction pour les trois vitesses de déformation. Les spectres Raman sont enregistrés en utilisant à la fois une polarisation parallèle (para) et perpendiculaire (anti) à la direction de la sollicitation pour chaque vitesse de déformation afin de suivre l'évolution de la bande

vibrationnelle située à 1616 cm^{-1} caractéristique de l'élongation du noyau aromatique (C – C/C = C) qui nous renseigne sur l'orientation des chaînes macromoléculaires du PET. Les figures 3.15-a et 3.15-b présentent l'évolution de la bande vibrationnelle située à 1616 cm^{-1} au cours de la déformation pour une polarisation parallèle et une polarisation perpendiculaire.

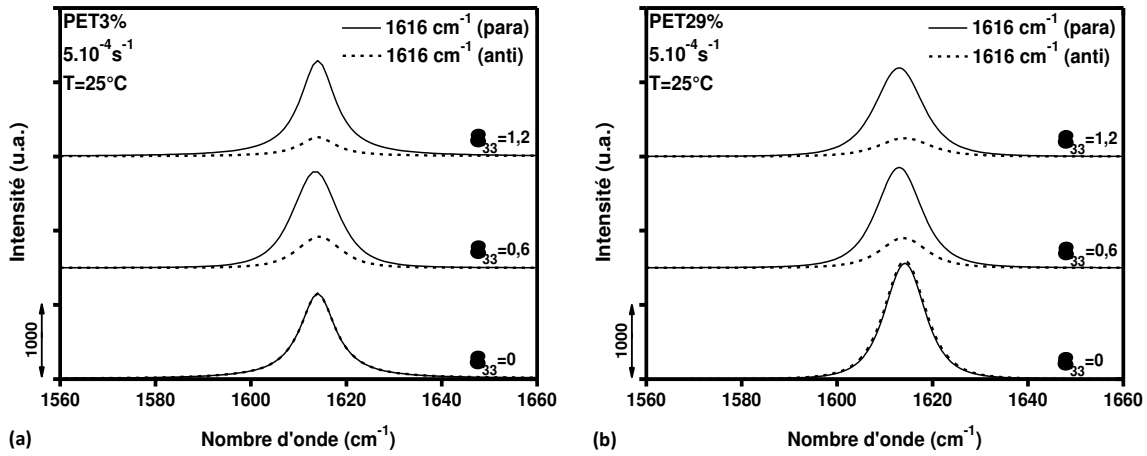


Figure 3.15 : Evolution de la bande vibrationnelle à 1616 cm^{-1} pour (a) le PET3% et (b) le PET29% déformés (ε_{33}=1,2) et non déformés (ε_{33}=0) à température ambiante pour une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$=5.10^{-4} s^{-1}.

A ε_{33}=0, l'intensité intégrée du signal Raman enregistrée est identique quelle que soit la polarisation du laser par rapport à la direction de traction ce qui nous renseigne sur le caractère isotrope de notre matériau d'étude. Il ne présente donc pas d'orientation préférentielle de ses chaînes macromoléculaires. Lorsque le matériau est déformé jusqu'à ε_{33}=1,2, l'intensité intégrée sous le pic devient nettement plus importante selon la direction parallèle à l'axe de traction ce qui met en évidence le développement de l'orientation des chaînes selon la direction du chargement.

- *2ème critère Raman: Suivi des bandes vibrationnelles à 1616 cm^{-1} et 1725 cm^{-1} avec une polarisation du laser parallèle à la direction de la traction*

Il est possible d'étudier l'orientation macromoléculaire du PET en suivant l'évolution du rapport d'orientation $\frac{I_{1616\ cm^{-1}}}{I_{1725\ cm^{-1}}}$ en utilisant une source laser polarisée selon la direction de la sollicitation. Ce critère met en relation les bandes vibrationnelles situées à 1616 cm^{-1} et 1725 cm^{-1} respectivement caractéristique de l'élongation du noyau aromatique et de la double liaison C = O (groupements carbonyles compte tenu de leurs positions dans la structure du monomère. La figure 3.16 montre l'évolution de ces bandes vibrationnelles au cours de la déformation.

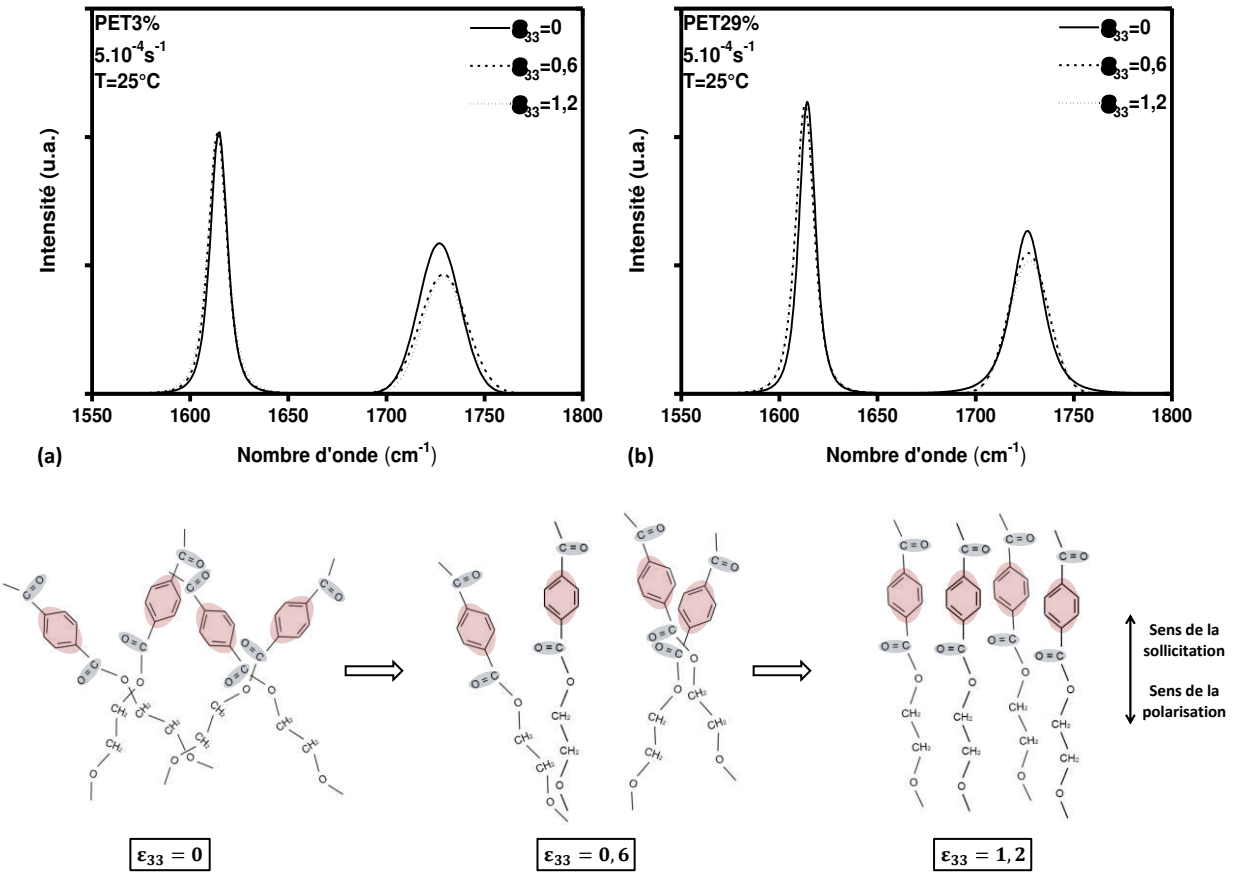


Figure 3.16 : Evolution des bandes vibrationnelles à 1616 cm^{-1} et 1725 cm^{-1} pour (a) le PET3% et (b) le PET29% déformés (ε_{33}=0,6 et 1,2) et non déformés (ε_{33}=0) à température ambiante pour une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$=5.10^{-4} s^{-1}.

Les figures 3.16 et 3.17 montrent que l'intensité de la bande vibrationnelle située à 1616 cm^{-1} caractéristique de l'élongation du noyau aromatique reste inchangée pour le PET3% et le PET29% tandis que la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1} voit son intensité diminuer. Ces tendances peuvent être expliquées par l'arrangement des liaisons covalentes dans l'unité monomérique par rapport à la direction de la sollicitation. Etant donné que la source laser est polarisée parallèlement à la direction de la traction, les PET quasi-amorphe et semi-cristallin tendent à développer, au cours de la déformation, une structure organisée orientée selon l'axe de la sollicitation ce qui peut expliquer la diminution de l'intensité de la bande caractéristique de l'élongation du groupement (C = O) de la fonction ester puisqu'elle n'est pas orientée selon l'axe de la chaîne macromoléculaire du PET.

Pour quantifier l'orientation macromoléculaire par Raman, les deux ratios mettant en relation les bandes vibrationnelles présentés ci-dessus seront étudiés afin de déterminer le rapport d'orientation le plus susceptible de décrire avec précision l'orientation des chaînes macromoléculaires du PET quelle que soit sa morphologie initiale par comparaison avec le facteur d'orientation Hermans.

(ii) Evolution de l'orientation macromoléculaire du PET3% et du PET29% à température ambiante

Pour quantifier l'orientation des chaînes macromoléculaires par spectroscopie Raman, les deux rapports d'orientation $R_1 = \frac{I_{1616\ cm^{-1}(para)}}{I_{1616\ cm^{-1}(anti)}}$ et $R_2 = \frac{I_{1616\ cm^{-1}}}{I_{1725\ cm^{-1}}}$ ont été calculés pour le PET3% et le PET29% étirés aux différentes vitesses de déformation à température ambiante et leurs évolutions sont présentées dans la figure 3.17.

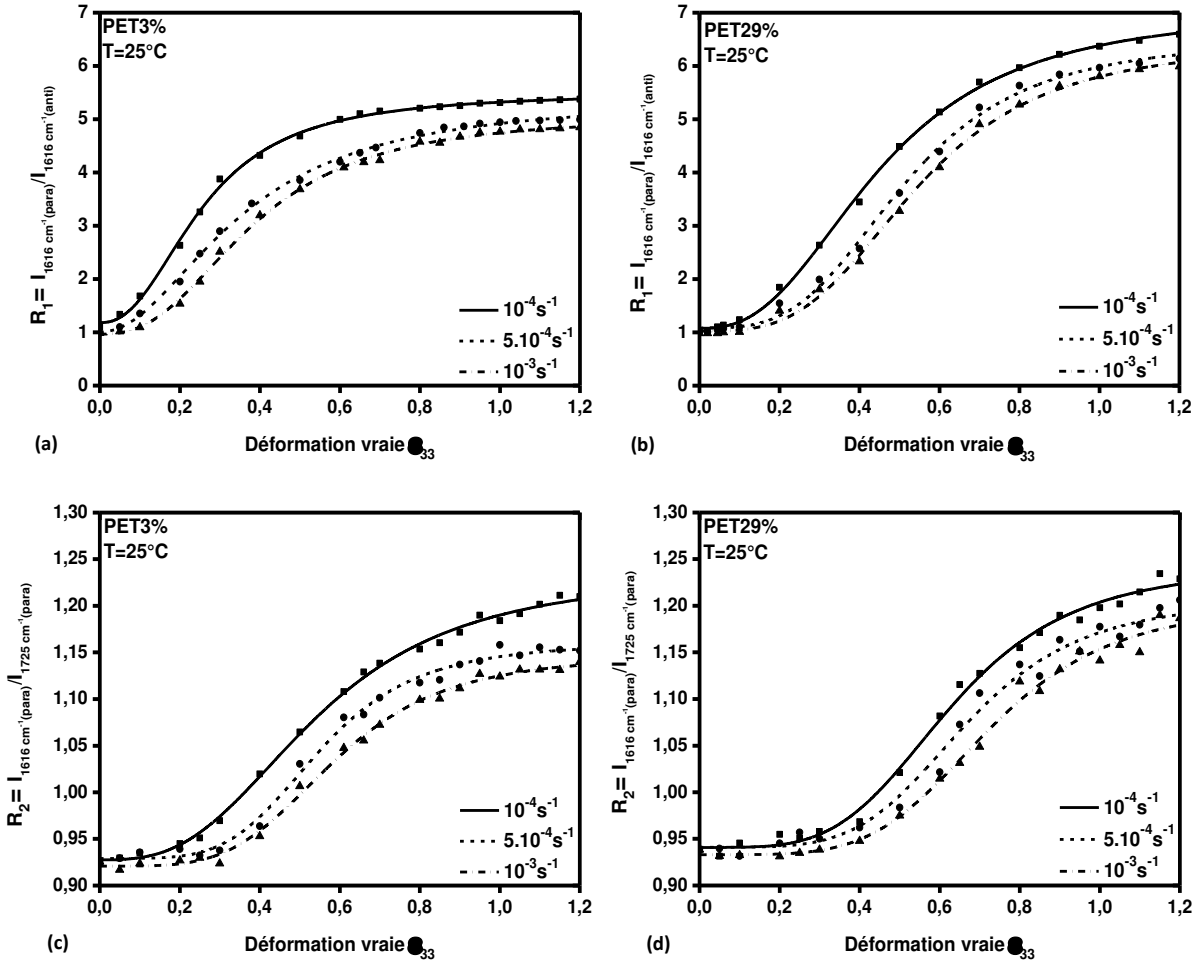


Figure 3.17 : Evolution des rapports d'orientation Raman $R_1 = \frac{I_{1616\ cm^{-1}(para)}}{I_{1616\ cm^{-1}(anti)}}$ (a) et (b) et $R_2 = \frac{I_{1616\ cm^{-1}}}{I_{1725\ cm^{-1}}}$ (c) et (d) pour le PET3% et le PET29% étirés à trois vitesses de déformation et à température ambiante.

Le premier rapport d'intensité Raman $R_1 = \frac{I_{1616\ cm^{-1}(para)}}{I_{1616\ cm^{-1}(anti)}}$ (Figure 3.17-a et b), décrit une évolution de forme sigmoïdale de l'orientation des chaînes macromoléculaires pour le PET3% et le PET29%. Ce rapport d'orientation Raman tend vers des valeurs entre 4 et 6 pour le PET3% et 5 et 7 pour le PET29% aux grandes déformations. De la même manière, le deuxième rapport d'intensités $R_2 = \frac{I_{1616\ cm^{-1}}}{I_{1725\ cm^{-1}}}$ (Figure 3.17-c et d) décrit une évolution sigmoïdale quelle que soit la

morphologie initiale du matériau. Contrairement au premier critère Raman mettant en jeux les intensités de la bande vibrationnelle située à 1616 cm^{-1} en polarisation parallèle et perpendiculaire à la direction de la sollicitation, le deuxième critère Raman présente des rapports d'intensités assez faibles. En effet ils varient entre 0,9 (aux premières valeurs de la déformation) et 1,2 aux grandes déformations. De plus, quel que soit la morphologie initiale du PET l'orientation macromoléculaire décrite par le rapport d'orientation R_1 (Figure 3.17 a et b) est initié plus rapidement que celle décrite par le rapport d'orientation R_2 (Figure 3.17-c et d).

Comme pour le facteur d'Hermans (paragraphe 3.4.1.1(ii)), le changement de la vitesse a une influence sur l'orientation. En effet plus la vitesse diminue, plus le matériau s'oriente. Ces deux critères seront comparés dans le chapitre « discussion ».

(iii) Evolution de l'orientation macromoléculaire du PET3% en fonction de la température

Afin de déterminer l'orientation macromoléculaire induite par la déformation, des mesures par spectroscopie Raman polarisée ont été réalisées *in situ* au cours d'un essai de traction uniaxiale aux températures T=25, 60, 83 et 90°C. La figure 3.18 présente l'évolution des deux critères d'orientation déterminés par Raman pour chaque température aux trois vitesses de déformation.

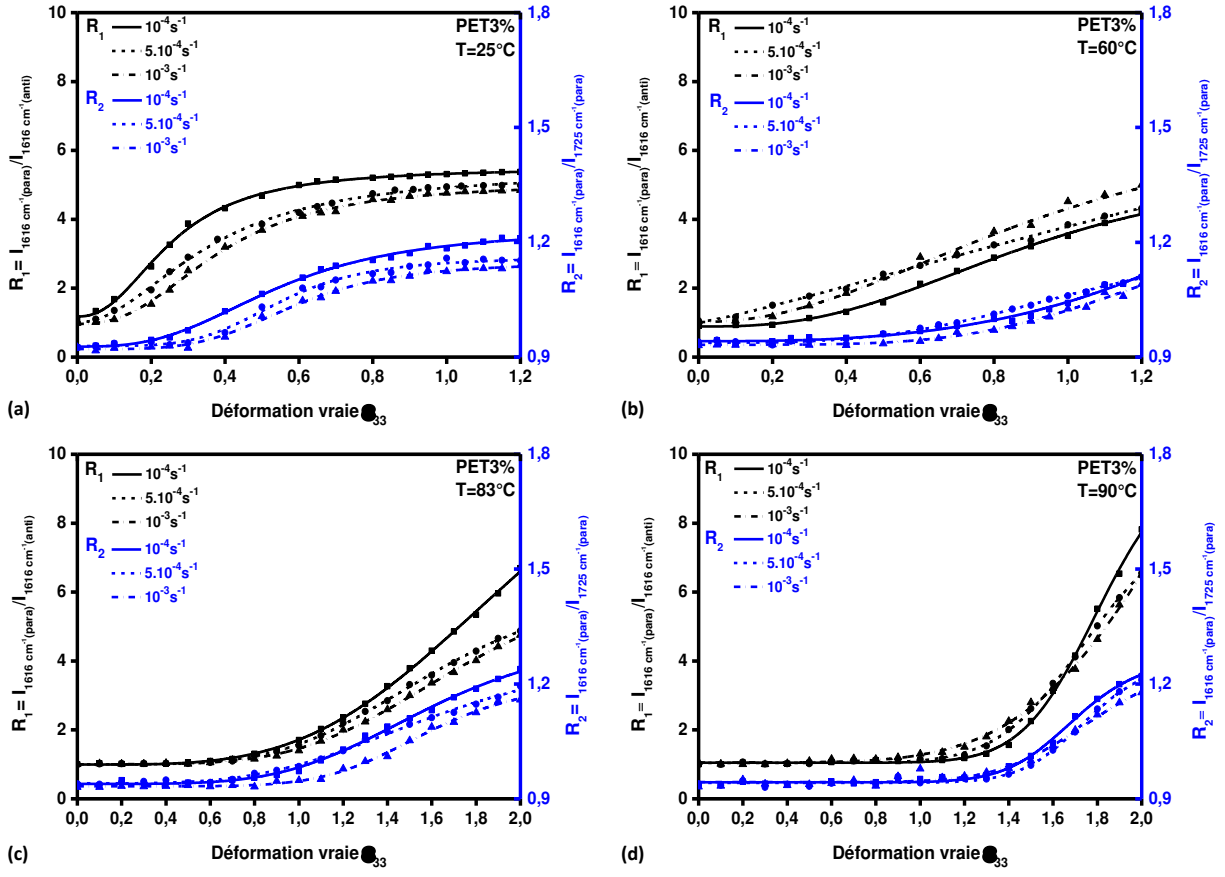


Figure 3.18 : Evolution *in situ* des rapports d'orientation Raman R_1 et R_2 lors d'un essai de traction uniaxiale sur le PET3% à (a) 25°C, (b) 60°C, (c) 83°C et (d) 90°C à différentes vitesses de déformation

Quel que soit le critère d'orientation, à 25, 83 et 90°C (Figure 3.18-a, c et d), un même effet de la vitesse de déformation sur l'orientation des chaînes macromoléculaires, au cours de la déformation, est observé. En effet, le ratio d'orientation atteint des valeurs plus importantes aux grandes déformations à la vitesse de déformation la plus lente. Pour le cas du PET3% déformé à 60°C, proche de la température de transition vitreuse T_g=75°C (Figure 3.18-b) une tendance aléatoire de l'orientation macromoléculaire en fonction de la vitesse de déformation est observée. A 25°C (Figure 3.18-a), les deux critères présentent une allure sigmoïdale. Toutefois, un décalage vers les taux de déformation les plus élevés est à noter pour l'évolution du deuxième critère d'orientation. En effet, ce dernier commence à augmenter lentement jusqu'à ε_{33} compris entre 0,15 et 0,24 en fonction de la vitesse de déformation contre des taux de déformation compris entre 0,05 et 0,1 pour le premier critère. Par la suite les deux critères d'orientation augmentent rapidement jusqu'à atteindre, aux grandes déformations, des valeurs comprises entre 4 et 5 pour le premier critère et entre 1,12 et 1,22 pour le deuxième critère en fonction de la vitesse de déformation. De la même manière que pour les essais réalisés à 25°C, à 60°C (Figure 3.18-b), le deuxième critère d'orientation décrit un retard au niveau du processus d'orientation. En effet, il commence à augmenter à partir de ε_{33} compris entre 0,35 et 0,6 contre 0,03 et 0,2 pour le premier critère. A 83 et 90°C (Figure 3.18-c et d), le décalage du processus de l'orientation moléculaire vers les valeurs de la déformation vraie les plus élevées est moins observé comparé aux essais réalisés à 25 et 60°C. Il est à noter que pour une même température, les évolutions des deux critères d'orientation présentent des allures similaires. Ces résultats seront commentés dans le chapitre « Discussion ».

Au cours de l'essai de traction, les chaînes macromoléculaires orientées tendent à former une certaine régularité microstructurale et ainsi développer une structure ordonnée pouvant induire un phénomène de cristallisation.

3.4.2 Etude de la cristallisation induite par déformation du PET3% au cours d'un essai de traction uniaxiale

3.4.2.1 Couplage essai de VidéoTraction™/diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La cristallisation induite par déformation dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation auxquelles le matériau est confronté au cours de sa déformation. Afin d'étudier ce type de cristallisation, des essais de traction uniaxiale de notre matériau d'étude, initialement amorphe, ont été réalisés au synchrotron Elettra pour suivre en temps réel

l'évolution de sa morphologie en fonction de la température à laquelle il est déformé. Dans cette partie, seules des essais à température ambiante, à 83 et à 90°C ont été réalisés. La figure 3.19 présente les diffractogrammes du PET3% non déformé et déformé jusqu'à $\varepsilon_{33}=\varepsilon_{max}$ ainsi que les clichés de diffraction correspondants pour chacune des températures considérées. Les clichés de diffraction pour chaque déformation ainsi que les profils d'intensité horizontaux (perpendiculaires à l'axe de la traction φ=0°) et verticaux (parallèles à l'axe de la traction φ=90°) sont présentés dans l'annexe E.

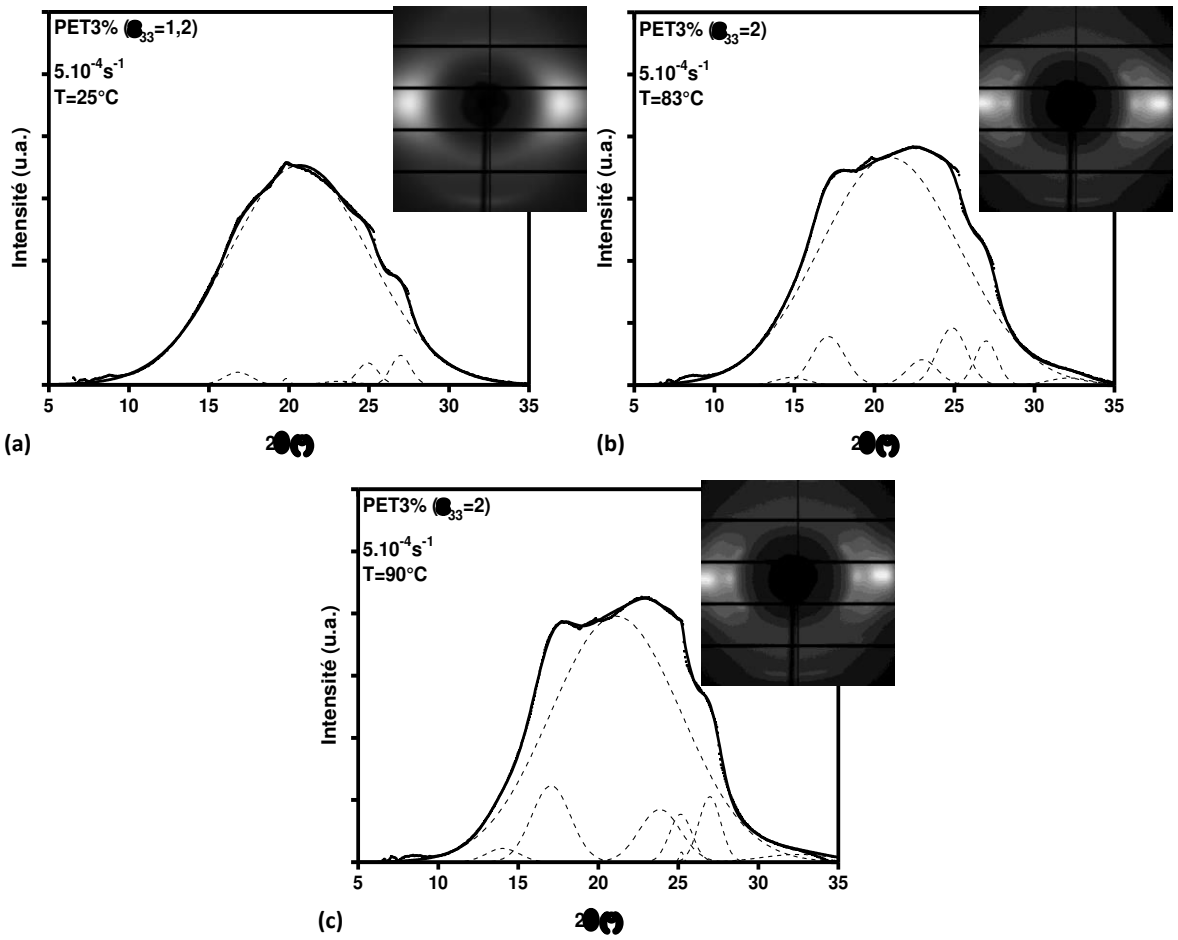


Figure 3.19 : Evolution des diffractogrammes WAXS obtenus *in situ* au cours de la déformation du PET3% à 5.10^{-4} s^{-1} en traction uniaxiale à (a) 25°C, (b) 83°C et (c) 90°C. Le sens de la traction est vertical.

En traçant les profils d'intensité des clichés de diffraction WAXS des figures E.1, E.3 et E.5 de l'annexe E, nous avons pu déterminer l'évolution du taux de cristallinité par l'équation 2.8 du chapitre 2. Ces évolutions sont présentées dans la figure suivante (Figure 3.20) :

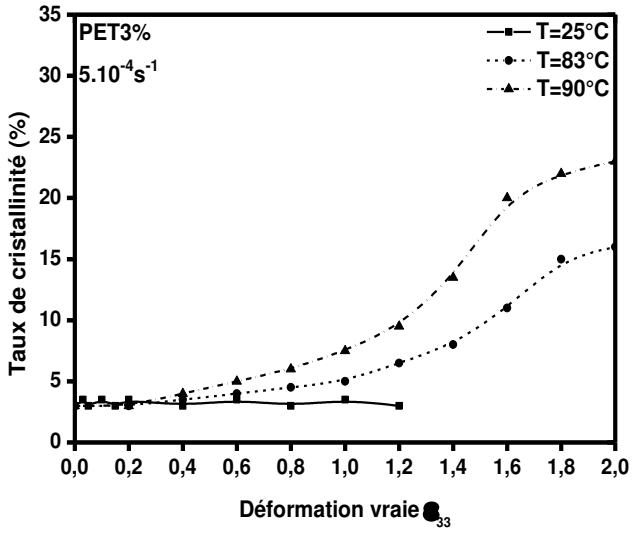


Figure 3.20 : Evolution du taux de cristallinité déterminé par diffraction des rayons X aux grands angles au cours de la déformation du PET3% aux températures T=25, 83 et 90°C à $5.10^{-4}s^{-1}$.

3.4.2.2 Etude *in situ* par couplage VidéoTraction™/Spectroscopie Raman : Application du critère de cristallisation Raman

Des essais par un couplage VidéoTraction™/Spectroscopie Raman ont été réalisés sur le PET3% afin de suivre en temps réel l'évolution des bandes vibrationnelles caractéristiques du changement de la structure du PET de l'état quasi-amorphe à l'état semi-cristallin. Le but de cette partie est d'étudier l'évolution de la cristallinité par spectroscopie Raman et de corréler ces résultats avec ceux obtenus par WAXS. Comme ceci a été décrit dans le paragraphe 3.2.2 de ce chapitre, les bandes vibrationnelles responsables de la cristallisation du PET sont les bandes situées à 1096 cm^{-1}, 1118 cm^{-1} et 1725 cm^{-1}. La figure 3.21 présente l'évolution des bandes vibrationnelles situées à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} pour le PET3% non déformé et déformé à température ambiante et autour de T_g à la vitesse de déformation de $5.10^{-4}s^{-1}$ pour calculer le taux de cristallinité au cours de la déformation. L'évolution de la FWHM de bande à 1725 cm^{-1} sera présentée par la suite.

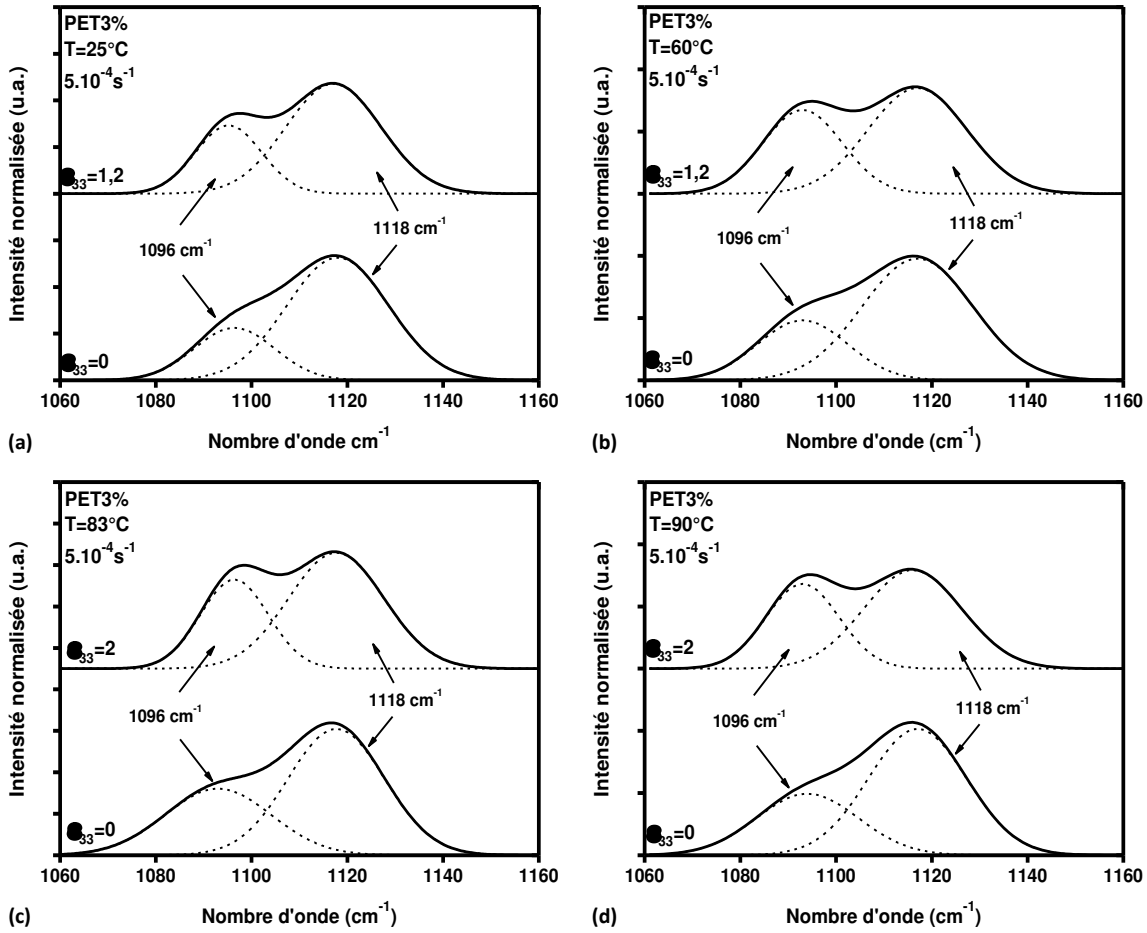


Figure 3.21 : Les bandes vibrationnelles situées à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} pour le PET3% non déformé (ε_{33}=0) et déformé (ε_{33max}) en traction uniaxiale aux températures (a) 25°C, (b) 60°C, (c) 83°C et (d) 90°C à 5.$10^{-4}s^{-1}$.

Quelle que soit la température considérée (Figure 3.21-a, b, c et d), il est observé qu'à une déformation nulle (ε_{33}=0), la bande vibrationnelle située à 1096 cm^{-1} présente quasiment la même allure en décrivant une gaussienne moins intense que celle de la bande vibrationnelle située à 1118 cm^{-1}. Au cours de la déformation, son intensité augmente tandis que celle de la bande située à 1118 cm^{-1} diminue légèrement. A la fin de l'essai de traction, (ε_{33}=1,2 pour 25 et 60°C et ε_{33}=2 pour 83 et 90°C), l'intensité de la bande vibrationnelle située à 1096 cm^{-1} augmente avec la température ce qui nous permet de montrer l'influence de cette dernière sur le développement de la structure du PET initialement amorphe au cours de la déformation.

D'après le paragraphe 3.2.2 de ce chapitre, la cristallisation du matériau est vérifiée par la validation de deux conditions :

- L'augmentation du critère de cristallinité r_c^{Raman} décrit dans l'équation 3.1,

- La diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1} caractéristique de la densité du matériau et donc de l'évolution de son taux de cristallinité.

La figure 3.22 montre l'évolution du critère de cristallinité déterminé par spectroscopie Raman (r_c^{Raman}), *in situ*, au cours de la déformation du PET3% en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ aux quatre températures de l'étude.

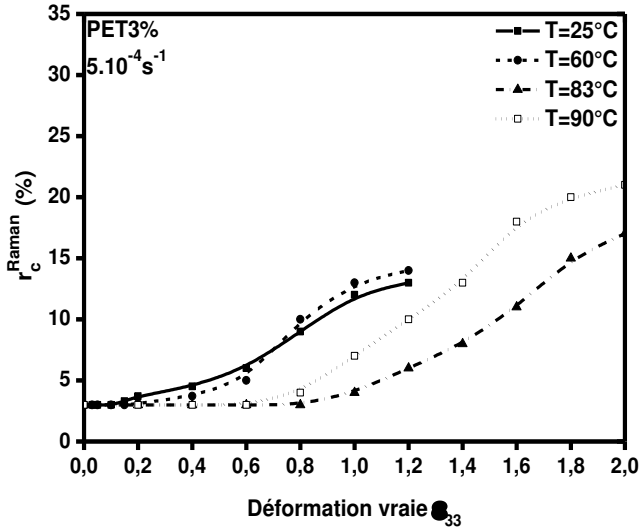


Figure 3.22 : Evolution du ratio de cristallinité r_c^{Raman} au cours de la déformation du PET aux températures T=25, 60, 83 et 90°C à $5.10^{-4}s^{-1}$.

La figure 3.22 montre qu'au cours de la déformation, le ratio de cristallinité déterminé par Raman augmente. L'influence de la température est aussi observée. En effet, la valeur du taux de cristallinité à la fin de l'essai est plus importante à 90°C qu'à 83°C, tandis qu'à 60°C et 25°C, r_c^{Raman} augmente dès les premiers instants de la déformation mais n'atteint pas des valeurs aussi importantes que celles enregistrées aux températures plus élevées (83°C et 90°C). Afin de valider la deuxième condition de cristallisation, la figure 3.23 montre la tendance décrite par la FWHM de la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1}.

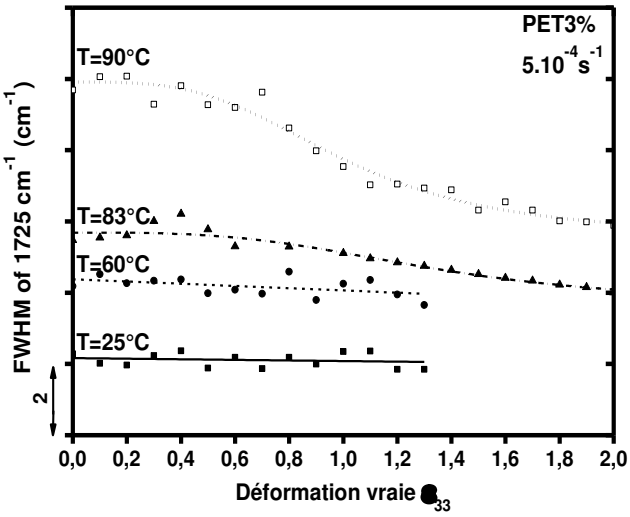


Figure 3.23 : Evolution de FWHM de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} *in situ* au cours d'un essai de traction uniaxiale sur le PET3% à 25, 60, 83 et 90°C à $5.10^{-4}s^{-1}$.

En mesurant la FWHM de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} à chaque déformation, deux comportements sont à distinguer en fonction de la température à laquelle l'essai de traction a été réalisé. A 90°C, proche de la température de cristallisation froide, la FWHM (1725 cm^{-1}) diminue considérablement d'environ 4 cm^{-1} à partir de sa valeur initiale. A 83°C, la valeur de FWHM diminue mais pas autant qu'à 90°C. Tandis qu'à 25 et 60°C, la FWHM évolue d'une manière constante au cours de la déformation. D'après les figures 3.22 et 3.23, les conditions de cristallisation de notre matériau sont donc validées (paragraphe 3.2.2).

3.4.2.3 Etude *post mortem* par WAXS et par spectroscopie Raman de l'évolution de la cristallinité

Suite aux résultats obtenus par l'étude *in situ* par WAXS et par spectroscopie Raman de l'évolution de la cristallinité au cours de la déformation du PET3%, une étude *post mortem* est réalisée afin de déterminer la nature de la microstructure développée. Les mesures Raman ont été effectuées sur des éprouvettes de PET3% déformées à différentes valeurs de ε_{33} après un temps de relaxation supérieur à trois heures pour s'affranchir des changements microstructuraux pouvant avoir lieu pendant la relaxation (Martin 2009, Ponçot 2009). La figure 3.24 présente l'évolution du ratio de cristallinité r_c^{Raman} calculé suite aux mesures *post mortem* par spectroscopie Raman.

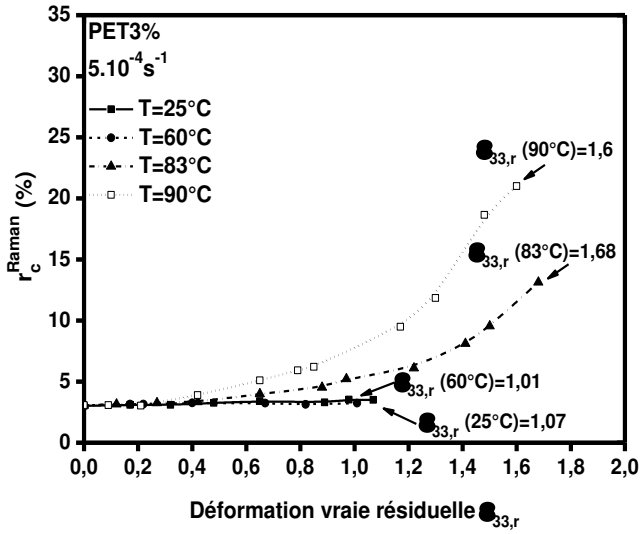


Figure 3.24 : Evolution *post mortem* du rapport de cristallinité Raman lors d'un essai de traction uniaxiale sur le PET3% à 25, 60, 83 et 90°C à $5.10^{-4}s^{-1}$.

En comparant avec la figure 3.22, la figure 3.24 montre qu'après relaxation d'une éprouvette déformée en traction uniaxiale à 25 et 60°C, la légère augmentation du taux de cristallinité n'est plus observée. En effet, le ratio de cristallinité reprend sa valeur initiale, relevée à ε_{33}=0, quel que soit le taux de déformation atteint ce qui montre qu'à ses valeurs de température, la structure ordonnée qui a été développée pendant l'essai de traction, n'est pas stable. Par contre, après relaxation des essais réalisés aux deux autres températures, la valeur de r_c^{Raman} passe de 23%, pour un essai *in situ* à 90°C (ε_{33}=2) (Figure 3.22), à 20% pour des mesures réalisées *post mortem* ($\varepsilon_{33,r}$= 1,6) (Figure 3.24) et de 16% pour un essai *in situ* à 83°C (ε_{33}=2) (Figure 3.22) à 12% pour les mesures *post mortem* ($\varepsilon_{33,r}$= 1,68) (Figure 3.24).

Ces résultats ont été vérifiés en réalisant des analyses par diffraction des rayons X aux grands angles. La figure 3.25 présente les diffractogrammes ainsi que les clichés WAXS 2D correspondants réalisés *post mortem* à l'essai de traction à 5.10^{-4} s^{-1}. Seuls les diffractogrammes $\varepsilon_{33,r}$ sont représentés.

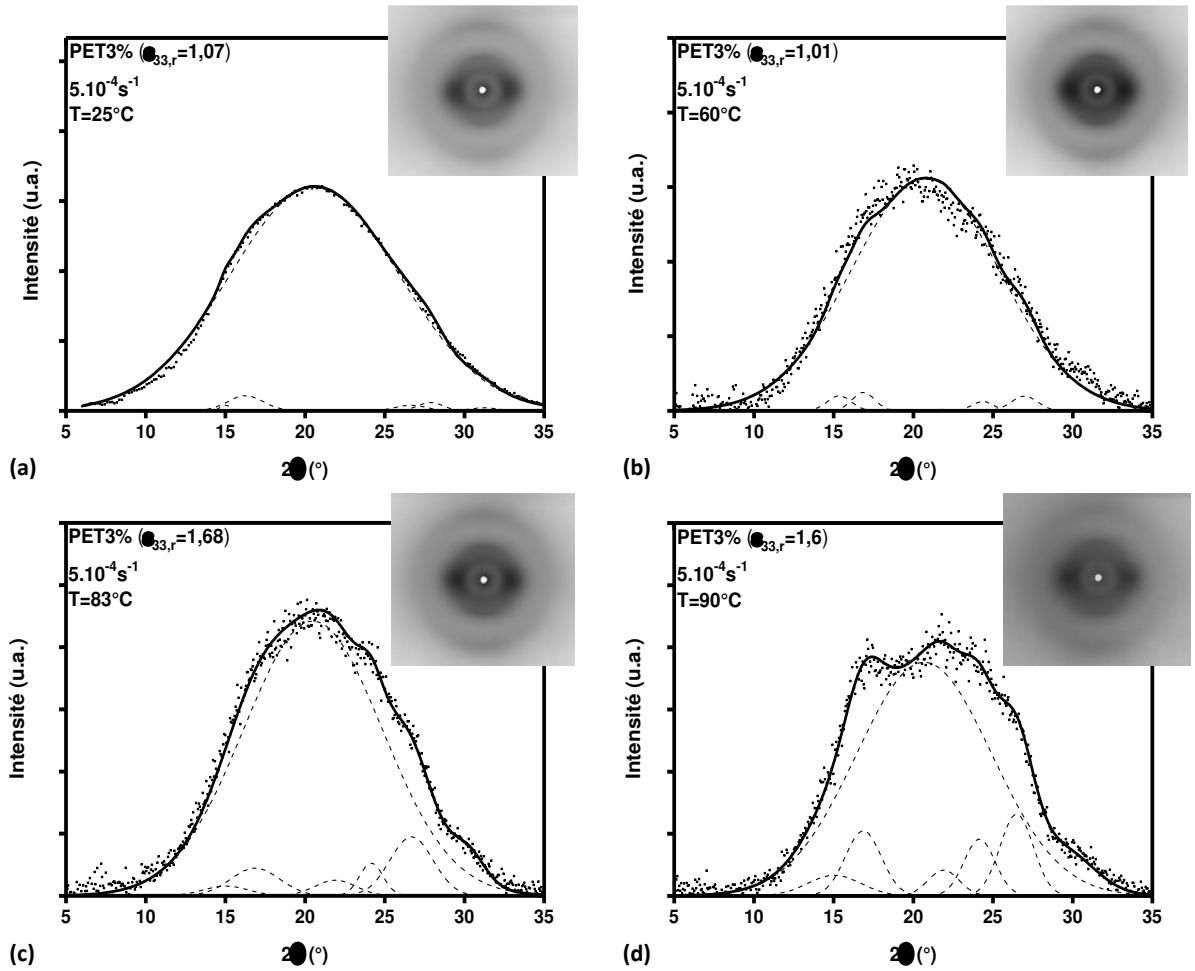


Figure 3.25 : Evolution des clichés de diffraction WAXS obtenus en *post mortem* après la déformation du PET3% à 5.10^{-4} s^{-1} en traction uniaxiale à (a) 25°C, (b) 60°C, (c) 83°C et (d) 90°C. Le sens de la traction est vertical.

Cette figure vient confirmer les observations déduites des figures 3.23 et 3.24. En effet après relaxation du matériau déformé à 25 et 60°C, les chaînes macromoléculaires du PET3% s'orientent en développant une structure ordonnée instable qui disparait lors de la relaxation du matériau. A 83°C et 90°C, les mesures *in situ* montrent que le ratio de cristallinité déterminé par spectroscopie Raman augmente au cours de l'essai ce qui décrit le développement d'une structure cristalline au cours de la déformation en température. Le suivi *post mortem* du ratio de cristallinité (Figure 3.24) et des diffractogrammes WAXS (Figure 3.25-c et d) montre que la cristallinité développée lors des essais à 83 et 90°C est maintenue même après relaxation du matériau.

3.4.3 Etude de l'endommagement volumique

Dans cette partie, les principaux résultats sur l'endommagement volumique du PET au cours de sa déformation en traction uniaxiale sont présentés. En premier lieu, une étude *post mortem*, par Radiographie X et spectroscopie Raman a été réalisée. Ensuite, des acquisitions par

Tomographie X, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et SAXS ont été réalisées sur des éprouvettes déformées jusqu'à $\varepsilon_{33}=\varepsilon_{max}$ après relaxation ($\varepsilon_{33,r}$). Dans une seconde partie, des analyses par spectroscopie Raman *in situ* au cours d'un essai de traction ont été réalisés sur le PET3% à différentes températures afin d'évaluer l'endommagement volumique. Enfin, les résultats obtenus par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) couplée à la VidéoTraction™ seront présentés.

Au cours de la déformation, l'intensité totale intégrée sous le spectre Raman du PET décrit plusieurs variations (Figure 3.26). Chaudemanche (Chaudemanche 2013) a réussi à proposer un critère Raman fiable permettant la mesure de l'endommagement volumique en utilisant l'intensité Raman rétrodiffusée. Trois zones sont alors distinguées : la transition entre la zone 1 et 2 est marquée par la déformation ε_{st} (start) et la transition entre la zone 2 et 3 est marquée par la déformation vraie appelée déformation critique et notée ε_{cr} (Figure 3.27).

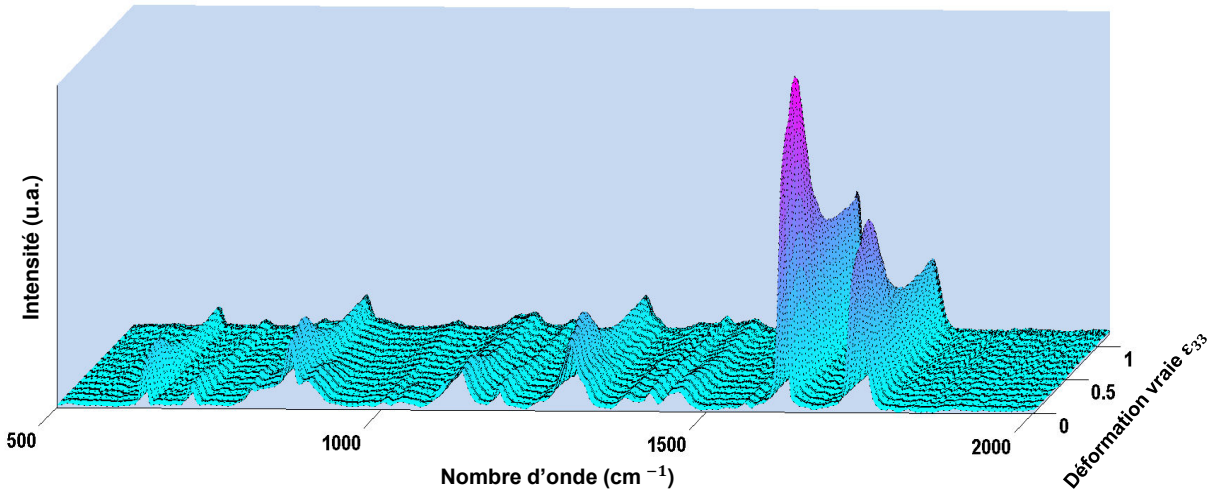


Figure 3.26 : Représentation 3D des spectres Raman traités (normés et sans bruit de fond) d'un essai de traction sur le PET3% à 5.10^{-4} s^{-1} à T=25°C.

La figure 3.27 présente l'évolution de l'intensité totale intégrée sous le spectre Raman du PET3% en fonction de la déformation lors d'un essai de traction uniaxiale. Cet essai est réalisé à température ambiante et à trois vitesses de déformation. Les trois zones précédemment définies sont observées. La zone 1 s'étend sur l'intervalle de déformation compris entre 0 et ε_{st}=0,03. Dans cette zone l'intensité Raman décrit une évolution constante. A partir de ε_{st}=0,03, une augmentation rapide de l'intensité est observée jusqu'à atteindre une valeur maximale à ε_{cr} compris entre 0,18 et 0,2 en fonction de la vitesse de déformation. Ce maximum d'intensité correspond à un seuil de diffusion à partir duquel la quantification de l'endommagement volumique est possible par spectroscopie Raman (Chaudemanche 2013). La troisième et dernière zone est caractérisée par une diminution importante dans un premier temps ensuite une

stabilisation aux grandes déformations qui correspond à la stabilisation de la diffusion de la lumière (par les diffuseurs) dans le matériau à la longueur d'onde choisie (785 nm).

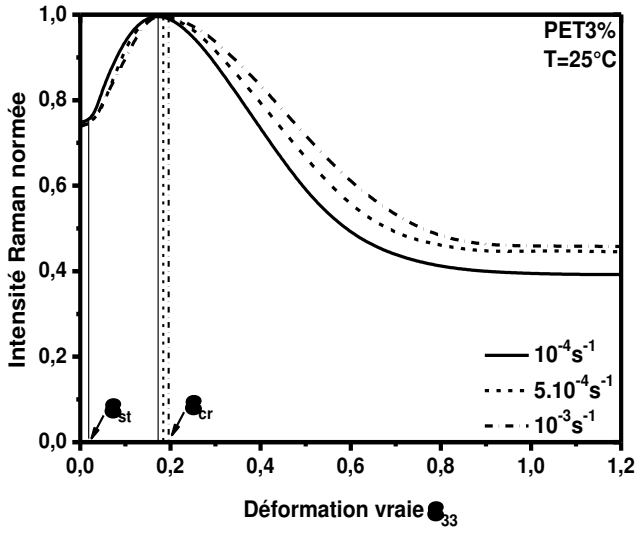


Figure 3.27 : Evolution de l'intensité Raman au cours de la déformation du PET3% à température ambiante et à différentes vitesses de déformation.

Le suivi de l'évolution de l'intensité totale intégrée sous le spectre au cours de la déformation, permet donc de calculer l'endommagement volumique ε_v^{Raman} d'après le critère proposé par Martin (Martin 2009) et Ponçot (Ponçot 2009) puis établi par Chaudemanche (Chaudemanche 2013) dans l'équation 3.2 :

$$\varepsilon_v^{Raman} = 1 - \frac{I_{\varepsilon_{33}}}{I_{\varepsilon_{cr}}} \tag{3.2}$$

où $I_{\varepsilon_{33}}$ et $I_{\varepsilon_{cr}}$ sont les intensités totales intégrées sous le spectre respectivement à la déformation vraie ε_{33} et à la déformation ε_{cr} caractérisée par une intensité totale intégrée maximale.

3.4.3.1 Etude *post mortem* de l'endommagement volumique

La détermination de la déformation volumique est réalisée *post mortem* sur des éprouvettes de PET déformées et relaxées pendant minimum trois heures à contrainte nulle en traction uniaxiale à température ambiante selon les trois vitesses de déformation 10^{-4} s^{-1}, 5.10^{-4} s^{-1} et 10^{-3} s^{-1}.

(i) Corrélation des évolutions de la déformation volumique au cours de la déformation en traction uniaxiale du PET3% selon deux techniques différentes : Spectroscopie Raman/Radiographie X

La détermination de la déformation volumique est réalisée *post mortem* sur des Volumes Elémentaires Représentatifs (VER) d'éprouvettes déformées et relaxées quelques heures à contrainte nulle. La figure 3.28 présentent les résultats obtenus selon les deux techniques d'analyse qui sont la spectroscopie Raman et la Radiographie X.

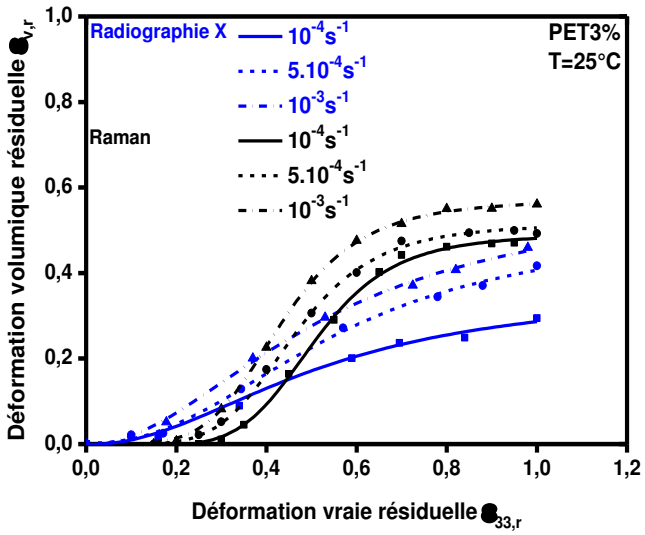


Figure 3.28 : Evolution de la déformation volumique résiduelle après déformation et relaxation du PET3% en traction uniaxiale à 25°C mesurée par Spectroscopie Raman et Radiographie X en fonction de la vitesse de déformation.

Il est à noter que l'endommagement volumique déterminé par spectroscopie Raman commence à augmenter à partir de la déformation critique ε_{cr} tandis que celui déterminé par radiographie X commence à augmenter dès les premières valeurs de la déformation vraie. Les résultats obtenus par les deux techniques montrent qu'aux faibles valeurs de déformation vraie résiduelle, l'évolution de la déformation volumique est très faible jusqu'à une certaine valeur de la déformation (entre $\varepsilon_{33,r}$=0,17 et $\varepsilon_{33,r}$=0,3). En fonction de la vitesse et de la technique, à partir de ces valeurs de déformation vraie résiduelles, la déformation volumique augmente considérablement jusqu'à ce qu'elle se stabilise aux grandes déformations. De plus, il est à noter que plus la vitesse de déformation est élevée plus il y a de l'endommagement volumique quelle que soit la technique de caractérisation.

(ii) Caractérisation de l'endommagement volumique par Tomographie X , Microscopie Electronique à Balayage (MEB), microscopie optique en transmission et SAXS

Une caractérisation par tomographie X de l'état final relaxé de notre matériau d'étude ($\varepsilon_{33,r}$=1,07) a été réalisée. L'endommagement volumique est déterminé en considérant les

niveaux de gris. En effet, les cavités se distinguent par un contraste noir par rapport à la matrice polymère grisâtre. D'après Delesse (Delesse 1866) et Hilliard (Hilliard 1968), la densité surfacique des cavités est égale à la densité volumique, c'est donc en utilisant cette méthode que la déformation volumique de notre matériau est déterminée. Des images binaires sont alors obtenues en effectuant un seuillage de l'histogramme des niveaux de gris des photos brutes en utilisant le logiciel « ImageJ » (Figure 3.29). Une zone correspondante au VER est prélevée de l'image totale. Le rapport de la surface des pixels noirs sur celle des pixels blancs permet de déterminer le pourcentage volumique des cavités.

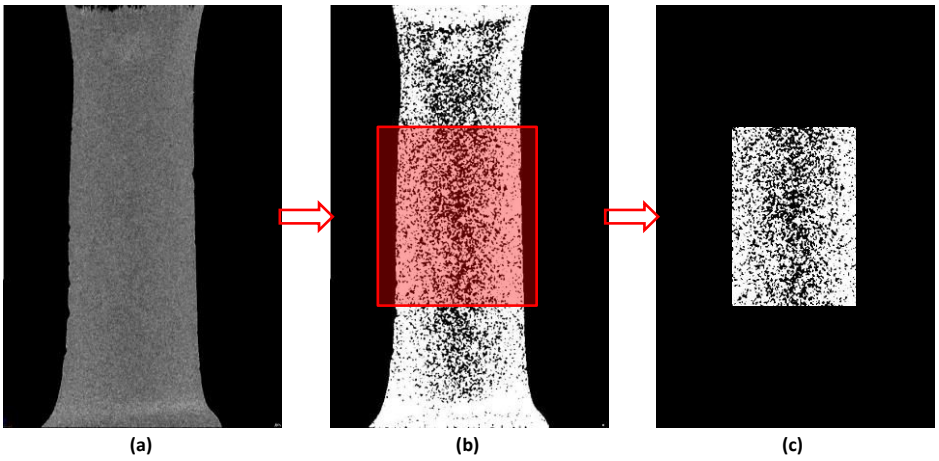


Figure 3.29 : Démarche de traitement des images obtenues par Tomographie X pour la détermination de la déformation volumique résiduelle du matériau. (a) Radiographie brute de la zone déformée de l'éprouvette à $5.10^{-4}s^{-1}$, (b) image binaire et (c) zone à analyser.

Ces images ont été obtenues dans le cas où le PET3% est déformé jusqu'à ε_{33}=1,2 ($\varepsilon_{33,r}$=1,07) en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ à T=25°C. La figure 3.29 (c) montre que les cavités sont préférentiellement positionnées au centre du volume du VER plutôt que sur la surface. L'opération de traitement est réalisée sur une vingtaine d'image obtenue par tomographie X. La valeur moyenne obtenue est de l'ordre de 0,36 ± 0,02. A noter que cette valeur est légèrement plus faible que celle déterminée par Radiographie X dans les mêmes conditions d'essai. Cette légère baisse est due au fait que les surfaces de l'échantillon analysé par radiographie X sont polis contrairement aux types d'échantillons analysés par tomographie X.

En plus de la tomographie X, des observations au MEB ont été réalisées afin d'observer l'évolution de l'endommagement volumique dans le matériau. Une micrographie du PET3% obtenue sur une éprouvette pré-déformée jusqu'à ε_{33}=1,2 ($\varepsilon_{33,r}$=1,07) est présentée dans la figure 3.30. L'échantillon a été sollicité en traction uniaxiale à une vitesse de déformation de $5.10^{-4}s^{-1}$.

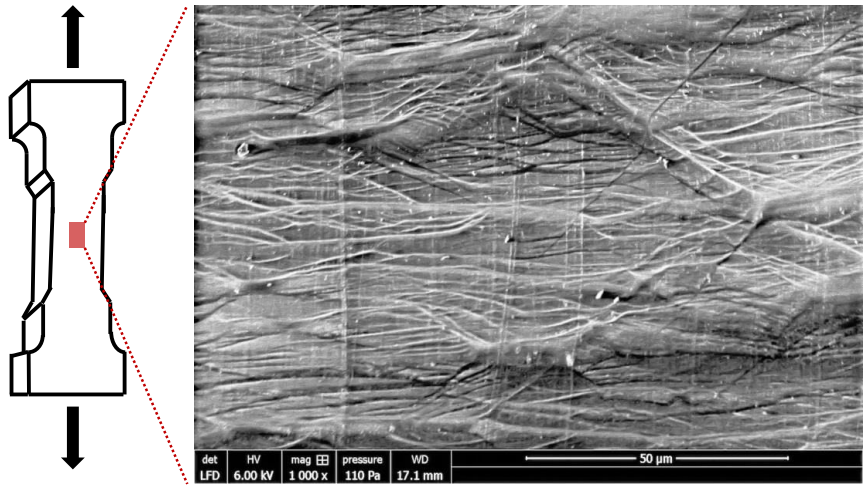


Figure 3.30 : Cliché MEB au centre de la zone déformée (VER) du PET3% déformé jusqu'à ε_{33}=1,2 ($\varepsilon_{33,r}$=1,07) à 25°C et 5 µm/s en traction uniaxiale. L'axe de la traction est vertical.

L'évolution de la structure de notre matériau au cours de la déformation ne peut pas s'observer à la surface du VER par MEB. En effet la micrographie de la figure 3.30 (b), montre des bandes de cisaillement à ±45° par rapport à l'axe vertical de la traction. Entre ces bandes de cisaillement, des formes de vides qui s'ouvrent dans le sens de la sollicitation, sont observées. Ces formes sont plus susceptibles de présenter des décollements au niveau de la surface de l'échantillon et non des microcavités. C'est la raison pour laquelle des observations par MEB du faciès de rupture (obtenu par cryofracture) d'une éprouvette de PET3% déformé dans les mêmes conditions ainsi que des observations par microscopie optique en transmission ont été réalisées afin de mettre en évidence les cavités présentes dans le matériau (Figure 3.31).

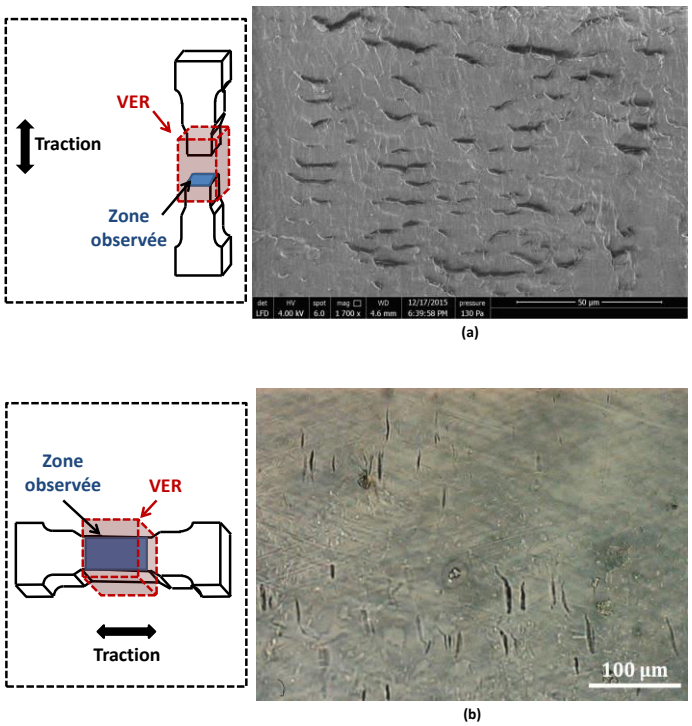


Figure 3.31 : (a) Cliché MEB du faciès de rupture en *post mortem* (cryofracture) au centre de la zone déformée (VER) (l'axe de la traction est vertical) et (b) image obtenue par microscopie optique en transmission du centre du VER (axe de la traction est horizontal) pour le PET3% déformé jusqu'à ε_{33}=1,2 ($\varepsilon_{33,r}$=1,07 après relaxation) à $5.10^{-4}s^{-1}$.

Il est possible d'observer le faciès de rupture du PET par MEB en découpant la zone du VER perpendiculairement à la direction de la sollicitation (Figure 3.31-a) et la zone du VER par microscopie optique en transmission (Figure 3.31-b), des crazes sont observées dans le volume de la zone d'analyse illustrant ainsi l'endommagement volumique. L'image obtenue par microscopie optique montre les bandes de cisaillement orientées à ±45°C ainsi que les cavités qui sont orientées perpendiculairement à la direction de traction obtenues suite à l'intersection de ces mêmes bandes de cisaillement.

En plus des observations au MEB, des mesures de caractérisation par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées. Ces mesures sont présentées pour le cas du PET3% pré-déformé en traction uniaxiale à T=25°C et à $5.10^{-4}s^{-1}$. La série d'images de diffusion qui seront présentées ci-dessous, a été obtenue à l'ESRF sur la ligne D2AM/BM2 avec les conditions expérimentales présentées dans le paragraphe 2.1.3.1.3(iii) du chapitre 2.

Cette technique de caractérisation microstructurale repose sur les variations de densité électronique de la matière. Etant donné que notre matériau d'étude ne présente pas des charges qui diffusent de façon importante les rayons X, la détermination de l'endommagement volumique devient facile à réaliser. Dans le cas de notre PET3%, l'origine de la diffusion est la conséquence de la différence de densité entre la matrice et les microcavités ou entre la phase

amorphe et la phase cristalline quand le matériau est sujet à une cristallisation induite par déformation. Cette méthode d'analyse peut ainsi nous renseigner sur la taille et la distribution spatiale des lamelles cristallines et/ou des microcavités.

La figure 3.32 présente les clichés SAXS, résultat de la diffusion des rayons X aux petits angles du PET3% réalisés dans le VER.

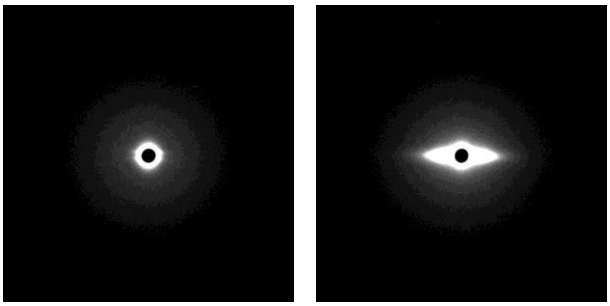


Figure 3.32 : Clichés SAXS *post mortem* du PET3% (a) non déformé et (b) déformé jusqu'à ε_{33}=1,2 ($\varepsilon_{33,r}$=1,07) en traction uniaxiale en température ambiante à $5.10^{-4}s^{-1}$. La direction de la traction est verticale.

Ces clichés caractérisent l'évolution de la structure du PET3% de l'état non déformé (Figure 3.32-a) à l'état déformé (Figure 3.32-b). Le cliché SAXS (a) ne présente pas de large cercle concentrique caractéristique de la longue période L_p de la structure cristalline ou de la présence de microcavité ce qui confirme l'état initial amorphe, isotrope et non poreux du PET3%. Le cliché de diffusion (b) présente une diffusion intense perpendiculairement à l'axe vertical de la traction. Cette observation montre que les diffuseurs sont orientés selon l'axe vertical.

Afin de justifier les résultats retrouvés par les différentes techniques d'analyse, des balayages en Z (parallèle à la direction de la traction) et en X (perpendiculaire à la direction de traction) ont été réalisés par SAXS. La figure 3.33 montre l'évolution de la structure du matériau déformé de l'extrémité du VER vers son centre.

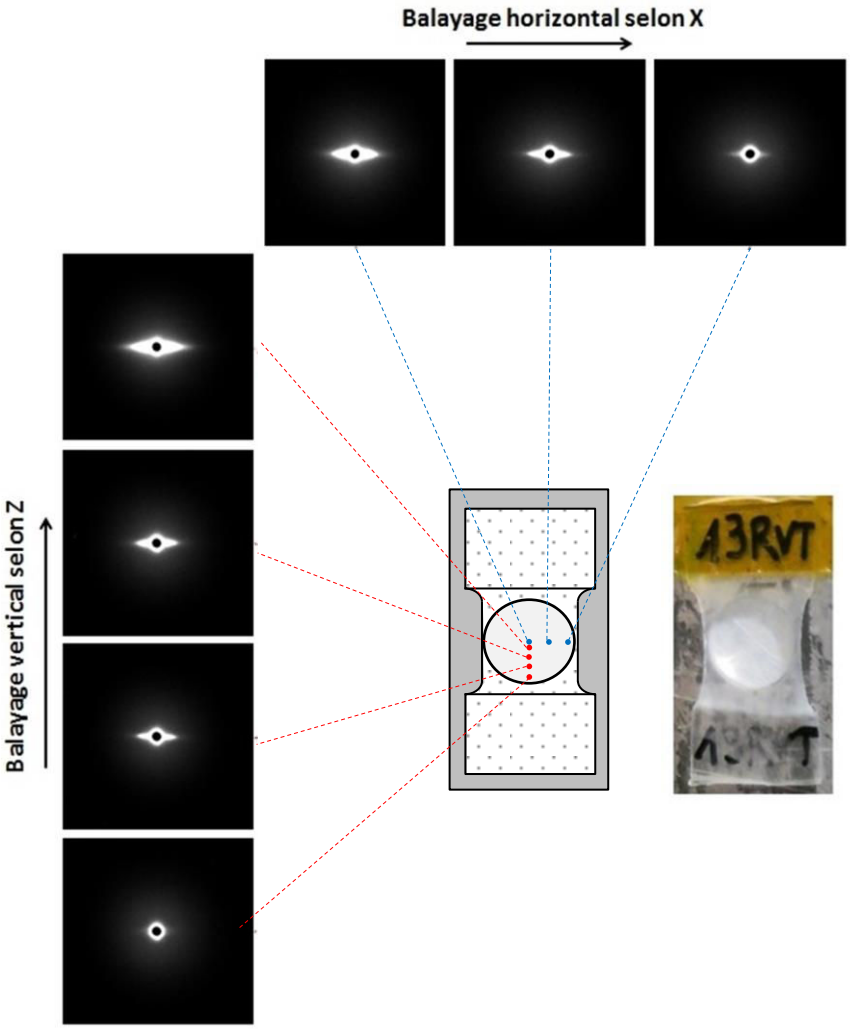


Figure 3.33 : Clichés SAXS en fonction de la position dans le VER pour le PET3% déformé en traction uniaxiale en température ambiante à $5.10^{-4}s^{-1}$. La direction de la traction est verticale.

Les clichés MEB présentés dans la figure 3.30 ont montré qu'à la surface de l'échantillon nous n'avons pas pu avoir des informations sur le développement des microcavités et donc de l'endommagement volumique. Cette observation a été confirmée par les clichés obtenus à la fois par Tomographie X (Figure 3.29) et par SAXS (Figure 3.33) où les cavités sont nettement moins observables aux extrémités du VER qu'en son centre.

3.4.3.2 Etude *in situ* de l'endommagement volumique

(i) Etude *in situ* de l'endommagement volumique par couplage VidéoTraction™/Spectroscopie Raman

Dans cette partie nous allons présenter dans un premier temps la comparaison entre le PET3% et le PET29% concernant l'évolution de l'endommagement volumique au cours de la déformation en traction uniaxiale aux trois vitesses de déformations fixées et à T=25°C. Ensuite, les évolutions de la déformation volumique du PET3% à différentes températures seront

présentées. Etant donné que la spectroscopie Raman a permis une bonne estimation de l'endommagement volumique, tous les résultats présentés ci-dessous sont des résultats obtenus par cette technique de caractérisation. Ces essais ont été réalisés en utilisant un couplage expérimental VidéoTraction™/spectroscopie Raman présenté dans le paragraphe 2.1.3.4 du chapitre 2.

La figure 3.34 présente l'évolution de l'endommagement volumique en fonction de la vitesse de déformation du PET3% et du PET29% déformés à T=25°C.

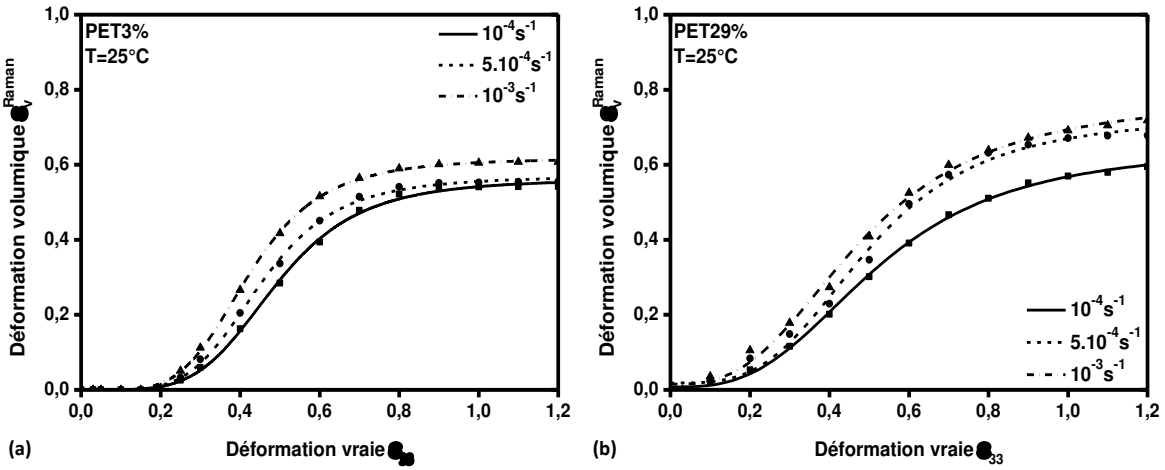


Figure 3.34 : Evolution de l'endommagement volumique déterminé par spectroscopie Raman en fonction de la déformation pour (a) le PET3% et (b) le PET29% déformés en traction uniaxiale à température ambiante aux trois vitesses de déformation choisies.

Dans un premier temps, il est à noter que l'évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie est importante quelle que soit la microstructure initiale du PET. L'allure des courbes est la même pour le PET3% (Figure 3.34-a) et le PET29% (Figure 3.34-b) quelle que soit la vitesse de déformation. La déformation volumique déterminée par Raman s'initie à partir de la déformation vraie critique ε_{cr} définie précédemment dans le paragraphe 3.4.3. A partir de $\varepsilon_{33}=\varepsilon_{cr}$, la déformation volumique commence à augmenter légèrement ensuite rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Il est à noter que la déformation volumique est initiée à $\varepsilon_{33}\approx0,2$ pour le PET3% et à $\varepsilon_{33}\approx0,1$ pour le PET29%. De plus, le maximum de l'endommagement volumique est atteint plus rapidement pour le PET3% ($\varepsilon_{33}\approx0,8$) que pour le PET29% ($\varepsilon_{33}\approx1,1$). Un effet de la vitesse est aussi observé. En effet, plus la vitesse de déformation est élevée plus l'endommagement volumique est important.

La figure 3.35 montre l'évolution de l'endommagement volumique du PET3% en fonction de la déformation vraie pour chaque température imposée pendant l'essai de traction uniaxiale (25, 60, 83 et 90°C).

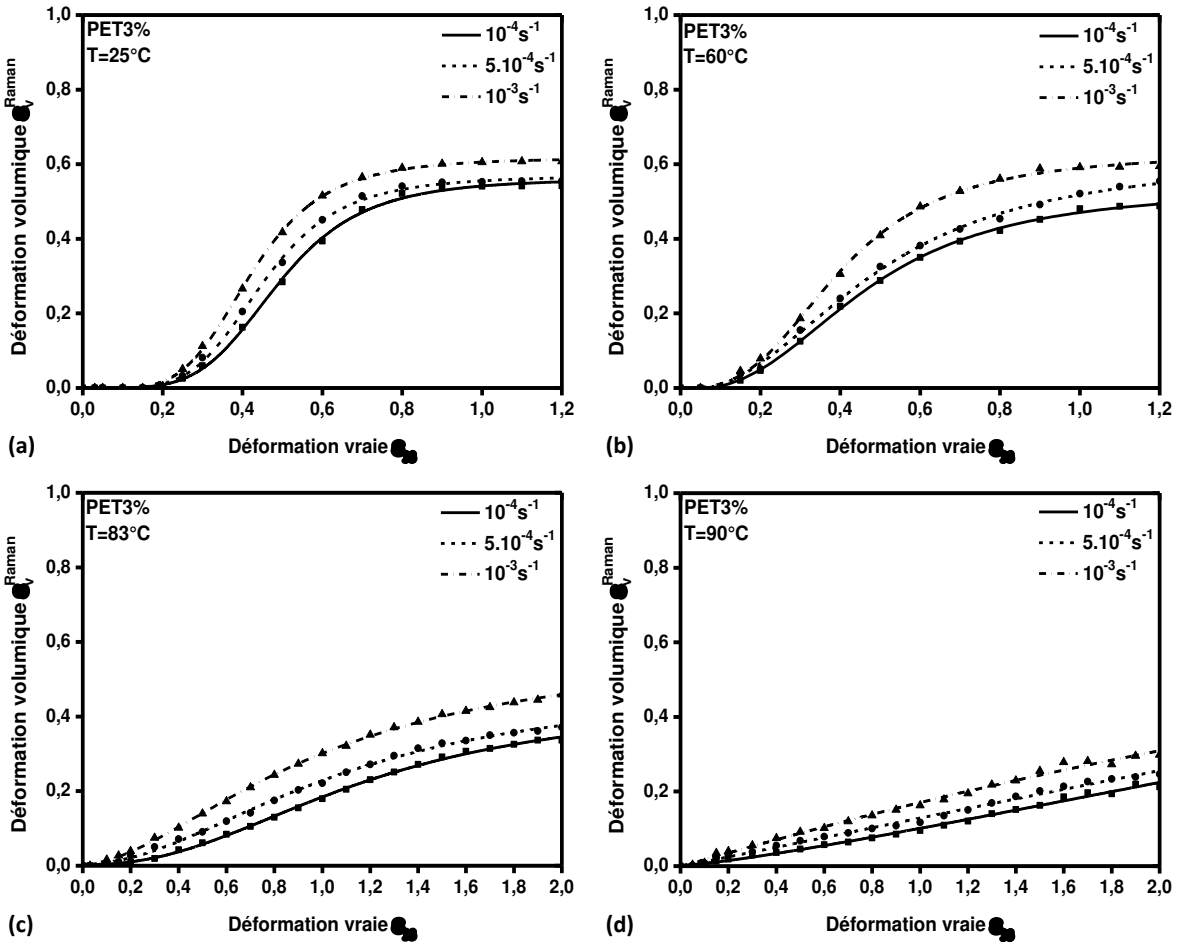


Figure 3.35 : Evolution de la déformation volumique du PET3% déformé en traction uniaxiale à différentes vitesses de déformation à (a) 25°C, (b) 60°C, (c) 83°C et (d) 90°C.

La figure 3.35 montre que quel que soit l'état du matériau, la température et la vitesse de déformation, un effet de la vitesse de déformation est noté sur les évolutions de l'endommagement volumique. En effet, ce dernier atteint des valeurs de plus en plus importantes quand la vitesse la vitesse de déformation augmente. De plus, il est intéressant de noter que plus la température augmente, moins il y a endommagement volumique.

(ii) Etude *in situ* de l'endommagement volumique par couplage essai de traction/SAXS

Une campagne d'essai par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) au cours d'un essai de traction uniaxiale a été réalisée afin de caractériser la cavitation ayant lieu au cours de la déformation du PET semi-cristallin (PET29%).

- *Evolution des clichés SAXS*

Les clichés de diffusion présentés ci-dessous ont été obtenus au synchrotron Elettra sur la ligne SAXS comme décrit dans le paragraphe 2.1.3.1.3(iv) du chapitre 2.

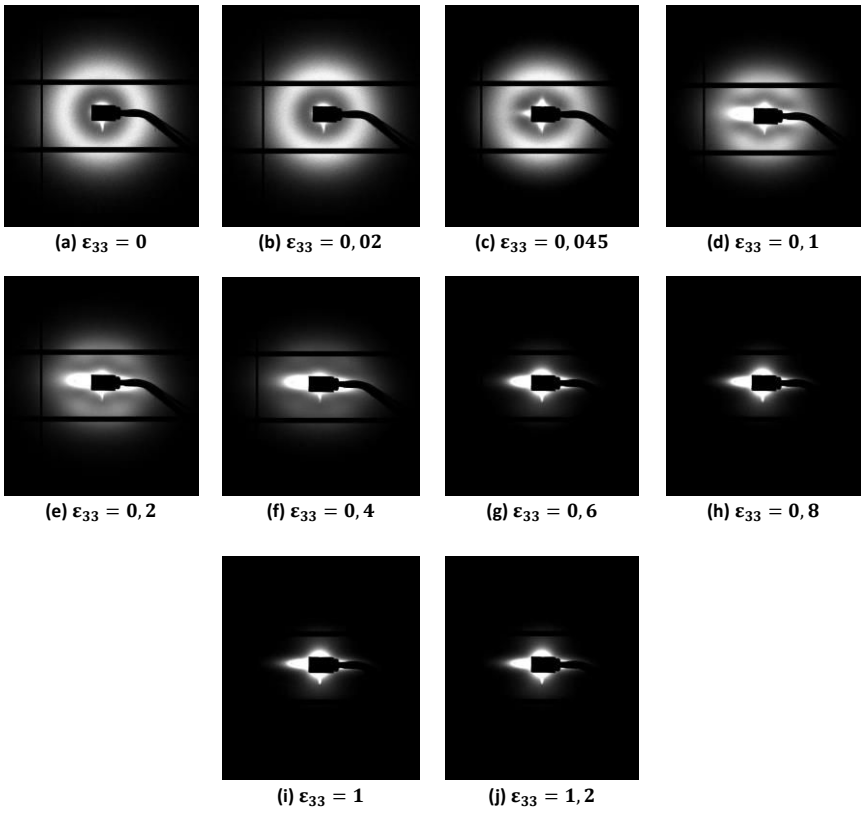


Figure 3.36 : Clichés SAXS du PET29% déformé à 5.10^{-4} s^{-1} en fonction de la déformation vraie. La direction de la traction est verticale.

Les différents clichés présentés dans la figure 3.36 décrivent l'évolution de la structure du PET29% au cours de sa déformation en traction uniaxiale. A déformation vraie nulle (Figure 3.36-a), le cliché SAXS représente la structure type d'un polymère semi-cristallin non orienté avec l'anneau de diffusion du motif « lamelle cristalline-phase amorphe interlamellaire » permettant ainsi de déterminer la longue période moyenne du matériau. Jusqu'au cliché (f) correspondant à la déformation vraie ε_{33}=0,4 de la figure 3.36, l'anneau de diffusion de la structure semi-cristalline est toujours présent décrivant une certaine orientation. De plus, il est à noter qu'au cliché (c) correspondant à la déformation vraie ε_{33}=0,045 (la déformation qui correspond au seuil de plasticité), il y a une présence d'une diffusion parallèle et perpendiculaire à l'axe de la sollicitation autour du « beam-stop ». A partir du cliché (d) la diffusion dans le sens de la traction demeure constante tandis que celle orientée perpendiculairement augmente ce qui induit que les diffuseurs sont orientés principalement selon l'axe de la traction.

- *Evolution de la longue période L_p (0,5 nm^{-1} < q < 2 nm^{-1})*

Pour mieux comprendre l'évolution de la structure semi-cristalline, les évolutions de $I(q).q^2$ en fonction de q sont tracées dans la figure 3.37 pour chaque taux de déformation selon l'axe horizontal (φ=0° perpendiculaire à la direction de traction) et selon l'axe vertical (φ=90°

parallèle à la direction de traction). En étudiant les profils d'intensités SAXS horizontaux (φ=0°) et verticaux (φ=90°) aucune texture induite par écoulement de la matière lors de sa mise en forme n'a été relevée. Ce qui confirme une fois de plus le caractère isotrope de notre matériau. Les valeurs de la longue période en fonction de la déformation sont présentées dans le tableau 3.2.

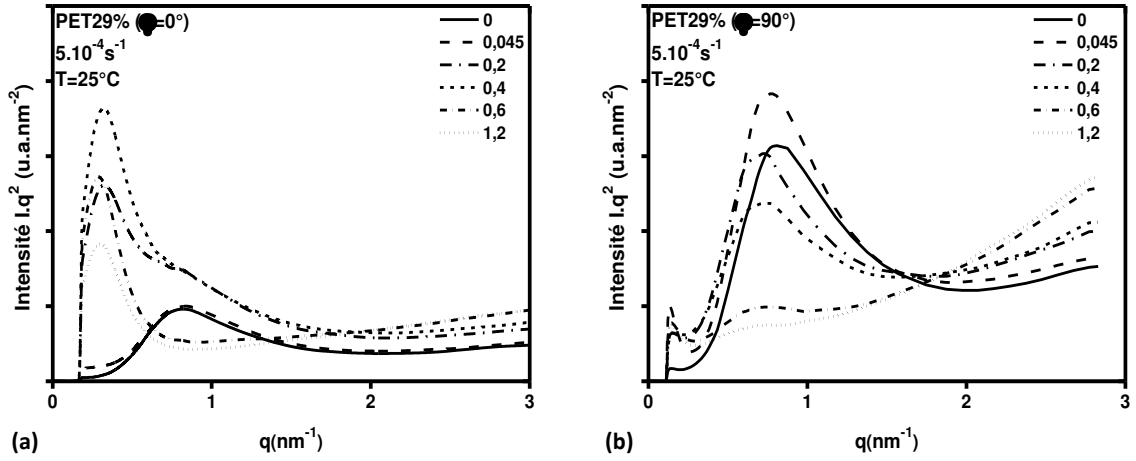


Figure 3.37 : Evolution de $I(q).q^2$ en fonction de q pour le PET29% selon (a) φ=0°, perpendiculaire à l'axe de traction et (b) φ=90°, parallèle à l'axe de traction.

Tableau 3.2 : Tableau récapitulatif des valeurs de la longue période L_p calculée selon l'axe horizontal (φ=0°) et l'axe vertical (φ=90°) pour chaque valeur de la déformation vraie ε_{33}.

Déformation vraie ε_{33}	L_p (axe horizontal φ=0°) (nm)	L_p (axe vertical φ=90°) (nm)
0	7,6	7,8
0,02	7,7	7,8
0,045 (seuil de plasticité)	7,6	8,2
0,1	7,5	8,9
0,2	7,3	9,1
0,4	7,2	9,2
0,6	-	9,4
1,2	-	9,9

Les valeurs de la longue période résumées dans le tableau ci-dessus montrent que la longue période moyenne du PET29% à l'état non déformé est égale à 7,7 nm. Sachant que son taux de cristallinité initial est d'environ 30%, les épaisseurs des lamelles cristallines et de la phase amorphe sont respectivement égales à 2,31 nm (L_c) et 5,39 nm (L_a) déterminés selon les équations 2.20 et 2.21 du chapitre 2. Au fur et à mesure que le PET29% se déforme, la longue

période décrit deux tendances distinctes. Selon l'axe horizontal (perpendiculaire à la sollicitation), elle voit ses valeurs diminuer légèrement de 7,6 nm à 7,2 nm montrant ainsi que les lamelles cristallines dont les chaînes macromoléculaires sont orientées perpendiculairement à la direction de la traction subissent une compression latérale. Tandis que celles dont les chaînes macromoléculaires sont orientées parallèlement à l'axe de la traction subissent un élargissement dû à l'étirement des chaînes de la phase amorphe interlamellaire dans le sens de la traction puisque les valeurs de la longue période augmentent de 7,8 à 9,9 nm au cours de la déformation.

- *Caractérisation des nano-diffuseurs dans le domaine de Guinier ($q < 0,5\ nm^{-1}$)*

Afin de caractériser la taille des diffuseurs en calculant leurs rayons de giration, l'approximation de Guinier, présentée dans le paragraphe 2.1.3.1.2 du chapitre 2 aux très faibles valeurs de q, est appliquée. D'après les figures 3.36 et 3.37, l'apparition de la diffusion des diffuseurs en plus de celle de la structure cristalline est notée à partir de la déformation vraie ε_{33}=0,045. C'est donc à partir de cette valeur de déformation que les rayons de giration seront calculés en utilisant la fonction de distribution de Schultz qui nous renseigne en même temps sur l'hétérogénéité des diffuseurs dans le cas où le graphe de Guinier ($ln(I(q)=f(q^2)$) ne décrit pas une droite aux petites valeurs de q. Comme pour les longues périodes, le tableau 3.3 montre les résultats du fit des clichés de diffusion SAXS par l'approximation de Guinier donnant ainsi les valeurs des rayons de giration des diffuseurs dans le sens horizontal (φ=0°) et vertical (φ=90°). Pour chaque direction, les valeurs du rayon de giration varient peu mais la différence est nettement plus observable entre les valeurs obtenues parallèlement et perpendiculairement à la direction de la sollicitation pour un même taux de déformation. Ceci est dû à la forme des diffuseurs, leur nombre et leur orientation selon l'axe de la sollicitation.

Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif des valeurs du rayon de giration R_g calculé selon l'axe horizontal (φ=0°) et l'axe vertical (φ=90°) pour chaque valeur de la déformation vraie ε_{33}.

Déformation vraie ε_{33}	Rayon de giration R_g (axe horizontal φ=0°) (nm)	Rayon de giration R_g (axe vertical φ=90°) (nm)
0	-	-
0,02	-	-
0,045 (seuil de plasticité)	5	12
0,1	5,1	12
0,2	5,1	11,5
0,4	5,2	11,2
0,6	6	12,2
0,8	5,9	12,5
1	5,8	12,6
1,2	5,8	12,6

3.4.4 Etude de la mobilité moléculaire du PET par couplage spectroscopie diélectrique/Essai de traction

D'une manière générale, pour étudier les processus de relaxation d'un matériau, la spectroscopie diélectrique ou l'analyse mécanique dynamique sont utilisées. Pour notre cas, nous avons réalisé des analyses *in situ* par spectroscopie diélectrique du PET3% et du PET29% au cours de sa déformation à température ambiante. Dans ce volet, seuls les résultats d'une étude de faisabilité d'un tel couplage seront présentés.

L'analyse diélectrique est une technique qui permet de corréler les phénomènes de relaxation diélectrique aux mouvements des chaînes macromoléculaires ou à la mobilité de ses sous-unités par l'activation des dipôles qui se réorientent le long de la chaîne macromoléculaire. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus en collaboration avec Pr. Laurent David et Dr. Anatoli Serghei du laboratoire « Ingénierie des Matériaux Polymère IMP » à l'université Lyon1. Notre matériau d'étude a été déformé en utilisant une machine de traction portative équipée de deux électrodes positionnées sans contact de part et d'autres des surfaces de notre échantillon (Figure 2.18 du chapitre 2). Cette machine de traction a été conçue par la même équipe. Elle a été développée spécialement pour ce projet dans le cadre de la thèse.

Les analyses diélectriques dynamiques *in situ* à un essai de traction ont été réalisées à température ambiante sur le PET amorphe et semi-cristallin à une vitesse de déformation de 1

mm/min avec un balayage en fréquence allant de 10 à 10^6 Hz. Dans un premier temps, les évolutions de la permittivité relative ε', l'indice de perte ε'' et le facteur de dissipation $tan\delta$ en fonction de la déformation sont présentés pour différentes valeurs de la fréquence. Ensuite, en observant le comportement diélectrique du matériau, les évolutions de ces mêmes grandeurs en fonction de la fréquence à des valeurs spécifiques de la déformation sont présentées.

3.4.4.1 Réponse diélectrique dynamique du PET3% au cours d'un essai de traction

La figure 3.38 montre l'évolution des constantes diélectriques en fonction de la déformation.

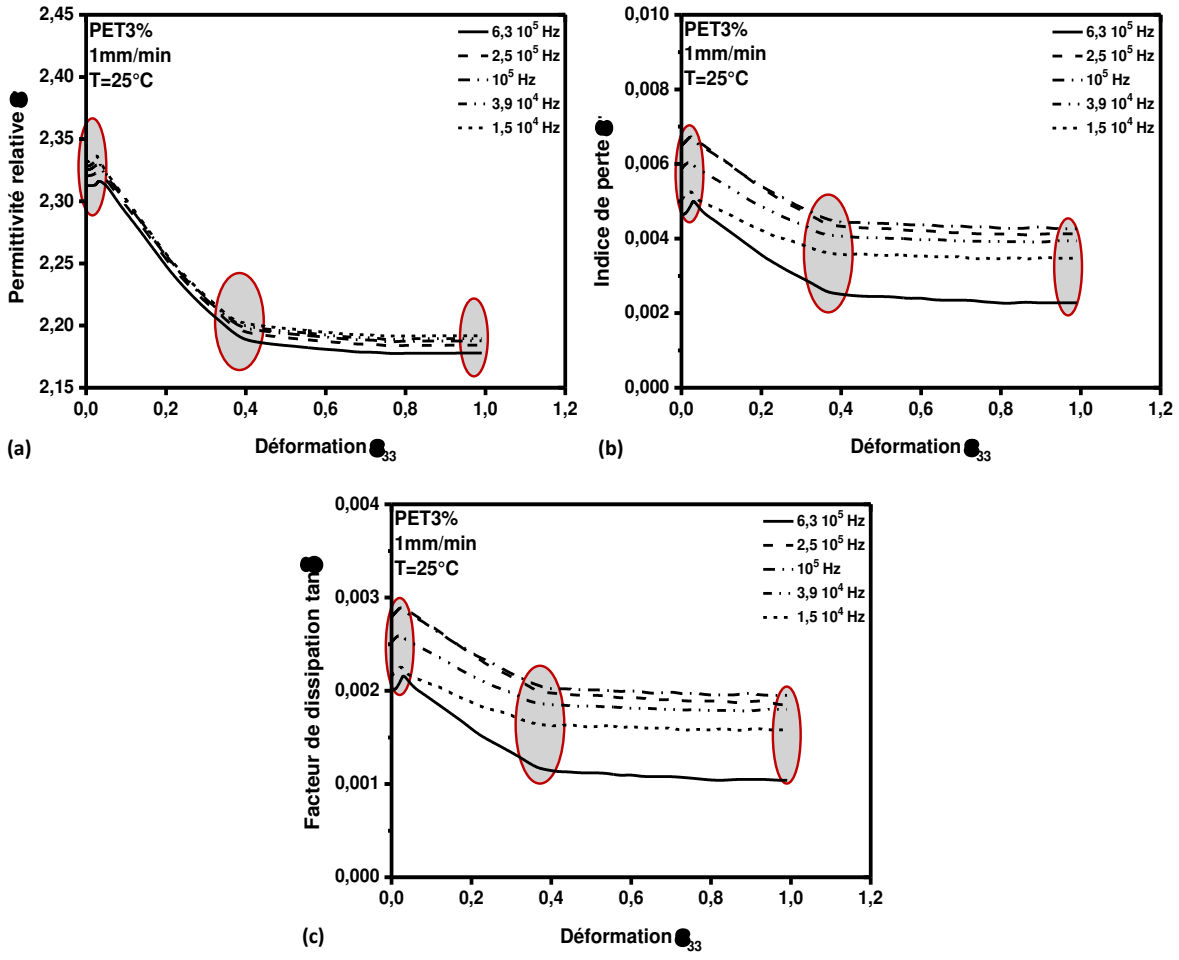


Figure 3.38 : Evolutions de (a) ε', (b) ε'' et (c) $tan\delta$ en fonction de la déformation du PET3% pour différentes valeurs de la fréquence au cours d'un essai de traction à température ambiante et une vitesse de 1mm/min.

La figure 3.38 montre une diminution des valeurs des constantes diélectriques au cours de l'essai de traction. Leurs évolutions décrivent quatre étapes. La première, très rapide, de ε_{33}=0 à ε_{33}=0,03 où les valeurs évoluent d'une manière constante. La deuxième, à partir de ε_{33}=0,03, est caractérisée par une légère augmentation. La troisième étape est caractérisée par une chute de ces

grandeurs dans l'intervalle de déformation allant de 0,03 à 0,4. La quatrième et dernière étape est caractérisée par un maintien constant des valeurs jusqu'aux grandes déformations. Une influence de la fréquence est aussi détectée sur le signal total des différentes constantes diélectriques. En effet, pour le cas de la permittivité relative ε' (Figure 3.38-a), plus la fréquence diminue, plus les valeurs de ε' augmentent. Tandis que pour le cas de l'indice de perte ε'' et du facteur de dissipation $tan\delta$, la totalité de leur signal augmente seulement au passage de la fréquence de $6{,}3.10^5$ Hz à 10^5 Hz. A partir de 10^5 Hz, les valeurs de ces constantes diminuent considérablement avec la fréquence. Afin d'étudier les relaxations moléculaires ayant lieu pendant la déformation du matériau, les évolutions des constantes diélectriques en fonction de la fréquence pour les quatre étapes observées sont présentées dans la figure 3.39.

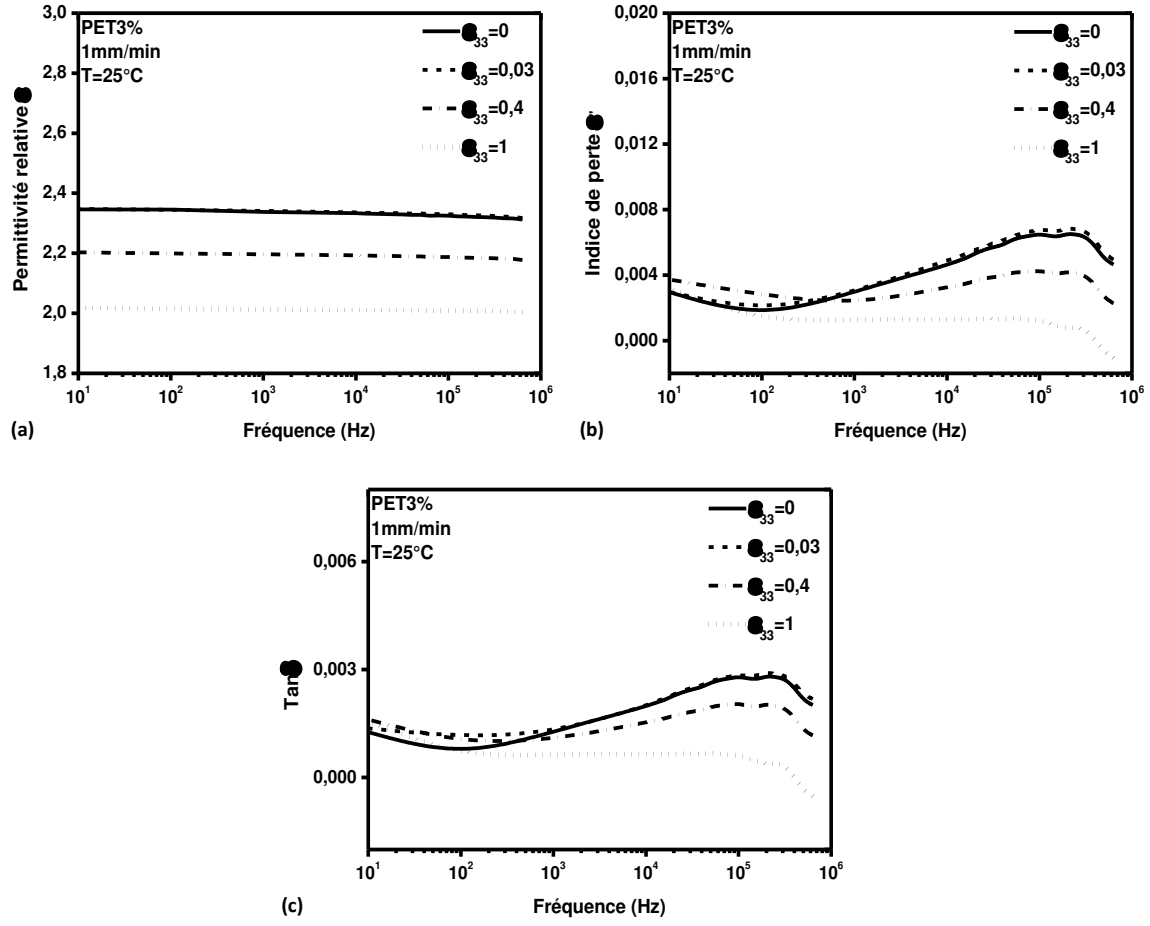


Figure 3.39 : Evolutions de (a) ε', (b) ε'' et (c) $tan\delta$ en fonction de la fréquence pour les déformations ε_{33}=0, ε_{33}=0,03, ε_{33}=0,4 et ε_{33}=1 pour le PET3%.

La figure 3.39 montrent l'effet de la déformation sur les valeurs de ε', ε'' et $tan\delta$. En effet, quel que soit le paramètre diélectrique, une très légère augmentation de la totalité du signal est observée quand la déformation passe de 0 à 0,03 comme ceci a été observé à deuxième étape de la figure 3.38. Ensuite une diminution est notée à partir de ε_{33}=0,03. Nous observons aussi une influence de la fréquence en plus de celle de la déformation sur les évolutions des constantes

diélectriques. Sauf pour le cas de la permittivité relative (Figure 3.39-a) qui demeure constante avec la variation de la fréquence, les évolutions de l'indice de perte et du facteur de dissipation présentent la même allure. Ils décrivent une augmentation à partir de $\approx 10^2$ Hz jusqu'à atteindre un maximum à 2.10^5 Hz. Cette augmentation est due à la relaxation β qui décrit les mouvements locaux associés aux groupements ester (Figure 3.39-b et c). L'amplitude de cette relaxation diminue avec la déformation.

3.4.4.2 Réponse diélectrique dynamique du PET29% au cours de la déformation

Comme pour le cas du PET3%, une influence de la fréquence est observée. En effet, la figure 3.40 (a) montre qu'il y a un décalage du signal total de la permittivité relative vers les plus grandes valeurs avec la diminution de la fréquence. Tandis que pour le cas de l'indice de perte et du facteur de dissipation, une augmentation du signal est observée quand la fréquence passe de 5.10^5 Hz à $2{,}5.10^5$ Hz, on observe, ensuite, un décalage vers les plus petites valeurs quand la fréquence diminue.

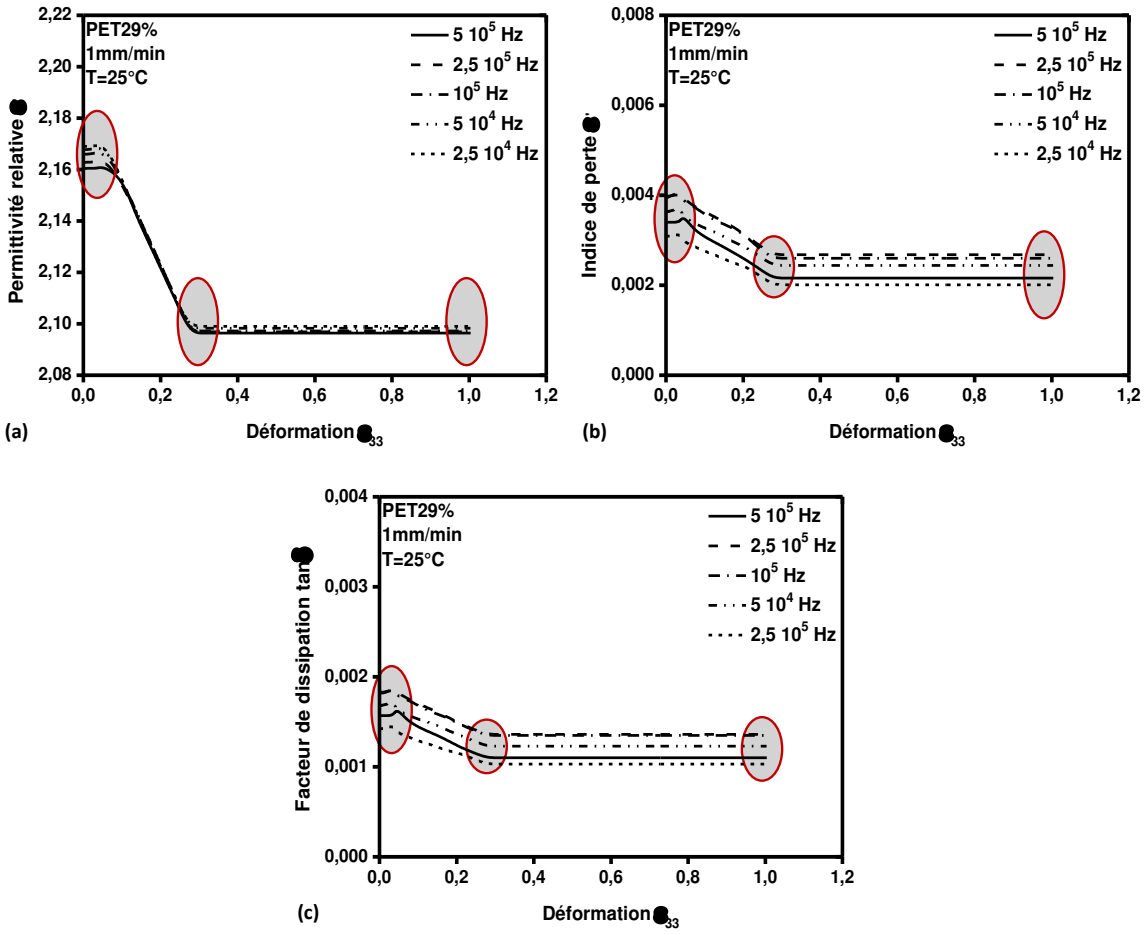


Figure 3.40 : Evolutions de (a) ε', (b) ε'' et (c) $tan\delta$ en fonction de la déformation du PET29% pour différentes valeurs de la fréquence au cours d'un essai de traction en température ambiante et une vitesse de 1mm/min.

Au cours de la déformation, la figure 3.40 montre que les évolutions des constantes diélectriques passent par quatre étapes. La première, aux petites valeurs de déformation, décrit une évolution constante dans l'intervalle de déformation allant de 0 à 0,04. Ensuite, à ε_{33}=0,04 une légère augmentation est observée. La troisième étape est caractérisée par une diminution considérable des constantes diélectriques pour les valeurs de déformation allant de 0,04 à 0,3. La quatrième et dernière étape décrit une évolution constante de ε', ε'' et $tan\delta$ à partir de ε_{33}=0,3 jusqu'aux grandes déformations. Afin d'étudier les relaxations moléculaires ayant lieu pendant la déformation du matériau, les évolutions des constantes diélectriques en fonction de la fréquence pour les quatre étapes observées sont présentées dans la figure 3.41.

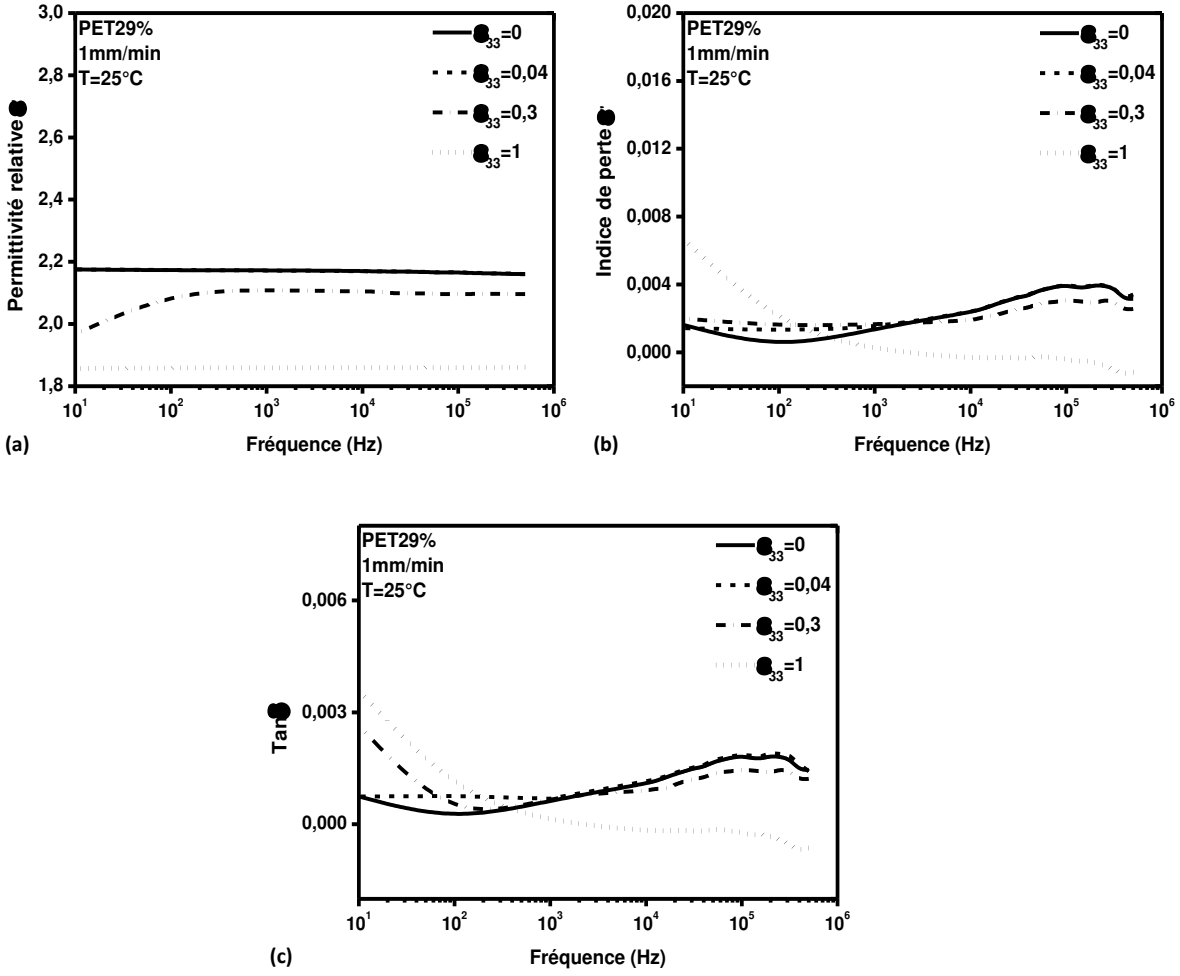


Figure 3.41 : Evolutions de (a) ε', (b) ε'' et (c) $tan\ \delta$ en fonction de la fréquence pour les déformations ε_{33}=0, ε_{33}=0,04, ε_{33}=0,3 et ε_{33}=1 pour le PET29%.

La figure 3.41 montre la variation de ε', ε'' et $tan\delta$ en fonction de la fréquence pour le quatre taux de déformation caractéristiques. Une très légère augmentation du signal total est observée quand la déformation passe de 0 à 0,04 ensuite il diminue considérablement au fur et à mesure que la déformation augmente (à partir de ε_{33}=0,04). Sauf pour le cas de la permittivité relative (Figure 3.41-a), qui évolue d'une manière constante avec la fréquence, l'indice de perte

et le facteur de dissipation présentent des évolutions différentes (Figure 3.41-b et c). En effet, une légère diminution est observée aux faibles valeurs de fréquence laissant place ensuite à une augmentation progressive jusqu'à atteindre un maximum à 2.10^5 Hz. L'intensité de la relaxation β, comme pour le cas du PET3%, diminue avec la déformation.

3.4.4.3 Comparaison entre la réponse diélectrique du PET3% et celle du PET29%

Les figures 3.42 et 3.43 montrent les évolutions des constantes diélectriques pour une fréquence en fonction de la déformation et pour un taux de déformation en fonction de la fréquence respectivement.

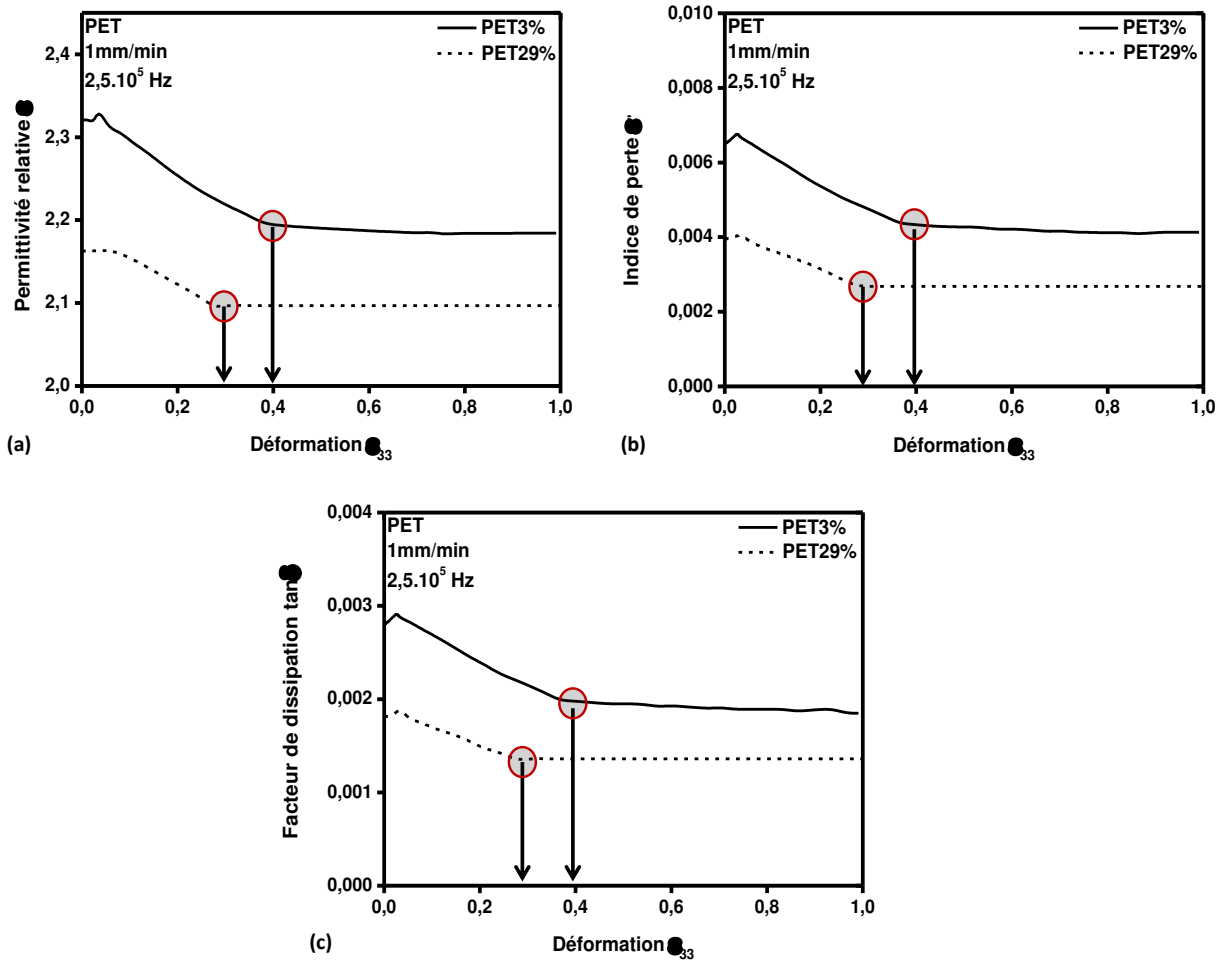


Figure 3.42 : Evolutions de (a) ε', (b) ε'' et (c) $tan\ \delta$ en fonction de la déformation pour une fréquence de $2{,}5.10^5$ Hz pour le PET3% et le PET29% déformés au cours d'un essai de traction à 25°C et une vitesse de 1mm/min.

Les quatre étapes précédemment décrites dans les paragraphes 3.4.4.1et 3.4.4.2 sont observées dans la figure 3.42. Les limites de chaque étape sont détaillées dans le tableau suivant :

Tableau 3.4 : Tableau récapitulatif des limites des quatre étapes décrites par les évolutions des constantes diélectriques en fonction de la déformation.

	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4
PET3%	$0<\varepsilon_{33}<0,03$	$\varepsilon_{33}=0,03$	$0,03<\varepsilon_{33}\leq 0,4$	$\varepsilon_{33}>0,4$
PET29%	$0<\varepsilon_{33}<0,04$	$\varepsilon_{33}=0,04$	$0,04<\varepsilon_{33}\leq 0,3$	$\varepsilon_{33}>0,3$

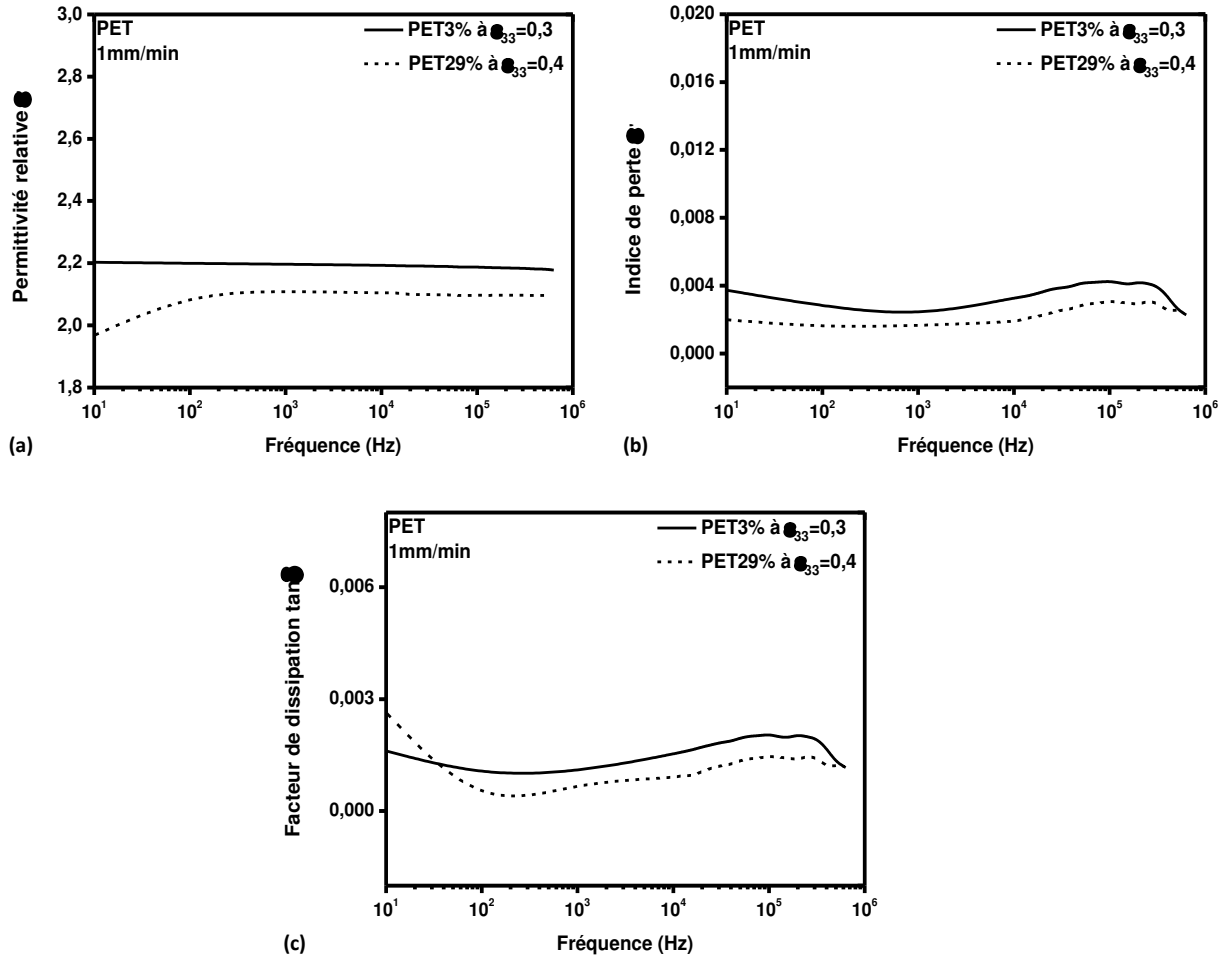


Figure 3.43 : Evolutions de (a) ε', (b) ε'' et (c) $tan\ \delta$ en fonction de la fréquence pour le PET3% à ε_{33}=0,4 et le PET29% à ε_{33}=0,3 déformés au cours d'un essai de traction à 25°C et une vitesse de 1mm/min.

Les figures 3.42 et 3.43 montre que le signal total des constantes diélectriques enregistré pour le PET amorphe, en fonction de la déformation (Figure 3.42) ou en fonction de la fréquence (Figure 3.43), est plus élevé que celui enregistré pour le PET29%. De plus, l'intensité de relaxation β observée dans les figures 3.43 (b) et 3.43 (c) est plus élevée pour le PET3% que pour le PET29%.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude expérimentale détaillée a été réalisée selon différentes configurations. L'objectif est d'identifier les changements microstructuraux ayant lieu dans le

PET au cours de la déformation quelle que soit sa morphologie initiale. Dans ce contexte, un certain nombre d'essais ont été réalisés afin de mettre en évidence l'influence des conditions expérimentales sur la réponse thermique, mécanique et microstructurale du PET.

La première partie, concerne l'identification par spectroscopie Raman des changements microstructuraux que subit le PET au cours d'un cycle thermique contrôlé grâce au suivi des bandes vibrationnelles en fonction de la température. Suite à cette identification, un critère Raman a été proposé afin de suivre l'évolution du taux de cristallinité du PET.

Les lois de comportement du PET en fonction de sa morphologie initiale sont présentées dans une deuxième partie, tout en mettant en évidence l'influence des paramètres d'essais tels que la vitesse de déformation et la température sur le comportement mécanique du matériau.

La description de la caractérisation de l'évolution microstructurale du PET3% et celle du PET29% au cours de leur déformation en traction uniaxiale a été effectuée dans la troisième partie de ce chapitre. Tout d'abord, nous avons présenté les résultats de l'orientation des chaînes macromoléculaires déterminés par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et par spectroscopie Raman selon deux critères d'orientation différents. Ensuite, les résultats de l'évolution de la microstructure du PET3% au voisinage de la température de transition vitreuse ont été présentés en utilisant les WAXS et le critère Raman de cristallinité proposé dans la première partie. Grâce à ce critère nous avons pu observer l'apparition de la mésophase voire même d'une structure cristalline induite par déformation. Enfin, les résultats de l'évolution de l'endommagement volumique *in situ* et *post mortem* à un essai de traction déterminés par spectroscopie Raman et d'autres techniques de caractérisation telles que les SAXS sont présentés.

Dans une quatrième et dernière partie, les résultats les résultats issus d'un couplage essai de traction/analyse diélectrique dynamique ont été présentés afin de corréler le phénomène de la mobilité moléculaire avec le comportement mécanique du matériau.

Ces résultats nous permettront, dans le chapitre suivant, de valider les différents critères élaborés pour l'étude de la cristallinité, de l'orientation macromoléculaire et de l'endommagement volumique et aussi connaître plus en détails les changements microstructuraux ayant lieu au cours de la déformation du PET quelle que soit sa morphologie initiale.

Chapitre 4
Discussion

4.1 Introduction

Après une présentation et une description détaillée de nombreux résultats dans le chapitre précédent, ce quatrième et dernier chapitre, présenté en trois parties, est dédié à la discussion de ces observations tout en se référant à la bibliographie.

La première partie a pour objectif de déterminer l'évolution de la cristallinité de notre matériau par spectroscopie Raman. Cette technique spectroscopique s'avère être sensible aux phénomènes microstructuraux ayant lieu au cours de différents traitements thermiques contrôlés par Calorimétrie Différentielle à Balayage. En effet les évolutions de certaines bandes vibrationnelles permettent de décrire la réponse thermique par la détermination des températures caractéristiques des transitions microstructurales du PET3% et du PET29%. Un critère de calcul du taux de cristallinité par Raman est alors proposé. En utilisant ce critère dans l'étude des cinétiques de cristallisation du PET, les modes de germination et de croissance de la structure cristalline du matériau sont identifiés.

L'étude de la loi de comportement vrai établie par VidéoTraction™ et l'analyse des micromécanismes de déformation permettent, dans la deuxième partie de ce chapitre, de mettre en place une étroite corrélation entre les propriétés mécaniques et les micromécanismes de déformation du PET à l'état quasi-amorphe et semi-cristallin. L'orientation des chaînes macromoléculaires, l'apparition de la mésophase, la cristallisation induite par déformation ainsi que l'endommagement volumique sont mis en compétition lors d'un essai de traction uniaxiale. L'influence de la microstructure initiale du matériau et des conditions de l'essai mécanique, telles que la vitesse de déformation et la température, est mise en évidence. D'autre part, l'importance du suivi en temps réel des micromécanismes de déformation a été confirmée en mettant en compétition les résultats obtenus *in situ* et *post mortem* ce qui a permis de caractériser les phénomènes de relaxation du matériau et faire le lien avec les différents micromécanismes de déformation.

Dans la troisième et dernière partie de cette discussion, des mesures *in situ* par spectroscopie diélectrique au cours d'un essai de traction sont utilisées afin de mettre en évidence les processus de relaxation et la mobilité moléculaire liée à la polarité du matériau au cours de la déformation pour faire le lien avec les micromécanismes de déformation.

4.2 Cristallisation du PET par spectroscopie Raman

Dans le chapitre résultats expérimentaux, les spectres du PET3% obtenus par spectroscopie Raman ont été présentés à différentes températures suivant différents traitements thermiques contrôlés à savoir des maintiens thermiques ainsi que des chauffes et refroidissements à des vitesses constantes. Ces spectres sont décrits en termes de variations notables des bandes vibrationnelles situées à 1096 cm^{-1} décrivant l'élongation symétrique des liaisons C(O) – O/C – C/C – C(EG) et à 1725 cm^{-1} décrivant l'élongation de la double liaison C=O du groupement acide téréphtalique. Dans un premier temps, cette partie a pour objectif de discuter de la signification de l'évolution de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} en termes de position et de largeur à mi-hauteur (FWHM) sur les changements microstructuraux du matériau. Ensuite, les résultats de l'évolution de la cristallinité déterminée par spectroscopie Raman et la détermination des modes de nucléation et de croissance sont confrontés aux résultats déterminés par DSC afin de valider le critère Raman r_c^{Raman} établi dans le chapitre précédent.

4.2.1 Identification des transitions microstructurales par spectroscopie Raman

La bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1}, comme l'avaient confirmé plusieurs auteurs (Melveger 1972, Štokr, Schneider et al. 1982, Bulkin, Lewin et al. 1985, Lippert, Zimmermann et al. 1993), permet de caractériser l'ordre microstructural du matériau. Pour une chauffe à une vitesse constante, des variations de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} ont été observées dans la figure 3.4 du chapitre précédent. Elle se manifeste par des variations d'intensité, de position et de largeur à mi-hauteur au fur et à mesure que la température augmente. La figure 3.4 (a) montre que l'intensité de cette bande vibrationnelle augmente avec la température selon deux étapes. La première augmentation concerne l'intervalle de température compris entre 40°C et la température de cristallisation froide T_{cc}=125°C. Pendant la chauffe de 40°C à 125°C le PET3% passe d'un état solide quasi-amorphe et transparent à un état semi-cristallin blanc. Ce changement de phase et de couleur augmente la diffusion Raman et donc l'intensité du signal. La deuxième augmentation concerne l'intervalle de température compris entre T_{cc}=125°C et 300°C. Pendant cet intervalle, le matériau passe de l'état semi-cristallin à l'état 100% amorphe liquide qui diffuse plus le signal Raman d'où l'augmentation de l'intensité (Mutter, Stille et al. 1993). La figure 3.4 (b) montre que l'intensité Raman de cette même bande vibrationnelle décrit deux tendances différentes pendant le refroidissement de 300°C (liquide 100% amorphe) à 40°C (solide semi-cristallin). La première concerne l'intervalle de température allant de 300°C à T_c=175°C. Dans

cet intervalle, le PET passe de l'état fondu 100% amorphe, structure qui diffuse le plus, à l'état semi-cristallin c'est la raison pour laquelle l'intensité du signal Raman diminue. La deuxième tendance est caractérisée par une augmentation de l'intensité dans l'intervalle allant de T_c=175°C à 40°C. Dans cet intervalle, la couleur de l'échantillon devient de plus en plus blanche due au développement de la cristallinité c'est la raison pour laquelle l'intensité augmente.

La figure 4.1 présente les évolutions de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande à 1725 cm^{-1} au cours d'une chauffe à 5°C/min.

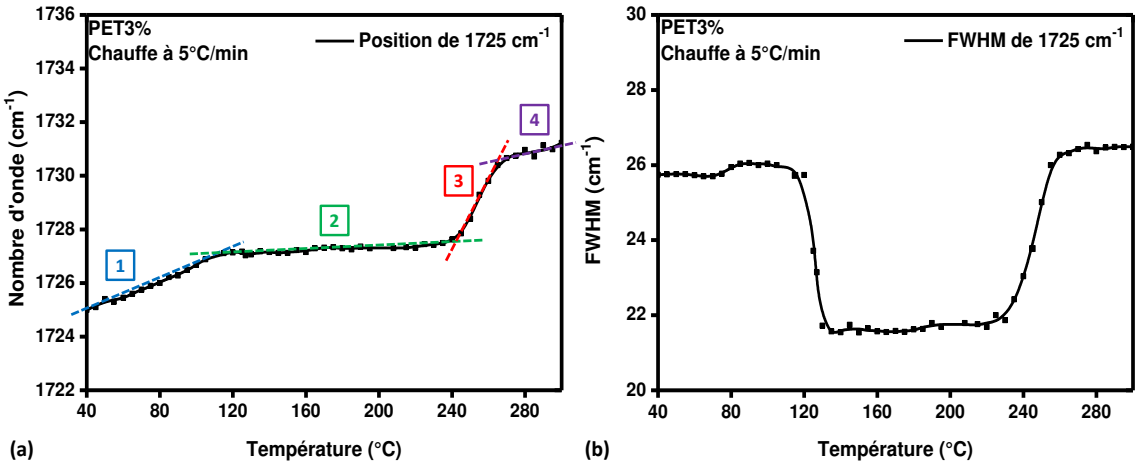


Figure 4.1 : Evolutions (a) de la position et (b) de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande vibrationnelles à 1725 cm^{-1} pour une chauffe à 5°C/min.

En se basant sur le modèle de la loi de Hooke, les vibrations d'une molécule peuvent être modélisées par des systèmes de « masses-ressort » où les masses correspondent aux atomes et le ressort de constante *k* correspond à la liaison covalente les reliant. Le décalage en fréquence d'un tel oscillateur est généralement dû à l'application d'une contrainte mécanique macroscopique sur le matéraiu pouvant être transférée à l'échelle moléculaire. Aussi, une même liaison avec différentes conformations, « *Trans* » ou « *Gauche* », se verra vibrer à des fréquences propres distinctes. Le déplacement des bandes vibrationnelles vers les plus grandes ou les plus faibles valeurs du nombre d'onde sont dus à des contraintes mécaniques et/ou thermiques menant à deux différents phénomènes caractérisés par la compression (nombre d'onde élevé) ou l'élongation (nombre d'onde faible) de la liaison considérée (Huang and Young 1994, Young 1997). La position de la bande vibrationnelle de la double liaison C=O décrit une évolution en quatre étapes vers les grandes valeurs du nombre d'onde. Cette tendance est due à l'augmentation de la température et aux changements de l'isomérie de conformation de l'unité du monomère de l'état amorphe à l'état semi-cristallin. La première étape concerne l'intervalle de température allant de 40°C à la température d'initiation de la cristallisation froide du PET. Etant positionnées de part

et d'autre de l'axe du noyau aromatique, les liaisons carbonyles (C=O) subissent un état de contrainte interne dû à l'arrangement de la molécule de la conformation « *Gauche* » à la conformation « *Trans* » ; responsable de la cristallisation du PET. La deuxième étape s'étend sur l'intervalle de température allant de 115°C (initiation de la cristallisation froide) à 235°C (position du pic du signal non-réversible de la courbe de DSC modulée présentée dans la figure D.10 de l'annexe D. Cette deuxième étape est caractérisée par un maintien de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} à la même position dû au phénomène de cristallisation ayant lieu pendant cet intervalle. Même si la fusion est initiée à environ 220°C, bien avant la fin de la deuxième étape ([115°C,235°C]), le phénomène de fusion/recristallisation décrit par la figure D.10 de l'annexe D tend à maintenir la bande vibrationnelle à la même position. La troisième étape s'étend quant à elle de 235°C à 265°C : intervalle contenant la fin du phénomène de fusion et de recristallisation. La contrainte interne causée par le phénomène de cristallisation devrait disparaitre suite à la disparition des cristaux et induire un déplacement de la bande vibrationnelle vers les valeurs des plus faibles nombres d'onde. Or, d'après la figure 4.1 (a), la bande vibrationnelle décrit une tendance contraire en se décalant une deuxième fois vers les nombres d'onde les plus élevés. Comme la dissociation des contributions mécaniques et thermiques dans le décalage vibrationnelle est très complexe, le faisceau laser pourrait amener à la création d'un champ dilatant d'origine thermique et ainsi créer une contrainte interne locale dans le matériau (Young 1997, Gouadec 2001) ce qui nous amène à dire que ce deuxième décalage vers les nombres d'onde les plus élevés peut être non seulement dû la disparition du phénomène de recristallisation au détriment de la fusion, mais aussi à l'augmentation de la température. En suivant cette théorie, la position de la bande vibrationnelle de la double liaison C=O se décalerait vers les plus grands nombres d'onde d'une manière constante depuis le début de la chauffe ce qui n'est pas le cas de notre matériau. En effet, à partir de T=265°C (fin de la recristallisation et du pic de fusion), la quatrième étape est caractérisée par une pente moins élevée que celle de la troisième étape décrivant le décalage de la position vers les nombres d'onde les plus élevés. Cette légère variation est due seulement au champ dilatant créé par le faisceau laser.

En plus des décalages en fréquence, cette bande vibrationnelle présente un changement dans la valeur de sa largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la température. La largeur à mi-hauteur d'une bande vibrationnelle caractérise la signature de l'ordre ou du désordre environnemental de la structure. En effet, une bande vibrationnelle étroite correspond à une organisation spatiale ordonnée, principale caractéristique de la structure semi-cristalline, tandis qu'une large bande vibrationnelle correspond à son tour à un désordre structural caractéristique de la structure amorphe (Colomban and Corset 1999, Gouadec and Colomban 2007). Ceci nous

permet de confirmer que l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) peut être corrélée à l'évolution de la densité totale du PET nous renseignant ainsi sur l'évolution de la structure semi-cristalline du matériau. Donc, en plus du segment éthylène glycol, les changements ayant lieu dans le segment téréphtalique nous renseignent sur la structure du matériau. La structure cristalline est caractérisée par des groupements carbonyles placés dans le même plan que le noyau benzénique en conformation « *Trans* » (Figure 1.3 du chapitre 1). En effet cette configuration est caractérisée par sa régularité impliquant la diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle. En augmentant la température, la mobilité moléculaire devient plus importante induisant la rotation des groupements carbonyles en dehors du plan du noyau benzénique. Ces rotations vont contribuer à l'élargissement de la bande vibrationnelle sachant que chaque niveau de rotation est caractéristique de sa propre fréquence d'élongation de la double liaison C=O. Quand le matériau cristallise, les liaisons carbonyles tendent à se positionner dans le même plan que le noyau benzénique ce qui induit un resserrement de cette même bande vibrationnelle. La figure 4.1 (b) montre, dans un premier temps, une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur dans le domaine de la température de transition vitreuse du matériau induisant un léger élargissement de la bande vibrationnelle. La transition vitreuse se produisant au passage du matériau de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est donc synonyme de l'augmentation de la mobilité moléculaire due à des mouvements coopératifs des chaînes de la phase amorphe impliquant ainsi l'augmentation de FWHM. Ensuite, en se rapprochant de la température de cristallisation froide, la valeur de FWHM chute de 5 cm^{-1} décrivant ainsi une bande vibrationnelle plus fine ce qui caractérise le placement des groupements carbonyles en conformation « *Trans* ». La largeur à mi-hauteur demeure ensuite constante jusqu'à la température de fusion où elle voit sa valeur augmenter caractérisant ainsi une structure amorphe avec la rotation des groupements des doubles liaisons C=O en dehors du plan du noyau benzénique induisant l'élargissement de la bande vibrationnelle en question.

Compte tenu de l'allure de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température, la dérivée de cette évolution $\left(\frac{d(FWHM)}{dT}\right) = f(T)$ par rapport à la température a été présentée dans la figure 3.5 du chapitre 3. L'allure de la courbe est semblable au thermogramme du PET quasi-amorphe obtenu par Calorimétrie Différentielle à Balayage. Afin de vérifier l'aptitude de la spectroscopie Raman, au travers du suivi de la FWHM de la bande 1725 cm^{-1}, à décrire la réponse thermique du matériau et ainsi d'identifier les changements morphologiques et leurs températures caractéristiques, les courbes $\left(\frac{d(FWHM)}{dT}\right) = f(T)$ et les thermogrammes obtenus par DSC sont confrontés dans la figure 4.2 pour différentes vitesses de chauffe.

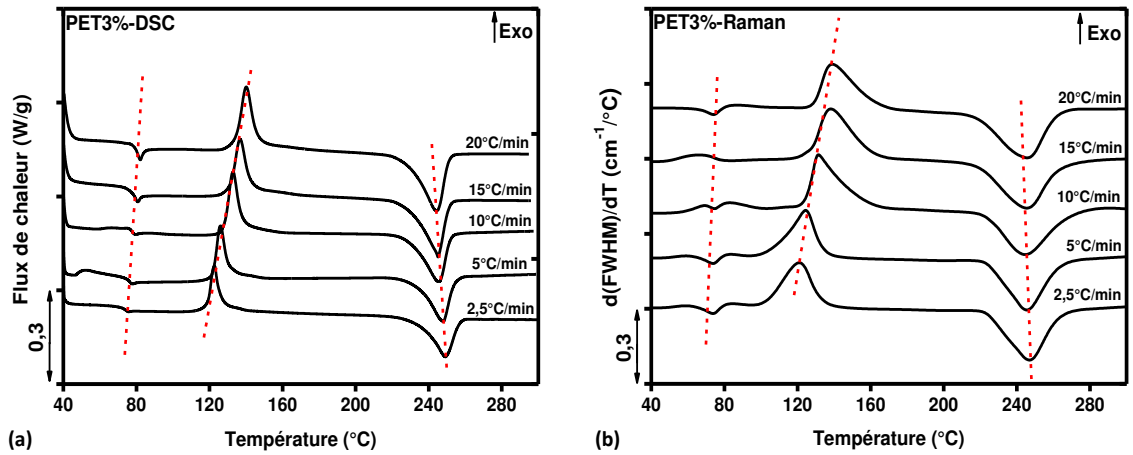


Figure 4.2 : Evolution (a) de la position et (b) de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande vibrationnelles à 1725 cm^{-1} pour différentes vitesses de chauffe.

Les thermogrammes présentés dans la figure 4.2 montrent les même tendances qu'ils soient obtenus par spectroscopie Raman ou par DSC. En effet, à température croissante, les différents phénomènes thermiques sont observables sur l'ensemble du signal. Tout d'abord, se manifeste la transition vitreuse. Ensuite, se situe le domaine de cristallisation froide caractérisée par un pic exothermique et enfin, dans le domaine des plus hautes températures, se manifeste le phénomène de la fusion de la phase cristalline formée au cours de la cristallisation froide.

La figure 4.2 (b) montre que la spectroscopie Raman détecte la sensibilité des modifications microstructurales du PET initialement quasi-amorphe (PET3%) à la vitesse de chauffe. En effet, la température de transition vitreuse ainsi que celle de la cristallisation froide augmentent et la température de fusion diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. La transition vitreuse est un phénomène de relaxation moléculaire. Plus la vitesse de chauffe est rapide, moins de temps sera disponible pour la relaxation des chaînes et le réarrangement des liaisons carbonyles dans le plan du noyau benzénique décalant ainsi la transition vitreuse vers les températures les plus élevées. Le même comportement est observé pendant la cristallisation froide. Avec l'augmentation de la vitesse de chauffe, le décalage de la température de cristallisation froide vers des valeurs plus élevées indique que le réarrangement des chaînes du PET et plus précisément des doubles liaisons C=O dans le plan du noyau benzénique n'est pas assez rapide pour déclencher l'apparition d'une structure ordonnée ayant un maximum de conformations « *Trans* » nécessaires à la cristallisation. Le processus de nucléation est donc retardé comparativement aux vitesses de chauffe les plus faibles où le matériau a le temps nécessaire pour cristalliser.

D'après certains auteurs (Yoshihara, Shibaya et al. 2005, Wellen, Canedo et al. 2011), l'augmentation de la température de fusion avec la vitesse de chauffe est négligeable. Ils associent cette constante évolution à la stabilité de la structure cristalline tout en confirmant que la taille ou la régularité des cristaux formés à la fin de la cristallisation froide est indépendante des conditions de chauffe. Or, d'après les résultats obtenus par spectroscopie Raman et confirmés par DSC et contrairement à la tendance des températures de transition vitreuse et celle de la cristallisation froide, la température de fusion diminue légèrement avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. A grande vitesse de chauffe, la structure cristalline formée est moins stable que celle formée à faible vitesse comme ceci a été discuté précédemment. Etant moins développés, à cause du décalage de la cristallisation froide vers les valeurs de température les plus élevées, les cristaux ont à peine le temps pour mieux se développer que prend place le phénomène de fusion ce qui tend à déplacer leurs températures de fusion vers des valeurs plus faibles. Dans le cas contraire, à faible vitesse de chauffe, la structure cristalline développée, au niveau de la cristallisation froide, est plus régulière ayant eu le temps nécessaire pour une meilleure croissance et un meilleur arrangement des doubles liaisons C=O dans le plan du noyau benzénique. Etant plus développée, cette structure cristalline aura plus de mal à fondre totalement ce qui décalera le phénomène de la fusion vers les valeurs les plus élevées.

Comme développé dans le paragraphe 1.2.3 du chapitre 1, seule la conformation « *Trans* » la plus étendue, affectant tous les groupements fonctionnels, (conformation *tTt* de l'éthylène glycol et « *Trans* » T_B des groupements ester) est caractéristique de la structure cristalline du PET. Certes la similitude observée entre les thermogrammes et l'évolution de $\frac{d(FWHM)}{dT}$ laisse à penser que l'évolution du taux de cristallinité peut être déterminée en prenant en considération la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1} mais cette dernière n'est caractéristique que de l'élongation des groupements carbonyles décrivant ainsi l'arrangement du groupement ester en conformation « *Trans* » T_B, condition nécessaire mais insuffisante pour la cristallisation du PET. De plus, la figure 4.2 (b) montre que les débuts « onsets » et les fins « endpoints » des pics de cristallisation et de fusion décrits par l'évolution de $\frac{d(FWHM)}{dT}$ sont respectivement plus faibles et plus élevés que ceux obtenus par DSC (Figure 4.3).

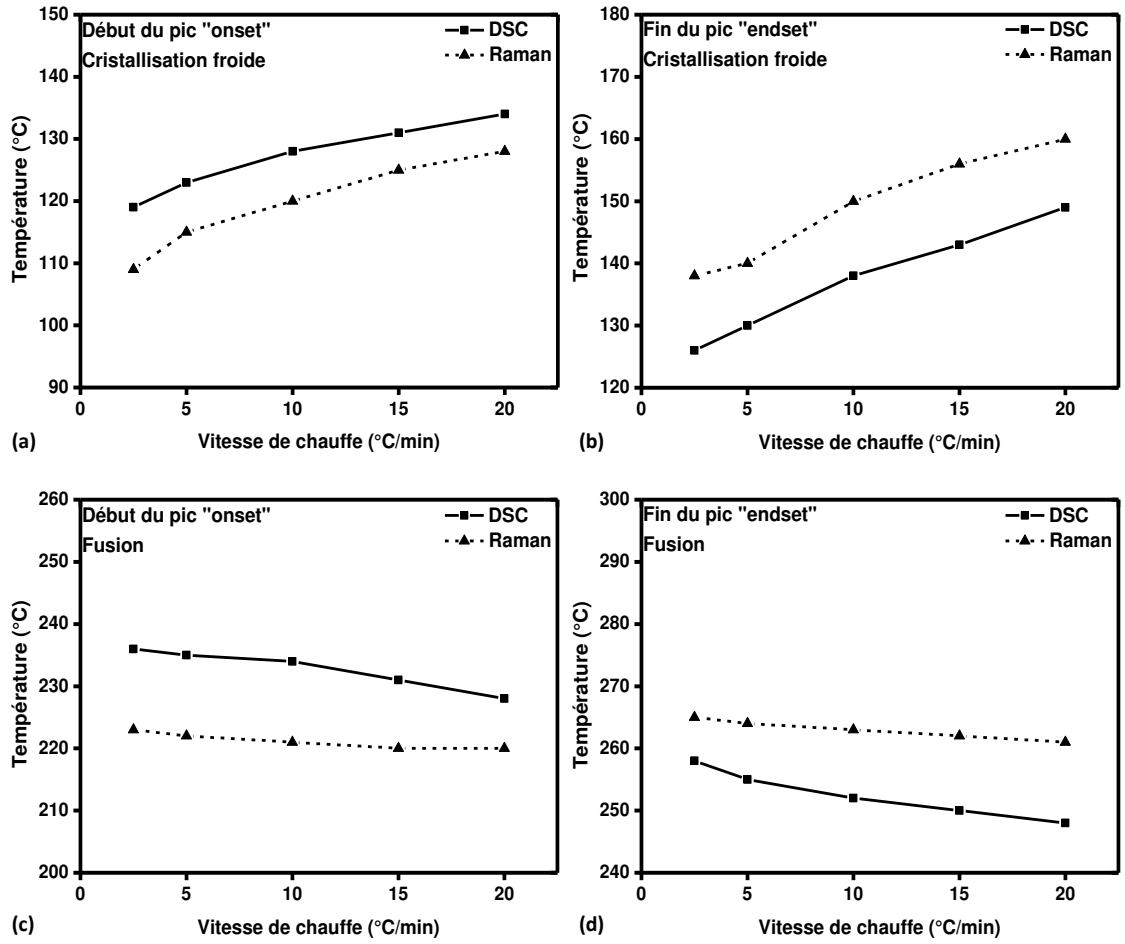


Figure 4.3 : Evolution des températures au début et à la fin des pics (a) et (b) de cristallisation froide et (c) et (d) de fusion obtenus par DSC et par spectroscopie Raman en fonction de la vitesse de chauffe.

Néanmoins, l'analyse des thermogrammes ainsi que l'évolution de $\frac{\mathrm{d(FWHM)}}{\mathrm{dT}}$ a permis de mettre en avant les différentes transitions microstructurales ainsi que les températures caractéristiques par spectroscopie Raman. Cette technique est en effet sensible à la cinétique de cristallisation. Le tableau 4.1 présente les différentes températures caractéristiques déterminées à la fois par spectroscopie Raman et comparées à celles déterminées par DSC pour chacune des vitesses de chauffe considérées.

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques du PET déterminées par spectroscopie Raman et par DSC à différentes vitesses de chauffe.

	Spectroscopie Raman			DSC		
Vitesse de chauffe (°C/min)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)
2,5	75	123	249	74	122	248
5	76	126	248	76	125	247
10	77	133	246	77	132	245
15	79	137	245	78	136	245
20	80	140	244	80	140	244

De plus, en traçant l'enthalpie de cristallisation froide (ΔH_{cc}) et l'enthalpie de fusion (ΔH_f) déterminées par DSC respectivement en fonction de $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{\text{crist. froide}}$ et $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{\text{fusion}}$ déterminés par spectrosopie Raman (Figure 4.4), les régressions linéaires présentent des coefficients de corrélation environ égaux à 1. Les grandeurs se corrèlent parfaitement mais les équations mettant en relation ΔH_{cc} avec $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{\text{crist. froide}}$ et ΔH_f avec $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{\text{fusion}}$ montrent que les enthalpies de cristallisation froide et de fusion ne sont pas respectivement égales à $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{\text{crist. froide}}$ et $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{\text{fusion}}$. Donc, ces dernières ne nous permettent pas de déterminer le taux de cristallinité de notre matériau en utilisant le même principe que pour la DSC.

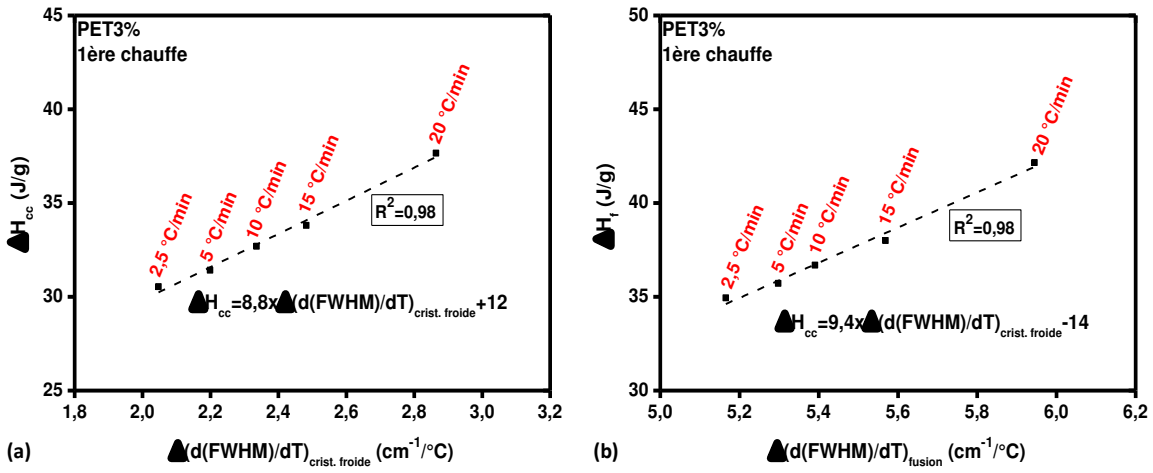


Figure 4.4 : Evolution (a) de ΔH_{cc} en fonction de $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{\text{crist. froide}}$ et (b) de ΔH_f en fonction de $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{\text{fusion}}$ du PET3% à différentes vitesses de chauffe.

4.2.2 Evolution du taux de cristallinité par spectroscopie Raman

Suite aux travaux de Ponçot (Ponçot 2009), Martin (Martin 2009) et Chaudemanche (Chaudemanche 2013), la réalisation de mesures *in situ* fiables par spectroscopie Raman est devenue l'un des principaux objectifs de cette thèse pour le cas du PET. En s'appuyant sur les changements ayant lieu dans le spectre Raman de notre matériau au cours d'un traitement thermique (Figure 3.1 du chapitre 3) et d'après l'état de l'art (paragraphe 1.5.1.2 du chapitre 1) (Melveger 1972, Bulkin, Lewin et al. 1985, Wei, Jiang et al. 2014), nous avons montré qu'il existe une étroite relation entre la variation de la bande vibrationnelle à 1096 cm^{-1} et l'évolution de la cristallinité du matériau. En effet, étant caractéristique de l'élongation symétrique de la liaison C(O) – O du groupement ester, de l'élongation de la liaison C – C du noyau aromatique et de la liaison C – C du groupement éthylène glycol, la bande située à 1096 cm^{-1} caractérise la réponse vibrationnelle d'une grande partie de l'unité monomérique du PET.

Après normalisation des spectres Raman avec l'intensité de la bande vibrationnelle à 632 cm^{-1}, nous avons pu constater, au cours d'une chauffe à 5°C/min, que l'intensité de la bande vibrationnelle située à 1096 cm^{-1} atteint un maximum à la fin du processus de cristallisation froide et diminue considérablement à la fusion jusqu'à atteindre une valeur finale inférieure à celle enregistrée au début de la chauffe (40°C) (Figure 4.5). L'intensité de la bande vibrationnelle située à 1118 cm^{-1} (caractéristique du balancement de la liaison C – H du noyau benzénique et l'élongation de la liaison C – O du groupement éthylène glycol) diminue légèrement d'une façon linéaire puis réaugmente au début du processus de fusion en décrivant la même tendance.

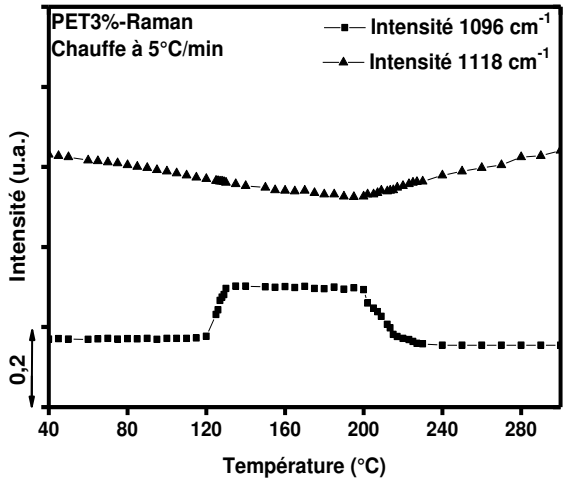


Figure 4.5 : Evolution de l'intensité des bandes vibrationnelles situées à 1096 cm^{-1} et à 1118 cm^{-1} pour une chauffe à 5°C/min jusqu'à 300°C.

Bien que différentes études aient été déjà réalisées en confrontant les évolutions des deux bandes vibrationnelles situées à 1096 et 1118 cm^{-1} avec celles de la densité et de la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelles à 1725 cm^{-1} (Everall, Tayler et al. 1994), les intensités de ces deux bandes vibrationnelles n'ont pas encore fait l'objet d'une étude menant à la quantification *in situ* du taux de cristallinité du PET par spectroscopie Raman.

Sur la base des observations précédentes, nous proposons ici un nouveau critère spectral Raman permettant de rendre compte de l'évolution de la cristallinité du PET. Ce nouveau critère met en relation la variation des intensités des bandes à 1096 et 1118 cm^{-1} sous la forme d'un rapport r_c^{Raman} défini comme suit (Equation 4.1):

$$r_c^{Raman} = \frac{I_{\overline{\upsilon}(1096\ cm^{-1})}}{I_{\overline{\upsilon}(1118\ cm^{-1})} + I_{\overline{\upsilon}(1096\ cm^{-1})}} \tag{4.1}$$

A l'instar, de la procédure utilisée pour le calcul du taux de cristallinité par rayons X, ce rapport représente la contribution de la phase cristalline sur la somme totale des contributions de la phase cristalline et amorphe . Pour vérifier sa pertinence, son évolution a fait l'objet d'une comparaison avec l'évolution du taux de cristallinité déterminé par DSC. La figure 4.6 présente l'évolution de X_c^{DSC} et du rapport r_c^{Raman} en fonction de la température. A l'état initial, r_c^{Raman} est égale à 33%. Ce rapport demeure constant entre 40°C et 115°C (début de la cristallisation). En revanche, à partir de 115°C, il commence à augmenter rapidement pendant le processus de cristallisation jusqu'à atteindre une valeur de 57%. Dans l'intervalle de température de 135°C à 190°C, r_c^{Raman} continue à augmenter légèrement et le matériau continue à cristalliser jusqu'à atteindre l'intervalle de températures de la fusion. Ensuite, à partir de 190°C, début de la fusion, sa valeur chute jusqu'à atteindre une valeur minimale inférieure à celle déterminée au début de la chauffe (31%).

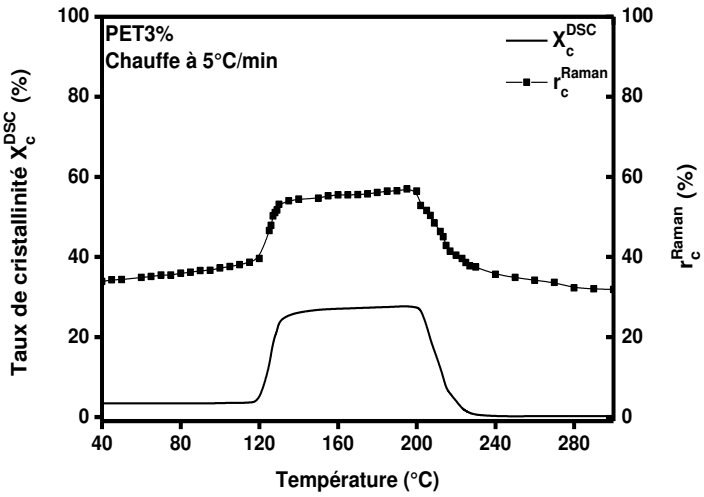


Figure 4.6 : Evolution du taux de cristallinité X_c^{DSC} et du rapport Raman r_c^{Raman} en fonction de la température au cours d'une chauffe à 5°C/min jusqu'à 300°C.

Le rapport r_c^{Raman} suit la même évolution que celle du taux de cristallinité déterminé par DSC mais ils ne se superposent pas. La différence observée est constante et égale à 30% quelle que soit la température. Cet écart peut être expliqué par le choix des bandes vibrationnelles utilisées pour construire ce ratio. En effet, nous avons opté pour les deux bandes à 1096 et 1118 cm^{-1} car contrairement à d'autres, quand le matériau cristallise, elles sont suffisamment distinctes l'une par rapport à l'autre afin de minimiser le risque d'erreurs par déconvolution spectrale. Mais en faisant ce choix, le rapport r_c^{Raman} surestime systématiquement le taux de cristallinité.

Sachant que le taux de cristallinité initial de notre matériau est d'environ 3% à l'état initial et que la bande vibrationnelle située à 1096 cm^{-1} est présente dans le spectre du PET 100% amorphe, la différence entre l'intensité de cette même bande à l'état initial et son intensité à l'état 100% amorphe (X_c^{DSC}=0%) décrit alors les 3% de cristallinité initiale du matériau. Il est donc plus judicieux d'éliminer la contribution de cette bande à l'état 100% amorphe comme le décrit la figure 4.7.

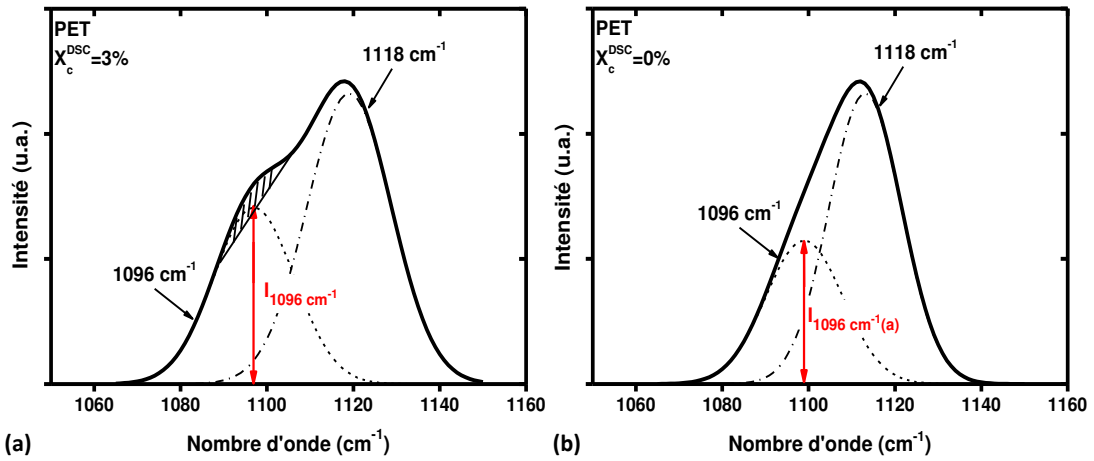


Figure 4.7 : Contribution de la bande vibrationnelle située à 1096 cm-1 (a) à l'état initial (X_c^{DSC}=3%) et (b) à l'état complètement amorphe (X_c^{DSC}=0%). La zone hachurée représente les 3% de cristallinité initiale de notre matériau.

L'élimination de la contribution de la bande à 1096 cm^{-1} enregistrée à l'état 100% amorphe se traduit comme suit pour le rapport r_c^{Raman} (Equation 4.2) :

$$r_c^{Raman} = \frac{I_{\bar{\upsilon}(1096\ cm^{-1})} - I_{\bar{\upsilon}(1096\ cm^{-1})a}}{I_{\bar{\upsilon}(1118\ cm^{-1})} + I_{\bar{\upsilon}(1096\ cm^{-1})}} \quad (4.2)$$

où $I_{\bar{\upsilon}(1096\ cm^{-1})}$, $I_{\bar{\upsilon}(1096\ cm^{-1})a}$ et $I_{\bar{\upsilon}(1118\ cm^{-1})}$ sont respectivement les intensités des bandes vibrationnelles à 1096 cm^{-1}, 1096 cm^{-1} à l'état 100% amorphe (X_c^{DSC}=0%) et 1118 cm^{-1}.

En traçant le nouveau ratio r_c^{Raman} dans la figure 4.8, nous pouvons vérifier que la contribution de la bande à 1096 cm^{-1} à hauteur de 30% a été éliminée. L'écart entre l'évolution du rapport Raman et celle du taux de cristallinité déterminé par DSC a été complètement atténué. Les deux évolutions présentent alors une réelle superposition, indiquant une cristallinité initiale de 3% au début de la chauffe qui augmente pendant le processus de cristallisation froide puis diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle à la fusion. Toutefois, de très légers écarts sont observés montrant une réponse de la spectroscopie Raman plus rapide que celle enregistrée par DSC (Figure 4.8). En effet, la spectroscopie Raman est caractérisée par une plus grande réactivité de ses acquisitions par rapport à celles de la DSC. De plus cette technique vibrationnelle est sensible aux changements conformationnels ayant lieu dans le matériau alors que la DSC ne l'est pas.

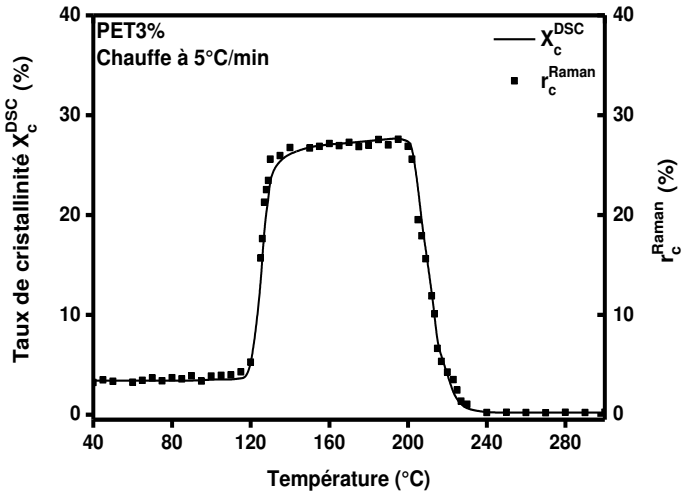


Figure 4.8 : Evolution du taux de cristallinité X_c^{DSC} déterminé par DSC et du rapport Raman r_c^{Raman} (après élimination de la contribution de la bande vibrationnelle à 1096 cm^{-1} à l'état 100% amorphe) en fonction de la température au cours d'une chauffe à 5°C/min jusqu'à 300°C.

La figure 4.9 compare les taux de cristallinité X_c^{DSC} et les rapports r_c^{Raman}déterminés à chaque température au cours d'une chauffe à 5°C/min jusqu'à la cristallisation (Figure 4.9-a) et pendant la fusion à la même vitesse (Figure 4.9-b). Une très bonne corrélation est obtenue entre les deux séries de résultats puisque le coefficient de corrélation linéaire est égal à 0,989 et 0,999 respectivement pour le processus de cristallisation froide et pendant la fusion. Ces régressions linéaires permettent de déterminer le taux de cristallinité du matériau en utilisant un critère spectral Raman r_c^{Raman} donnant des valeurs quasi identiques puisque les ordonnées à l'origine des équations, décrites dans la figure 4.9, sont négligeables et la pente est quasi égale à 1 ce qui montre que X_c^{DSC} et le ratio Raman sont deux grandeurs égales.

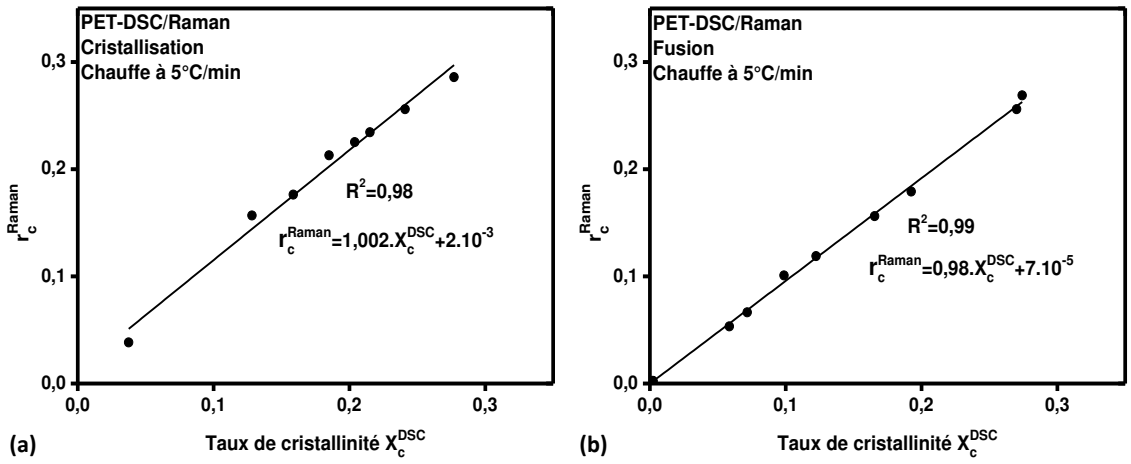


Figure 4.9 : Corrélation des taux de cristallinité issus de la spectroscopie Raman (r_c^{Raman}) avec ceux issus de la DSC (X_c^{DSC}) (a) pour la cristallisation froide et (b) pour la fusion au cours d'une chauffe à 5°C/min jusqu'à 300°C.

Le suivi *in situ* par spectroscopie Raman de la cristallisation et par la suite de la fusion du PET pendant une chauffe à vitesse constante, est une étape indispensable pour définir, en relation avec la littérature, les bandes vibrationnelles décrivant l'évolution de la structure cristalline au sein du matériau. Les changements les plus importants relevés du spectre du PET concernent les bandes vibrationnelles situées à 1725, 1096 et 1118 cm^{-1}. La bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1}, met en évidence l'importance des groupements carbonyles dans la description de la régularité, l'ordre et le désordre structural. De plus, le suivi des bandes situées à 1096 et 1118 cm^{-1} nous a permis d'établir un critère spectral Raman susceptible d'évaluer quantitativement le taux de cristallinité du PET. En l'appliquant à un essai de caractérisation thermique (DSC), les résultats obtenus par ce critère ont été comparés à l'évolution de la cristallinité déterminée par DSC donnant lieu à une réelle superposition des résultats. Néanmoins, d'infimes fluctuations sont observables dans les figures 4.8 et 4.9 dûes à la réactivité de la spectroscopie Raman par rapport à la DSC comme ceci a été décrit dans le paragarphe précédent.

4.2.3 Cinétique de cristallisation

Ayant confirmé la pertinence du rapport Raman r_c^{Raman} à quantifier le taux de cristallinité du PET, ce ratio a fait l'objet d'une étude plus poussée afin de déterminer le mode de nucléation et de croissance de la structure cristalline et montrer si ce ratio est sensible à la cinétique de cristallisation. Pour se faire, des cristallisations isothermes depuis l'état vitreux et depuis l'état fondu ont été réalisées pour déterminer, par spectroscopie Raman, le coefficient d'Avrami *n*. De plus, une cristallisation non-isotherme depuis l'état fondu a été réalisée afin de déterminer le coefficient d'Ozawa *m*. Ces deux coefficients sont déterminés suite à la linéarisation des équation d'Avrami 4.3 et d'Ozawa 4.4.

$$1 - X_c(t) = exp(-K.t^n) \tag{4.3}$$

$$1 - X_c(t) = exp\left(\frac{-K(T)}{C^m}\right) \tag{4.4}$$

où, pour l'équation d'Avrami, $X_c(t)$ est le taux de cristallinité à un instant *t*, *K* la vitesse de chauffe ou de refroidissement, *n* le coefficient d'Avrami, et pour l'équation d'Ozawa, $K(T)$ est la fonction de refroidissement à la température *T*, *C* est la vitesse de refroidissement et *m* le coefficient d'Ozawa.

4.2.3.1 Cristallisation Isotherme

La cristallisation isotherme a été réalisée selon deux méthodes afin de mettre en évidence la réponse thermique du matériau depuis l'état vitreux et depuis l'état fondu. La présence de cristallites à l'état initial (X_c^{DSC} = 3%) et leur disparition après la fusion sont mise en évidence.

Suite à des recuits aux températures 115, 120 et 125°C depuis l'état vitreux et aux températures 210, 205 et 200°C depuis l'état fondu, les résultats de l'évolution des taux de cristallinité normalisés déterminés par DSC sont présentés dans les figures D.2 et D.5 de l'annexe D. Afin de montrer si les taux de cristallinité déterminés par DSC et par Raman (r_c^{Raman}) décrivent les mêmes évolutions, la figure 4.10 présente les résultats de l'évolution de ces deux grandeurs en fonction du temps pour les deux types de cristallisation isotherme aux différentes températures choisies.

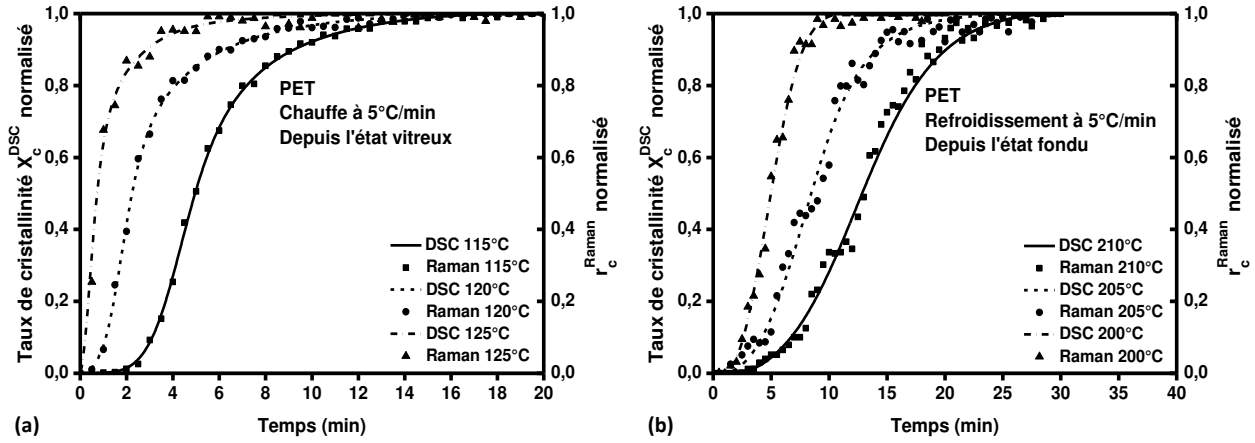


Figure 4.10 : Comparaison des taux de cristallinité déterminés par DSC (X_c^{DSC}) avec ceux déterminés par Raman (r_c^{Raman}) pour une cristallisation isotherme (a) depuis l'état vitreux et (b) depuis l'état fondu. Vitesse de chauffe/refroidissement de 5°C/min.

Les évolutions des taux de cristallinités déterminés par les deux techniques sont identiques ce qui nous permet de confirmer que le rapport Raman décrit parfaitement l'évolution réelle de la cristallinité.

La théorie d'Avrami est appliquée aux résultats de r_c^{Raman}. Afin de déterminer les modes de germination et de croissance de la structure cristalline, une double linéarisation de l'expression d'Avrami (Equation 4.3) a été réalisée. Les résultats de la double linéarisation sont présentés dans les figures 4.11 (Raman) et les figures D.3 et D.6 de l'annexe D (DSC). Comme pour les résultats déterminés par calorimétrie différentielle à balayage, la double linéarisation de r_c^{Raman} présente, pour la cristallisation isotherme depuis l'état vitreux, des droites dont la pente *n* correspond au coefficient d'Avrami. Tandis que la cristallisation isotherme depuis l'état fondu

présente une évolution en deux étapes. La première correspond à la cristallisation primaire et la deuxième à la cristallisation secondaire ayant lieu dans les zones interlamellaires.

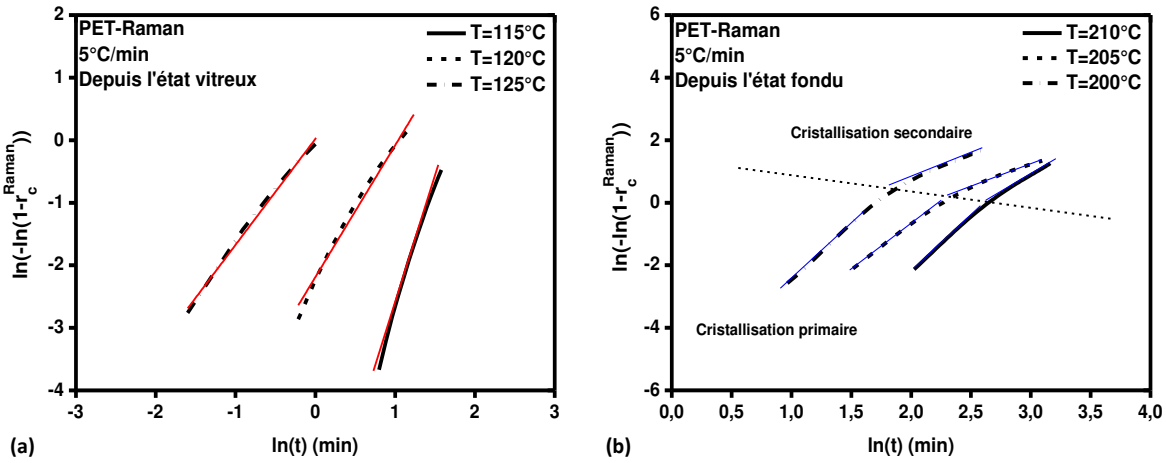


Figure 4.11 : Courbes d'Avrami pour une cristallisation isotherme (a) depuis l'état vitreux et (b) depuis l'état fondu déterminées par la double linéarisation de l'équation d'Avrami appliquée au rapport de cristallinité r_c^{Raman} avec une vitesse de chauffe et refroidissement égale à 5°C/min.

Les valeurs du coefficient d'Avrami *n* et de $t_{1/2}$ déterminées par spectroscopie Raman et par DSC sont représentées dans le tableau suivant (Tableau 4.2):

Tableau 4.2 : Coefficients d'Avrami *n* et $t_{1/2}$ obtenus par la double linéarisation de l'équation d'Avrami appliquée à r_c^{Raman}.

	Spectroscopie Raman				DSC		
	T (°C)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient d'Avrami *n*		$t_{1/2}$ (min)	Coefficient d'Avrami *n*	
			Cristallisation primaire	Cristallisation secondaire		Cristallisation primaire	Cristallisation secondaire
Depuis l'état vitreux	115	4,98	4	-	4,95	4,2	-
	120	2,25	2,1	-	2,23	2,3	-
	125	0,8	1,9	-	0,73	1,7	-
Depuis l'état fondu	200	4,93	3,6	1,6	4,98	3,9	2,5
	205	8,35	3	1,3	8,41	3,1	1,7
	210	12,78	3,8	2,3	12,85	4,2	2,7

En comparant les résultats obtenus par spectroscopie Raman avec ceux obtenus par DSC (Tableau 4.2), nous retrouvons une réelle similitude dans les valeurs de *n* et $t_{1/2}$.

Pour une cristallisation depuis l'état vitreux, plus les températures de recuit sont élevées (120 et 125°C), plus la vitesse de cristallisation est rapide ($t_{1/2}$=2,25 et 0,8 min respectivement).

La valeur de *n* est quant à elle proche de 2 ce qui indique qu'il s'agit d'une cristallisation hétérogène avec une croissance en deux dimensions. Cette hétérogénéité est probablement due aux cristaux présents initialement dans notre matériau (taux de cristallinité initial égal à 3%) caractérisant ainsi des sites préférentiels de nucléation. A plus faible température (115°C), *n*=4 et $t_{1/2}$ est proche de 5 min. La vitesse de cristallisation est donc très faible donnant lieu à une nucléation homogène avec une croissance tridimensionnelle même si le matériau présente des sites préférentiels dus à son faible taux de cristallinité initial. Par conséquent, la nucléation et la croissance de la structure cristalline sont étroitement liées à la vitesse de cristallisation ($v_{cristallisation}=v_{nucléation}+v_{croissance}$) et donc à la température à laquelle le matériau est recuit depuis l'état vitreux. Plus la température est proche de la température de cristallisation froide du matériau, plus la mobilité moléculaire est grande et la vitesse de cristallisation est rapide. Mais cette dernière, conduit à la formation de cristaux imparfaits essentiellement localisés dans les sites de nucléation préférentiels amorsés par les cristaux initialement présents dans le matériau. A l'opposé, la mobilité moléculaire est difficile à faible température de cristallisation ce qui favorise le processus de nucléation au détriment de la vitesse de cristallisation. Dans ce dernier cas, la cristallinité initiale du matériau n'a donc pas d'influence sur la nucléation et la croissance de la structure cristalline.

Contrairement à la cristallisation depuis l'état vitreux, la cristallisation depuis l'état fondu décrit un processus en deux étapes : une cristallisation primaire suivie d'une cristallisation secondaire (Figure 4.11-b). Pour la cristallisation primaire, la valeur moyenne de *n* est environ égale à 4 (Tableau 4.2) ce qui signifie qu'à partir de l'état fondu, la nucléation est homogène avec une croissance tridimensionnelle. En revanche, pour la cristallisation secondaire, la valeur moyenne de *n* est environ égale à 3 (Tableau 4.2) décrivant ainsi une nucléation hétérogène ayant lieu dans la zone interlamellaire des sphérolites formées pendant la cristallisation primaire. De plus, nous pouvons constater que plus $t_{1/2}$ est court, plus le processus de cristallisation est rapide. A la température de cristallisation la plus élevée (depuis l'état fondu), le coefficient de surfusion est plus faible ce qui rend la nucléation très difficile.

D'après les résultats obtenus par spectroscopie Raman et confirmés par DSC, nous pouvons conclure qu'une nucléation homogène avec une croissance tridimensionnelle peut être obtenue non seulement à partir de l'état fondu (100% amorphe) au cours d'un refroidissement ou à partir de l'état vitreux dans le cas d'un matériau présentant un faible taux de cristallinité initial à condition qu'il soit cristallisé à basse température (faible vitesse de cristallisation). Sinon, aux températures plus élevées, les entités cristallines déjà présentes jouent le rôle de sites préférentiels de nucléation induisant ainsi un phénomène de cristallisation hétérogène.

4.2.3.2 Cristallisation non-isotherme

Suite à la cristallisation du PET depuis l'état fondu à différentes vitesses de refroidissement (2,5, 5, 10, 15 et 20), les résultats de l'évolution du taux de cristallinité déterminés par spectroscopie Raman et par DSC sont comparés dans la figure 4.12.

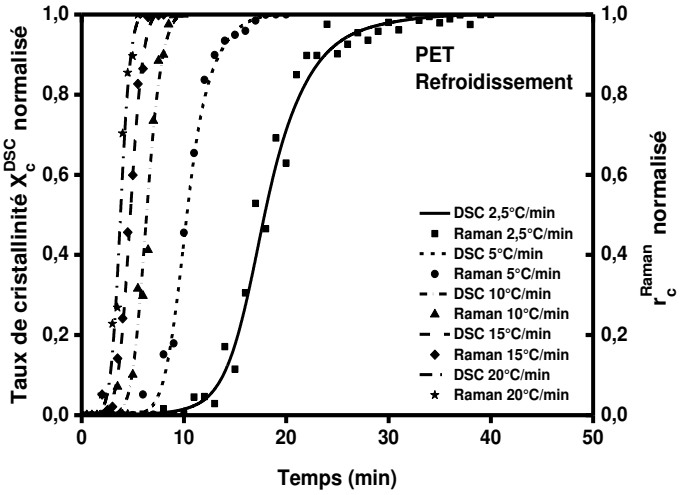


Figure 4.12 : Evolution du taux de cristallinité déterminé par DSC (X_c^{DSC}) et par Raman (r_c^{Raman}) au cours d'une cristallisation non-isotherme depuis l'état fondu.

Les évolutions des taux de cristallinités déterminés par ces deux techniques sont similaires ce qui nous permet de confirmer encore une fois que le rapport Raman décrit parfaitement l'évolution réelle de la cristallinité et qu'il est sensible non seulement aux transitions thermiques mais aussi à la vitesse de cristallisation. Dans ce cas, la théorie d'Ozawa est appliquée aux résultats de r_c^{Raman}. Afin de déterminer les modes de germination et de croissance de la structure cristalline, une double linéarisation de l'expression d'Ozawa (Equation 4.4) a été réalisée. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman et par DSC sont respectivement présentés dans les figure 4.13 et D.9 de l'annexe D.

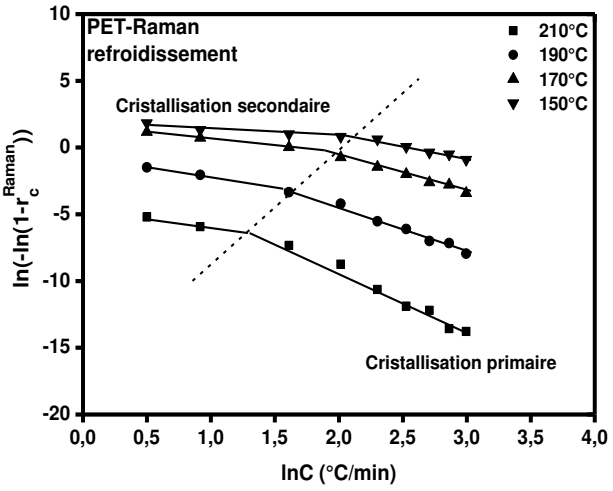


Figure 4.13 : Courbes d'Ozawa pour une cristallisation non-isotherme, à partir de l'état fondu, déterminées par spectroscopie Raman pour les températures indiquées.

L'étude de la cinétique de cristallisation du PET lors de refroidissements contrôlés depuis l'état fondu, révèle une réelle corrélation entre les résultats issus de la spectroscopie Raman et ceux issus de la DSC (Figure 4.12). En effet, la double linéarisation de r_c^{Raman} présente une évolution en deux étapes dont la première correspond à la cristallisation primaire et la deuxième à la cristallisation secondaire ayant lieu dans les zones interlamellaires. Les valeurs du coefficient d'Ozawa *m* déterminées par spectroscopie Raman sont représentées dans le tableau suivant (Tableau 4.3).

Tableau 4.3 : Coefficients d'Ozawa *m* obtenus par la double linéarisation de l'équation d'Ozawa appliquée à r_c^{Raman}.

	Coefficient d'Ozawa *m*			
T (°C)	Spectroscopie Raman		DSC	
	Cristallisation primaire	Cristallisation secondaire	Cristallisation primaire	Cristallisation secondaire
210	4,8	1,7	4,9	1,66
190	3,3	1,35	3,5	1,32
170	2,5	1,01	2,8	0,96
150	2,4	0,63	2,5	0,62

En comparant les résultats obtenus par spectroscopie Raman avec ceux obtenus par DSC, nous retrouvons une réelle similitude dans les valeurs de *m*. Toutefois, ce coefficient est influencé par la température, en effet, il voit ses valeurs augmenter avec l'augmentation de la température. Comme ceci est décrit dans le tableau 4.3 pour la cristallisation primaire, quelle que

soit la vitesse de refroidissement, à haute température (bien avant la température de cristallisation), la vitesse de cristallisation est très faible ce qui favorise une nucléation homogène avec une croissance tridimensionnelle (*m* proche de 4). A 150 et 170°C, la valeur moyenne de *m* est plutôt proche de 3 ce qui correspond à une nucléation hétérogène à croissance tridimensionnelle. Cette hétérogénéité est due à la présence de sites préférentiels de nucléation vu qu'à ces deux températures, quelle que soit la vitesse de refroidissement, le processus de cristallisation est déjà en cours (Figure D.4-a de l'annexe D). Comme pour le cas de la cristallisation primaire, pendant la cristallisation secondaire *m* augmente avec l'augmentation de la température indiquant une évolution des modes de germination et de croissance. A 150, 170 et 190°C, la valeur moyenne du coefficient d'Ozawa est égale à 1 ce qui correspond à une nucléation hétérogène avec une croissance unidimensionnelle décrivant les dernières étapes du processus de cristallisation. Tandis qu'à 210°C, quelle que soit la vitesse de refroidissement, la valeur de *m* est plutôt proche de 2 indiquant toujours une nucléation hétérogène avec une croissance bidimensionnelle ayant lieu dans les zones interlamellaires des sphérolites. Cette valeur de *m* obtenue à 210°C correspond au même résultat obtenu à 210°C en utilisant la théorie d'Avrami appliquée pendant la cristallisation isotherme depuis l'état fondu. Ce qui signifie que le même processus de cristallisation peut être identifié quelle que soit la technique de cristallisation utilisée.

Les mesures par spectroscopie Raman ont permis d'identifier les modes de nucléation et de croissance de notre matériau en lui appliquant des traitements thermiques contrôlés via le couplage avec la calorimétrie différentielle à balayage. En effet, les théories d'Avrami et d'Ozawa jouent un rôle important particulièrement quand des techniques de caractérisation comme la spectroscopie Raman sont utilisées. Selon certaines études (Collier and Baer 1966, Mitsuishi and Ikeda 1966, Sun, Pereira et al. 1984, Bulkin, Lewin et al. 1985), le changement de la température de cristallisation n'a pas d'influence sur les valeurs des coefficients *n* et *m* contrairement à l'influence de la forme du matériau (film, plaque, …) (Keller, Lester et al. 1954, Mayhan, James et al. 1965). Cependant, nos résultats montrent bien l'effet de la température sur les valeurs des coefficients d'Avrami et Ozawa. La présence des cristaux à l'état initiale ainsi que le changement de la température et la vitesse de cristallisation a permis de déterminer différents modes de nucléation.

4.3 Loi de comportement vrai du PET et évolution microstructurale

Dans le chapitre 3 « Résultats expérimentaux », les courbes des comportements vrais du PET3% quasi-amorphe (3% de cristallinité initiale) et le PET29% sollicités en traction uniaxiale ont été présentés en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Les différentes étapes de déformation telles que le domaine viscoélastique, l'adoucissement structural, le plateau de plasticité et le durcissement structural ont été mises en évidence. Dans cette partie, l'influence des conditions de l'essai mécanique et de la microstructure initiale sur les propriétés mécaniques des matériaux est discutée. Ces dernières seront par la suite confrontées à des analyses *in situ* de l'évolution microstructurale afin de déterminer les principaux micromécanismes de déformation mis en jeu selon mêmes paramètres. Enfin, des analyses *post mortem* (après relaxation à contrainte nulle) seront comparées aux analyses *in situ* afin de mettre en évidence l'importance de l'étude microstructurale en temps réel au cours de la déformation.

4.3.1 Influence de la vitesse de déformation et de la morphologie sur le comportement vrai du matériau

Depuis plusieurs années, l'influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques du PET3% et du PET29% a fait l'objet de nombreuses études (Bowden and Raha 1970, LeBourvellec, Monnerie et al. 1986, Salem 1992, Menary, Tan et al. 2012, Luo, Chevalier et al. 2013). Le choix des vitesses de déformation a une influence sur les propriétés mécaniques du matériau qu'il soit à l'état amorphe ou semi-cristallin. Elle est caractérisée par un décalage positif en contraintes des courbes de traction quand la vitesse de déformation augmente. Afin de discuter cet écart, les caractéristiques mécaniques de chaque matériau sont comparées pour chaque stade de déformation. Il s'agit du module d'Young (E), de la contrainte et de la déformation vraie au seuil de plasticité (σ_y et ε_y), de la contrainte du plateau de plasticité (σ_p) ainsi que de la contrainte vraie au niveau du durcissement structural ($\sigma_{1,2}$) pour une déformation vraie $\varepsilon_{33}=1,2$.

Les évolutions des différents paramètres issus des courbes des lois de comportement vrai en traction uniaxiale en fonction de la vitesse de déformation pour les deux morphologies de notre matériau d'étude sont présentées dans la figure 4.14.

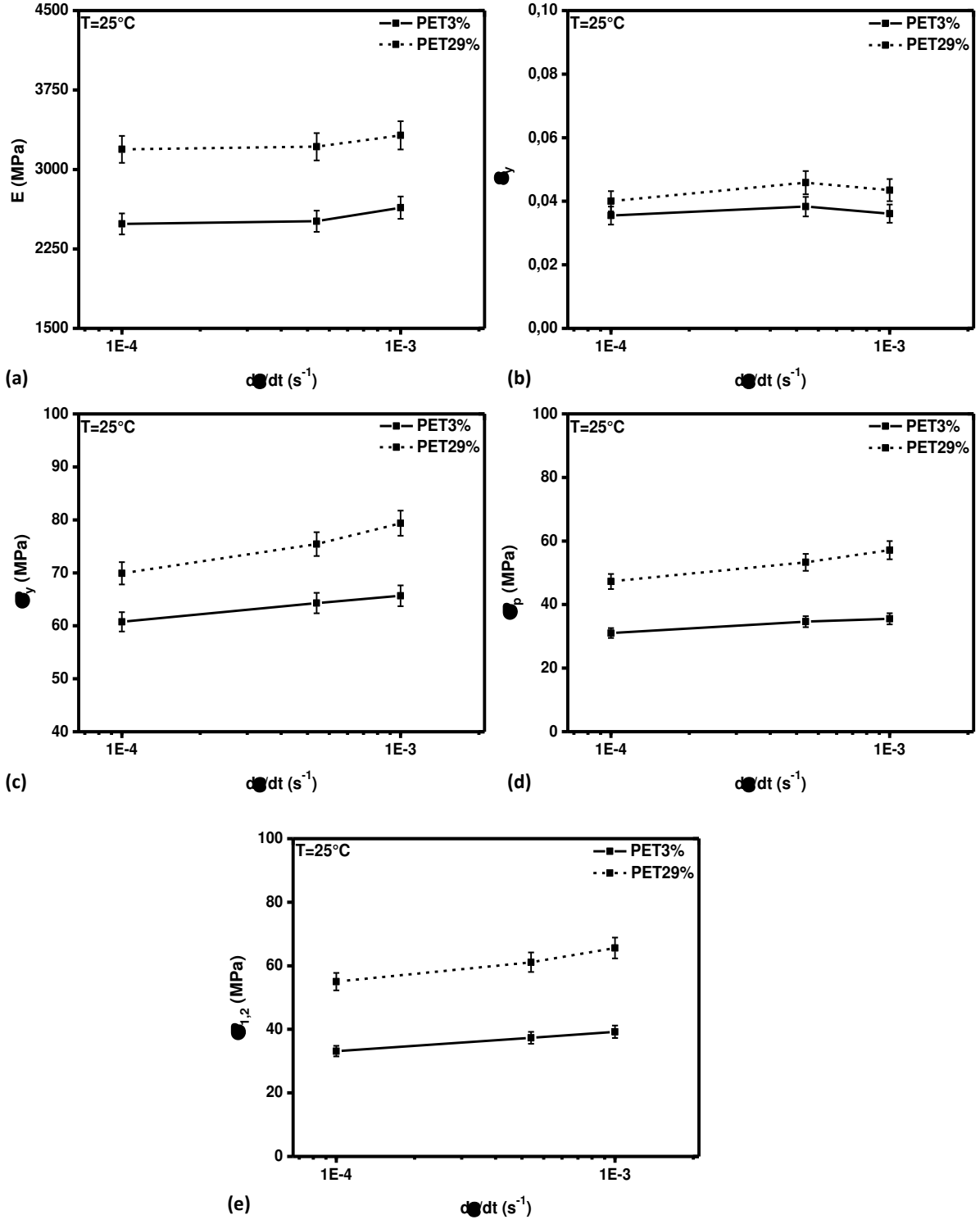


Figure 4.14 : Evolution des propriétés mécaniques du PET3% et du PET29% en fonction de la vitesse de déformation pour un essai de traction uniaxiale à 25°C. (a) Le module d'Young E, (b) la déformation vraie ε_y au seuil de plasticité, (c) la contrainte σ_y vraie au seuil de plasticité, (d) la contrainte σ_p au plateau de plasticité et (e) la contrainte $\sigma_{1,2}$ pour ε_{33}=1,2.

4.3.1.1 Domaine viscoélastique

L'étude de l'influence de la vitesse de déformation est délicate à réaliser car elle ne garantit pas des conditions d'essai isothermes (Rittel 2000, Billon 2003). En effet, à très grandes

vitesses de déformation ($\dot{\varepsilon} > 0{,}01\ s^{-1}$), la température due à la dissipation d'énergie augmente donnant lieu à un adoucissement thermique. Or les vitesses choisies dans cette étude sont largement plus faibles que $0{,}01\ s^{-1}$ éliminant ainsi tout risque d'auto échauffement du matériau susceptible de changer son comportement mécanique en cours d'essai.

Le changement de la vitesse de déformation ne modifie pas la mobilité intrinsèque des chaînes macromoléculaires mais a une influence sur l'échelle des temps d'observation des phénomènes macroscopiques. La figure 4.13 (a) montre qu'il existe une influence de la vitesse sur l'évolution du module d'Young (E) quelle que soit la morphologie initiale du PET. Bien que faible et rentrant dans le domaine d'erreurs expérimentales à 25°C, les valeurs de E décrivent une tendance à l'augmentation avec la vitesse de déformation (Zhou, Rangari et al. 2005).

Bien que les modules d'Young du PET3% (E_a) et du PET29% (E_{sc}) suivent la même tendance d'augmentation avec la vitesse de déformation, E_{sc} est toujours légèrement supérieur à E_a. Etant donné que le module d'Young est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie d'interaction, il est alors plus élevé dans le cas du PET29% par rapport à l'ordre et la densification de sa structure due à la présence des lamelles cristallines en comparant avec le PET3% caractérisé par une mobilité plus importante de ses chaînes macromoléculaires. En effet, dans l'une de ses études, Schultz (Schultz 1974) a présenté des résultats sur l'augmentation de la limite élastique en faveur des cristaux selon le sens de l'orientation des chaînes macromoléculaires par rapport à la direction de la sollicitation.

La figure 4.14 (b) montre que la déformation vraie correspondante ε_y, caractéristique de la déformation maximale du domaine viscoélastique du matériau, diminue légèrement avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Dans ce domaine viscoélastique, il s'agit essentiellement du déplacement des chaînes macromoléculaires provoqué par un changement de la forme de l'éprouvette sans variation significative de la densité pour un matériau amorphe ou par la déformation de la phase amorphe interlamellaire pour un matériau semi-cristallin caractérisée par le glissement ou la séparation interlamellaire (Figure 1.24 du chapitre 1). Ces déformations provoquent ainsi l'augmentation de la longue période, l'orientation des lamelles cristalline perpendiculairement à la direction de traction et la diminution de la distance moyenne interchaînes de la phase amorphe (Petermann and Schultz 1978, Butler, Donald et al. 1998).

Le mouvement des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe aux très faibles valeurs de la déformation (domaine purement élastique), est caractérisé par une modification des liaisons inter et intramoléculaires faibles de type van der Waals qui agissent comme des ressorts entre les chaînes (Lin and Argon 1994). Dans le domaine anélastique (domaine viscoélastique),

le mouvement des chaînes est caractérisé par des rotations conformationelles des chaînes macromoléculaires amorphes engendrant une élasticité entropique dans le matériau (G'Sell and Dahoun 1994). La cohésion entre les chaînes est donc relativement faible et la déformabilité est importante : les chaînes amorphes interlamellaires subissent des écoulements visqueux (Castagnet, Gacougnolle et al. 2000). La figure 4.13 (c) montre que, plus la vitesse de déformation est grande, plus la contrainte au seuil de plasticité est élevée (Jabbari-Farouji, Rottler et al. 2015). En effet, au cours d'un essai de traction à vitesse lente, les chaînes macromoléculaires ont plus de temps et de facilité pour se déplacer et s'organiser dans le sens de la sollicitation, par le biais de mouvements inter et intramoléculaires, ce qui réduit la contrainte nécessaire à la déformation. Lorsque le phénomène d'écoulement visqueux des chaînes amorphes interlamellaires ne peut plus s'accommoder avec la contrainte macroscopique, les molécules de lien atteignent leur taux d'étirement maximum : C'est le seuil de plasticité.

Dans le domaine viscoélastique, l'influence de la vitesse de déformation est la même quelle que soit la morphologie du PET étudié à savoir une augmentation de la contrainte vraie au seuil de plasticité avec la vitesse. Cependant, il est à noter que le PET29% présente des valeurs de σ_y supérieures à celles du PET3%, ce qui peut être expliqué par la proportion de la phase amorphe qui est moins présente dans le PET semi-cristallin (phase amorphe interlamellaire) atteignant plus rapidement un maximum d'élongation et aussi une phase cristalline plus difficile à déformer, par conséquent il en résulte une augmentation de la contrainte nécessaire à la déformation d'une dizaine de MPa par rapport à celle relevée dans le cas du PET3%.

Les figures 3.7 et 3.8 du chapitre 3 montrent la capacité du matériau polymère amorphe à présenter un adoucissement structural plus prononcé au passage du seuil de plasticité que le matériau semi-cristallin. Cet adoucissement structural favorise une hétérogénéité de la déformation (Van der Giessen 1997, Govaert, Timmermans et al. 2000, Van Melick, Govaert et al. 2003). Quel que soit le mode de sollicitation, la localisation de déformation est traduite par le développement de bandes de cisaillement aux alentours du seuil de plasticité, sous l'effet de la concentration de contrainte, décrivant ainsi une déformation non-élastique. A partir du seuil de plasticité, le développement de ces bandes de cisaillement provoque l'initiation d'une striction.

4.3.1.2 Domaine de plasticité

Lors d'un essai de VidéoTraction™ en traction uniaxiale, la déformation plastique d'une éprouvette de polymère est caractérisée par l'apparition et la propagation d'une striction. Comme ceci a été introduit dans la partie précédente (paragraphe 4.3.1.1), l'initiation de la striction est le résultat de l'apparition de défauts microstructuraux à savoir les bandes de cisaillement et les

craquelures suite au glissement des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe les unes par rapport aux autres. En provoquant des inhomogénéités au sein du matériau, ces défauts jouent le rôle de concentrateur de contrainte mettant en place l'initiation de la striction. C'est à partir de ce moment que débute le stade d'adoucissement structural caractérisé par la chute de contrainte du seuil de plasticité.

Une fois la striction apparue, elle se propage de part et d'autre de la zone utile vers les têtes des éprouvettes (Figure 4.15). D'après plusieurs études, il est possible de relier l'aspect macroscopique de la zone déformée aux mécanismes microstructuraux en identifiant trois zones différentes (Peterlin 1971, Todorov, Martins et al. 2012, Stoclet, Lefebvre et al. 2014).

Pour les polymères semi-cristallins, la déformation dans la zone non déformée (où la striction ne s'est pas encore développée) est viscoélastique. Elle se caractérise par des phénomènes de glissement des chaînes macromoléculaires et de séparation des lamelles cristallines. Par la suite les chaînes macromléculaires qui forment les lamelles cristallines glissent induisant l'allongement de la structure sphérolitique sans pour autant la déformer irréversiblement. Dans la zone de striction, la déformation est plastique. Les lamelles cristallines sont donc fragmentées et les chaines les reliant sont allongées (Figure 4.15-b). Ces blocs cristallins s'alignent dans le sens de la sollicitation et les chaines macromoléculaires interlamellaires s'étirent de plus en plus selon la direction de la traction pour former ainsi une structure amorphe fortement orientée qui se transforme par la suite en une mésophase périodique stable.

Dans le cas du polymère amorphe (Figure 4.15-c), seul le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres est observé dans la zone non déformée. Dans la zone de la striction (zone moins déformée au niveau des têtes), les chaines macromoléculaires décrivent une structure amorphe légèrement orientée qui tend à s'orienter de plus en plus après le passage de la striction (zone très déformée). Cette zone est donc caractérisée par des chaînes macromoléculaires fortement étirées dans le sens de la traction et caractérisées par un certain ordre microstructural (mésophase).

Quelle que soit la morphologie du matériau, une triaxialité élevée se développe dans la zone de striction en particulier au niveau des épaules (Figure 4.15-a) (Séguéla 2007).

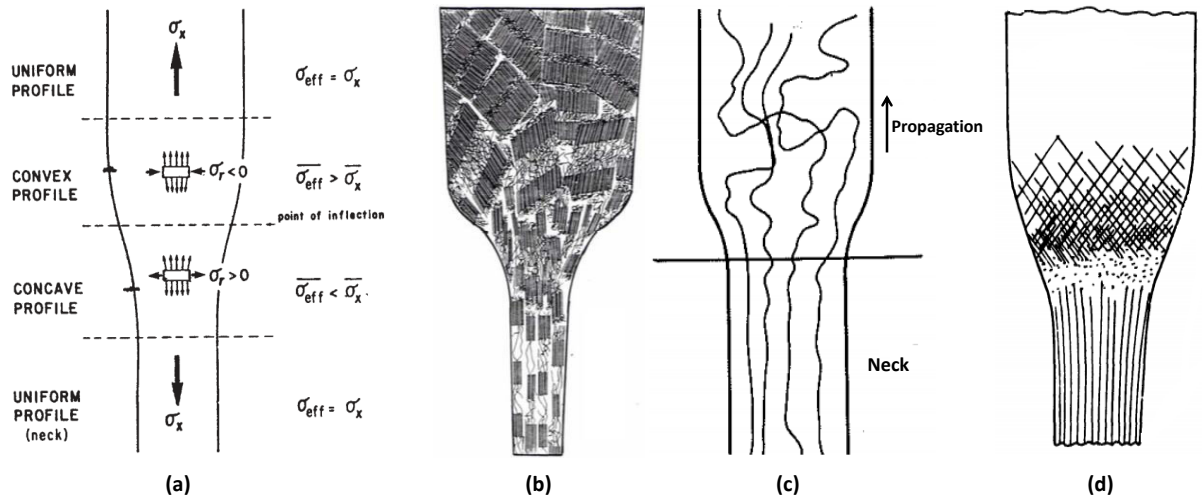


Figure 4.15 : (a) Evolution de triaxialité (cas du PEHD) (G'sell, Boni et al. 1983) et représentation schématique de la striction d'une éprouvette étirée (b) d'un polymère semi-cristallin (Dahoun 1992), (c) d'un polymère amorphe en traction uniaxiale sans représentation de la cavitation et (d) propagation des bandes de cisaillement de part et d'autres des têtes de l'éprouvette (G'Sell 1988).

Dans le domaine de plasticité deux principaux phénomènes sont observés à savoir l'adoucissement et le durcissement structural. Afin de les caractériser, les évolutions de l'amplitude de l'adoucissement *AS* ($AS= \sigma_y - \sigma_p$) et du durcissement structural *DS* ($DS= \sigma_{1,2} - \sigma_p$) en fonction de la vitesse de déformation, sont présentées dans la figure 4.16.

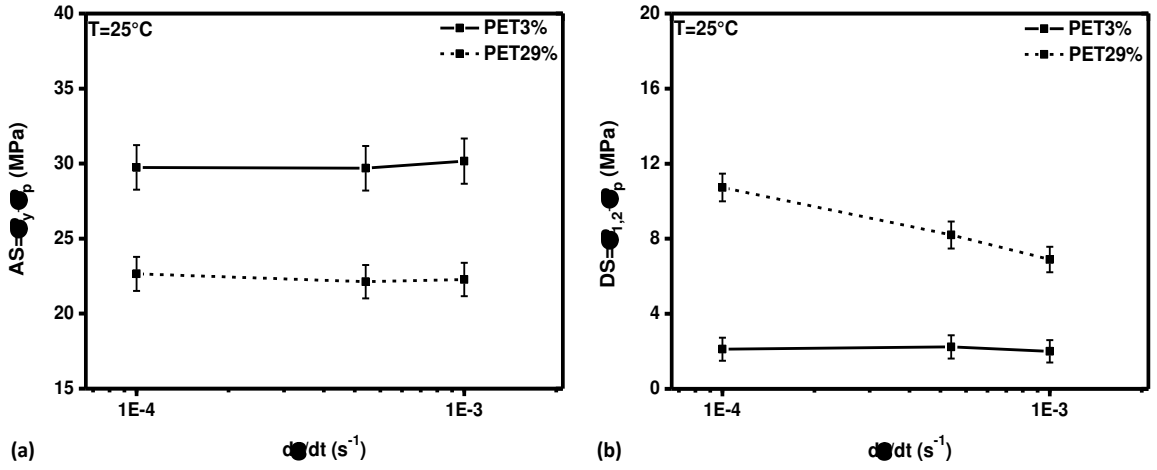


Figure 4.16 : (a) Amplitude de l'adoucissement structural *AS* ($\sigma_y - \sigma_p$) et (b) amplitude du durcissement structural *DS* ($\sigma_{1,2} - \sigma_p$) en fonction de la vitesse de déformation pour un essai de traction uniaxiale à 25°C pour le PET3% et le PET29%.

Le domaine de plasticité est caractérisé par un adoucissement structural, un plateau de plasticité et un durcissement structural. Le plateau de plasticité se caractérise par une évolution constante de la contrainte vraie en fonction de la déformation. Cette contrainte σ_p augmente avec la vitesse de déformation comme le montre la figure 4.14 (c). Il est à noter que la valeur de σ_p est plus élevée pour le PET29% ce qui résulte d'une valeur élevée de sa contrainte au seuil de plasticité et de sa faible amplitude d'adoucissement structural par rapport à celle du PET3%

(Figure 4.16-a). Les valeurs de l'amplitude d'adoucissement *AS* décrivent une légère augmentation avec la vitesse de déformation. Cette évolution n'est pas significative.

Les chaînes macromoléculaires interlamellaires de la structure semi-cristalline ou les chaînes macromoléculaires de la structure amorphe sont étirées au maximum dans le sens de la sollicitation. C'est au cours de cette dernière étape de la déformation plastique que la mésophase décrit une structure périodique. La figure 4.16 (b) montre que l'amplitude de durcissement structural diminue quand la vitesse de déformation augmente mais elle est plus faible pour le PET3% par rapport au PET semi-cristallin. La valeur élevée de *DS* pour le PET29% est expliquée par la présence des lamelles cristallines plus difficiles à déformer puisque les interactions moléculaires de type van der Waals sont plus fortes en raison de l'ordre et de la densification.

4.3.2 Influence de la température sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PET3%

Afin de discuter de l'influence de la température, les points caractéristiques des courbes de comportement vrai pour chaque température sont comparés. Il s'agit du module d'Young (E), de la contrainte et de la déformation vraie au seuil de plasticité (σ_y et ε_y), de la contrainte du plateau de plasticité (σ_p) ainsi que de la contrainte vraie au niveau du durcissement structural ($\sigma_{1,2}$) pour une déformation vraie ε_{33}=1,2. La vitesse de déformation considérée est de $5.10^{-4}s^{-1}$ (Figure 4.17).

Pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse (25 et 60°C), les courbes de comportement vrai du PET3% (Figure 3.10 du chapitre 3) présente une limite élastique suivie d'un adoucissement structural. Les courbes présentent aussi un plateau de plasticité. Etant donné que les mouvements intra- et intermoléculaires des chaînes sont des processus activés thermiquement, l'augmentation de la température implique la diminution de la valeur de la contrainte vraie au seuil de plasticité σ_y (Figure 4.17-b), l'augmentation de la déformation au seuil de plasticité ε_y (Figure 4.17-a) et la diminution du module d'Young E (Figure 4.17-e).

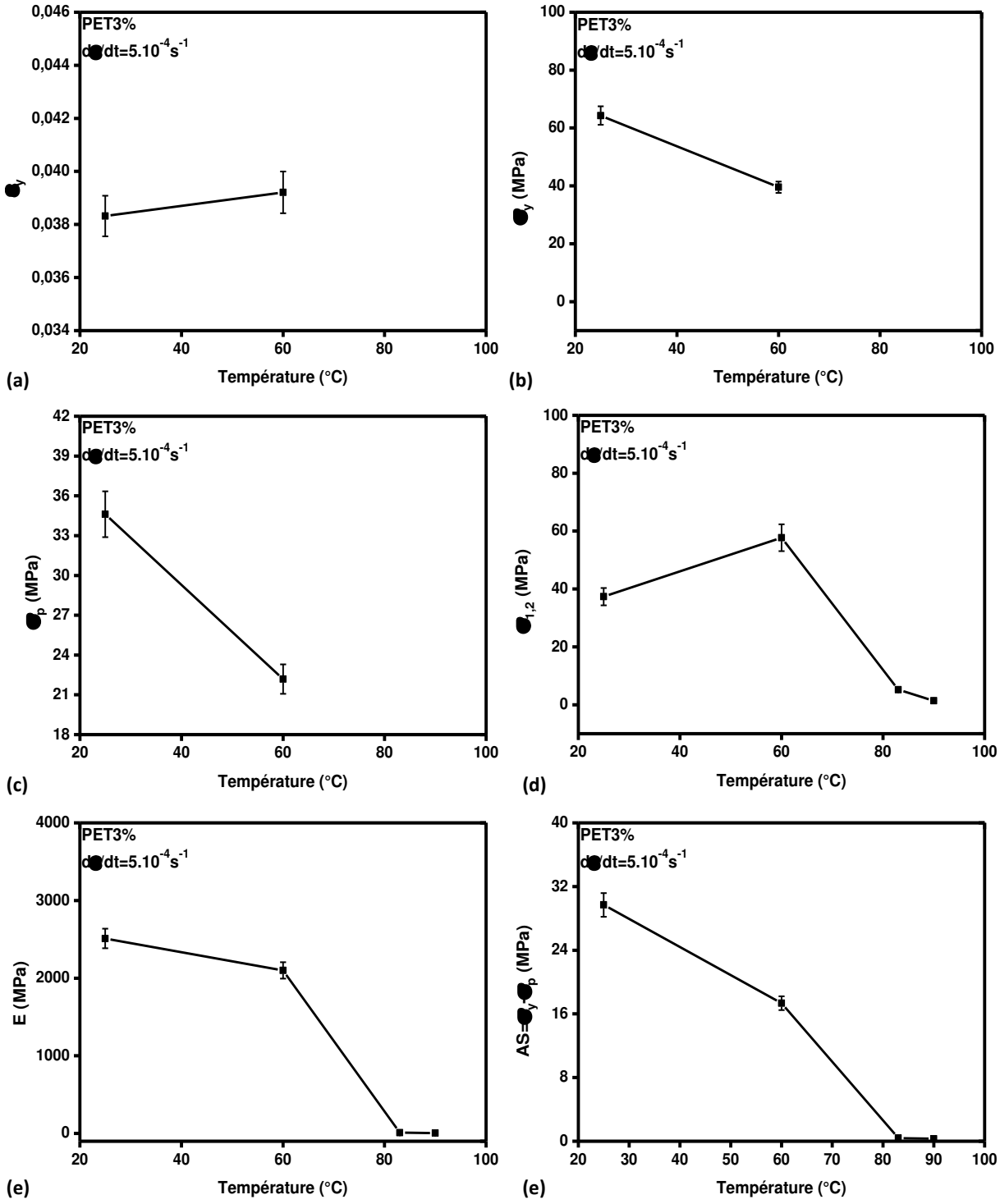


Figure 4.17 : Evolution des propriétés mécaniques du PET3% en fonction de la température au cours d'un essai de traction uniaxiale. (a) Déformation vraie ε_y au seuil de plasticité, (b) contrainte vraie σ_y au seuil de plasticité, (c) contrainte σ_p au plateau de plasticité, (d) contrainte $\sigma_{1,2}$ pour ε_{33}=1,2, (e) le module d'Young E (f) et l'adoucissement structural.

Au-dessus de la température de transition vitreuse (83 et 90°C), le seuil de plasticité associé au crochet de contrainte ainsi qu'au phénomène de striction disparaissent (Figure 4.17-a). Le PET3% a ainsi un comportement caoutchoutique. En effet, au passage de la transition vitreuse caractérisée par la relaxation α (Figure 2.26 du chapitre 2), la viscosité diminue et les

chaînes de la phase amorphe acquierent de plus en plus de mobilité ce qui permetterait des changements conformationnels à l'échelle globale. Le stade de durcissement structural diminue en contrainte pour un même taux de déformation avec l'augmentation de la température de l'essai (Figure 4.17-d). De plus, le comportement caoutchoutique est caractérisé par de très faibles valeurs du module d'Young (Figure 4.17-e). En effet, la température est assez élevée ce qui permettrait aux chaînes macromoléculaires de se déplacer facilement sans pour autant provoquer l'écoulement.

L'analyse de l'amplitude de l'adoucissement structural (*AS*) montre l'influence de l'augmentation de la température sur l'endommagement volumique du matériau. En effet, l'augmentation de la température tend à faciliter la mobilité moléculaire et ainsi limiter la création de défauts microstructuraux. Le décalage positif de la déformation à la limite élastique ε_y (Figure 4.17-a) ainsi que la diminution de *AS*, jusqu'à son atténuation (Figure 4.17-f), montrent que plus la température est élevée, moins le matériau subirait de l'endommagement volumique.

4.3.3 Orientation macromoléculaire et transformation de phase

Le but de cette étude est de mettre en relation le comportement mécanique du PET3% et du PET29% avec l'évolution de leurs microstructures au cours d'une sollicitation en traction uniaxiale. Les résultats des différentes techniques de caractérisation telles que la spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X sont croisés. Dans un premier temps, nous discutons les mécanismes d'orientation en fonction de la morphologie initiale et de la température. Ensuite, une confrontation des résultats d'orientation déterminés *in situ* par spectroscopie Raman polarisée avec ceux déterminés par WAXS sera réalisée.

4.3.3.1 Cas du PET3%

(i) Orientation des chaînes macromoléculaires

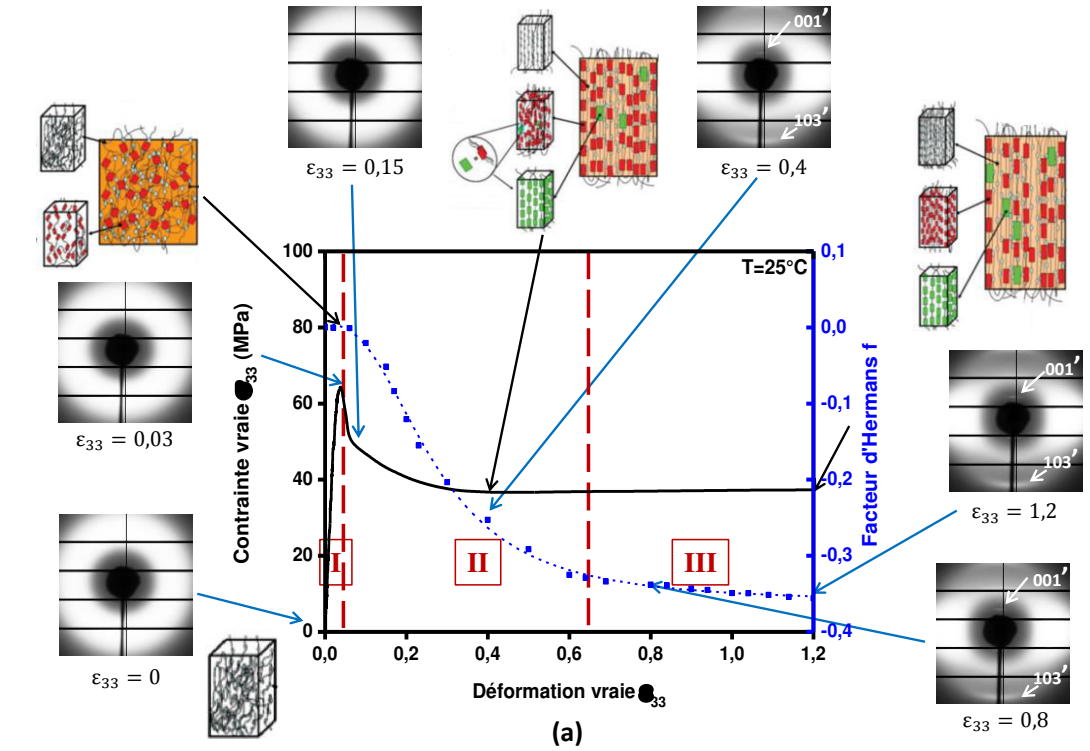
Le développement de l'orientation des chaînes macromoléculaires au sein d'un PET3% isotrope a été déterminé en temps réel au cours d'essais mécaniques en traction uniaxiale à partir d'analyses par diffraction des rayons X aux grands angles et par spectroscopie Raman polarisée. Les lois de comportement vraie et les évolutions des facteurs d'orientation d'Hermans du PET3% déformé à température ambiante à $5.10^{-4}s^{-1}$ et au-dessus de T_g sont présentées dans la figure 4.18 (a) et (b).

En dessous de T_g, l'évolution de la microstructure de notre matériau décrit trois étapes. L'étape I ($0<\varepsilon_I<0,03=\varepsilon_y$) commence avec l'initiation de la déformation et elle est intimement liée à l'apparition de la striction expliquant ainsi la légère diminution de la fonction d'orientation au début de l'essai suite au phénomène de désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires et leur arrangement dans le sens de la sollicitation avec l'apparition d'une certaine mésophase instable (carrés rouges de la figure 4.18-a).

L'étape II ($0,03<\varepsilon_{II}< 0,65$) est associée à la propagation de la striction au sein de la zone utile des éprouvettes. L'apparition d'une anisotropie équatoriale dans les clichés de diffraction 2D résulte en une légère diminution mais significative de la fonction d'Hermans indiquant une orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de la sollicitation mécanique. Le matériau est donc constitué d'une phase amorphe orientée ainsi que d'une phase nématique (paragraphe 1.2.4 du chapitre 1). A ε_{33}=0,4, il apparaît un arc de diffraction associé à la famille des plans $(00\bar{1})$ à environ 2θ=8,5° indiquant la présence d'un phase smectique C caractérisée par une distance interréticulaire inférieure à la longueur de l'axe $\vec{c}$ de la maille triclinique de la structure cristalline (d=1,075 nm) et un angle d'inclinaison moléculaire d'environ 9,6° par rapport à l'axe de la sollicitation (Kawakami, Hsiao et al. 2005). De plus, une diffraction méridionale associée à la famille des plans $(10\bar{3})$ à environ 2θ=27,5° correspondant à l'apparition d'une mésophase périodique caractérisée par une périodicité conformationelle perpendiculairement au sens de la traction (Göschel, Deutscher et al. 1996, Todorov, Martins et al. 2012) (carrés verts de la figure 4.18-a). Au fur et à mesure que la déformation augmente la distance interréticulaire de la diffraction associée à la famille des plans $(00\bar{1})$ augmente et l'angle d'inclinaison diminue en se rapprochant de l'axe de la sollicitation.

Ces changements marquent la fin de l'étape II et l'initiation de l'étape III ($0,65<\varepsilon_{III}<\varepsilon_{rupture}$) caractérisée par la création de la phase quasi-smectique A à partir de la phase smectique C en plus d'une phase amorphe et d'une mésophase périodique de plus en plus orientées. Cette phase quasi-smectique A, a été considérée par différents auteurs comme étant le précurseur de la cristallisation sous contrainte (Asano, Baltá Calleja et al. 1999, Mahendrasingam, Blundell et al. 2003). En effet les noyaux benzéniques sont disposés dans les plans perpendiculaires à la direction de la sollicitation sans présenter d'ordre cristallin dans l'arrangement latéral des macromolécules voisines (Figure 1.4 (b) du chapitre 1) (Asano, Baltá Calleja et al. 1999). Les segments moléculaires acquièrent de plus en plus de mobilité au cours de la déformation conduisant à la transformation de la structure du matériau de l'état amorphe isotropique à la phase quasi-smectique A en passant par la phase nématique et smectique C.

En dessous de *Tg*, la déformation du PET3% conduit à la diminution de la proportion de groupement glycol en conformation « *Gauche* » à cause de l'étirement des chaines macromoléculaires, le basculement des cycles aromatiques dans le plan de la déformation, le développement d'une phase amorphe très orientée composée de chaînes macromoléculaires en conformation « *Trans* » alors que les conformations « *Gauche* » sont confinées dans une phase amorphe moins orientée et enfin l'apparition de petits cristaux orientés à partir de chaînes macromoléculaires en conformation « *Trans* » (Ward 1985, Lapersonne, Tassin et al. 1994, Gorlier, Haudin et al. 2001).



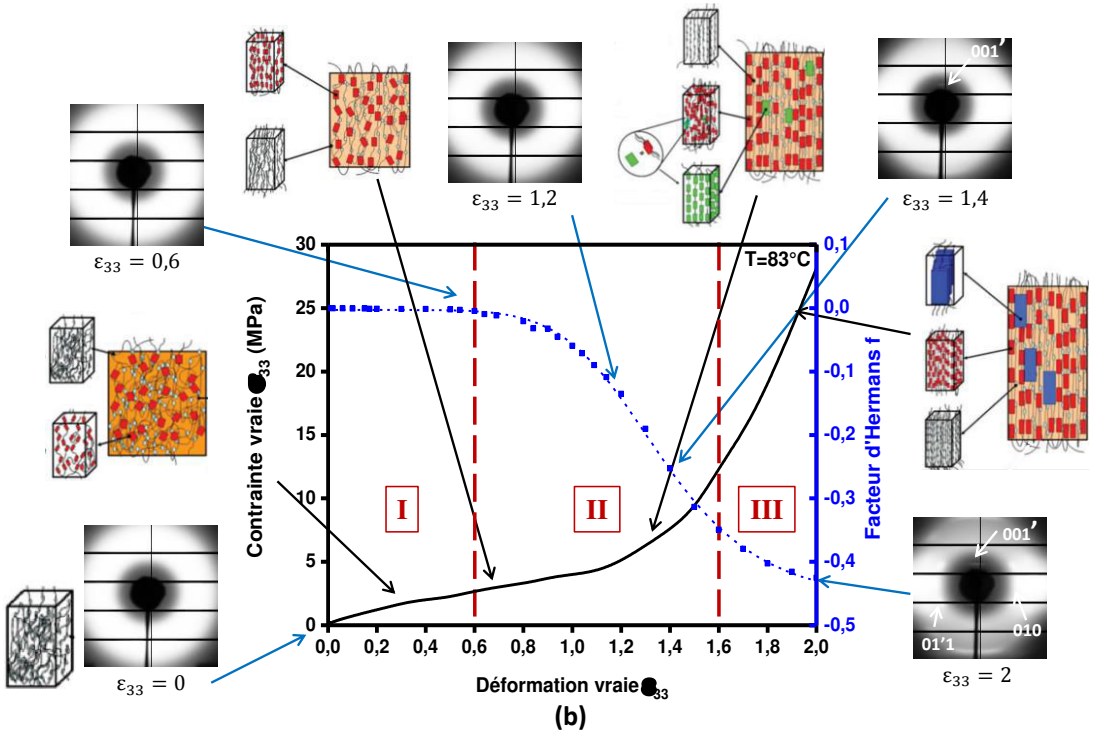


Figure 4.18 : Schéma de l'évolution de la microstructure du PET3% isotrope déformé en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ (a) à 25°C et à (b) 83°C. Evolution de la fonction d'orientation d'Hermans associée aux étapes de déformation de Todorov *et al.* (Todorov, Martins et al. 2012, Todorov, Martins et al. 2013) en fonction du comportement vrai du matériau. L'axe de la traction est vertical.

Comme pour la déformation en traction uniaxiale en dessous de T_g, l'évolution structurale du PET3% isotrope au cours de sa déformation à une température supérieure à celle de sa

transition vitreuse décrit trois étapes (Figure 4.18-b). Premièrement, les molécules commencent à se déplacer les unes par rapport aux autres permettant leur désenchevêtrement. Au premier stade de la déformation, les chaînes commencent par s'arranger afin de former une certaine mésophase instable (phase nématique isotrope) ce qui expliquerait la légère diminution de la fonction d'orientation au début de l'essai ($0<\varepsilon_{33}<0,6$). A partir de $\varepsilon_{33}=0,6$, la fonction d'orientation d'Hermans commence à décroitre significativement décrivant ainsi l'orientation des chaines macromoléculaires amorphes et le développement de la phase nématique isotrope pour donner lieu à une phase amorphe et nématique orientées (Figure 4.18-b). Ces changements marquent la fin de l'étape I et l'initiation de l'étape II avec le développement d'une phase smectique (mésophase périodique) à partir de $\varepsilon_{33}=1,3$. A cette étape, le nombre des entités périodiques est de plus en plus élevée ce qui implique l'apparition d'un durcissement structural. La troisième et dernière étape commence à partir de $\varepsilon_{33}=1,6$, où l'apparition d'une structure cristalline orientée est observée dans les clichés de diffraction WAXS de la figure 4.18 (b). Pendant cette étape, la phase amorphe et la phase smectique sont de plus en plus orientées (le facteur d'orientation d'Hermans tend vers -0,5) induisant l'arrangement des chaînes macromoléculaires dans le sens de la sollicitation avec le développement d'un ordre triclinique.

Les transitions de phases détaillées précédemment ainsi que le développement de l'ordre structural quelles que soient les conditions de l'essai sont résumés dans la figure suivante (Figure 4.19) en s'appuyant sur le modèle de Kawakami *et al.* (Kawakami, Hsiao et al. 2005).

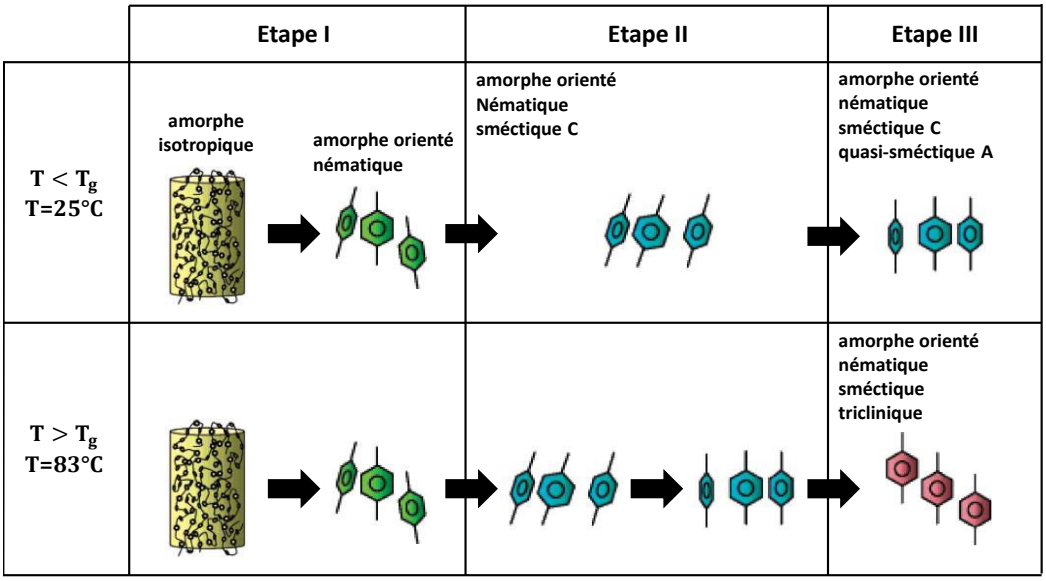


Figure 4.19 : Schématisation des transitions de phase au cours de la déformation d'un PET3% en traction uniaxiale en dessous et au-dessus de T_g quelle que soit la vitesse de la déformation (Kawakami, Hsiao et al. 2005).

La microstructure développée par le PET3% est différente selon les conditions de sollicitation. Par un étirement à l'état vitreux (en-dessous de T_g) les chaînes macromoléculaires s'arrangent et créent une mésophase induite par déformation sans pour autant développer une structure cristalline (Bonart). Pour un étirement au-dessus de T_g, les chaînes macromoléculaires sont fortement orientées et développent une structure cristalline triclinique (Salem 1992, Salem 1992).

La figure 4.20 montre l'évolution de la mésophase au cours de la déformation et après relaxation (pendant minimum 3h à température ambiante) pour le PET3% déformé à température ambiante ainsi qu'à 83 et 90°C. Pour le PET3% déformé à température ambiante, l'intensité relative de diffraction de la mésophase est plus importante que celle enregistrée pour le cas où le PET3% est sollicité au-dessus de sa température de transition vitreuse. En effet, comme ceci a été détaillé précédemment, au cours de sa déformation en dessous de T_g, le PET3% développe un ordre microstructural dû à la formation d'une phase amorphe fortement orientée ainsi que le développement d'une mésophase nématique instable et smectique périodique. Après relaxation du fait de leurs instabilité, la phase amorphe orientée ainsi que la phase nématique retrouvent leur état initial à savoir une phase amorphe non orientée ce qui expliquerait la diminution de l'intensité du pic de diffraction $(00\bar{1})$ ne laissant ainsi que la contribution de la phase smectique. En revanche, dans le cas où le PET3% est déformé au-dessus de T_g, et compte tenu du phénomène de cristallisation induite par déformation observé dans les clichés de diffraction de l'annexe E, en plus de la présence de la phase amorphe orientée et de la phase nématique, la phase smectique périodique se transforme plus vite en phase triclinique avec l'augmentation de la température. En effet, plus la température est élevée, plus le matériau tend à développer une structure cristalline ce qui implique la diminution du taux de la phase smectique après relaxation. De plus, le phénomène de cristallisation rend le développement de la mésophase moins important que pour les essais réalisés à température ambiante. Avec ou sans cristallisation induite par déformation, nos résultats montrent que la mésophase acquière une stabilité plus ou moins importante qui résiste au phénomène de relaxation des chaînes macromoléculaires. Ces observations montrent que la mésophase représente un état thermodynamique capable de se stabiliser sous contrainte au-dessus de T_g (Blundell, Mahendrasingam et al. 2000, Welsh, Blundell et al. 2000).

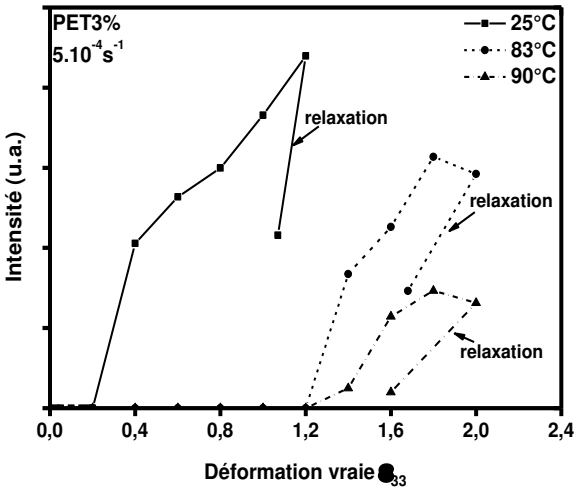


Figure 4.20 : Evolution de l'intensité relative du pic de diffraction de la mésophase $(00\bar{1})$ au cours de la déformation et après relaxation du PET3% sollicité en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ à 25, 83 et 90°C.

La figure 4.21 montre l'évolution de l'orientation des chaînes macromoléculaires révélée par WAXS et par spectroscopie Raman (selon les deux critère d'orientation présentés dans le paragraphe 3.4.1.2 du chapitre 3) en fonction de la déformation vraie pour le PET3% déformé en traction uniaxiale à 25, 83 et 90°C à une vitesse de déformation de $5.10^{-4}s^{-1}$. D'après les valeurs du facteur d'Hermans et des rapports d'intensité Raman $R_1 = \frac{I_{1616\,cm^{-1}(para)}}{I_{1616\,cm^{-1}(anti)}}$ et $R_2 = \frac{I_{1616\,cm^{-1}(para)}}{I_{1725\,cm^{-1}(para)}}$, aux très faibles valeurs de déformation, le matériau est initialement isotrope. Il est à noter que, quelle que soit la technique d'analyse, plus la température est élevée, plus l'orientation des chaînes macromoléculaire sera initiée tard. En effet, quand la température augmente, la mobilité moléculaire augmente rendant prioritaire le désenchevêtrement des chaînes au détriment de leur orientation. Aux grandes déformations, et d'après les valeurs du facteur d'Hermans et des deux rapports d'orientation Raman, l'orientation macromoléculaire est d'autant plus importante que la température est élevée (Figure 4.21-a et c). Afin de vérifier l'aptitude des deux rapports d'intensité Raman à décrire l'orientation macromoléculaire, une corrélation de leurs valeurs avec celles du facteur d'Hermans, calculées à partir des clichés WAXS, est présentée dans la figure 4.21 (b) et (d). La valeur moyenne du coefficient de corrélation vaut 0,975 pour le premier critère $R_1 = \frac{I_{1616\,cm^{-1}(para)}}{I_{1616\,cm^{-1}(anti)}}$ et 0,92 pour le deuxième critère $R_2 = \frac{I_{1616\,cm^{-1}(para)}}{I_{1725\,cm^{-1}(para)}}$. Le premier critère R_1 semble mieux décrire l'orientation macromoléculaire (par rapport au critère R_2) en comparant avec les évolutions déterminées par WAXS.

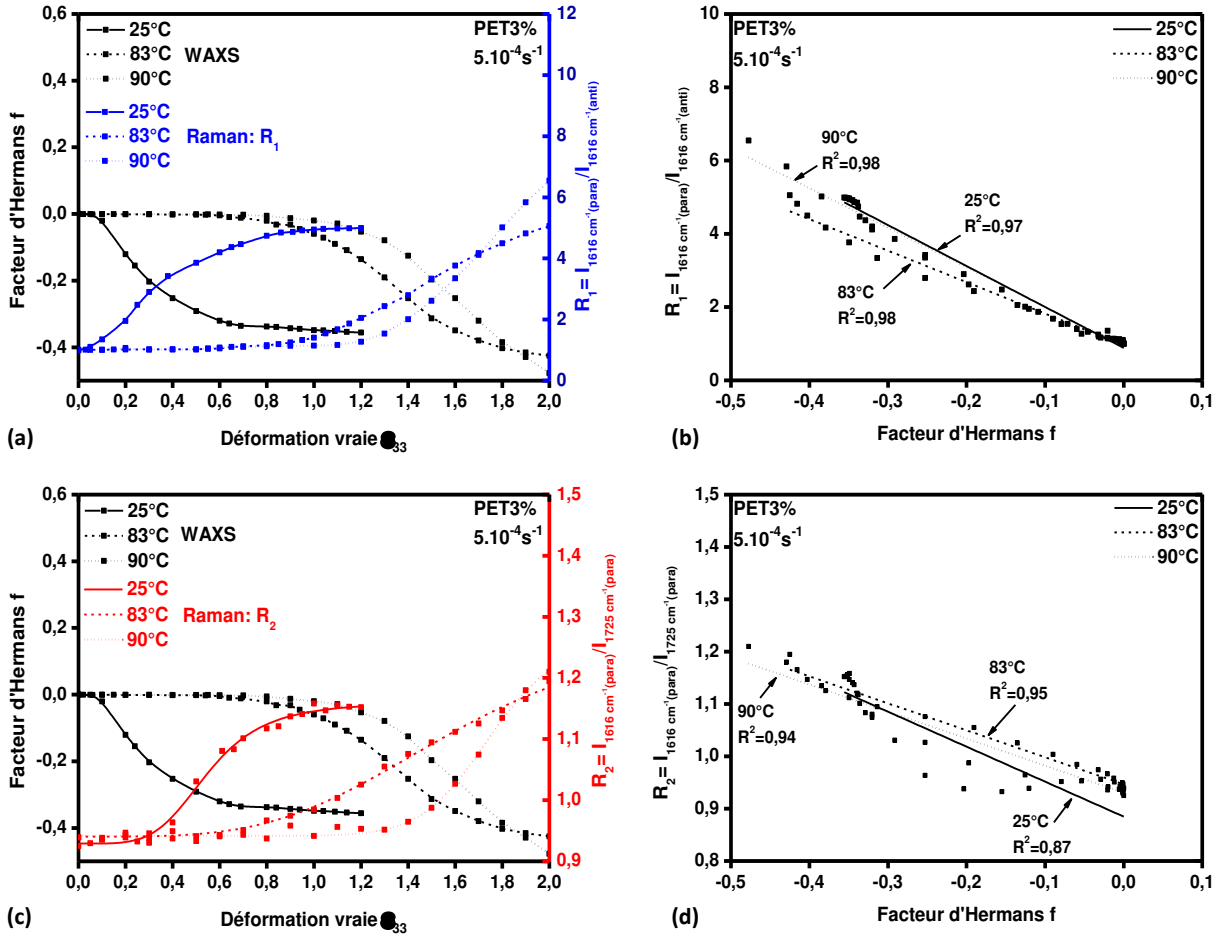


Figure 4.21 : (a) Comparaison entre les évolutions de l'orientation des chaînes macromoléculaires du PET3% déformé en traction unaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ en température ambiante, 83 et 90°C déterminés *in situ* par WAXS et par spectroscopie Raman. (b) Droites de corrélation entre les deux techniques d'analyse.

Les figures 4.21 (a) et (b) et 3.18 du chapitre 3 montrent que la température et la vitesse de déformation ont une influence sur le processus d'orientation des chaînes macromoléculaires déterminé par WAXS ou par spectroscopie Raman lors du chargement mécanique en traction uniaxiale du PET3%.

L'effet de la vitesse de déformation sur l'orientation macromoléculaire est plus important à haute température étant donné que la mobilité des chaînes est amplifiée. Plus la vitesse de déformation est élevée, moins l'orientation macromoléculaire est importante.

En plus de la vitesse de déformation, la variation de la température a une influence sur l'orientation. Nos résultats montrent une augmentation de l'orientation des chaînes avec l'augmentation de la température. En effet, plus la température est élevée, plus la mobilité des chaînes est importante ce qui a pour conséquence de favoriser l'orientation macromoléculaire par rapport aux autres micromécanismes de déformation tel que l'endommagement volumique.

(ii) Cristallisation induite par déformation

La cristallisation induite par déformation développée au sein du PET3% initialement quasi-amorphe et isotrope a été déterminée en temps réel au cours d'essais mécaniques en traction uniaxiale à partir d'analyses par diffraction des rayons X aux grands angles et par spectroscopie Raman. Ce phénomène est observé dans le cas où le PET est déformé à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse. Salem (Salem 1992, Salem 1992), Gorlier *et al.* (Gorlier, Haudin et al. 2001), Le Bourvellec *et al.* (LeBourvellec, Monnerie et al. 1986, Le Bourvellec, Monnerie et al. 1987), Blundell *et al.* (Blundell, Mahendrasingam et al. 2000), Welsh *et al.* (Welsh, Blundell et al. 2000) et Mahendrasingam *et al.* (Mahendrasingam, Martin et al. 1999, Mahendrasingam, Blundell et al. 2003, Mahendrasingam, Blundell et al. 2005) ont réussi à affiner la vision de l'évolution de la microstructure du PET sous différents chargements mécaniques malgré les contradictions qui existent quant à la détermination du moment exact du développement de la cristallisation. D'après le modèle de Salem, la cristallisation induite par déformation intervient au niveau du durcissement structural où les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe atteignent un niveau d'orientation suffisant pour favoriser la cristallisation. Le taux de cristallinité augmenterait d'une manière cohérente avec la déformation.

La figure 4.22 met en parallèle l'évolution du taux de cristallinité déterminé par WAXS en considérant les clichés présentés dans l'annexe E ainsi que l'évolution du critère de cristallinité Raman décrit dans l'équation 4.2.

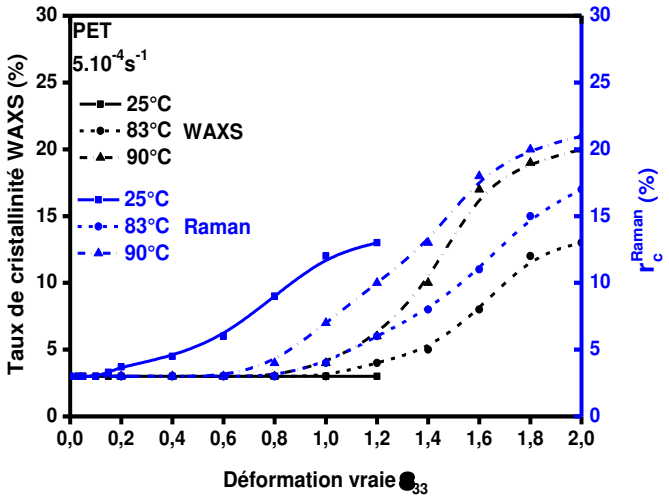


Figure 4.22 : Confrontation entre l'évolution du taux de cristallinité déterminé par WAXS et celui déterminé par spectroscopie Raman pour le PET3% et isotrope déformé en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ à 25, 83 et 90°C.

Une influence de la température sur le processus de cristallisation a été observée dans le cas du PET3% initialement amorphe et isotrope lors du chargement mécanique en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$. La figure 4.22 décrit une évolution progressive du taux de cristallinité au cours de la déformation, quelle que soit la technique de caractérisation utilisée. Aux températures élevées, le taux de cristallinité déterminé par WAXS commence à augmenter légèrement à partir de ε_{33}=1 à 83°C et ε_{33}=1,2 à 90°C. Cette légère progression de la cristallinité, probablement instable après relaxation du matériau à partir de ces taux de déformation, est due à un certain arrangement des chaînes macromoléculaires dans le sens de la sollicitation étant donnée qu'à ε_{33}=1 (83°C) et ε_{33}=1,2 (90°C) les clichés de diffraction ainsi que les profils d'intensités présentés dans les figures E.3, E.4, E.5 et E.6 de l'annexe E montrent qu'aucune structure cristalline n'est développée. A partir de ε_{33}=1,4, l'évolution du taux de cristallinité déterminé par WAXS commence à augmenter de manière importante. Il s'agit du développement de la structure triclinique puisque à ε_{33}=1,4 et quelle que soit la température, le pic de diffraction de $(00\bar{1})$ caractéristique de la mésophase périodique initiatrice de la cristallisation commence à apparaître. A température ambiante, les clichés de diffraction WAXS (Figure E.1 de l'annexe E) ne montrent pas le développement d'une structure cristalline et ceci est confirmé par l'évolution du taux de cristallinité décrit dans la figure 4.22. De plus, quelle que soit la température, l'évolution du ratio Raman r_c^{Raman} présente une surestimation du taux de cristallinité au cours de la déformation. Cette surestimation est d'autant plus élevée que la température est faible. En effet, à température ambiante, l'évolution du ratio Raman augmente progressivement tandis qu'à partir des résultats WAXS le matériau ne présente pas d'évolution de cristallinité. De la même manière, aux températures plus élevées, l'évolution du ratio Raman augmente progressivement à des taux de déformation plus faibles que ceux à partir desquels le taux de cristallinité déterminé par WAXS commence à augmenter. Ces tendances nous permettent de conclure que le ratio r_c^{Raman} décrit l'évolution d'une structure ordonnée qui commence à se développer bien avant l'apparition de la structure cristalline caractérisée par un arrangement des chaînes macromoléculaires en une forme triclinique. Les résultats déterminés par Raman décrivent l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de la sollicitation et donc l'arrangement des chaînes macromoléculaires de la phase nématique à la phase triclinique. La figure 3.24 du chapitre 3 montre qu'après relaxation, le ratio r_c^{Raman} ne présente pas de variation pour une éprouvette de PET déformée à 25°C (au dessous de T_g). Il retrouve sa valeur initiale (≈3%) relevée à ε_{33}=0 après déchargement. Cette observation indique qu'à 25°C la structure développée au cours de la déformation n'est pas stable. Tandis qu'à 83 et 90°C, la structure développée au cours de la déformation est partiellement stable. En effet, r_c^{Raman} passe de 23% à la fin de l'essai

de traction à 90°C à 20% après relaxation et de 16% à la fin de l'essai de traction à 83°C à 12% après relaxation.

4.3.3.2 Evolution microstructurale et orientation du PET29% semi-cristallin

L'orientation macromoléculaire du PET semi-cristallin a été déterminée par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman à lumière polarisée *in situ* pendant un essai mécanique en traction uniaxiale. Il s'agit de la détermination de l'orientation moyenne des chaînes macromoléculaires puisqu'il s'agit à la fois de l'orientation de la phase amorphe interlamellaire et des lamelles cristallines comme ceci est décrit dans les figures 4.23 et 1.27 du chapitre 1 issues des travaux de Toki *et al.* et de Schultz (Schultz 1974, Toki, Sics et al. 2006). Le facteur d'orientation d'Hermans est déterminé suite à l'intégration de l'intensité diffractée entre 2θ=13° et 2θ=28° comme ceci est détaillé dans le paragraphe 2.1.3.1.1(ii) du chapitre 2. Pendant un essai de traction, les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe et des lamelles cristallines s'orientent parallèlement à la direction de la sollicitation. Les principales étapes de l'orientation cristalline ont été largement discutées dans la littérature (Peterlin 1971, Schultz 1974, Haudin, Escaig et al. 1982, G'Sell and Dahoun 1994, Perret, Reifler et al. 2013).

La loi de comportement vraie du PET29% ainsi que l'évolution du facteur d'orientation d'Hermans sont regroupés dans la figure 4.23. Chacune des étapes de l'orientation macromoléculaire est attribuée à une valeur du facteur d'orientation d'Hermans. Les propriétés mécaniques et les différents stades de déformation dépendent de l'orientation progressive des chaînes macromoléculaires selon l'axe de la sollicitation.

Dans le domaine viscoélastique la facteur d'Hermans présente d'évolution faiblement observable (Figure 4.23). En effet, dans ce domaine et d'après le modèle de Schultz (Schultz 1974) et Toki (Toki, Sics et al. 2006), il s'agit du désenchevêtrement des chaînes macromoléculaire de la phase amorphe qui s'étirent parallèlement à la direction de la sollicitation suite au phénomène de cisaillement. Ce phénomène provoque ainsi une séparation lamellaire (augmentation de la longue période) pour les lamelles cristalline disposées perpendiculairement au sens de la traction et une compression lamellaire (diminution de la longue période) pour les lamelles cristallines disposées parallèlement au sens de la traction comme ceci est montré dans le tableau 3.2 du chapitre 3. Ceci induit alors une ovalisation de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) de la structure semi-cristalline (Figure 3.36 du chapitre 3).

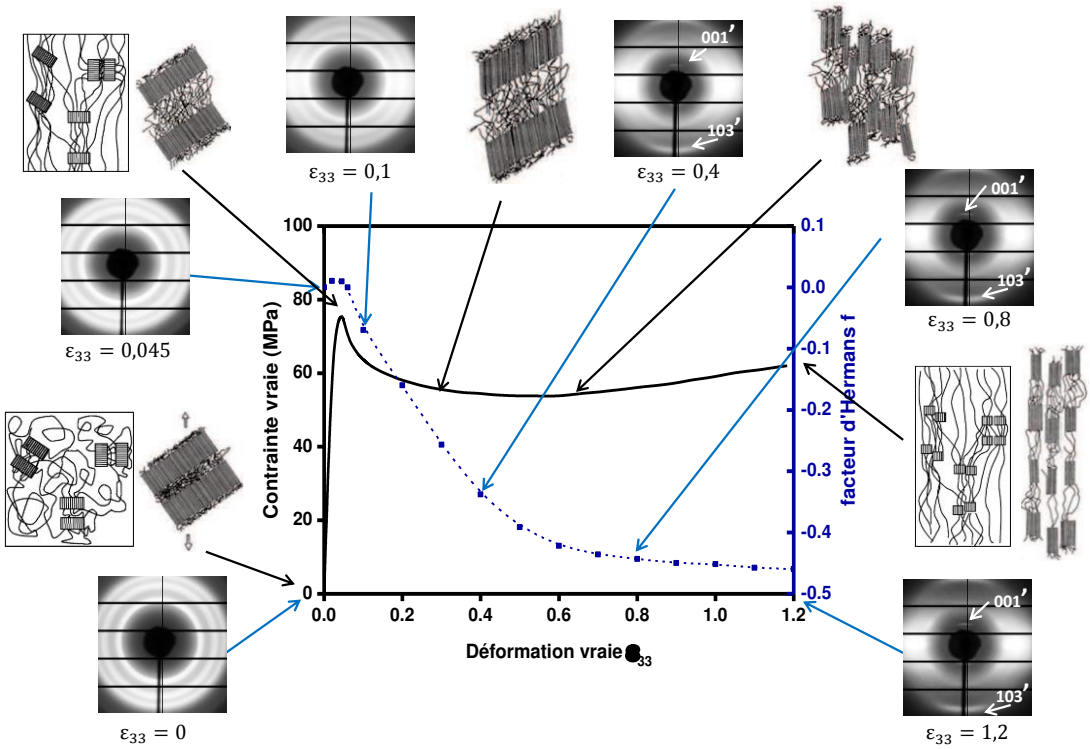


Figure 4.23 : Schéma de l'évolution de la microstructure du PET29% isotrope déformé en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ à température ambiante. Evolution de la fonction d'orientation d'Hermans associée aux étapes de déformation de Schultz et Toki (Schultz 1974, Toki, Sics et al. 2006) en fonction du comportement vrai du matériau. L'axe de la traction est vertical.

Etant donné que le facteur d'orientation étudié est un facteur d'orientation moyen de la phase amorphe et de la phase semi-cristalline, sa valeur croit lentement dans le domaine viscoélastique. A partir de la limite élastique, les molécules lien de la phase amorphe sont totalement étirées. Elles permettent ainsi la transmission des contraintes vers la structure cristalline qui donne une certaine résistance au matériau. Le facteur d'Hermans diminue ainsi au début de la déformation plastique dû à l'orientation de la phase amorphe au détriment de la phase cristalline qui a tendance, aux premières valeurs de la déformation, à s'orienter à 45° par rapport au sens de la sollicitation à cause du phénomène de glissement interlamellaire et de séparation des lamelles cristallines. A partir du taux de déformation $\varepsilon_{33}\approx0,4$ au niveau du plateau de plasticité, l'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles montre l'apparition de deux pics de diffraction $(00\bar{1})$ et $(10\bar{3})$ dans la direction méridionale (direction de traction). Comme ceci a été décrit dans le paragraphe 4.3.3.1(i), il s'agit de la diffraction de la phase amorphe périodique. En effet, les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe interlamellaire tendent à s'arranger selon la direction de la sollicitation formant ainsi une structure ordonnée caractérisée par une distance interréticulaire inférieure à la longueur de l'axe $\vec{c}$ de la maille triclinique de la structure cristalline (d=1,075 nm). Au fur et à mesure que le matériau se déforme l'intensité des ces pics de diffraction et donc de cette mésophase augmente suite au débobinage des chaînes

macromoléculaires de la phase cristalline et leur arrangement dans le sens de la sollicitation. Le facteur d'Hermans décroit alors d'une manière significative décrivant l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe et de la phase cristalline dans la direction de la sollicitation. Pendant ce stade de durcissement microstructural un phénomène de fragmentation des lamelles cristallines se produit formant ainsi une microstructure fibrillaire (Balta-Calleja and Peterlin 1969).

La figure 4.24 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1} ainsi que le taux de cristallinité déterminé par WAXS au cours de la déformation. Comme ceci a été détaillé dans la partie 4.2.1 de ce chapitre, la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} caractérise l'ordre et le désordre microstructural en fonction de l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM). En effet, plus FWHM est faible, plus le matériau présente une microstructure ordonnée (semi-cristalline) et vice versa. De plus, la figure E.8 de l'annexe E et la figure 4.24 montre une évolution du taux de cristallinité du matériau en fonction de la déformation. Dans le domaine viscoélastique ($0<\varepsilon_{33}<0{,}045$), le taux de cristallinité ainsi que FWHM de la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1} ne présente pas d'évolution significative. Leurs valeurs demeurent constantes jusqu'à ce que la plasticité soit initiée. Au début du domaine de plasticité, le taux de cristallinité commence à diminuer considérablement ce qui explique l'évolution de FWHM qui commence à augmenter caractérisant ainsi l'installation du désordre au sein du matériau dû à la perte de la structure cristalline.

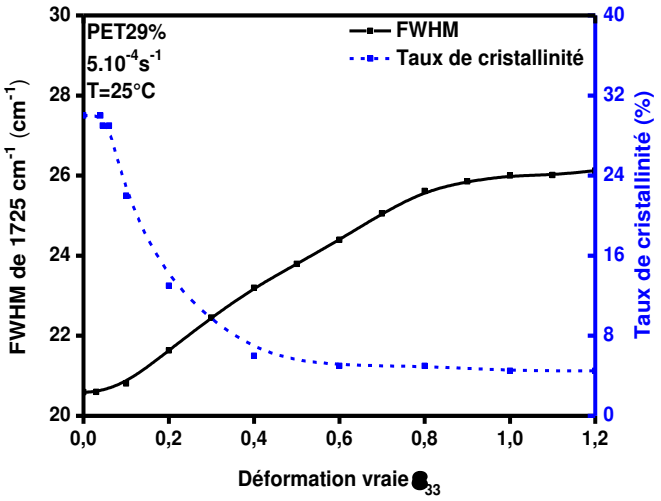


Figure 4.24 : Evolution de la microstructure du PET29% isotrope. (a) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1} et (b) évolution du taux de cristallinité du matériau déterminé par WAXS en fonction de la déformation en traction uniaxiale à température ambiante à $5.10^{-4}s^{-1}$.

La diffraction des rayons X permet de décrire l'évolution de la microstructure du matériau selon deux échelles différentes à savoir l'orientation des chaines macromoléculaires dans le cas de l'étude par WAXS mais aussi l'orientation des lamelles cristallines lors d'une analyse par diffraction des rayons X aux petits angles. La microstructure susceptible de se développer lors de l'étirage du PET29% est de type microfibrillaire caractérisée par un empilement de lamelles cristallines séparées par une phase amorphe orientée. Cette microstructure est généralement caractérisée par un angle Φ entre l'axe de la sollicitation et celui de la normale au plan des lamelles cristallines ainsi qu'un angle θ formé par la direction des chaînes des cristallites et la direction d'étirage. Les fibrilles sont quant à elles caractérisées par un angle α formé par les extrémités des cristallites et l'angle de la sollicitation comme l'ont décrit Stockfleth *et al.* (Stockfleth, Salamon et al. 1993). L'orientation très marquée des microfibrilles donne des clichés SAXS à deux tâches dans le sens de la traction. Dans ce cas l'angle Φ est négligeable ce qui correspondrait à un empilement de lamelles cristallines séparés par une phase amorphe isotrope ou orientée (Figure 4.25-a). Des clichés SAXS à quatre tâches sont susceptibles d'être observés où deux cas de figures se présentent :

- la normale aux plans des cristallites décrit un angle Φ non négligeable avec la direction de la sollicitation (Φ≈0) et les axes des fibrilles et des chaînes constituant les lamelles cristallines sont confondus avec celui de la traction (α=θ=0) (Figure 4.25-b),
- les clichés SAXS à quatre tâches sont représentatifs d'un arrangement des lamelles cristallines en couches très régulières (Figure 4.25-c).

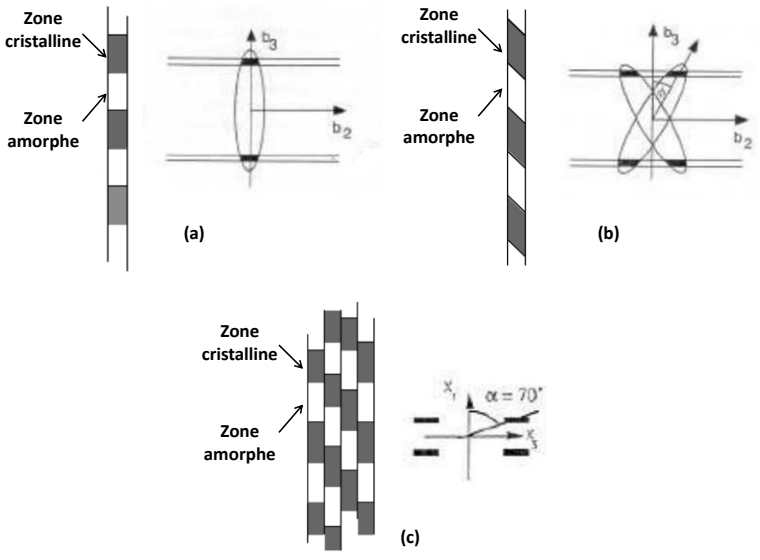


Figure 4.25 : Schéma des structures fibrillaires associées à chaque type de clichés SAXS (a) clichés SAXS à deux tâches, (b) clichés SAXS à quatre tâches (α=θ=0) et (c) clichés SAXS à quatre tâches d'une structure lamellaire régulière (Abou-Kandil and Windle 2007, Picard 2008).

Différentes études ont été réalisées sur le développement de la microstructure au cours de la déformation du PET semi-cristallin (Göschel, Deutscher et al. 1996, Mahendrasingam, Blundell et al. 2003, Gowd, Ramesh et al. 2004, Abou-Kandil and Windle 2007, Perret, Reifler et al. 2013). La figure 4.26 montre l'évolution de l'intensité diffusée *I* selon l'angle azimutal φ obtenue à partir des clichés de diffusion des rayons X aux petits angles SAXS présentés dans la figure 3.36 du chapitre 3. Il est à noter que l'angle azimutal nul (φ=0°) correspond à l'axe perpendiculaire à la direction de sollicitation.

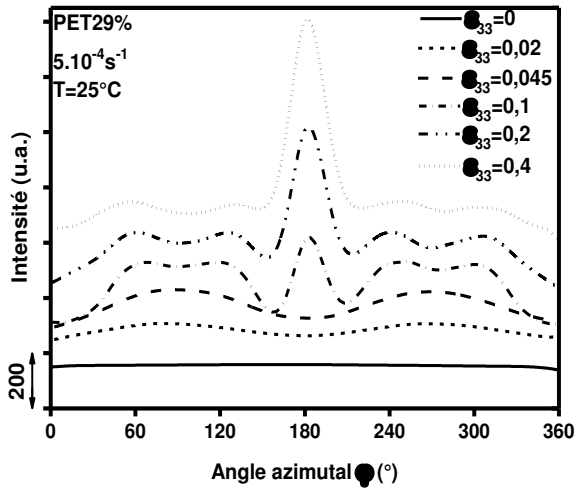


Figure 4.26 : Profils d'intensités obtenus par SAXS en fonction de l'angle azimutal pour le PET29% déformé en traction uniaxiale à 25°C à $5.10^{-4}s^{-1}$.

Au cours de la déformation, la microstructure de notre matériau d'étude change d'une structure semi-cristalline isotrope caractérisée par un profil d'intensité constant selon l'angle azimutal à une structure semi-cristalline orientée caractérisée par une séparation lamellaire suivie d'une diminution du taux de cristallinité (Figure 4.24) ainsi que d'un arrangement en une structure fibrillaire (apparition d'une représentation en quatre tâches dans les clichés SAXS).

Deux principales approches ont été utilisées afin d'expliquer la diffusion en quatre tâches dans les clichés SAXS. La première confirme que les lamelles cristallines, dont les faces sont inclinées par rapport à l'axe de la sollicitation, sont indépendantes des lamelles cristallines voisines. Dans ce cas, l'angle d'inclinaison Φ est égal à l'angle formé par l'axe de la sollicitation et celui de l'intensité maximale enregistrée. La deuxième est caractérisée par une étroite corrélation entre les cristaux voisins formant ainsi une structure en échiquier tridimensionnelle. Dans le domaine viscoélastique ($0<\varepsilon_{33}\leq 0{,}045$), les profils azimutaux présentent une augmentation de l'intensité dans le sens de la sollicitation (φ=90° et φ=270°) décrivant ainsi

deux bosses assez larges. Ces tendances montrent qu'il s'agit du phénomène de séparation des lamelles cristallines (augmentation de la longue période dans le sens de l'étirement) dû au phénomène de cisaillement et à la déformation de la phase amorphe interlamellaire qui tend à s'arranger selon l'axe de la sollicitation. A partir de ε_{33}=0,1, le matériau se déforme plastiquement. L'intensité azimutale décrit une tendance différente de celle observée dans le domaine viscoélastique. Il s'agit de l'apparition de clichés SAXS à quatre tâches caractérisés par le développement de quatre pics selon le profil azimutal de part et d'autre d'un pic central caractéristique de la diffusion équatoriale (Figure 3.36 du chapitre 3). La figure 4.26 montre que la position des pics change au cours de la déformation. En effet, ils tendent à se rapprocher de plus en plus de la diffusion équatoriale. Cette évolution est due à l'augmentation de la longue période selon l'axe de la sollicitation (Tableau 3.2 du chapitre 3). De plus, étant donné que l'angle d'inclinaison $\Phi=\varphi$ par rapport à l'axe de traction relevé à ε_{33}=0,1 est égal à 30°, notre matériau d'étude développe une structure semblable à celle décrite dans la figure 4.25 (b). Cet angle d'inclinaison tend à augmenter au cours de la déformation. En effet, à ε_{33}=0,2 et ε_{33}=0,4, les valeurs de Φ sont respectivement égales à 35° et 40°. L'évolution de l'angle d'inclinaison Φ au cours de la déformation montre que la structure de notre matériau est susceptible de se transformer de l'état présenté dans la figure 4.25 (b) à celui présenté dans la figure 4.25 (c). La figure 4.26 ne présente que les profils d'intensité pour les valeurs de déformation vraie comprises entre 0 et 0,4 car la structure est tellement étirée et le taux de cristallinité est au plus bas au-delà de ε_{33}=0,4 (Figure 4.24) que la diffusion de la structure cristalline disparait compte tenu des conditions expérimentales utilisées (paragraphe 2.1.3.1.3(iv) du chapitre 2).

La figure 4.27 montre l'évolution de l'orientation des chaînes macromoléculaires par WAXS et par spectroscopie Raman en fonction de la déformation vraie pour le PET29% isotrope déformé en traction uniaxiale à 25°C et à $5.10^{-4}s^{-1}$. D'après les valeurs du facteur d'orientation d'Hermans moyen ainsi que le rapport d'orientation $\frac{I_{1616\,cm^{-1}(para)}}{I_{1616\,cm^{-1}(anti)}}$ déterminé par Raman, aux grandes déformations, toutes les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline et de la phase amorphe sont orientées selon l'axe de traction.

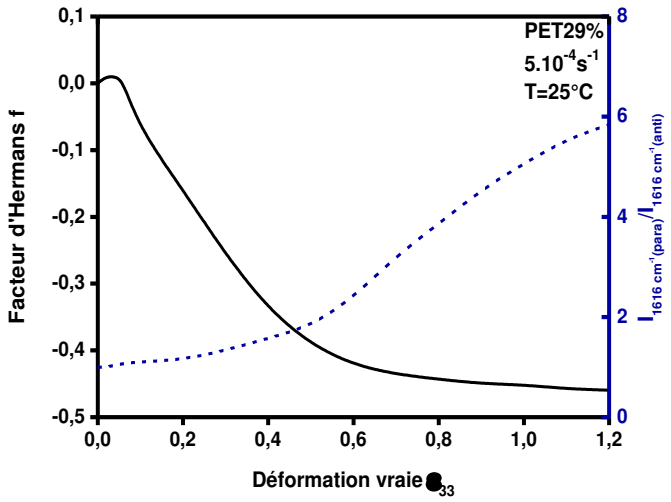


Figure 4.27 : Orientation des chaînes macromoléculaire du PET29% déformé en traction uniaxiale à 25°C à $5.10^{-4}s^{-1}$ déterminée par le facteur d'Hermans et par le ratio Raman $\frac{I_{1616\,cm^{-1}(para)}}{I_{1616\,cm^{-1}(anti)}}$ en fonction de la déformation vraie.

Dans le domaine viscoélastique ($\varepsilon_{33} \leq 0{,}045$), les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe se désenchevêtrent et tendent à s'orienter dans le sens de la traction par le phénomène de cisaillement et de séparation des lamelles cristallines. Le facteur d'Hermans tend à augmenter légèrement dans le domaine viscoélastique car les lamelles cristallines dont la distribution initiale est isotrope, tendent à s'orienter avec un angle de 45° par rapport à la direction de sollicitation suite au processus de glissement et de séparation lamellaire. L'orientation des chaînes macromoléculaires déterminée par spectroscopie Raman commence quant à elle à augmenter légèrement. Etant donné que le ratio considéré décrit l'évolution de la bande vibrationnelle située à 1616 cm^{-1} caractéristique de la vibration du noyau aromatique au cours de la déformation, l'orientation des chaines macromoléculaires due à l'étirement de la phase amorphe est détectée. Au niveau de la limite élastique, la phase amorphe continue à s'orienter de plus en plus. A partir de la valeur de déformation de 0,1 au niveau de l'adoucissement structural, le facteur d'orientation d'Hermans commence à décroître d'une manière significative, ce qui veut dire que les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe sont complètement étirées et les lamelles cristallines s'orientent selon un angle d'inclinaison qui augmente avec la déformation. Cette orientation se poursuit et tend à former une structure fibrillaire caractérisée par des cristaux de plus en plus petits suite au phénomène de la fragmentation des lamelles cristallines. Contrairement au facteur d'Hermans, le critère d'orientation Raman montrent une orientation progressive des chaînes macromoléculaires. Les différences observées dans les mesures de l'orientation macromoléculaire déterminées par WAXS et par Raman s'expliquent par le fait que chacune de ces techniques ne sonde pas le même domaine d'analyse. En effet, le facteur d'orientation d'Hermans prend en considération la distribution des chaines

macromoléculaires selon l'angle azimutal, alors que la spectroscopie Raman à lumière polarisée suit l'orientation des liaisons covalentes des chaînes macromoléculaires dans le sens de la sollicitation.

4.3.4 Micromécanismes de l'endommagement volumique

L'objectif de cette partie est de discuter l'évolution de l'endommagement volumique déterminé par spectroscopie Raman en tenant en compte de l'influence de la température et de la vitesse de déformation. De plus les étapes de l'endommagement volumique sont identifiées par la caractérisation des éléments diffuseurs.

Bien que le système de VidéoTraction™ soit l'une des techniques permettant de déterminer *in situ* la déformation volumique en traction uniaxiale, elle ne nous a pas permis d'avoir des résultats cohérents dans le cas du PET bien que la géométrie des éprouvettes utilisées remplissent les conditions nécessaires à savoir une géométrie massive pour laquelle le rapport largeur sur épaisseur est compris entre 1 et 2. Des mesures par radiographie X basée sur la variation de la densité du PET ont permis de déterminer, *post mortem*, l'endommagement volumique pour chaque taux de déformation après relaxation et recouvrance à contrainte nulle. De la même manière, des mesures *post mortem* par spectroscopie Raman ont été réalisées. La corrélation des résultats obtenus par radiographie X et par spectroscopie Raman montrent que cette dernière est suffisamment efficace pour déterminer l'endommagement volumique dans le cas du PET (Figure 3.28 du chapitre 3).

Une étude approfondie a été réalisée par Chaudemanche (Chaudemanche 2013, Chaudemanche, Ponçot et al. 2014) sur le couplage Spectroscopie Raman et VidéoTraction™ afin de déterminer les conditions expérimentales adéquates à l'étude de l'endommagement volumique du PP/EPR et l'influence de la focalisation sur l'intensité Raman (Intensité Raman rétrodiffusée perçue par le capteur CCD après excitation des liaisons chimiques du matériau calculée par intégration de l'aire sous le spectre après soustraction de la ligne de base). Le spectromètre Raman utilisé est en configuration de rétrodiffusion avec un laser dont la longueur d'onde est de 785 nm. Il a conclu que la lentille permet d'avoir un domaine d'analyse de ±1 cm autour de la distance focale sans changement de l'intensité Raman est une lentille dont la distance focale est égale à 200 mm. Ce type de lentille permet d'étudier un volume d'analyse appelé WAIST (zone du laser focalisé dans l'échantillon) de l'ordre de 0,16 mm^3, un cylindre de focalisation d'un diamètre d_0 de 80 µm et une résolution axiale L de 35 mm (Figure 4.28).

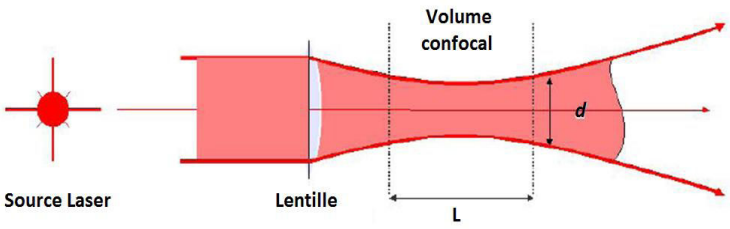


Figure 4.28 : Géométrie du WAIST du laser.

4.3.4.1 Endommagement volumique déterminé par spectroscopie Raman

Les travaux prometteurs de Ponçot (Ponçot 2009) et Martin (Martin 2009) confirmés par ceux de Chaudemanche (Chaudemanche 2013) ont permis de montrer qu'il existe une étroite relation entre l'augmentation de l'intensité totale intégrée sous le spectre Raman et la diffusion de la lumière due à l'apparition de diffuseurs, à savoir des cavités ou des micro domaines cisaillés (défauts sans déformation volumique) au sein du matériau au cours de sa déformation comme décrit par Chabert (Chabert 2002). La diffusion de lumière est expliquée par la théorie de Mie. Elle permet de déterminer le champ électromagnétique autour de la particule siège de l'interaction caractérisée par une grandeur appelée longueur de transport qui dépend de la section efficace de dispersion, la fonction de phase et un facteur d'anisotropie. Cette grandeur est, d'une manière générale, inversement proportionnelle à la fraction volumique des diffuseurs. En confrontant l'évolution de la longueur de transport à celle de l'intensité Raman, Chaudemanche (Chaudemanche 2013) observe une corrélation entre les deux grandeurs décrivant une évolution de l'intensité Raman en trois zones au cours de la déformation comme ceci a été observé dans la Figure 3.27 du chapitre 3 pour le cas du PET. La première zone, délimitée par une déformation vraie ε_{33} comprise entre 0 et ε_{st} (« start » : début de l'apparition des diffuseurs) est caractérisée par une intensité Raman constante et une longueur de transport qui varie très peu. Plus l'intervalle [0, ε_{st}] est réduit, plus tôt apparaissent les diffuseurs au sens de la diffusion de Mie. La zone 2, délimitée par ε_{33} comprise entre ε_{st} et ε_{cr}, décrit une augmentation de l'intensité Raman vers une valeur maximale à ε_{cr} et une diminution de la longueur de transport vers une valeur minimale au même taux de déformation (ε_{cr}). Etant donné que la longueur de transport est inversement proportionnelle à la fraction volumique des diffuseurs, sa diminution est expliquée soit par l'accroissement de la taille des diffuseurs soit par l'augmentation de leur nombre ou les deux phénomènes simultanément. La zone 3 est quant à elle initiée au taux de déformation ε_{33}=ε_{cr}. Elle est caractérisée par une diminution de la diffusion Raman et la stabilisation de l'évolution de la longueur de transport à un seuil minimum. La diffusion dans le matériau reste

constante à la longueur d'onde choisie (785 nm). Dans cette zone, la taille des diffuseurs n'évolue plus ou très peu. En résumé, les similitudes observées entre la diffusion de lumière et l'intensité Raman au cours de la déformation permettent de justifier la sensibilité de la spectroscopie Raman aux diffuseurs et à leur quantité dès lors que leur taille le permet.

(i) Corrélation entre l'évolution de l'intensité Raman et le comportement vraie du PET

Dans le chapitre 3, l'évolution de l'intensité totale intégrée du PET au cours de la déformation permet de distinguer les mêmes trois zones décrites précédemment et dont les tendances changent selon la morphologie initiale du matériau et selon la vitesse de déformation étudiée. Les résultats présentés dans la figure 4.29, montrent les évolutions de l'intensité Raman et de la loi de comportement mécanique du PET3% à différentes températures (25, 83 et 90°C) et du PET29% à température ambiante à la vitesse de déformation $5.10^{-4}s^{-1}$.

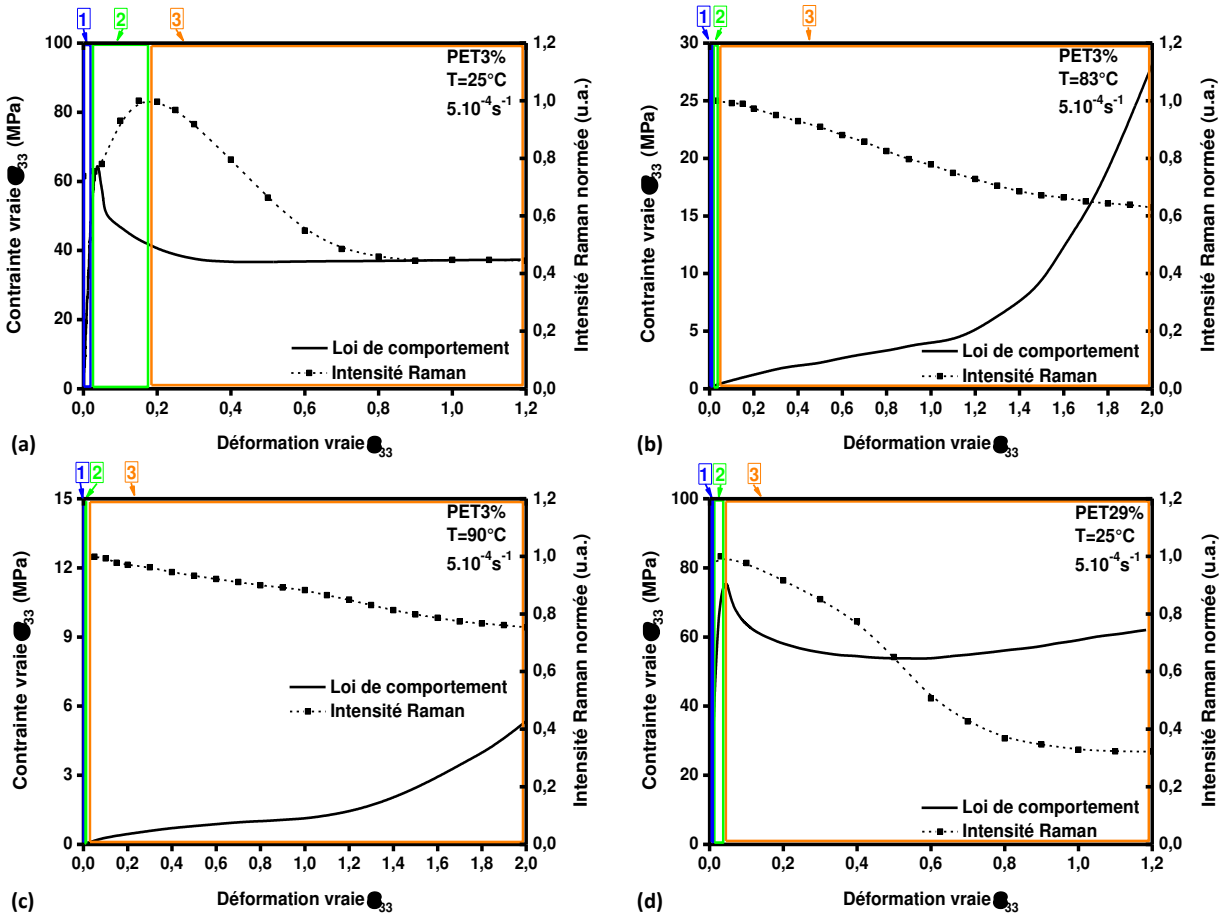


Figure 4.29 : Evolution de l'intensité Raman et de la contrainte vraie au cours de la déformation du PET3% (a) à température ambiante, (b) à 83°C, (c) à 90°C et du (d) PET29% en fonction de la déformation vraie axiale.

- Zone 1

Dans le cas où le PET est semi-cristallin ou quasi-amorphe déformé à des températures supérieures à celle de sa température de transition vitreuse (Figure 4.29-b, c et d), la zone 1 est

très restreinte voire quasi inexistante. Le PET3% isotrope déformé à température ambiante est caractérisé par une zone 1 plus large (Figure 4.29-a). En effet, elle s'étend sur un intervalle de déformation d'environ 0,03, correspondant au taux de déformation à son seuil de plasticité. Etant donné qu'ils participent à la diffusion de la lumière du laser, l'apparition des premiers diffuseurs, caractérise la transition entre la zone 1 et la zone 2. Dans la zone 1, caractéristique du domaine viscoélastique du PET3% déformé à 25°C, une légère augmentation de l'intensité Raman est observée. En effet, étant donné que le domaine viscoélastique est caractérisé par un domaine élastique où la contrainte est proportionnelle à la déformation (Loi de Hooke) et un domaine de déformation anélastique où apparaissent des bandes de cisaillement, la nucléation et la croissance de ces microdomaines cisaillés engendrent cette légère augmentation de l'intensité Raman jusqu'au seuil de plasticité. Pour le PET3% déformé à 83 et 90°C, la zone 1 est inexistante (Figure 4.29-b et c). Ceci est expliqué par l'absence d'un domaine viscoélastique. Pour le PET29% (Figure 4.29-d), le signal Raman collecté est essentiellement dû à la structure semi-cristalline du matériau (éprouvette initialement blanche).

- Zone 2

La zone 2 est surtout observable pour le PET3% déformé à température ambiante (Figure 4.29-a). L'augmentation de l'intensité Raman commence à apparaitre légèrement avant le seuil de plasticité. Etant donné que l'augmentation de l'intensité Raman est la conséquence de l'apparition des diffuseurs qu'ils soient sous forme de cavités ou de domaines cisaillés (Chabert 2002), cette tendance confirme que les diffuseurs apparaissent un peu avant le seuil de plasticité bien précisément dans la zone anélastique du domaine viscoélastique. La zone d'apparition des diffuseurs a fait l'objet de plusieurs études ne donnant pas forcément les mêmes conclusions. En effet, Butler *et al.* (Butler, Donald et al. 1998) ont confirmé que la nucléation des cavités est la conséquence du cisaillement des lamelles cristallines excluant ainsi le fait qu'ils apparaissent avant la plasticité. Néanmoins, certains travaux comme ceux de Pawlak *et al.* (Pawlak and Galeski 2005) et Addiego *et al.* (Addiego, Patlazhan et al. 2015) ont montré que les diffuseurs peuvent apparaitre dans le domaine viscoélastique. Pour le PET29% déformé à température ambiante, la zone 2 couvre le domaine viscoélastique. En effet, la figure 4.29 (d) montre que la transition entre la zone 2 et la zone 3 se fait au seuil de plasticité marquant ainsi le début de l'adoucissement structural dû à l'apparition de défauts structuraux au sein du matériau. Contrairement au PET3% déformé en température ambiante, pour le PET3% déformé au-dessus de sa température de transition vitreuse, la zone 2 est inexistante ce qui confirme que plus la température augmente moins il y a de l'endommagement volumique.

- Zone 3

La transition entre la zone 2 et la zone 3 est caractérisée par un taux de déformation notée ε_{cr} à partir duquel l'intensité Raman commence à diminuer. D'après la thèse de Chaudemanche (Chaudemanche 2013) cette zone débute lorsque l'évolution de la longueur de transport atteint son asymptote caractérisant une diffusion de lumière constante. Cette observation montre que les diffuseurs atteignent la taille suffisante pour ne plus influencer l'évolution de la diffusion de lumière dont la longueur d'onde est de 785 nm. Il est donc nécessaire de regarder de plus prêt la nature de ces diffuseurs ce qui va être développé dans les parties suivantes.

(ii) Influence de la vitesse et de la température sur l'endommagement volumique déterminé par spectroscopie Raman

Les travaux de Ponçot (Ponçot 2009) et Martin (Martin 2009) dans un premier temps et ceux de Chaudemanche (Chaudemanche 2013) dans un second temps ont permis d'établir un critère Raman qui permet de déterminer l'évolution de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman au cours d'un essai de traction. En effet, les figures 3.34 et 3.35 du chapitre 3 montrent les évolutions de ce critère présenté dans l'équation 3.2.

Un effet de la vitesse de déformation et de la température sur l'endommagement dans le matériau est observé. Cette influence a été mise en évidence sur des éprouvettes déformées en même temps que les acquisitions Raman sont réalisées dans le cas du PET3% déformé à température ambiante, 83 et 90°C et dans le cas du PET29% déformé à 25°C.

Les figures 3.34 et 3.35 montrent que quelle que soit la morphologie initiale du matériau, l'endommagement volumique diminue quand la température augmente ou quand la vitesse de déformation diminue. En effet, plus la température augmente, plus la mobilité des chaines augmentent induisant une plus grande orientation macromoléculaire et un plus faible endommagement volumique. De telles observations ont été faites par différents auteurs (Naqui and Robinson 1993, Castagnet, Gacougnolle et al. 2000, Castagnet and Deburck 2007). Ils ont étudié l'influence des différents paramètres d'essai sur la valeur du coefficient de Poisson ν dans la zone purement élastique du domaine viscoélastique. Etant donné que ce coefficient est inversement proportionnel à la force de cohésion des liaisons de van der Waals entre les chaînes macromoléculaires qui elle-même est inversement proportionnelle à l'évolution de la température, quand v augmente (température augmente) l'écoulement des chaînes macromoléculaires est facilité et le phénomène de frottement entre les chaînes macromoléculaires diminue lorsque la vitesse de déformation diminue. L'apparition des cavités par la destruction des liaisons covalentes au niveau de la phase amorphe est donc un phénomène

thermiquement activé. L'augmentation de la taille des cavités est engendrée par la rupture des fibrilles liant les surfaces des crazes (Figure 1.20 du chapitre 1). La mobilité des chaînes macromoléculaires augmente avec l'augmentation de la température et l'énergie nécessaire à la rupture de ces liaisons covalentes diminue ce qui défavorise la rupture de ces fibrilles.

Dans le domaine de plasticité, les modifications structurales des matériaux sont la conséquence de l'apparition de la cavitation ou de la diminution de la cristallinité. D'après les travaux de Castagnet *et al.* (Castagnet, Gacougnolle et al. 2000) dans le cas des matériaux semi-cristallins, quand l'écoulement visqueux de la phase amorphe interlamellaire ne peut plus s'accommoder avec la contrainte macroscopique appliquée, les mécanismes responsables de l'endommagement volumique sont déclenchés. Donc une augmentation de la température et une diminution de la vitesse de sollicitation facilitent la déformation de la phase amorphe ce qui implique un retard dans l'apparition de la cavitation au sein du matériau. La figure 4.24 montre que le taux de cristallinité de notre matériau d'étude à l'état semi-cristallin diminue sensiblement au cours de la déformation. Ceci nous mène à dire que la fragmentation des lamelles cristallines est un mécanisme de déformation majoritaire c'est-à-dire que l'endommagement volumique est important dû à la fois à la création de défauts dans la zone amorphe interlamellaire mais aussi à la destruction des lamelles cristallines. Ceci expliquerait le fait que le taux d'endommagement volumique déterminé par le critère Raman pour le PET29% est plus important que celui déterminé pour le PET3%, les deux étant déformés à température ambiante (Figure 3.34-b).

4.3.4.2 Observations et caractérisation de l'endommagement volumique par SAXS, MEB et Microscopie Optique en Transmission

L'évolution de l'intensité Raman a montré l'apparition de diffuseurs au sein du matériau. La présence de ces diffuseurs peut être expliquée par le changement des degrés de transparence de la zone déformée de l'éprouvette. En effet, pour le PET déformé à température ambiante, les éprouvettes de PET3% passe d'une transparence parfaite à une transparence turbide tandis que les éprouvettes de PET29% semi-cristallin passent d'un blanc opaque à un blanc translucide dû à la fragmentation de la structure cristalline. Les éprouvettes de PET3% déformées à des températures supérieures à la température de transition vitreuse, ne présentent pas de changements de couleur détectables à l'œil nu. Ceci est expliqué par le faible endommagement volumique ayant lieu dans le cas de ces éprouvettes (Figure 4.29-b et c).

La spectroscopie Raman ne peut identifier que les diffuseurs dont la taille est équivalente à la langueur d'onde du lazer c'est la raison pour laquelle, dans cette partie, nous allons tenter d'identifier par d'autres techniques de caractérisation l'apparition des cavités à une échelle de

quelques nanomètres responsables de l'endommagement volumique de nos matériaux déformés en température ambiante et de caractériser leur évolution au cours de la déformation. La diffraction des rayons X aux petits angles réalisés sur les éprouvettes de PET3% déformées à température ambiante n'a pas donné de clichés SAXS exploitables vu que l'énergie utilisée (8 keV) ne nous a pas permis d'observer des changements au sein de notre matériau Par contre les clichés SAXS obtenus pour le PET29% sont présentés dans la figure 3.36 du chapitre 3.

Les observations obtenues par Microscopie Optique en Transmission (Figure 4.30-a et b) ont montré que quelle que soit la morphologie initiale du PET (PET3% ou PET29%) les mécanismes de l'endommagement volumique sont les mêmes.

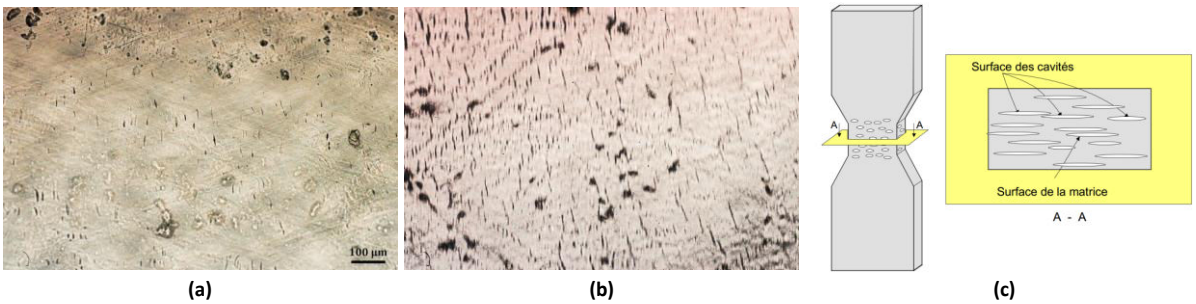


Figure 4.30 : Images *post mortem* obtenues par Microscopie Optique en Transmission des éprouvettes de (a) PET3% et de (b) PET29% déformés en traction uniaxiale à température ambiante jusqu'à ε_{33}=1,2 (Sens de la traction horizontal). (c) Représentation de la striction du VER d'une éprouvette de PET déformée en traction uniaxiale (Ponçot 2011) (Sens de la traction vertical).

En plus des bandes de cisaillement, des fissures sont observées pour les deux matériaux. Vu la taille de ces fissures pour des éprouvettes déformées jusqu'à ε_{33}=1,2, elles ne présentent pas une ouverture conséquente dans la direction de la sollicitation. Seule une multiplication de leur nombre et une certaine coalescence sont observées au détriment de l'augmentation de leurs tailles. Ils peuvent être modélisés sous forme de disque généralement appelés « penny-shaped cracks » orientés perpendiculairement à la direction de sollicitation (Ponçot 2011, Laiarinandrasana, Morgeneyer et al. 2012) (Figure 4.30-c).

La figure 4.31 montre l'évolution des clichés SAXS du PET29% au cours de sa déformation en traction uniaxiale à température ambiante avec une vitesse de déformation de $5.10^{-4}s^{-1}$.

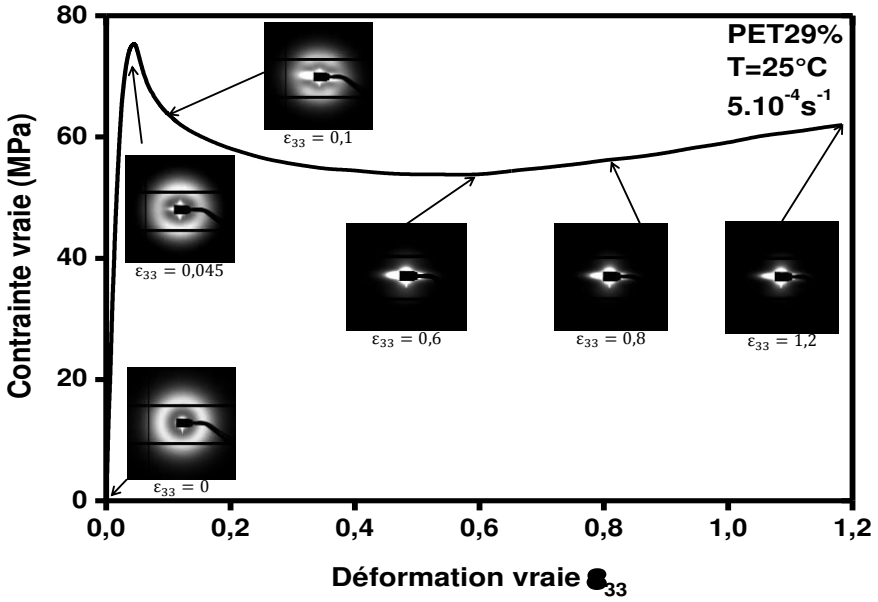


Figure 4.31 : Schéma de l'évolution des clichés SAXS du PET29% isotrope déformé en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ en température ambiante en fonction du comportement vrai du matériau. L'axe de la traction est vertical.

Les différents clichés de la figure 4.31 caractérisent l'évolution de la structure du matériau au cours de la déformation en traction uniaxiale. A ε_{33}=0, le cliché SAXS caractérise la structure semi-cristalline isotrope du PET. En effet, l'anneau de diffusion blanc est attribué à la diffusion isotrope de la longue période L_p. L'évolution des autres clichés montre à la fois l'évolution du motif semi-cristallin du matériau au cours de la déformation mais aussi l'apparition de défauts microstructuraux. Au seuil de plasticité (ε_{33}=0,045), nous observons encore la présence de l'anneau de diffusion de la structure semi-cristalline ainsi que la présence autour du « beam stop » d'une diffusion à la fois perpendiculaire et parallèle à l'axe de la sollicitation. Ces dernières indiquent l'apparition des premiers diffuseurs au niveau du seuil de plasticité, voire légèrement avant. Les intensités de diffusion sont les mêmes parallèlement ou perpendiculairement à la direction de traction indiquant ainsi que la taille des diffuseurs est la même dans les deux sens. Au cours de la déformation, juste après le seuil de plasticité, une diffusion équatoriale (perpendiculaire à la sollicitation) intense se développe au détriment de la diffusion méridionale (parallèle à la sollicitation). Plusieurs auteurs ont étudié les différentes possibilités de l'attribution de la diffusion équatoriale (Kawakami, Hsiao et al. 2005). D'après Brown *et al.* (Brown and Kramer 1981, Brown, Mills et al. 1985), la diffusion équatoriale est due à la formation de micro-vides ou à la formation d'une superstructure fibrillaire (Grubb, Prasad et al. 1991, Grubb and Prasad 1992, Ran, Fang et al. 2001, Ran, Zong et al. 2001). A en juger par l'intensité relativement élevée et la transparence de l'échantillon déformé, nous concluons que la diffusion équatoriale est due à la fois à la formation de crazes mais aussi au développement

d'une structure fibrillaire. Cette structure apparait suite à la fragmentation des lamelles cristallines dans le cas où le matériau est semi-cristallin et/ou à l'arrangement des chaînes macromoléculaires dans la direction de sollicitation dans le cas où le matériau est initialement amorphe. La figure 4.32 illustre la formation de la structure fibrillaire grâce à une image obtenue par MEB d'un faciès de rupture d'une éprouvette de PET3% déformée en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ jusqu'à ε_{33}=1,2 à température ambiante.

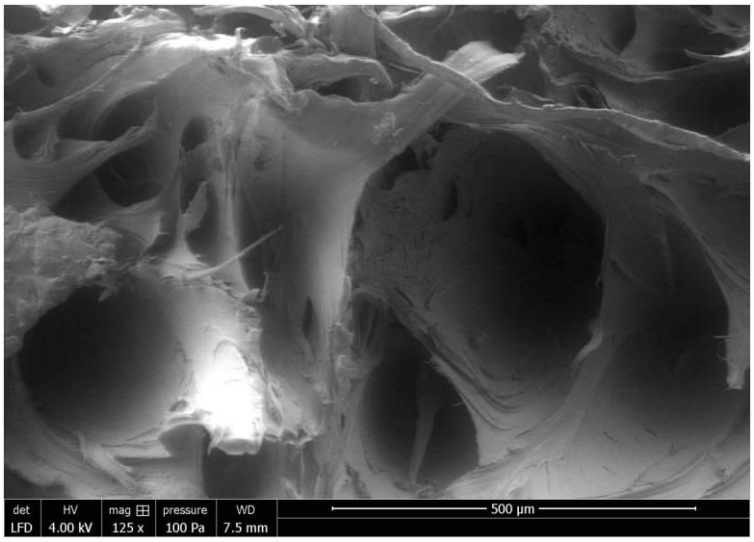


Figure 4.32 : Image MEB d'un faciès de rupture d'une éprouvette de PET3% déformée en traction uniaxiale à $5.10^{-4}s^{-1}$ à température ambiante.

Les résultats SAXS montrent, non seulement l'apparition de craquelures dans le matériau, mais aussi le développement des chaînes macromoléculaires vers une structure amorphe très orientée formant ainsi une mésophase périodique caractérisée par une superstructure fibrillaire. En effet, la mésophase est caractérisée à la fois par un net pic de diffraction méridionale (mésophase périodique) mais aussi par une diffusion équatoriale en forme de lobe (Mahendrasingam, Blundell et al. 2003, Kawakami, Hsiao et al. 2005). L'apparition de cette diffusion équatoriale est en accord avec l'alignement des chaines macromoléculaires parallèlement à la direction de la sollicitation formant ainsi la phase smectique dont la structure est détaillée dans les paragraphes précédents. D'après Kawakami *et al.* (Kawakami, Hsiao et al. 2005) et Mahendrasingam *et al.* (Mahendrasingam, Blundell et al. 2003), la diffusion équatoriale est associée à l'apparition d'une structure sous forme de colonnes comprenant de la mésophase smectique ordonnée.

En résumé, au cours de sa déformation, et quelle que soit sa morphologie initiale isotrope (amorphe ou semi-cristalline), le PET développe des micromécanismes de déformation similaires dont la prépondérance de l'un par rapport à l'autre dépend des conditions de l'essai mécanique.

Dans le domaine viscoélastique, seuls les déplacements des chaînes macromoléculaires les unes par rapports aux autres sont détectés. Au niveau du seuil de plasticité voire légèrement avant, des mécanismes de cisaillement caractérisés par l'apparition de bandes de cisaillement orientées à ±45°C sont observés. Suite au développement de ces bandes de cisaillement, le cliché SAXS à ε_{33}=0,045 montre deux types de diffusion parallèle et perpendiculaire à la sollicitation illustrant l'apparition de crazes dont la taille est homogène. Au niveau de l'adoucissement structural, la diffusion équatoriale observée dans le cliché SAXS à ε_{33}=0,1 est très intense ce qui confirme le développement de la forme et de la population de ces crazes qui voient leurs tailles se stabiliser au fur et à mesure que le taux de déformation augmente. Cette stabilisation est prouvée par l'absence de changement dans les clichés SAXS enregistrés à ε_{33}>0,6. Pour ε_{33}>0,1, la diffusion équatoriale voit son intensité baisser ce qui donne lieu à la diffusion de la structure fibrillaire. Etant donné que la mobilité moléculaire au cours de la déformation du PET dépend de la température et de la vitesse de la déformation, elle a donc une influence déterminante sur l'apparition des différents micromécanismes de déformation.

4.4 Détermination des lois de comportement intrinsèque du PET3% et du PET29%

Afin de déterminer les lois de comportement vrai, nous devons prendre en compte la proportion et la taille des cavités présentes dans nos éprouvettes. La technique de détermination de la loi de comportement intrinsèque est détaillée dans l'annexe F. Quand l'endommagement volumique est élevé, l'influence du facteur de forme β devient très importante. Les images obtenues par microscopie optique en transmission présentes dans les figures 3.31 du chapitre 3 et 4.30, montrent que les cavités qui se forment au sein de notre matériau pendant sa déformation ont une forme de disques ce qui correspond à un facteur de forme β=0.

Le calcul des lois de comportement vrai intrinsèque est réalisé en utilisant les expressions décrites dans l'équation 4.5 en accord avec la géométrie des cavités présentes dans notre matériau (β=0).

$$\begin{cases} \varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \varepsilon_v \\ \sigma_{33int.} = \sigma_{33} \end{cases} \quad (4.5)$$

où $\varepsilon_{33int.}$ est la déformation vraie intrinsèque, ε_{33} est la déformation axiale vraie, ε_v est l'endommagement volumique, $\sigma_{33int.}$ est la contrainte vraie intrinsèque et σ_{33} est la contrainte vrai. Ces relations montrent que suivant la valeur de l'endommagement volumique, le comportement réel du matériau est plus ou moins différent du comportement expérimental. En

effet, pour un endommagement volumique positif, la contrainte intrinsèque du polymère est identique à la contrainte globale et la déformation intrinsèque est inférieure à la déformation globale.

Les comportements vrais présentés dans la partie 1.3 du chapitre 3 sont corrigés afin de prendre en considération l'endommagement volumique déterminés par spectroscopie Raman. La figure 4.34 montre les comportements vrais intrinsèques du PET3% déformé à température ambiante, à 83 et à 90°C et du PET29% déformé à température ambiante.

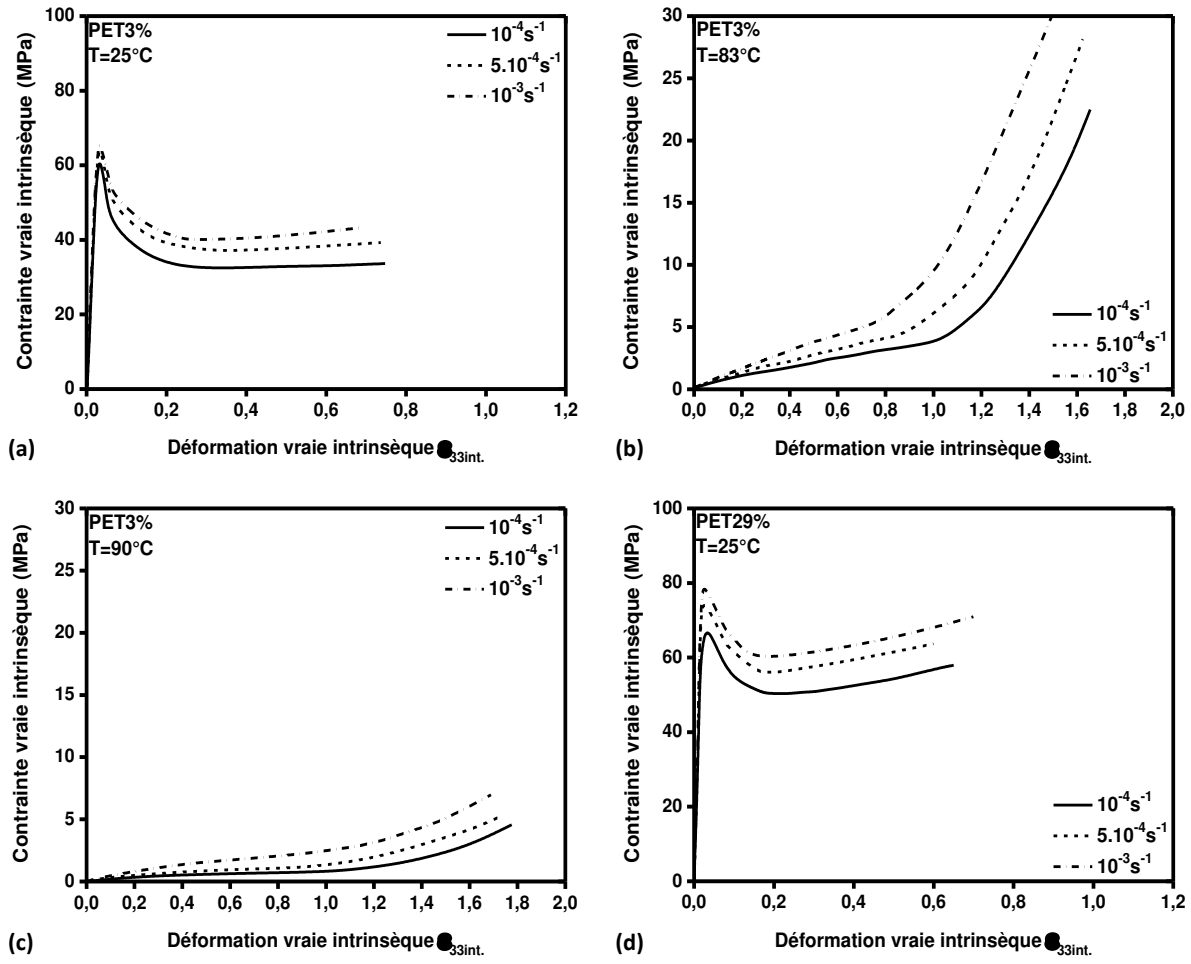


Figure 4.33 : Comportement mécanique vrai intrinsèque en traction uniaxiale du PET3% à (a) 25°C, (b) 83°C, (c) 90°C et du (d) PET29% à 25°C à différentes vitesses de déformation.

Quelle que soit la morphologie initiale et la température à laquelle le PET est déformé, les courbes de comportement vrai intrinsèque en fonction de la déformation ont des évolutions quasi-parallèles au fur et à mesure que la déformation augmente puisque l'endommagement volumique déterminé par Raman montre une influence de la vitesse aux grandes déformations. Le durcissement plastique intrinsèque prenant en compte le développement de l'endommagement volumique dans le PET est supérieur au durcissement plastique global

présenté dans les figures 3.7, 3.8 et 3.10 du chapitre 3. Les observations des lois de comportement vraies intrinsèque montrent que le durcissement structural augmente plus que dans le comportement vrai global lorsque la vitesse de déformation augmente et diminue lorsque la température augmente pour une même vitesse de déformation à un même taux de déformation. Pour le PET3% et le PET29% déformés en température ambiante, le plateau de plasticité est réduit dans les comportements intrinsèques étant donné que la cavitation est initiée dès les premières valeurs de la déformation.

4.5 Etude de la mobilité moléculaire du PET *in situ* au cours de la déformation par analyse diélectrique dynamique

Compte tenu de la gamme de fréquence étudiée et de la structure hautement orientée obtenue suite à la sollicitation de notre matériau d'étude et étant donné que cette structure est caractérisée par l'arrangement du monomère du PET selon certains types de conformations, seule l'orientation des dipôles a été étudiée. En appliquant une tension électrique sinusoïdale à un matériau non déformé, un champ électrique apparait au niveau des électrodes induisant ainsi l'orientation des dipôles répartis sur la chaîne macromoléculaire selon la direction du champ électrique appliqué (Figure 4.34).

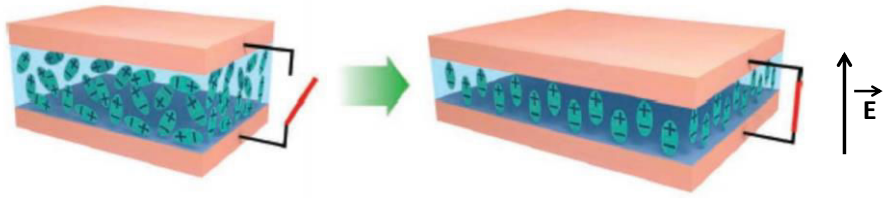


Figure 4.34 : Principe de l'orientation des dipôles dans un polymère diélectrique (Kim, Park et al. 2011).

Dans le paragraphe 3.4.4 du chapitre précédent, les évolutions des propriétés diélectriques, du PET3% et du PET29% ont été décrites en termes de variation de la permittivité relative ε', de l'indice de perte ε'' et du facteur de dissipation $tan\delta$ en fonction de la déformation vraie ε_{33} pour différentes valeurs de fréquence et en fonction de la fréquence pour différents taux de déformation vraie caractéristiques du comportement vrais de nos matériaux d'étude.

D'après les figures 3.38 et 3.40 du chapitre 3, les propriétés diélectriques montrent une évolution en quatre stades. Afin de faire le lien entre l'évolution des propriétés diélectrique et les

changements microstructuraux ayant lieu pendant la déformation du PET, la figure 4.35 montre l'évolution de la courbe de traction pour le PET3% et le PET29% et de l'indice de perte enregistré à une même valeur de fréquence f=5.10^5 Hz (valeur assez élevée afin d'éviter les signaux parasites à basses fréquences).

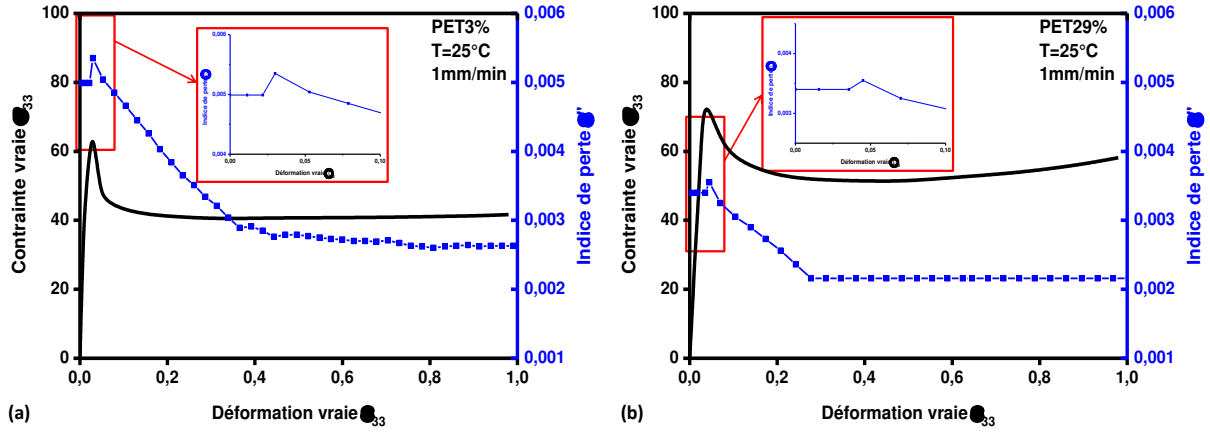


Figure 4.35 : Schéma juxtaposant la courbe de comportement mécanique et l'évolution de l'indice de perte ε'' enregistré à une même valeur de fréquence f=5.10^5 Hz pour (a) le PET3% et (b) le PET29% déformés en traction plane à 1mm/min (5.10^{-4}s^{-1}) à température ambiante.(L'évolution de $tan\delta$ est similaire).

- Stade 1 :

Le domaine viscoélastique est caractérisé par un mouvement de désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires et leur déplacement les unes par rapport aux autres sans donner lieu à une orientation particulière. Aux très faibles valeurs de la déformation (domaine purement élastique), le mouvement des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe est caractérisé par une modification des liaisons fortes et faibles inter et intramoléculaires (Lin and Argon 1994). Dans cette zone, le matériau présente toujours une structure isotrope désordonnée ce qui expliquerai l'évolution constante de l'indice de perte ε''.

- Stade 2 :

En dépassant le domaine purement élastique au fur et à mesure que la déformation augmente jusqu'au seuil de plasticité (domaine viscoélastique), le mouvement des chaînes est caractérisé par des rotations conformationelles des chaînes macromoléculaires amorphes engendrant une élasticité entropique au matériau (G'Sell and Dahoun 1994). La cohésion entre les chaînes est donc relativement faible et la déformabilité est importante : les chaînes amorphes interlamellaires subissent des écoulements visqueux (Castagnet, Gacougnolle et al. 2000). Etant donné que le PET est caractérisé par sa polarité due à la présence des atomes d'oxygène électronégatifs fournissant des dipôles dans le groupement ester (C = O et C – O), les rotations conformationelles caractérisent en effet un phénomène de relaxation dû à la rotation des dipôles

du matériau dans le sens du champ électrique appliqué. Comme ceci a été détaillé dans le paragraphe 1.5.2 du chapitre 1, ces relaxations engendrent une libération d'énergie par le matériau ce qui implique l'augmentation de la valeur de l'indice de perte ε'' jusqu'au niveau du seuil de plasticité ($\varepsilon_{33}=\varepsilon_{seuil}$) (Figure 4.35).

- Stade 3 :

D'après la figure 4.18 (a) pour le PET3% et la figure 4.23 pour le PET29%, le facteur d'orientation d'Hermans commence à diminuer sensiblement à partir du seuil de plasticité. Les chaînes macromoléculaires commencent à s'orienter progressivement dans le sens de la sollicitation. Les dipôles C – O initialement orientés selon la direction du champ électrique commencent à changer de direction et vont s'orienter selon la direction de sollicitation ce qui expliquera la diminution progressive de l'indice de perte. Au cours de sa déformation depuis l'état initial isotrope amorphe ou semi-cristallin, nous avons montré que le PET développe une certaine structure ordonnée appelée phase smectique (mésophase) caractérisée par une distance interréticulaire inférieure à la longueur de l'axe $\vec{c}$ de la maille triclinique de la structure cristalline. Bien que différente de la structure triclinique, cette mésophase est caractérisée par un arrangement des monomères similaire à celui du PET29%. La structure du monomère du PET responsable de la cristallinité et caractérisée par une conformation *tTt* : conformation *trans (t)* du groupement CO – O – CH_2 – C, conformation *trans (T)* du groupement éthylène glycol et une orientation *trans* T_B du groupement ester (Paragraphe 1.2.3 et Figure 1.3 du chapitre 1).

- Stade 4 :

Aux grandes valeurs de la déformation, ε'' atteint un minimum et continue à évoluer d'une manière constante jusqu'à la fin de l'essai. Dans cette étape, le matériau développe une structure fibrillaire caractérisée par une mésophase périodique et une orientation maximale des chaînes macromoléculaires dans la direction de traction. Les dipôles des liaisons C – O sont donc orientés perpendiculairement au sens du champ électrique appliqué. Tandis que les dipôles des groupements carbonyles (C = O) vont s'annuler étant donné qu'ils sont arrangés en conformation *trans*.

Afin de discuter l'effet de la déformation et de l'arrangement moléculaire au cours d'un essai de traction sur les relaxations susceptibles d'avoir lieu dans le matériau, nous avons tracé l'évolution des paramètres diélectriques en fonction de la fréquence appliquée pour chaque taux de déformation caractéristique des différentes zones détaillées précédemment. En effet les figures 3.41 et 3.43 du chapitre 3 montrent les évolutions de la permittivité ε^* (permittivité

relative ε' et indice de perte ε'') et du facteur de dissipation tanδ pour le PET amorphe et semi-cristallin pour le matériau non déformé (ε_{33}=0), au seuil de plasticité (ε_{33}=ε_{seuil}), à l'intersection entre la chute d'intensité et le plateau et à la fin de l'essai.

Il est à noter que l'intensité de la relaxation β augmente légèrement entre ε_{33}=0 et ε_{33}=ε_{seuil} correspondant à l'intervalle de déformation du domaine viscoélastique. En effet, ce domaine est caractérisé par une structure moléculaire désordonnée qui augmente légèrement les mouvements locaux de la phase amorphe (Hakme, Stevenson et al. 2006). Au fur et à mesure que la déformation augmente, les chaînes macromoléculaires tendent à s'arranger selon la direction de la sollicitation (et perpendiculairement au champ électrique appliqué) formant ainsi une phase amorphe orientée allant de la structure nématique à la phase smectique périodique. Cette structure est caractérisée par la chute de l'intensité de la relaxation secondaire β dû à la diminution de la fraction de la phase amorphe désordonnée au cours de la déformation quelle que soit sa morphologie initiale. En effet Hakme *et al.* (Hakme, Stevenson et al. 2006) ont montré que dans le cas de la déformation du PEN, dont la structure est similaire au PET, en dessous de sa température de transition vitreuse, la relaxation β, de même origine que celle du PET, suit deux tendances : une augmentation d'intensité due à sa structure initiale amorphe mobile désordonnée ne présentant aucun arrangement aux très faibles valeurs de la déformation ensuite une baisse d'intensité progressive de cette même relaxation provoquée par le développement d'une phase amorphe rigide ordonnée (mésophase).

4.6 Conclusion

Pour conclure, nous avons réussi dans ce chapitre à mettre en place un critère Raman (r_c^{Raman}) permettant non seulement d'évaluer quantitativement le taux de cristallinité du PET en lui appliquant un traitement thermique contrôlé mais aussi d'étudier l'évolution réelle de sa microstructure au cours d'un essai de traction. En effet, le suivi de r_c^{Raman} nous a permis d'observer l'évolution d'une structure ordonnée plus ou moins stable des chaînes macromoléculaires (mésophase) en fonction des paramètres d'essai bien avant le développement de la structure triclinique induite par la déformation.

De plus, une étude a été réalisée afin de mettre en place un critère Raman permettant de suivre en temps réel l'évolution de l'orientation macromoléculaire au cours de la déformation. Cette étude a permis de montrer une bonne corrélation entre les évolutions de ce critère et celle du facteur d'Hermans.

Des études par SAXS, tomographie X et microscopie optique en transmission *in situ* et *post mortem* à un essai de traction ont été réalisées pour déterminer la fonction de forme β des cavités développées au sein du matériau. En addition, les évolutions de l'endommagement volumique ont été étudiées en utilisant un critère d'endommagement développé par Ponçot (Ponçot 2009), Martin (Martin 2009) et Chaudemanche (Chaudemanche 2013). Le facteur de forme et l'endommagement volumique déterminés par Raman sont ensuite introduits dans les lois de comportement vrai du matériau afin de déterminer le comportement vrai intrinsèque du PET3% et du PET29%. Une différence de comportement mécanique est observée entre le matériau global (matériau+cavité) et la matériau seul (sans cavité) en particulier dans l'amplitude du durcissement structural qui est plus important dans le comportement intrinsèque. Une influence de la température et de la vitesse de la déformation est aussi observée. Le comportement intrinsèque permet une meilleure caractérisation mécanique des mécanismes de déformation.

Enfin, les résultats obtenus par analyse diélectrique dynamique au cours d'un essai de traction ont permis de faire le lien entre mobilité moléculaire et orientation des chaînes. En effet, plus les chaînes s'orientent, plus elles ont tendance à développer une structure ordonnée ce qui tend à orienter les dipôles dans le sens de la sollicitation mécanique (perpendiculaire au champ électrique appliqué) ce qui engendre la diminution de l'intensité du signal diélectrique.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Le but de ce travail a été d'identifier et de caractériser en temps réel les micromécanismes de déformation ayant lieu dans le PET quelle que soit sa morphologie initiale grâce à plusieurs techniques de caractérisation pour s'affranchir des phénomènes de relaxation. Le couplage de différentes techniques avec la spectroscopie Raman est au cœur de cette thèse.

La première tâche a été de réaliser une caractérisation de la microstructure initiale de notre matériau d'étude. Il était nécessaire de connaitre le taux de cristallinité, les températures caractéristiques, l'orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires due au processus de fabrication des plaques de PET ainsi que l'attribution des différentes bandes vibrationnelles du spectre Raman du PET à leurs modes de vibration correspondants.

Deux morphologies différentes de notre matériau d'étude (quasi-amorphe et semi-cristallin) ont été étudiées. Le matériau de base se présente sous la forme de plaques extrudées de PET de 3% de cristallinité initiale (PET3%). Une partie de ces plaques ont été recuites à 120°C pendant 24h afin d'avoir un PET semi-cristallin de 29% de cristallinité (PET29%). Compte tenu du processus de fabrication, une caractérisation par DSC et par WAXS de la peau et du cœur des plaques extrudées du PET3% et du PET 29% a été réalisée et aucun effet cœur/peau n'a été détecté. De plus, les clichés de diffraction montrent que les deux morphologies ne présentent pas d'orientation préférentielle. La caractérisation de la microstructure initiale du PET nous a aidés quant au choix des paramètres pour les différentes études expérimentales réalisées.

La deuxième tâche a été de réaliser une caractérisation thermique du PET par spectroscopie Raman. Pour ce faire, il était nécessaire d'imposer des traitements thermiques contrôlés afin d'identifier les bandes vibrationnelles caractéristiques des changements microstructuraux ayant lieu dans le PET. Grâce aux acquisitions Raman obtenus au cours du chauffage du PET initialement quasi-amorphe (PET3%) à différentes vitesses de chauffe, nous avons pu identifier les bandes vibrationnelles qui présentent des variations. Il s'agit des bandes vibrationnelles situées à 1096 cm^{-1}, 1118 cm^{-1} et 1725 cm^{-1}. L'évolution de l'intensité, de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) a permis de mieux comprendre l'effet de la température et des changements microstructuraux sur la réponse vibrationnelle. De plus la dérivée de la FWHM par rapport au temps de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe décrit les mêmes évolutions que les

thermogrammes obtenus par DSC. En effet, grâce à $\frac{d(FWHM)}{dT}$, nous avons pu remonter aux températures caractéristiques du PET (transition vitreuse, cristallisation froide, fusion et cristallisation). L'effet de la vitesse de chauffe est aussi observé. Grâce à ces évolutions, nous avons essayé de remonter au taux de cristallinité du PET en confrontant $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{crist.\ froide}$ et $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{fusion}$ à ΔH_{cc} et ΔH_f respectivement. Nous avons trouvé que l'évolution de ces grandeurs se corrèlent mais ne sont pas égales ce qui ne nous permet pas de déterminer le taux de cristallinité en utilisant seulement l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande à 1725 cm^{-1}. **Néanmoins, l'évolution des bandes situées à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} nous a permis de proposer un critère Raman capable de mesurer avec précision l'évolution du taux de cristallinité du PET** que nous avons utilisé par la suite pour suivre l'évolution de la cristallinité du PET au cours de sa déformation. Ce critère a permis ensuite d'étudier la cinétique de cristallisation et les modes de nucléation et de croissance pouvant avoir lieu dans le PET en fonction de la vitesse de chauffe, de la température de cristallisation et aussi de la présence initiale ou non d'une structure cristalline.

Etant donné que l'identification des micromécanismes de déformation du PET est le principal objectif de cette thèse, une étude des comportements mécaniques de notre matériau à l'état quasi-amorphe (PET3% à température ambiante et aux alentours de la température de transition vitreuse) et à l'état semi-cristallin (PET29% à température ambiante) a été menée. Elle a permis d'observer les micromécanismes de déformation connus et décrits dans la littérature et de confirmer leur compétition par des moyens de détermination et de quantification robustes et nouveaux. Les courbes de comportement vrai ont permis d'observer les différents stades de comportement mécanique. De plus l'influence de la morphologie initiale, la température et la vitesse de déformation a été justifiée par l'évolution des micro-mécanismes de déformation en particulier l'orientation macromoléculaire (et les mésophases induites) et l'endommagement volumique.

Il ressort de la caractérisation mécanique et microstructurale du PET3% déformé en traction uniaxiale, qu'à température ambiante, le matériau se déforme selon le modèle d'Asano (Asano, Baltá Calleja et al. 1999) par désenchevêtrement des chaînes macromoléculaire et leur arrangement dans le sens de la sollicitation formant ainsi une mésophase. Au fur et à mesure que le matériau se déforme, l'arrangement des chaînes macromoléculaires passe par plusieurs étapes : de la phase amorphe orientée à une phase nématique non périodique en passant par une phase smectique C et enfin une phase quasi-smectique A. Les deux dernières sont caractérisées par une distance interréticulaire inférieure à la longueur de l'axe $\vec{c}$ de la maille triclinique de la

structure cristalline. La phase quasi-smectique A, étant considérées comme un précurseur à la cristallisation sous contrainte, elle permet au PET3% de développer une structure semi-cristalline stable quand il est déformé au-dessus de T_g. Le suivi de l'intensité de la mésophase (pic de diffraction du plan $(00\bar{1})$ par WAXS) au cours de la déformation et après relaxation montre que **la mésophase représente un état thermodynamique capable de se stabiliser sous contrainte** au-dessus de T_g suite à sa transformation en une phase triclinique. Le PET29%, un polymère semi-cristallin, se déforme quant à lui selon les mécanismes de déformation de Shultz. Ce qui est intéressant c'est qu'une étude par WAXS a permis de montrer qu'à partir du seuil de plasticité le taux de cristallinité du PET29% commence à diminuer considérablement. Ensuite une certaine mésophase est développée. Ce phénomène est expliqué par le « débobinage » des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline et leur arrangement dans le sens de la sollicitation.

Nous avons été inspirés par les travaux de Marc Ponçot (Ponçot 2009) et Julien Martin (Martin 2009) concernant l'orientation des chaînes macromoléculaire du polypropylène pour élaborer un critère Raman permettant de décrire l'orientation macromoléculaire du PET au cours de la déformation. Pour ce faire, nous avons réalisé un montage inédit en couplant le système de VidéoTraction™ avec la spectroscopie Raman sur la ligne synchrotron Petra III du centre Desy lab à Hambourg. Le critère Raman développé a été validé par les évolutions du facteur d'Hermans calculé dans les mêmes conditions d'essai.

L'étude de l'endommagement volumique a été quant à elle réalisée premièrement par une caractérisation *post mortem* à un essai de traction. En effet, des acquisitions par Radiographie X ont permis de mesurer l'endommagement volumique résiduel, la tomographie X a permis de révéler la distribution de l'endommagement volumique dans la partie déformée de l'éprouvette. En effet les cavités sont plus localisées dans le centre du VER que sur les bords. De plus les résultats de ces deux techniques ne peuvent pas être comparés étant donné que dans le cas des acquisitions par Radiographie X, le matériau est poli ce qui élimine les effets de bord observés dans la Tomographie X. De plus, la microscopie optique en transmission nous a permis de caractériser la forme des cavités. Afin de s'affranchir des phénomènes de relaxations, il était plus judicieux d'étudier l'endommagement volumique *in situ* au cours d'un essai de traction.

Grâce à leurs travaux de thèse, Marc Ponçot (Ponçot 2009), Julien Martin (Martin 2009) et Samuel Chaudemanche (Chaudemanche 2013) ont montré que l'intensité Raman est proportionnelle à la quantité de volume sondée. Cette observation a permis de proposer un critère Raman permettant de quantifier l'endommagement volumique. Ce critère nous a permis de mesurer l'endommagement volumique du PET quelle que soit sa morphologie initiale. Nous

avons observé une sensibilité à la vitesse de déformation et aussi à la température dans l'évolution de cette déformation volumique. De plus, la même sensibilité a été observée dans la détermination des lois de comportement vraies intrinsèques. Ces observations ont confirmé l'efficacité de la spectroscopie Raman pour une bonne estimation de l'endommagement volumique des matériaux polymères *in situ* à un essai mécanique.

L'étude des différents micromécanismes de déformation nous a permis de comprendre la compétition généralement observée entre ces différents phénomènes. Le PET (amorphe ou semi-cristallin) se déforme principalement par orientation des chaînes macromoléculaires et endommagement volumique dès les premiers stades de la déformation. La spectroscopie Raman se révèle être un très bonne candidate pour suivre *in situ* les micromécanismes de déformation étant donné qu'il y a une très grande différence entre l'étude en temps réel au cours de la déformation et l'étude de l'état relaxé.

Afin de faire le lien entre la mobilité moléculaire liée à la polarité du PET et les différents micromécanismes de déformation, un couplage entre l'analyse diélectrique dynamique et un essai de traction a été réalisé. **Nous avons pu montrer que le signal diélectrique est sensible à l'orientation des chaînes macromoléculaires et donc aux stades de déformation mécanique.** Quelle que soit la morphologie initiale du PET, dans le domaine purement élastique, le matériau présente toujours une structure isotrope désordonnée ce qui expliquerait l'évolution constante de l'indice de perte. Ensuite dans le domaine viscoélastique, le mouvement des chaînes macromoléculaires est caractérisé par des rotations conformationnelles induisant un phénomène de relaxation ce qui engendre une libération d'énergie d'où l'augmentation de la valeur de l'indice de perte jusqu'au seuil de plasticité. **A partir du seuil de plasticité, les chaînes macromoléculaires commencent à s'orienter de plus en plus ce qui tend à orienter les dipôles dans le sens de la sollicitation et donc faire diminuer l'indice de perte jusqu'à ce stabiliser aux grandes déformations comme observé dans l'évolution du facteur d'orientation d'Hermans.** Donc plus les chaînes s'orientent, plus elles ont tendance à développer une structure ordonnée ce qui tend à orienter les dipôles dans le sens de la sollicitation mécanique (perpendiculaire au champ électrique appliqué) ce qui engendre la diminution de l'intensité de tous les signaux diélectriques.

Perspectives

Suite à ces travaux et aux nombreux résultats obtenus, cette étude laisse place à différentes perspectives.

En premier lieu, une étude plus approfondie sur le choix des paramètres de l'essai dans la caractérisation thermique du PET par le couplage spectroscopie Raman/Calorimétrie différentielle à Balayage devrait être entreprise : en particulier, la puissance du laser, les temps d'acquisitions ainsi que les vitesses de chauffe ou de refroidissement. Ces nouvelles manipulations pourront conduire à l'établissement d'un autre critère de cristallinité Raman en utilisant l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle située à 1725 cm^{-1}. En effet la corrélation entre $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{crist.\ froide}$ et ΔH_{cc} et entre $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{fusion}$ et ΔH_f pourrait permettre le développement d'une équation semblable à celle utilisée pour le calcul du taux de cristallinité par DSC ($X_c^{DSC} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f100\%}}$). Pour ce faire il faudrait déterminer la valeur de $\Delta\frac{d(FWHM)}{dT}_{fusion\ (100\%)}$ et donc de FWHM quand le PET est 100% cristallin.

De plus, il serait intéressant d'étendre cette caractérisation thermique à d'autres types de PET (films, fibres, orientés ou non) et pourquoi pas d'autres matériaux afin de généraliser l'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'étude des phénomènes thermiques.

Les essais de traction sur le PET29% (semi-cristallin) ont été réalisés à différentes vitesses de déformation mais seulement à température ambiante. Etant donné que le taux de cristallinité de ce PET diminue et qu'il développe une mésophase au cours de la déformation, il serait intéressant de réaliser les mêmes essais à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse afin de montrer en temps réel la cristallisation sous contrainte du PET semi-cristallin comme observé pour le PET3%, initialement quasi-amorphe.

Il serait intéressant également de réaliser des essais de stéréo-corrélation 3D afin de déterminer la déformation volumique du PET au cours de la déformation puisque les mesures obtenues par le système VidéoTraction™ ne donnent pas des résultats cohérents nous limitant ainsi à étudier l'endommagement volumique seulement par spectroscopie Raman corrélée à la diffusion/absorption des rayons X.

Pour finir, il serait intéressant de développer un code permettant de prendre en considération tous les micromécanismes de déformation pour l'établissement du comportement vrai intrinsèque et pourquoi pas le pilotage des essais de traction à vitesse d'orientation constante. Ce code permettra sans doute de comparer les résultats obtenus à différents types de modélisations qui se développent de plus en plus de nos jours.

Annexes

Annexe A : Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La caractérisation thermique de notre matériau a été réalisée en utilisant une Calorimétrie différentielle à balayage (DSC). C'est une méthode calorimétrique qui nous permet de détecter les transformations microstructurales grâce aux phénomènes thermiques observés. Il s'agit de mesurer par calorimétrie les variations d'énergie qui sont liées à des variations d'enthalpie. Lors d'un cycle de chauffage ou de refroidissement nous détectons des transitions de premier ordre telles que la fusion et la cristallisation et une transition cinétique telle que la transition vitreuse de la phase amorphe. L'énergie calorifique absorbée (endothermique) par le matériau est observée lors de la fusion des cristallites. L'énergie calorifique dégagée (exothermique) est quant à elle observée lors de la cristallisation. La DSC utilisée est équipée d'un seul four (Figure A.1). A l'intérieur du four sont placés la capsule contenant l'échantillon à analyser et la capsule vide servant de référence. Ces deux emplacements sont équipés de thermocouples permettant de calculer la différence de température entre l'échantillon et la référence pour ensuite les convertir en flux de chaleur.

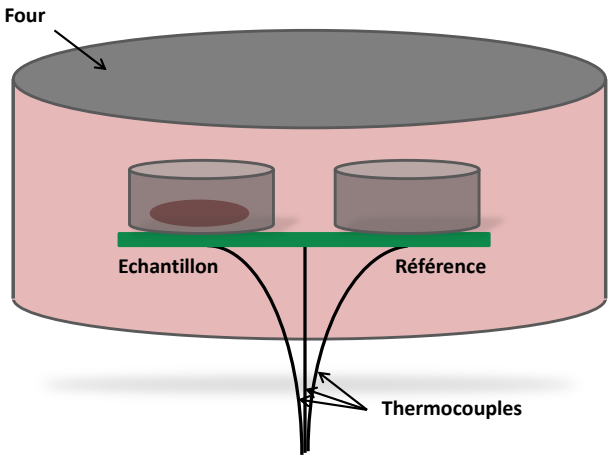


Figure A.1 : Représentation schématique de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le calorimètre utilisé pendant la thèse est une DSC Q200 commercialisée par la société « TA instruments » et associée à une cellule de refroidissement de type « Refrigerated Cooling System 90 » permettant un balayage en température de -90°C à 550°C. Grâce au flux d'azote liquide, cette cellule de refroidissement permet d'atteindre la température ambiante en 7 minutes à partir de T=500°C. Pour garder une atmosphère inerte, tous les essais ont été réalisés sous un flux d'azote de 50 ml/min. La calibration a été réalisée à l'aide d'un échantillon d'indium et la régulation de la ligne de base avec un échantillon de saphir. La masse du matériau à analyser est toujours comprise entre 5 et 15 mg avec une vitesse de chauffe (ou de refroidissement) de

10°C/min pour une plage de température de 40°C à 300°C. Grâce à l'analyse calorimétrique, nous pouvons déterminer les températures caractéristiques des transformations, ayant lieu dans le matériau, à savoir la température de transition vitreuse T_g, la température de cristallisation froide T_{cc}, la température de cristallisation T_c et la température de fusion T_f. Toutefois, la transition vitreuse est caractérisée par une zone de transition en décrivant un changement de pente de la courbe du flux de chaleur en fonction de la température en marquant un épaulement endothermique. Sa valeur peut alors être déterminée au début $T_{g,onset}$, au milieu (Midpoint) $T_{g,midpoint}$ ou à la fin de la zone de transition $T_{g,endset}$. Dans notre cas, la température de transition vitreuse correspond à la valeur au « Midpoint » comme illustré dans la figure A.2.

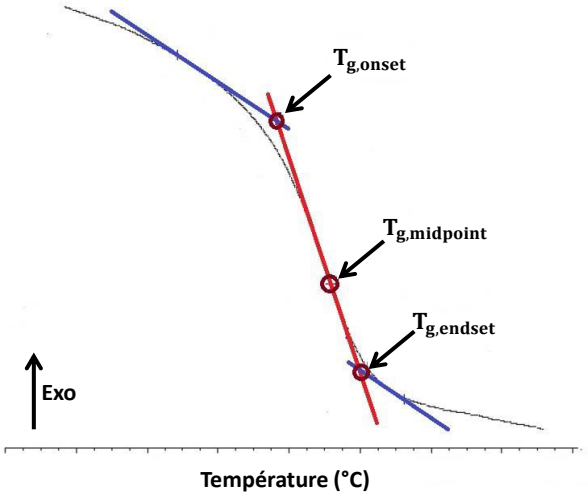


Figure A.2 : Méthode de détermination de la température de transition vitreuse T_g.

Nous pouvons aussi calculer le taux de cristallinité initial X_c et l'épaisseur des lamelles cristallines L_c (dans le cas des polymères semi-cristallin). Le calcul du taux de cristallinité du matériau se fait par la formule suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \tag{A.1}$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion mesurée par intégration de la courbe flux de chaleur en fonction de la température au niveau du pic endothermique, ΔH_c est l'enthalpie de cristallisation froide mesurée par intégration de la courbe flux de chaleur en fonction de la température au niveau du pic exothermique et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion théorique du même polymère 100% cristallin.

L_c est déterminée en utilisant l'équation suivante :

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

où T_f la température de fusion déterminée par DSC, T_f^0 la température de fusion d'un cristal de taille infinie, σ_e l'énergie de surface, L_c l'épaisseur des lamelles cristallines majoritaires et ρ_c la densité de la phase cristalline.

Annexe B : La spectroscopie Raman

Depuis plusieurs décennies, de nouvelles techniques d'analyses telles que la spectroscopie Raman ont été développées. Cette technique utilise une source laser performante et peu onéreuses grâce à l'avancée technologique. L'effet Raman a été découvert par Sir C.V. Raman en 1928 qui a été récompensé par un prix Nobel de physique en 1930. Il s'agit d'un moyen d'analyse non-destructif et un processus inélastique basé sur l'interaction du nuage électronique des liaisons chimiques du matériau avec un faisceau de lumière monochromatique permettant d'avoir des renseignements sur la composition moléculaire du matériau.

Afin de comprendre le principe de cette spectroscopie vibrationnelle, il est nécessaire de définir une onde éléctromagnétique et une molécule d'un point de vue énergétique.

Une onde éléctromagnétique est une onde composée d'un champ électrique et magnétique oscillants à la même fréquence. Ces champs sont associés à un flux de photons dont l'énergie E (d'un photon) est décrite comme suit :

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{B.1}$$

où h la constante de Planck ($6{,}626.10^{-34}$ J.s), ν la fréquence du photon, c la vitesse de la lumière dans le vide (3.10^{-5} km.s^{-1}) et λ la longueur d'onde.

La molécule est constituée d'un groupe d'atomes liés par un nuage d'électrons et dont l'énergie totale E_T est donnée par l'équation B.2.

$$E_T = E_e + E_v + E_r \tag{B.2}$$

où E_e l'énergie des électrons, E_v l'énergie de vibration des noyaux et qui dépend de la masse des atomes et de leur déplacement les uns par rapport aux autres, il s'agit de l'énergie caractérisée par spectroscopie Raman et E_r l'énergie décrivant la rotation de la molécule autour d'une direction particulière. Ces énergies sont classées comme ceci est présenté en figure B.1.

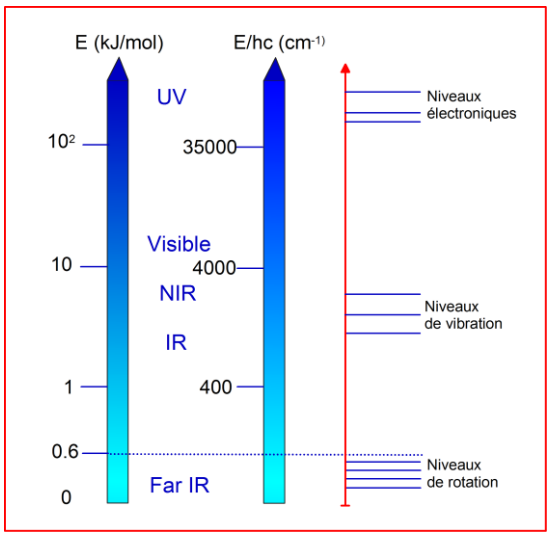


Figure B.1 : Niveaux d'énergie d'une molécule isolée (Chaudemanche 2013).

Lors de l'interaction entre la matière et l'onde lumineuse monochromatique d'excitation (laser), en plus de la transmission, la réflexion et l'absorption, les photons incidents subissent deux principaux types de diffusion :

- Une diffusion de la lumière dite élastique à la même fréquence ν que celle de la source laser excitatrice v_0 ($v = v_0$) et qui concerne $1/10^4$ des photons incidents. C'est la diffusion Rayleigh.

- Une diffusion de la lumière à une fréquence ν différente de celle de la source laser excitatrice v_0 ($v \neq v_0$). C'est la diffusion Raman et concerne $1/10^6$ des photons incidents. Il s'agit de l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la source incidente induisant la création d'un moment dipolaire induit et l'émission ou l'inhibition de quasi-particules appelées « phonons ».

Il existe deux types de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu_{vib}$ (Figure B.2). Si le photon incident est diffusé à une fréquence $v_0 - v_{vib}$, il y a gain d'énergie vibrationnelle, il s'agit donc de la diffusion Stokes. Si le photon incident est diffusé à une fréquence $v_0 + v_{vib}$, il y a perte d'énergie vibrationnelle, il s'agit dans ce cas de la diffusion anti-Stokes dont l'intensité décroit quand v_{vib} augmente. Il s'agit de l'effet de la diminution de la population excité conformément à la loi de Boltzman, c'est la raison pour laquelle seule la diffusion Stokes, qui est la plus intense, est généralement étudiée.

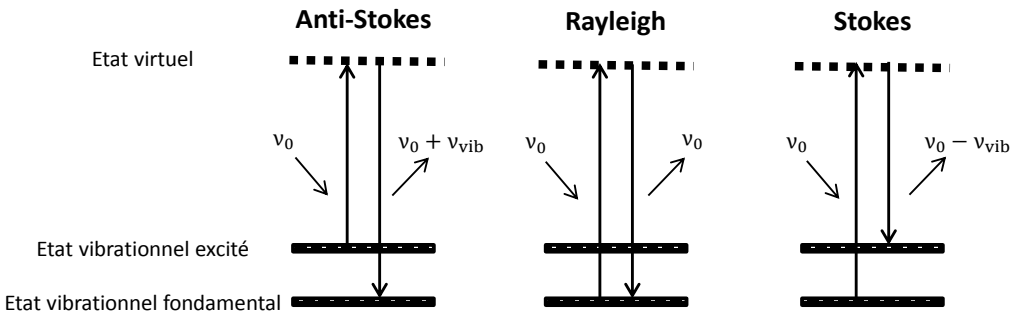


Figure B.2 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

En considérant la diffusion stokes, la différence entre la fréquence du photon incident et la fréquence du photon diffusé est positive. Cette différence de fréquence est alors convertie en nombre d'onde noté $\bar{\nu}$ et défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_{vib}}{c} \tag{B.3}$$

Annexe C : Programmation Matlab/Scilab

Pour faciliter l'analyse des images WAXS et SAXS obtenus *in situ* aux synchrotrons Petra III (Hambourg) ou à Elettra (Trieste), une transformation des clichés (Figure C.1-a) en images rectangulaires (Figure C.1-b) a été réalisée. Afin d'étendre cette opération sur le grand nombre d'images une macro a été établie.

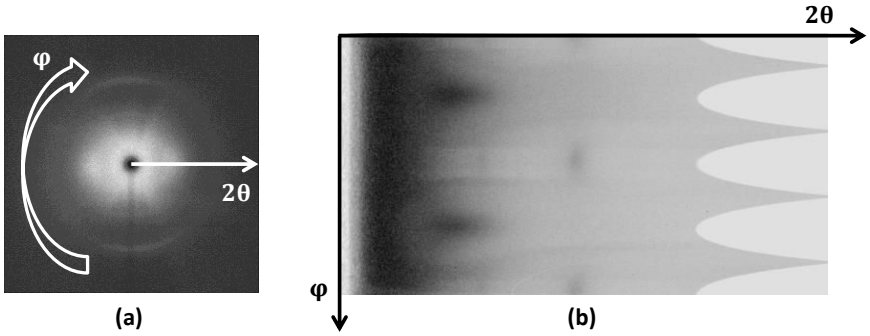


Figure C.1 : (a) Images WAXS 2D et (b) image WAXS "cake".

- **Création de la macro à utiliser dans fi2D pour transformer les images WAXS ou SAXS 2D en image « cake » : Scilab**

```
clear

// Chemin d'enregistrement de la macro

cd "E:\.................................................. \Macro cake\"

filenamestem="Nom du fichier";

// Dossier des images 2D

filefolderin="E:\...................\rawdata\"

// Chemin d'enregistrement des images cakes

filefolderout="E:\........\Cake\"

filenumberstart=0;
filenumberend=Nombre de fichiers;

tx1=["EXIT";
"IMAGE PROCESSING (GENERAL)";
"INPUT"]

// Il faut changer les valeurs de "Beam Centre", de "Pixel size"  "Distance"
et de "Tilt"

tx2=["EXIT";
"POWDER DIFFRACTION (2-D)";
"CAKE";
```

```
"NO CHANGE";
"            x";
"            x";
"            x";
"            x";
"            x";
"            x";
"INTEGRATE";
"X-PIXEL SIZE";
"xxx.xxxx";
"Y-PIXEL SIZE";
" xxx.xxxx ";
"DISTANCE";
" xxx.xxxx ";
"WAVELENGTH";
"x.xxxxxx";
"X-BEAM CENTRE";
" xxx.xxxx ";
"Y-BEAM CENTRE";
" xxx.xxxx ";
"TILT ROTATION";
"0.0";
"ANGLE OF TILT";
"0.0";
"O.K.";
"START AZIMUTH";
"0.0";
"END AZIMUTH";
"360.0000";
"INNER RADIUS";
"0.0";
"OUTER RADIUS";
" xxx.xxxx ";
"SCAN TYPE";
"2-THETA";
"AZIMUTH BINS";
"xxx";
"RADIAL BINS";
"xxx";
"O.K."
"EXIT";
"OUTPUT";
"TIFF FLOATS";
"NO";]

tosave=[]

for a=filenumberstart:1:filenumberend

    if a<10
        filenamefull=filenamestem+"0000"+string(a);
    elseif  a>=10 & a<100
        filenamefull=filenamestem+"000"+string(a);
    elseif  a>=100 & a<1000
        filenamefull=filenamestem+"00"+string(a);
    elseif  a>=1000 & a<10000
        filenamefull=filenamestem+"0"+string(a);
    end

    tosave = [tosave;tx1;filefolderin+filenamefull+".tif";"O.K.";tx2;...
    filefolderout+filenamefull+"_cake"+".tif";"O.K."];

end
```

- **Extraire l'intensité horizontale (φ=0°) et verticale (φ=90°) depuis les images cake : Matlab**

```
clear all
close all
ijk=2
for k=0:nombre des images %numéro de la dernière image%

    passe=k
    if passe<10
        filename=['Nom de l'image_0000',int2str(passe),'_cake'];
    elseif passe<100
        filename=['Nom de l'image _000',int2str(passe),'_cake'];
    elseif passe<1000
        filename=['Nom de l'image _00',int2str(passe),'_cake'];
    else
        filename=['Nom de l'image _0',int2str(passe),'_cake'];
    end

%Dossier contenant les images cake%

image = imread(['E:\..... \Cake\' ,filename,'.tif']);

for i=1:Largeur de l'image en pixels %2théta%

 TAB(i,1)=i-1;
 TAB(i,ijk)=image(Angle phi correspondant à l'horizontale,i);

%phi=360 pour l'horizontale et phi=270 pour la vertical%
 TAB(Largeur de l'image en pixels,1)= Largeur de l'image en pixels;

%La largeur de l'image est la même 2théta=cste%

end
ijk=ijk+1;
end

%Chemin d'enregistrement des intensités horizontales en fonction de la
déformation regroupé dans un seul fichier excel%
xlswrite(['E:\..... \Cake\Fichierxls'],TAB);
```

- **Création de la macro à utiliser dans fi2D pour extraire l'intensité intégrée selon l'angle azimutal φ (Intensité totale intégrée) : Scilab**

```
clear

// Chemin d'enregistrement de la macro

cd "E:\.....\Macro intégrale totale\"

filenamestem="Nom du fichier";

// Dossier des images 2D
filefolderin="E:\.....\rawdata\"
```

```
// Chemin d'enregistrement des fichiers .spr contenant les intensités totales
intégrées
filefolderout="E:\..............\Integrale_totale_f2theta\"

filenumberstart=0;
filenumberend=Nombre des images;

tx1=["EXIT";
"IMAGE PROCESSING (GENERAL)";
"INPUT"]

// Il faut changer les valeurs de "Beam Centre", de "Pixel size"  "Distance"
et de "Tilt"

tx2=["EXIT";
"POWDER DIFFRACTION (2-D)";
"MASK";
"LOAD MASK"

//  Charger  un  fichier  masque  .msk  préalablement  défini  par  fit2D  pour
éliminer la trace du beam stop ou du quadrillage du détecteur
"E:\...........\waxsnouveaufit2d.msk"
"EXIT"
"INTEGRATE";
"X-PIXEL SIZE";
"xxx.xxxx";
"Y-PIXEL SIZE";
"xxx.xxxx";
"DISTANCE";
"xxx.xxxx";
"WAVELENGTH";
"x.xxxxxx";
"X-BEAM CENTRE";
"xxx.xxxx";
"Y-BEAM CENTRE";
"xxx.xxxx";
"TILT ROTATION";
"0.0";
"ANGLE OF TILT";
"0.0";
"O.K.";
"SCAN TYPE";
"2-THETA";
"O.K.";
"OUTPUT";
"SPREAD SHEET";
"YES";]

tosave=[]

for a=filenumberstart:1:filenumberend

    if a<10
        filenamefull=filenamestem+"0000"+string(a);
    elseif  a>=10 & a<100
        filenamefull=filenamestem+"000"+string(a);
    elseif  a>=100 & a<1000
        filenamefull=filenamestem+"00"+string(a);
    elseif  a>=1000 & a<10000
        filenamefull=filenamestem+"0"+string(a);
    end

    tosave = [tosave;tx1;filefolderin+filenamefull+".tif";"O.K.";tx2;...
```

```
    filefolderout+filenamefull+"_integrale"+".spr";"O.K."];

end

write("macro_integrale_WPET_SC_amb_5e4.txt",tosave,"(a)")
```

- **Extraire l'intensité, la largeur à mi-hauteur et la position des bandes vibrationnelles pour chaque spectre en fonction de la déformation**

```
clear

%Lire le fichier excel contenant la totalité des spectres
A=xlsread('nom du fichier', -1);
X=A(:,1);
Y=A(:,2:end);

S=size(Y);
nbspectres=S(1,2);

%Définir la ligne de base
plot(X,Y)
XinfBL = input('Valeur inférieure pour tracer la ligne de base: ');
XsupBL = input('Valeur supérieure pour tracer la ligne de base: ');
close
for m=1:nbspectres;
nbrefit=1;
[ycorr,yfit] = bf(Y(:,m),[XinfBL XsupBL], 'linear');
Y1(:,m)=ycorr;
end

for n=1:nbspectres;
[Imax,i]=max(Y1(:,n));
Xmax=X(i);

q1=Y1(i-1,n);
q2=Y1(i+1,n);
ABSq1=X(i-1);
ABSq2=X(i+1);

f1=Imax-q1;
f2=Imax-q2;

    if f2>f1
Xmaxmax=(Xmax+((f2-f1)/f2)*ABSq1)/(1+((f2-f1)/f2));
    elseif f2<f1
Xmaxmax=(Xmax+((f1-f2)/f1)*ABSq2)/(1+((f1-f2)/f1));
    end

Imaxmoit=max(Y1(:,n))/2;
x=find(Y1(:,n)>Imaxmoit);
xx=length(x);

as=Y1(x(1,1),n);
bs=Y1(x(xx,1),n);
ai=Y1(x(1,1)-1,n);
bi=Y1(x(xx,1)+1,n);

ABSas=X(x(1,1),1);
ABSbs=X(x(xx,1),1);
ABSai=X(x(1,1)-1,1);
```

```
ABSbi=X(x(xx,1)+1,1);

pentea=(as-ai)/(ABSas-ABSai);
penteb=(bs-bi)/(ABSbs-ABSbi);

ooa=as-pentea*ABSas;
oob=bs-penteb*ABSbs;

Xgauche=(Imaxmoit-ooa)/pentea;
Xdroite=(Imaxmoit-oob)/penteb;

FWHMM=Xdroite-Xgauche;

Result(n,1)=Xmaxmax;
Result(n,2)=FWHMM;
Result(n,3)=Xdroite;
Result(n,4)=Xgauche;
Result(n,5)=Imax;
end

%Enregistrer les données dans la deuxième feuille du fichier excel du départ
xlswrite('nom du fichier',Result,2)
```

Annexe D : Réponse thermique du PET : Résultats DSC

Cette annexe a pour objectif de rassembler les différents résultats DSC suite à l'étude de la cinétique de cristallisation du PET par la théorie d'Avrami et Ozawa. Des analyses thermiques diverses ont été effectuées sur notre matériau d'étude afin de déterminer les modes de nucléation et de croissance du PET suite à différents traitements tels que la cristallisation isotherme et la cristallisation anisotherme. La masse moyenne des échantillons utilisée est de 20 mg et l'enthalpie de fusion pour un PET 100% cristallin est ΔH_f^0=140 J/g.

- **Cristallisation isotherme**

La cristallisation isotherme a été largement utilisée pour étudier la problématique de la cinétique de cristallisation dans les matériaux. Comme ceci a été développé dans le paragraphe 1.3.1.1 du chapitre 1, il existe deux types de cristallisation isotherme : par recuit depuis l'état vitreux à des températures supérieures à celle de la transition vitreuse du matériau (115, 120 et 125°C) ou par refroidissement depuis l'état fondu (210, 205 et 200°C)

- *Depuis l'état vitreux*

Des recuits depuis l'état vitreux aux températures 115, 120 et 125°C ont été réalisés. La figure D.1 et D.2 montrent respectivement la réponse thermique du PET en fonction de la température (Figure D.1-a) et du temps (Figure D.1-b) ainsi que l'évolution du taux de cristallinité déterminé par DSC en fonction du temps.

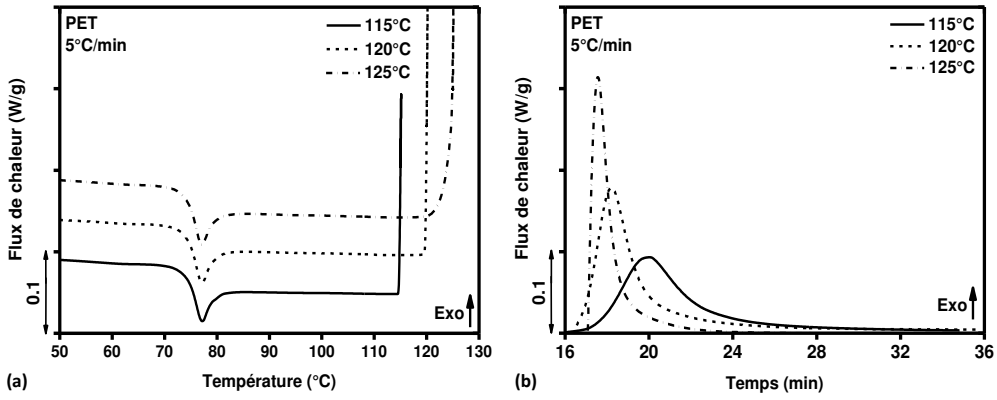


Figure D.1 : Thermogrammes du PET pour une cristallisation isotherme depuis l'état vitreux aux températures 115, 120 et 125°C (a) en fonction de la température et (b) en fonction du temps.

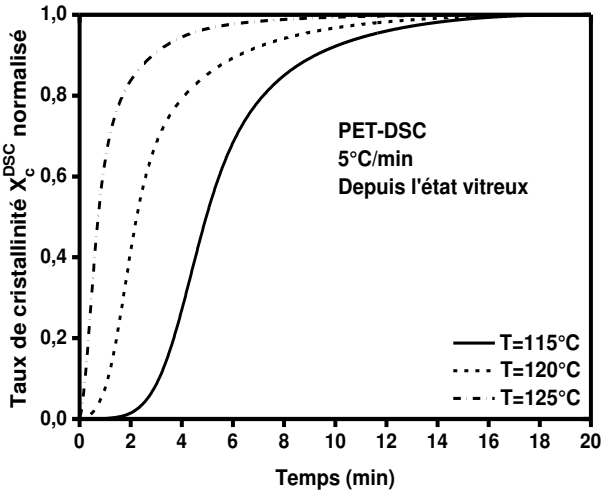


Figure D.2 : Evolution du taux de cristallinité X_c^{DSC} déterminé par DSC pour les températures de recuit 115, 120 et 125°C.

Dans la figure D.2, toutes les courbes décrivant l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps présentent une forme sigmoïdale. Il est observé que plus la température de cristallisation est élevée, plus la vitesse de cristallisation est rapide.

Afin de déterminer les modes de germination et de croissance de la structure cristalline de notre matériau, une linéarisation de l'expression d'Avrami (Equation 1.1 du chapitre 1) a été réalisée. Les résultats sont présentés dans la figure D.3 et le tableau D.1.

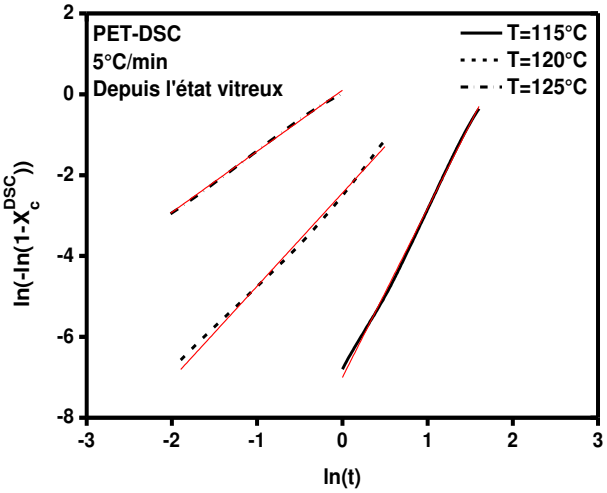


Figure D.3 : Courbes d'Avrami pour une cristallisation isotherme, à partir de l'état vitreux déterminées par DSC pour les températures indiquées.

Les courbes de la figure D.3 montrent des tendances linéaires caractérisant principalement le processus de cristallisation primaire incluant à la fois la nucléation et la croissance de la structure cristalline. La variation de la température a une influence non

négligeable sur la pente des droites et donc sur le coefficient d'Avrami *n* dont les valeurs sont résumées dans le tableau suivant (Tableau D.1).

Tableau D.1 : Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient d'Avrami *n* et $t_{1/2}$ pour une cristallisation isotherme depuis l'état vitreux déterminées par DSC.

Depuis l'état vitreux		
T (°C)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient d'Avrami *n*
115	4,95	4,2
120	2,23	2,3
125	0,73	1,7

- *Depuis l'état fondu*

Au cours de refroidissement depuis l'état fondu, des maintiens aux températures 200, 205 et 210°C, supérieures à la température de cristallisation du PET, ont été réalisés. Les figures D.4 et D.5 montrent respectivement la réponse thermique du PET en fonction de la température (Figure D.4-a et b) et du temps (Figure D.4-c et d) ainsi que l'évolution du taux de cristallinité déterminé par DSC en fonction du temps.

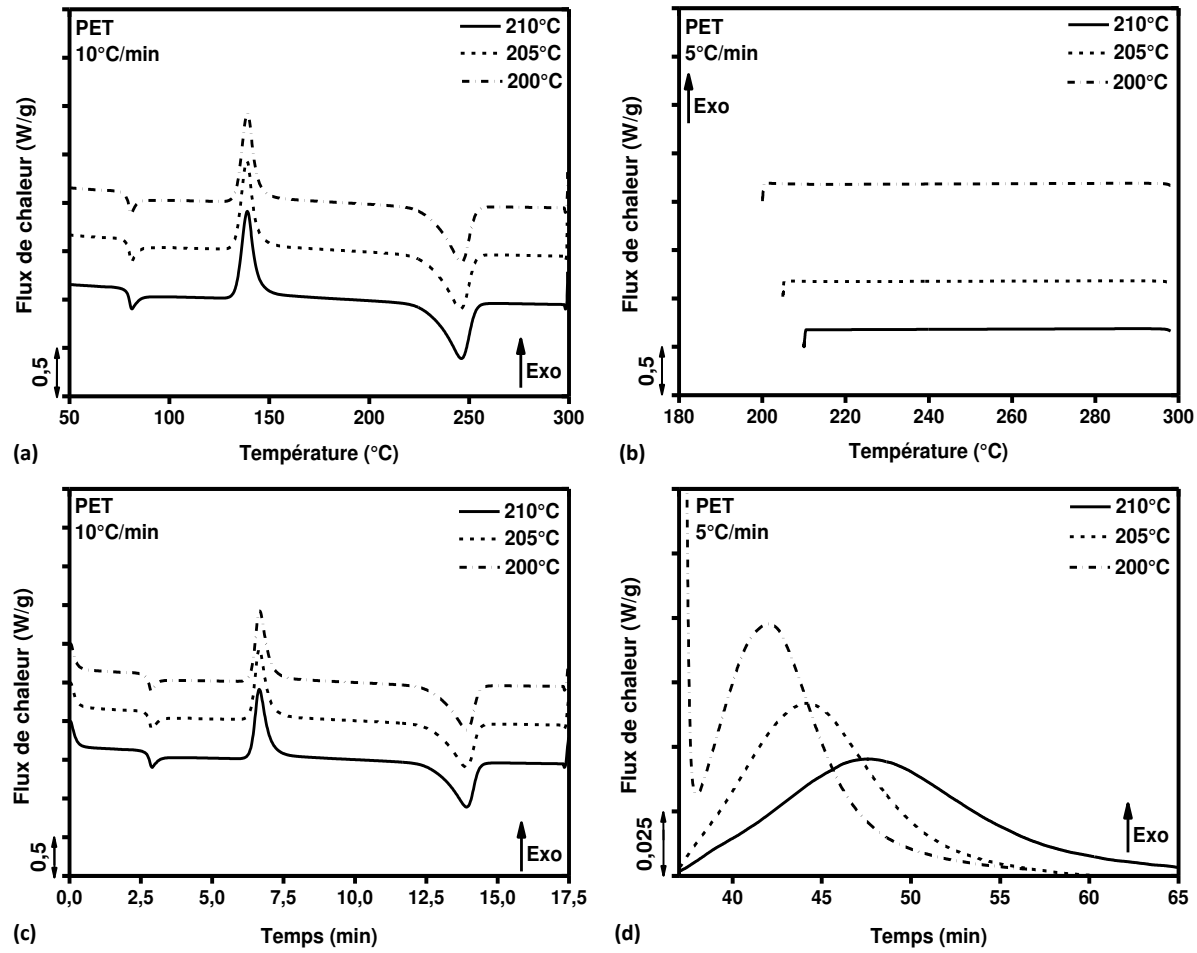


Figure D.4 : Thermogrammes du PET pour une cristallisation isotherme depuis l'état fondu aux températures 210, 205 et 200°C. (a) 1ère chauffe à 10°C/min jusqu'à la fusion et (b) refroidissement à 5°C/min en fonction de la température. (c) 1ère chauffe à 10°C/min jusqu'à la fusion et (d) refroidissement à 5°C/min en fonction du temps.

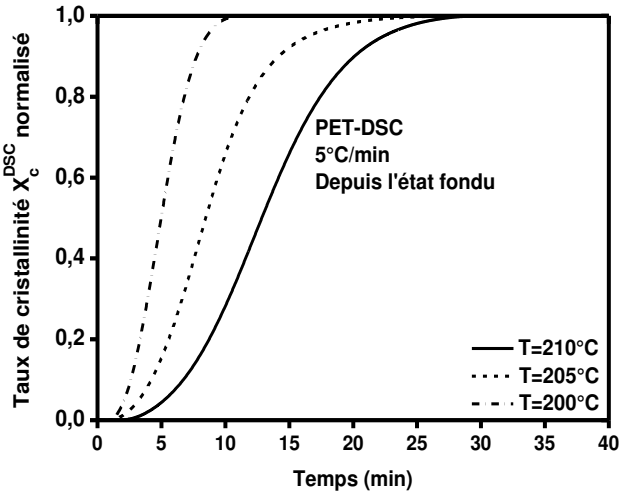


Figure D.5 : Evolution du taux de cristallinité normalisé X_c^{DSC} déterminé par DSC pour une cristallisation isotherme depuis l'état fondu aux températures 210, 205 et 200°C.

Les courbes présentent dans la figure D.5 ont toutes une forme sigmoïdale. Contrairement à la cristallisation isotherme depuis l'état vitreux, il est observé que plus la température est élevée plus la cristallisation est lente.

Le coefficient d'Avrami *n* est toujours déterminé de la même manière que pour la cristallisation isotherme depuis l'état vitreux. Pour ce faire, les courbes d'Avrami résultantes de la linéarisation des taux de cristallinité déterminés par DSC sont présentées dans la figure D.6.

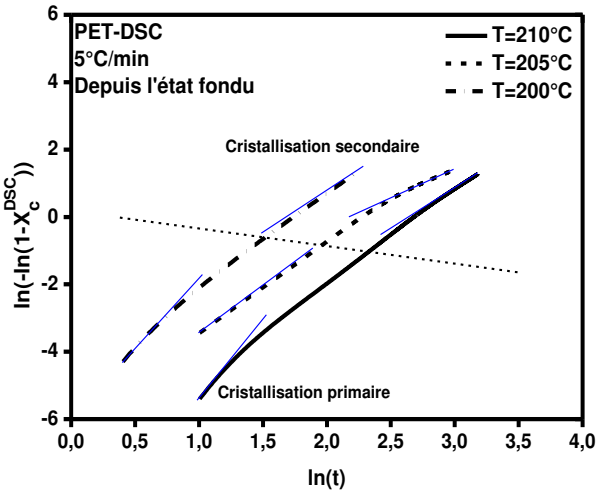


Figure D.6 : Courbes d'Avrami pour une cristallisation isotherme, à partir de l'état fondu, déterminées par DSC pour les températures indiquées.

Les courbes de la figure D.6 correspondant à la cristallisation isotherme depuis l'état fondu, présentent un comportement à deux phases où la pente de la première est plus importante que celle de la deuxième. La première phase décrit la cristallisation primaire et la seconde décrit la cristallisation secondaire qui se déroule dans les régions interlamellaires (au moment où les sphérolites se touchent). De la même manière, les courbes d'Avrami dépendent de la température ce qui implique des changements dans les valeurs des coefficients d'Avrami *n* résumées dans le tableau suivant (Tableau D.2) :

Tableau D.2 : Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient d'Avrami *n* et $t_{1/2}$ pour une cristallisation isotherme depuis l'état vitreux déterminées par DSC.

Depuis l'état fondu			
T (°C)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient d'Avrami *n*	
		Cristallisation primaire	Cristallisation secondaire
200	4,98	3,9	2,5
205	8,41	3,1	1,7
210	12,85	4,2	2,7

- **Cristallisation non-isotherme**

La cristallisation non-isotherme développée par Ozawa, consiste à réaliser des refroidissements isothermes depuis l'état fondu à différentes vitesses de refroidissement. Afin de déterminer le coefficient d'Ozawa notée m caractéristique du mode de germination et de croissance de la structure cristalline, il faut procéder à la linéarisation de l'équation 1.3 du chapitre 1 en appliquant deux fois le logarithme.

- *Allure des thermogrammes*

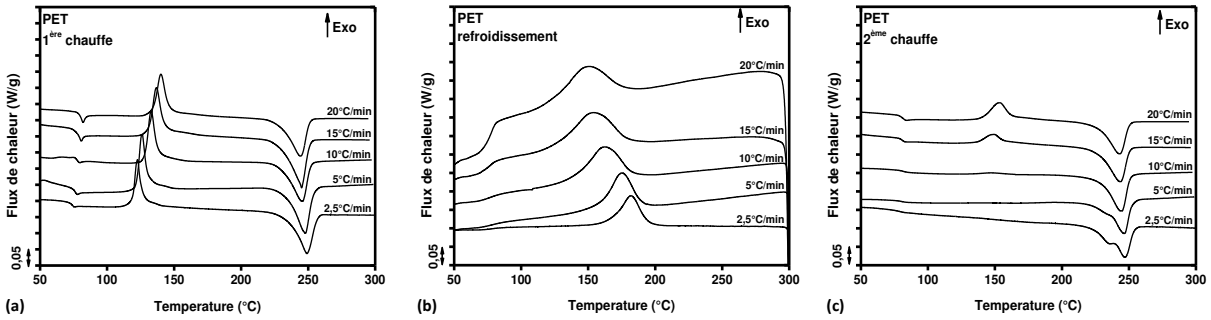


Figure D.7 : Thermogrammes du PET en fonction de la température pour une cristallisation non-isotherme à 2.5, 5, 10, 15 et 20°C/min. (a) 1ère chauffe, (b) refroidissement et (c) 2ème chauffe.

- *Tableaux récapitulatifs des propriétés thermiques du PET*

1ère chauffe

Vitesse de chauffe (°C/min)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)			T_f (°C)			$\Delta H_f - \Delta H_{cc}$ (J/g)	X_c (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end		
2,5	74	119	122	126	236	249	258	4,5	3,2
5	76	123	125	130	235	248	255	4,2	3

10	77	128	132	138	234	246	252	4	2,9
15	78	131	136	143	231	245	250	4,3	3
20	80	134	140	149	228	244	248	4,4	3,1

Refroidissement

Vitesse de chauffe (°C/min)	T_c (°C)			ΔH_c (J/g)
	onset	pic	end	
2,5	210	182	140	39
5	208	175	136	34
10	200	161	117	31
15	192	153	110	20
20	191	148	100	10

2ème chauffe

Vitesse de chauffe (°C/min)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)			T_f (°C)			$\Delta H_f - \Delta H_{cc}$ (J/g)	X_c (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end		
2,5	-	-	-	-	192	246	270	38	27
5	-	-	-	-	200	246	263	34	24
10	82	128	147	165	204	245	262	33	23
15	80	126	149	170	205	243	255	25	18
20	80	125	153	173	206	242	255	14	10

La figure D.8 présente l'évolution du taux de cristallinité déterminé par DSC.

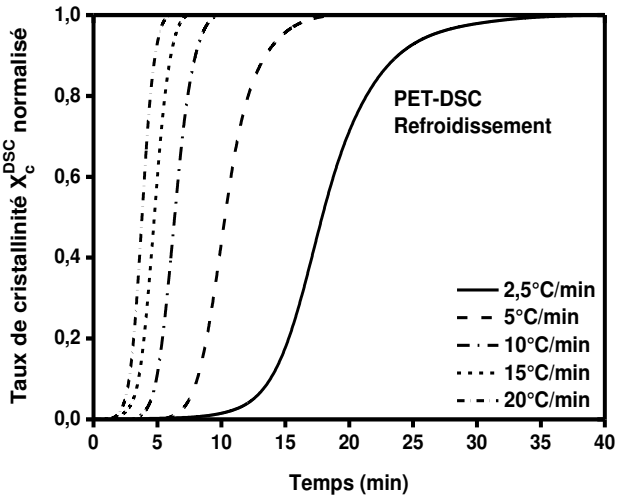


Figure D.8 : Evolution du taux de cristallinité X_c^{DSC} déterminé par DSC au cours d'une cristallisation non-isotherme depuis l'état fondu.

Les courbes décrivant l'évolution du taux de cristallinité par DSC et par spectroscopie Raman à différentes vitesses de refroidissement, présentent une allure sigmoïdale comme pour le cas de la cristallisation isotherme. Il est observé que, plus la vitesse est grande, plus le phénomène de cristallisation est rapide. En effet, à une vitesse de refroidissement C=20°C/min, le PET atteint sa valeur maximale de cristallinité en 6 minutes contre 33 minutes à C=2,5°C/min.

Afin de déterminer le coefficient d'Ozawa m, une linéarisation de l'équation 1.3 du chapitre 1 a été réalisée et dont les résultats sont présentés dans la figure D.9 et le tableau D.3.

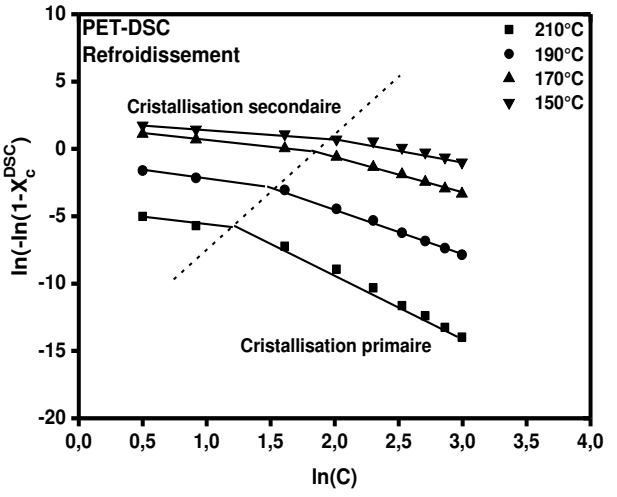


Figure D.9 : Courbes d'Ozawa pour une cristallisation non-isotherme, à partir de l'état fondu, déterminées par DSC pour les températures indiquées.

Tableau D.3 : Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient d'Ozawa *m* pour une cristallisation non-isotherme depuis l'état fondu déterminées par DSC.

Depuis l'état fondu		
T (°C)	Coefficient d'Ozawa *m*	
	Cristallisation primaire	Cristallisation secondaire
210	4,9	1,66
190	3,5	1,32
170	2,8	0,96
150	2,5	0,62

- **DSC modulée**

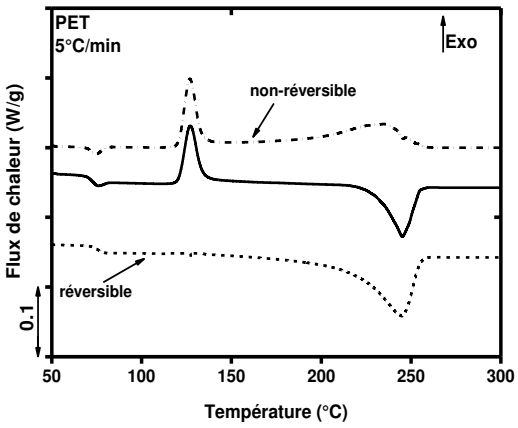


Figure D.10 : Thermogrammes du PET en fonction de la température pour un essai de DSC modulé à 5°C/min. Paramètre des oscillations : 1°C toutes les 60s.

Annexe E : Résultats WAXS ELETTRA Trieste

Remarque : La direction de traction est verticale (φ=90°). L'axe horizontal est caractérisé par φ=0°.

- *Clichés WAXS in situ des VER des éprouvettes de PET initialement amorphe et isotrope déformé en traction uniaxiale à température ambiante à $5.10^{-4}s^{-1}$*

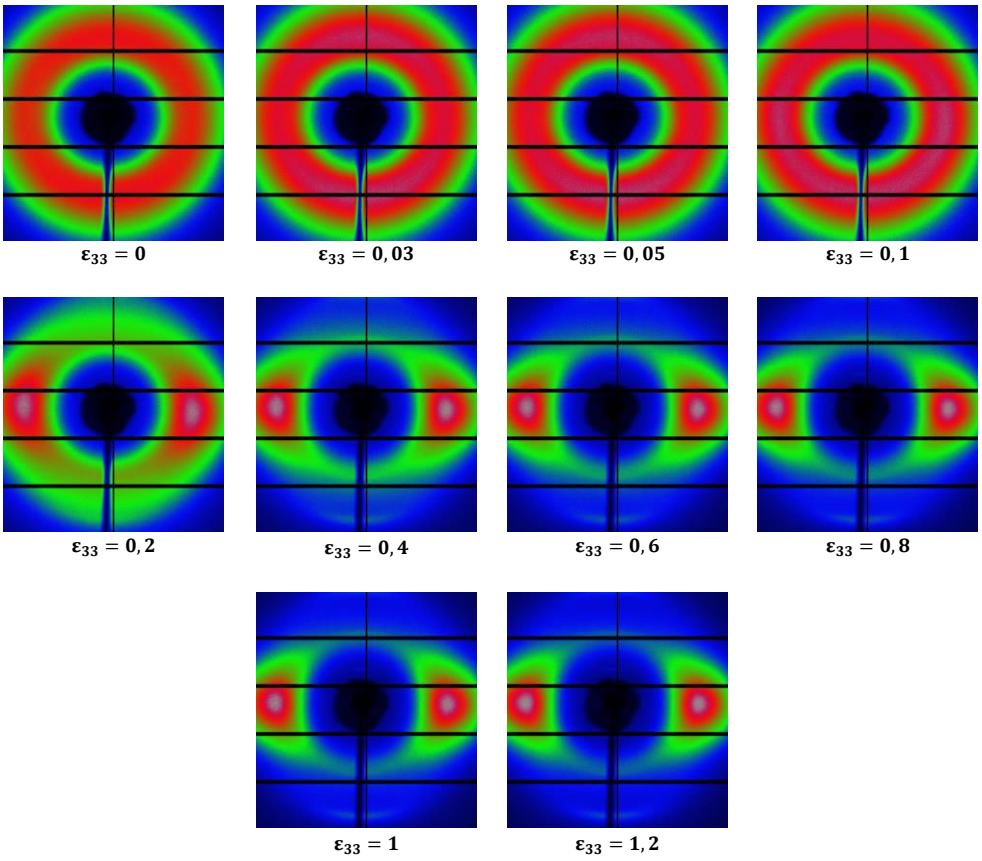


Figure E.1 : Clichés WAXS *in situ* du VER du PET amorphe déformé en traction uniaxiale à 25°C à différentes valeurs de la déformation vraie ε_{33}.

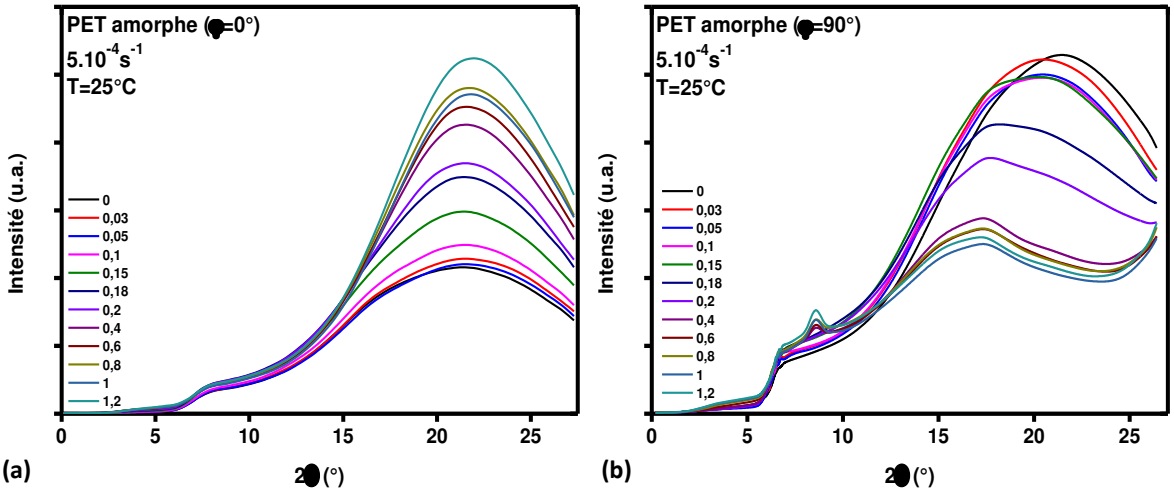


Figure E.2 : Evolution de l'intensité WAXS en fonction de 2θ pour le PET amorphe déformé à température ambiante à $5.10^{-4}s^{-1}$. (a) Profil horizontal (φ=0) et (b) profil vertical (φ=90°).

- *Clichés WAXS in situ des VER d'une éprouvette de PET initialement amorphe et isotrope déformée en traction uniaxiale à 83°C à $5.10^{-4}s^{-1}$.*

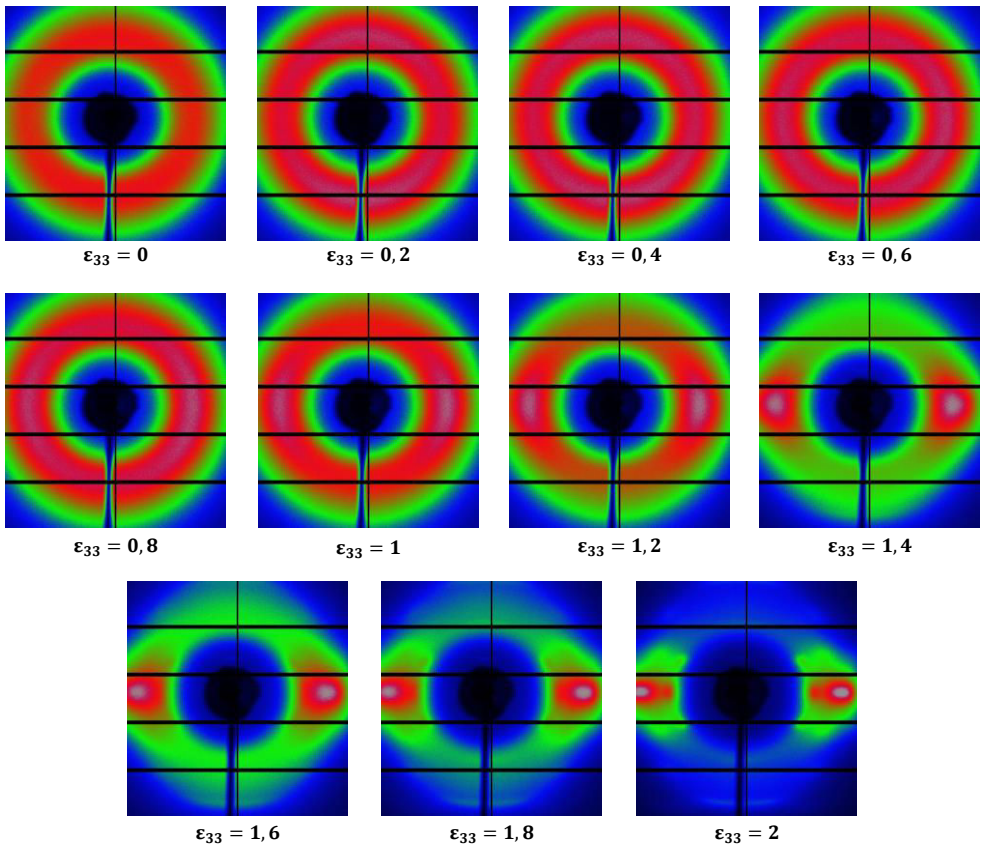


Figure E.3 : Clichés WAXS *in situ* du VER du PET amorphe déformé en traction uniaxiale à 83°C à différentes valeurs de la déformation vraie ε_{33}.

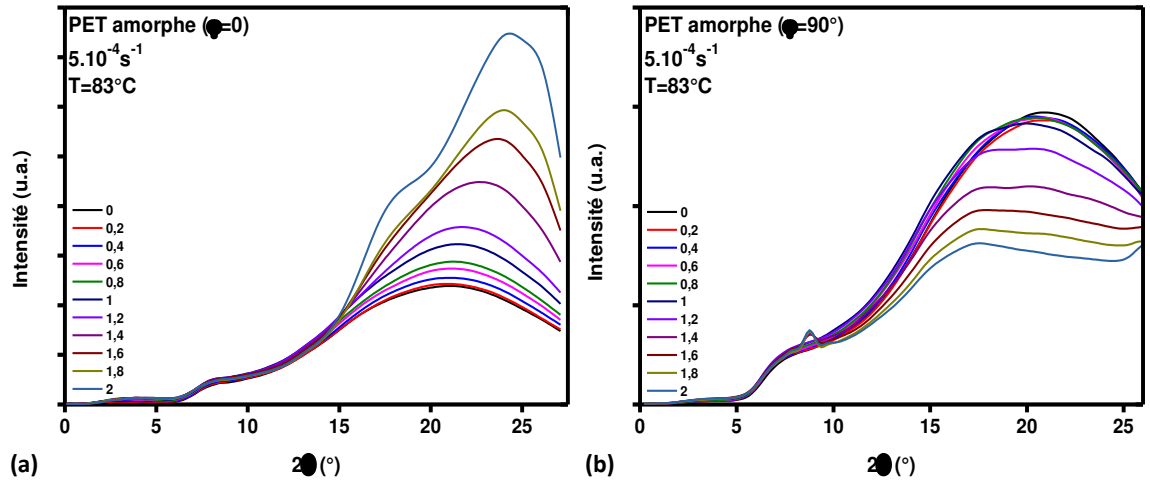


Figure E.4 : Evolution de l'intensité WAXS en fonction de 2θ pour le PET amorphe déformé à T=83°C à $5.10^{-4}s^{-1}$. (a) Profil horizontal (φ=0) et (b) profil vertical (φ =90°).

- *Clichés WAXS in situ des VER d'une éprouvette de PET initialement amorphe et isotrope déformée en traction uniaxiale à 90°C à $5.10^{-4}s^{-1}$.*

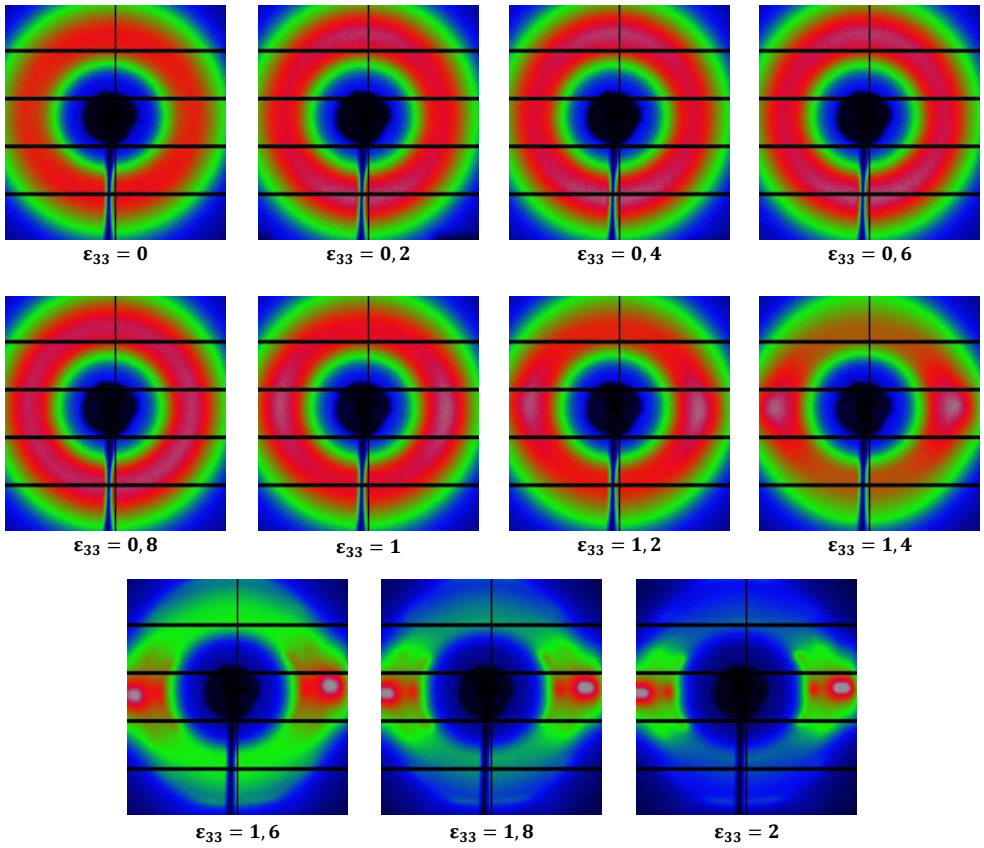


Figure E.5 : Clichés WAXS *in situ* du VER du PET amorphe déformé en traction uniaxiale à 90°C à différentes valeurs de la déformation vraie ε_{33}.

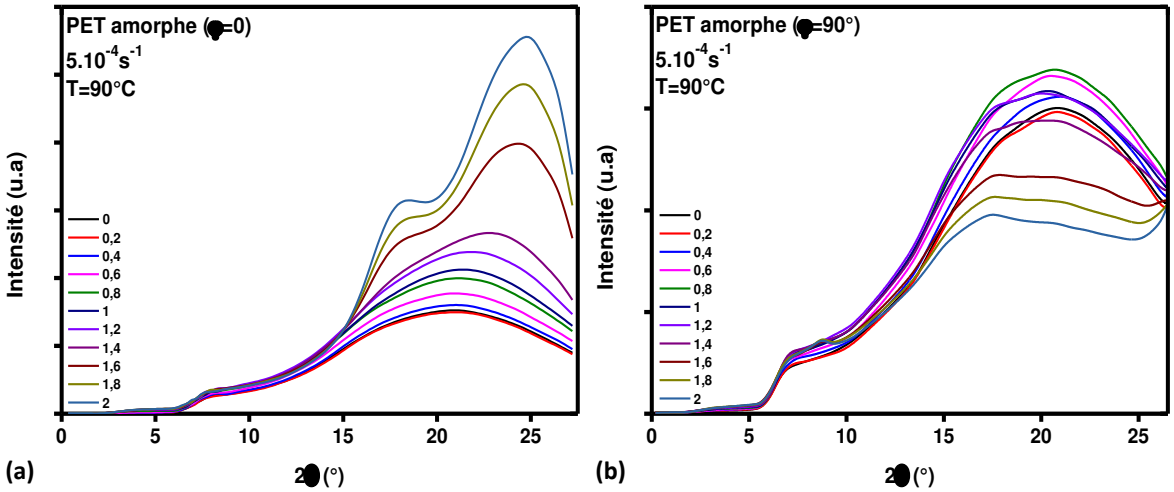


Figure E.6 : Evolution de l'intensité WAXS en fonction de 2θ pour le PET amorphe déformé à T=90°C à $5.10^{-4}s^{-1}$. (a) Profil horizontal (φ =0) et (b) profil vertical (φ =90°).

- *Clichés WAXS in situ des VER d'une éprouvette de PET initialement semi-cristallin et isotrope déformée en traction uniaxiale à 25°C à $5.10^{-4}s^{-1}$.*

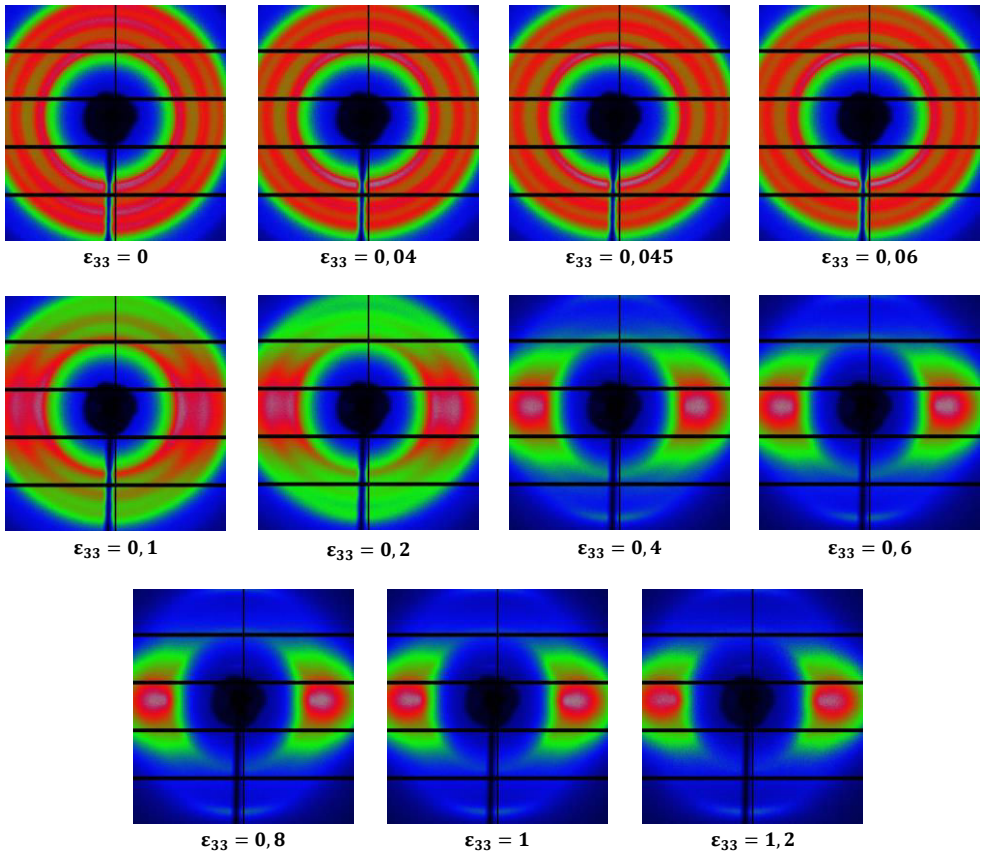


Figure E.7 : Clichés WAXS *in situ* du VER du PET semi-cristallin déformé en traction uniaxiale à 25°C à différentes valeurs de la déformation vraie ε_{33}.

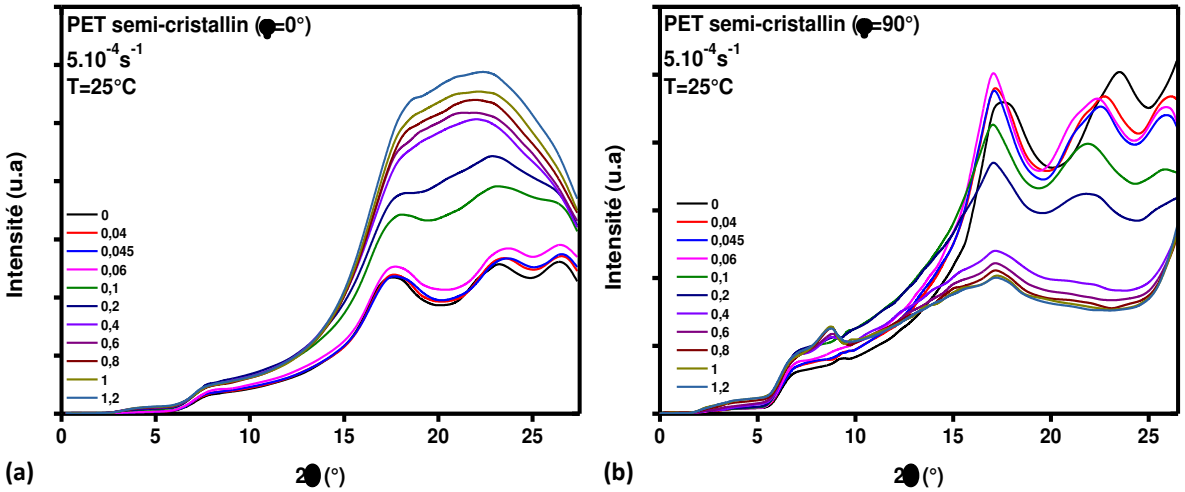


Figure E.8 : Evolution de l'intensité WAXS en fonction de 2θ pour le PET semi-cristallin déformé à température ambiante à $5.10^{-4}s^{-1}$. (a) Profil horizontal (φ =0) et (b) profil vertical (φ =90°).

Annexe F : Détermination des lois de comportement intrinsèque

Au cours de la déformation, le matériau subit de l'endommagement volumique qui change le volume réel du Volume Elémentaire Représentatif (VER) (Figure F.1). Prendre en compte l'endommagement volumique dans le calcul des lois de comportement du matériau définit le comportement intrinsèque.

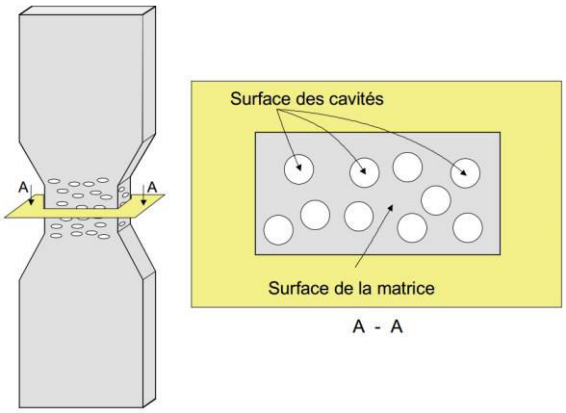


Figure F.1 : Représentation de la striction d'un polymère déformé. Elle peut être considérée comme un matériau composite constitué d'une matrice polymère et des microcavités (Dahoun 2004).

Dans le cas d'un essai de traction uniaxiale et grâce au système de VidéoTraction™, il est possible de déterminer les valeurs de la contrainte vraie σ_{33} et la déformation vraie ε_{33} selon l'axe de la sollicitation et la déformation ε_{11} égale à la seconde déformation ε_{22} selon l'hypothèse de l'anisotropie transverse. La déformation volumique est aussi calculée par spectroscopie Raman.

Il s'agit donc de déterminer la déformation vraie axiale de la matrice (sans cavités) à partir des données citées ci-dessus. Pour ce faire, il est nécessaire de considérer les cavités comme des vides ne présentant pas une structure fibrillaire. La méthode a été décrites par plusieurs auteurs (Dahoun 2004, Addiego, Dahoun et al. 2006, Ponçot 2009, Ponçot, Addiego et al. 2013). Un élément de matière déformée de volume $V=L_1L_2L3$ est définit au sein du VER. Il contient N cavités par unité de volume (Figure F.2).

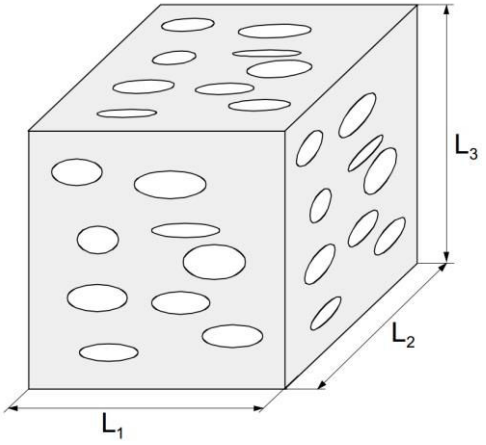


Figure F.2 : Elément de matière déformé de volume *V* contenant *N* cavités (Dahoun 2004).

Chacune des cavités a une dimension $C_1C_2C_3$ comme décrit dans la figure F.3. Le volume de l'élément de matière à l'état initial non déformé est noté $V_0=L_1^0L_2^0L_3^0$ ce qui nous permet de définir les coefficients de proportionnalité α_i entre les dimensions initiales et les dimensions de l'état déformé décrits comme suit :

$$\begin{cases} L_1 = \alpha_1 L_1^0 \\ L_2 = \alpha_2 L_2^0 \\ L_3 = \alpha_3 L_3^0 \end{cases} \quad \text{(F.1)}$$

Si nous supposons que les cavités sont regroupées dans un même endroit de l'espace (Figure F.3) selon la direction de la sollicitation nous pouvons alors définir les longueurs L_1^c, L_2^c et L_3^c correspondants à l'espace occupé par les cavités dans les directions 1, 2 et 3.

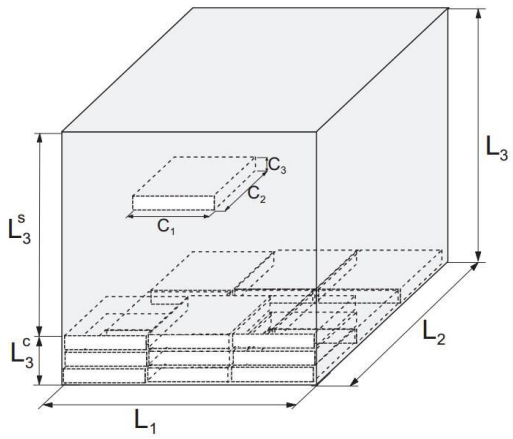


Figure F.3 : Répartition de $N.L_1L_2L_3$ cavités de dimension $C_1C_2C_3$ dans le volume $V= N.L_1L_2L_3$ rangées dans un volume minimum (Dahoun 2004).

Détermination de la déformation vraie intrinsèque selon l'axe de la sollicitation sans cavités

Selon l'hypothèse de la forme isotrope des cavités, la probabilité d'avoir une cavité dans les trois directions de l'espace est la même. Elle est égale à la fraction volumique f_c des cavités. Les coefficients de proportionnalité s'écrivent alors comme suit :

$$\begin{cases} \alpha_1 = \dfrac{L_1}{L_1^s} = \dfrac{L_1}{L_1 - L_1^c} = \dfrac{L_1}{L_1 - f_c L_1} = \dfrac{1}{1 - f_c} \\ \alpha_2 = \dfrac{L_2}{L_2^s} = \dfrac{L_2}{L_2 - L_2^c} = \dfrac{L_2}{L_2 - f_c L_2} = \dfrac{1}{1 - f_c} \\ \alpha_3 = \dfrac{L_3}{L_3^s} = \dfrac{L_3}{L_3 - L_3^c} = \dfrac{L_3}{L_3 - f_c L_3} = \dfrac{1}{1 - f_c} \end{cases} \tag{F.2}$$

d'où

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{1}{1 - f_c} = \alpha \tag{F.3}$$

or la déformation volumique s'écrit comme suit :

$$\varepsilon_v = \ln(\alpha_1 . \alpha_2 . \alpha_3) = 3 ln\alpha \tag{F.4}$$

d'où

$$ln\alpha = \frac{\varepsilon_v}{3} \tag{F.5}$$

Afin de déterminer l'expression de la déformation selon l'axe 3 en fonction de α, ε_{33} peut s'écrire en introduisant L_3^S comme suit :

$$\varepsilon_{33} = ln\left(\frac{L_3}{L_3^0}\right) = ln\left(\frac{L_3^S}{L_3^0} . \frac{L_3}{L_3^S}\right) = \ln\left(\frac{L_3^S}{L_3^0} . \alpha_3\right) \tag{F.6}$$

ce qui donne,

$$\varepsilon_{33} = \ln\left(\frac{L_3^S}{L_3^0}\right) + \ln \alpha_3 = \varepsilon_{33int.} + \ln \alpha_3 \tag{F.7}$$

où $\varepsilon_{33int.}$ est la déformation vraie intrinsèque de la matrice selon l'axe de la sollicitation sans prise en compte des cavités.

En remplaçant α_3 par son expression F.5, nous obtenons la déformation vraie intrinsèque en fonction de la déformation vraie selon l'axe 3 (ε_{33}) et de la déformation volumique ε_v comme suit :

$$\boldsymbol{\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \frac{\varepsilon_v}{3}} \tag{F.8}$$

Détermination de la contrainte vraie intrinsèque sans cavités

Dans le cas des composites, la contrainte vraie moyenne est définie comme étant la somme des contraintes élémentaires dans un volume donné. La contrainte s'écrit donc comme suit :

$$\sigma = f_c.\sigma_c + (1 - f_c).\sigma_m \tag{F.9}$$

où σ_c est la contrainte moyenne au sein des cavités et σ_m est la contrainte moyenne au sein de la matrice.

Soit A l'aire total de la section et A_s l'aire de la matrice (sans cavités) dans A. $\sigma_{33int.}$ S'écrit donc comme suit :

$$\sigma_{33int.} = \frac{F}{A_s} = \frac{F}{A}\frac{A}{A_s} = \sigma_{33}.\frac{A}{A_s} = \sigma_{33}.\frac{V}{V_s} \tag{F.10}$$

où V_s est le volume de la matrice au sein du volume V. $\frac{A}{A_s}$ a été remplacée par $\frac{V}{V_s}$ car nous considérons que le matériau est homogène et que la probabilité de trouvé une cavité dans les trois directions de l'espace est la même.

Or,

$$\varepsilon_v = ln\left(\frac{V}{V_s}\right) \tag{F.11}$$

La contrainte vraie intrinsèque peut alors s'écrire en fonction de ε_v :

$$\boldsymbol{\sigma_{33int.} = \sigma_{33}.exp(\varepsilon_v)} \tag{F.12}$$

Les expressions de la déformation vraie intrinsèque $\varepsilon_{33int.}$ et de la contrainte vraie intrinsèque $\sigma_{33int.}$ selon l'axe de la sollicitation (axe 3) sont alors déterminées (Equation F.13). Elles ont été déterminées à partir des données expérimentales de la déformation vraie ε_{33}, de la contrainte vraie σ_{33} et de l'endommagement volumique ε_v.

$$\begin{cases} \varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \dfrac{\varepsilon_v}{3} \\ \sigma_{33int.} = \sigma_{33}.exp(\varepsilon_v) \end{cases} \tag{F.13}$$

Les expressions de la déformation vraie intrinsèque et de la contrainte vraie intrinsèque ne sont valables que dans le cas où les cavités sont réparties d'une manière isotrope dans le

volume d'analyse c'est la raison pour laquelle il est nécessaire de prendre en compte la géométrie de ces cavités afin de permettre une meilleure modélisation.

Détermination des lois de comportement vrai intrinsèque en fonction de la géométrie des cavités (Dahoun 2004, Addiego, Dahoun et al. 2006, Ponçot 2009, Ponçot, Addiego et al. 2013)

Afin de prendre en compte les cavités dans la détermination des lois de comportement intrinsèque du matériau, il est important d'introduire un facteur de forme notée β. Etant donné que les essais de traction réalisés sont des essais de traction uniaxiale, les dimensions C_1 et C_2 des cavités sont égales grâce à l'égalité de l'isotropie transverse. Le facteur de forme s'écrit alors :

$$\beta = \frac{C_3}{C_1} \tag{F.14}$$

Les cavités peuvent se présenter selon trois morphologies :

- Les craquelures sous formes de disques normales à la direction de la traction où $C_1=C_2>>C_3$ (Figure F.4-a) ce qui donne $\beta \rightarrow 0$,
- Les cavités sphériques où $C_1=C_2=C_3$ (Figure F.4-b) ce qui donne $\beta \rightarrow 1$,
- Et les cavités sous forme de tubes qui s'allongent suivant l'axe de la traction où $C_1=C_2<<C_3$ (Figure F.4-c) ce qui donne $\beta \rightarrow \infty$.

Dans le cas des craquelures ($\beta \rightarrow 0$), la déformation a lieu essentiellement selon l'axe de la traction sans contraction transverse, la déformation volumique totale est donc égale à la déformation selon l'axe 3 et la section de la matrice reste invariable. La déformation vraie intrinsèque et la contrainte vraie intrinsèque s'écrivent alors comme suit:

$$\begin{cases} \varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \varepsilon_v \\ \sigma_{33int.} = \sigma_{33} \end{cases} \tag{F.15}$$

Dans le cas des cavités sphériques ($\beta \rightarrow 1$), la déformation volumique est isotrope en raison de la répartition aléatoire dans le volume étudié. Ainsi la déformation vraie intrinsèque et la contrainte vraie intrinsèque s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} \varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \dfrac{\varepsilon_v}{3} \\ \sigma_{33int.} = \dfrac{F}{A_s} = \sigma_{33}\dfrac{A}{A_s} = \sigma_{33}.\exp\left(\dfrac{2}{3}\varepsilon_v\right) \end{cases} \tag{F.16}$$

où A et A_s sont les aires respectives de la section totale et de la section sans cavités et F est la force appliquée.

Dans le cas des cavités en formes de tubes ($\beta \rightarrow \infty$), la taille des cavités selon l'axe de la sollicitation est très importante par rapport aux dimensions transverses. La déformation volumique selon l'axe 3 est donc nulle. La déformation vraie intrinsèque et la contrainte vraie intrinsèque s'écrivent alors comme suit :

$$\begin{cases} \varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} \\ \sigma_{33int.} = \dfrac{F}{A_s} = \sigma_{33}\dfrac{A}{A_s} = \sigma_{33}.\exp(\varepsilon_v) \end{cases} \quad \text{(F.17)}$$

Références bibliographiques

-A-

Abou-Kandil, A. I. and A. H. Windle (2007). "The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing." Polymer **48**(17): 5069-5079.

Aboulfaraj, M., C. G'sell, B. Ulrich and A. Dahoun (1995). "In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope." Polymer **36**(4): 731-742.

Addiego, F., A. Dahoun, C. G'Sell and J.-M. Hiver (2006). "Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene." Polymer **47**(12): 4387-4399.

Addiego, F., S. Patlazhan, K. Wang, S. André, S. Bernstorff and D. Ruch (2015). "Time-resolved small-angle X-ray scattering study of void fraction evolution in high-density polyethylene during stress unloading and strain recovery." Polymer International **64**(11): 1513-1521.

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

Argon, A. and R. Cohen (1990). Crazing and toughness of block copolymers and blends. Crazing in Polymers Vol. 2, Springer**:** 301-351.

Asano, T., F. J. Baltá Calleja, A. Flores, M. Tanigaki, M. F. Mina, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi and I. Hatta (1999). "Crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness." Polymer **40**(23): 6475-6484.

Avrami, M. (1939). "Kinetics of Phase Change. I General Theory." The Journal of Chemical Physics **7**(12): 1103.

Avrami, M. (1940). "Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei." The Journal of Chemical Physics **8**(2): 212-224.

Avrami, M. (1941). "Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure." J. chem. Phys **9**(2): 177-184.

-B-

Balta-Calleja, F. and A. Peterlin (1969). "Plastic deformation of polypropylene." Journal of Materials Science **4**(8): 722-729.

Balta-Calleja, F. and C. Vonk (1989). X-ray scattering of synthetic polymers, Elsevier Science Ltd.

Bellare, A., R. Cohen and A. Argon (1993). "Development of texture in poly (ethylene terephthalate) by plane-strain compression." Polymer **34**(7): 1393-1403.

BENATMANE, A. (1992). Étude du vieillissement physique du PET amorphe et semicristallin», Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Besnoin, J.-M. and K. Choi (1989). "Identification and characterization of reaction byproducts in the polymerization of polyethylene terephthalate." Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics **29**(1): 55-81.

Billon, N. (2003). "Thermal effects during mechanical characterisation of solid polymers." Mecanique & Industries **4**(4): 357-364.

Blundell, D., A. Mahendrasingam, C. Martin and W. Fuller (2000). "Formation and decay of a smectic mesophase during orientation of a PET/PEN copolymer." Journal of materials science **35**(20): 5057-5063.

Boerio, F., S. Bahl and G. McGraw (1976). "Vibrational analysis of polyethylene terephthalate and its deuterated derivatives." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition **14**(6): 1029-1046.

Bonart, R. "Kolloid Z 1966, 213, 1." CrossRef, CAS, Web of Science® Times Cited **92**.

Bonart, R. (1966). "Parakristalline Strukturen in Polyäthylenterephthalat (PET)." Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere **213**(1-2): 1-11.

Bourson, P., A. Dahoun, J. A. Martin and M. B. D. Ponçot (2013). Dispositif de determination du comportement mecanique local d'une eprouvette de materiau, Google Patents.

Bowden, P. and S. Raha (1970). "The formation of micro shear bands in polystyrene and polymethylmethacrylate." Philosophical Magazine **22**(177): 463-482.

Bowden, P. and R. Young (1974). "Deformation mechanisms in crystalline polymers." Journal of Materials Science **9**(12): 2034-2051.

Bower, D. (1976). "Raman scattering from an assembly of partially oriented scatterers." Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **9**(18): 3275.

Boyd, R. H. (1985). "Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour—a review." Polymer **26**(3): 323-347.

Boyd, S. U. and R. H. Boyd (2001). "Chain Dynamics and Relaxation in Amorphous Poly(ethylene terephthalate): A Molecular Dynamics Simulation Study." Macromolecules **34**(20): 7219-7229.

Brady, T. and G. Yeh (1971). "Yielding behavior of glassy amorphous polymers." Journal of Applied Physics **42**(12): 4622-4630.

Bravard, S. P. and R. H. Boyd (2003). "Dielectric Relaxation in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) and Their Copolymers." Macromolecules **36**(3): 741-748.

Brown, H., P. Mills and E. Kramer (1985). "A SAXS study of a single crack and craze in plasticized polystyrene." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition **23**(9): 1857-1867.

Brown, H., Y. Sindoni, E. Kramer and P. Mills (1984). "Diffraction studies of craze structure." Polymer Engineering & Science **24**(10): 825-832.

Brown, H. R. and E. J. Kramer (1981). "Craze microstructure from small-angle X-ray scattering (SAXS)." Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics **19**(3): 487-522.

Brown, N. (1986). "Yield behavior of polymers." Carl Hanser Verlag, Failure of Plastics: 98-118.

Bucknall, C., D. Clayton and W. E. Keast (1972). "Rubber-toughening of plastics." Journal of materials science **7**(12): 1443-1453.

Bucknall, C. B. (1977). Toughened plastics, Springer.

Bueche, F. (1962). "Physical properties of polymers."

Bulkin, B. J., M. Lewin and F. J. DeBlase (1985). "Conformational change, chain orientation, and crystallinity in poly (ethylene terephthalate) yarns: Raman spectroscopic study." Macromolecules **18**(12): 2587-2594.

Bulkin, B. J., M. Lewin and M. L. McKelvy (1985). "Crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) studied by rapid scanning Raman spectroscopy." Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy **41**(1-2): 251-261.

Butler, M. F., A. M. Donald and A. J. Ryan (1998). "Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation—II. Cold drawing of linear polyethylene." Polymer **39**(1): 39-52.

-C-

Castagnet, S. (1998). Comportement mécanique du PVDF: compétition entre cavitation et écoulement visqueux.

Castagnet, S. and Y. Deburck (2007). "Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer." Materials Science and Engineering: A **448**(1): 56-66.

Castagnet, S., J.-L. Gacougnolle and P. Dang (2000). "Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF)." Materials Science and Engineering: A **276**(1): 152-159.

Chaari, F., M. Chaouche and J. Doucet (2003). "Crystallization of poly(ethylene terephthalate) under tensile strain: crystalline development versus mechanical behaviour." Polymer **44**(2): 473-479.

Chabert, E. (2002). Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère: approche expérimentale et modélisation, Villeurbanne, INSA.

Chaudemanche, S. (2013). "Caractérisation in situ de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman et rayon X de différents polypropylènes déformés en traction uniaxiale."

Chaudemanche, S. (2013). Caractérisation in situ de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman et rayon X de différents polypropylènes déformés en traction uniaxiale, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France.

Chaudemanche, S., M. Ponçot, S. André, A. Dahoun and P. Bourson (2014). "Evolution of the Raman backscattered intensity used to analyze the micromechanisms of deformation of various polypropylene blends in situ during a uniaxial tensile test." Journal of Raman Spectroscopy **45**(5): 369-376.

Chen, D. and H. Zachmann (1991). "Glass transition temperature of copolyesters of PET, PEN and PHB as determined by dynamic mechanical analysis." Polymer **32**(9): 1612-1621.

Clauss, B. and D. Salem (1995). "A chain-intrinsic fluorescence study of orientation-strain behavior in uniaxially drawn poly (ethylene terephthalate) film." Macromolecules **28**(24): 8328-8333.

Coburn, J. C. and R. H. Boyd (1986). "Dielectric relaxation in poly (ethylene terephthalate)." Macromolecules **19**(8): 2238-2245.

Collier, J. R. and E. Baer (1966). "Crystallization from the glassy state." Journal of Applied Polymer Science **10**(10): 1409-1419.

Colomban, P. (2000). Stress and Nanostructure-Imaging of Ceramic Fibers and Abradable Thermal Barrier Coatings by Raman Microspectrometry-State of the Art and Perspectives. CERAMIC ENGINEERING AND SCIENCE PROCEEDINGS, AMERICAN CERAMIC SOCIETY.

Colomban, P. (2002). "Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes." Techniques de l'Ingénieur.

COLOMBAN, P. and J. BADOT (1992). "Frequency dependent conductivity, microwave dielectric relaxation and proton dynamics." Proton Conductors, Chemistry of Solid State Materials, vol **2**: 391.

Colomban, P. and J. Corset (1999). "Foreword to the special issue on Raman(micro) spectrometry and materials science." Journal of Raman Spectroscopy **30**(10): 863-866.

Colomban, P., A. Gruger, A. Novak and A. Regis (1994). "Infrared and Raman study of polyaniline Part I. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts." Journal of molecular structure **317**(3): 261-271.

Combette, P. and I. Ernoult (2005). Physique des polymères: Propriétés mécaniques, Presses inter Polytechnique.

Coulon, G., G. Castelein and C. G'sell (1999). "Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in polypropylene spherulites under simple shear." Polymer **40**(1): 95-110.

Cser, F. (2001). "About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-ray scattering data of semicrystalline polymers." Journal of applied polymer science **80**(12): 2300-2308.

-D-

Dahoun, A. (1992). Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple.

Dahoun, A. (2004). "Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement plastique des polymères solides." Habilitation à Diriger des Recherches, INPL (Nancy), Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux".

Dargent, E., E. Bureau, L. Delbreilh, A. Zumailan and J. M. Saiter (2005). "Effect of macromolecular orientation on the structural relaxation mechanisms of poly(ethylene terephthalate)." Polymer **46**(9): 3090-3095.

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

Daubeny, R. d. P. and C. Bunn (1954). The crystal structure of polyethylene terephthalate. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society.

Debontride, H. and D. Verchere (1995). "Etude de couches de chromatation sur acier revêtu par spectroscopies FTIR et Raman; application aux propriétés d'adhérence."

Delesse, A. E. O. J. (1866). Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches, F. Savy.

Deschamps, A. (2003). Précipitation durcissante dans les matériaux de structure, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG.

-E-F-

Edwards, H., A. Johnson and I. Lewis (1993). "Applications of Raman spectroscopy to the study of polymers and polymerization processes." Journal of Raman spectroscopy **24**(8): 475-483.

Ellis, G., F. Román, C. Marco, M. A. Gómez and J. G. Fatou (1995). "FT Raman study of orientation and crystallization processes in poly(ethylene terephthalate)." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **51**(12): 2139-2145.

Etienne, S. and L. David (2012). Introduction à la physique des polymères-2e éd, Dunod.

Etienne, S., L. David, N. Surovtsev and E. Duval (2001). "Physical aging and nanostructure of poly (methyl methacrylate): Effect of methanol." The Journal of Chemical Physics **114**(10): 4685-4689.

Everall, N., P. Tayler, J. Chalmers, D. MacKerron, R. Ferwerda and J. Van der Maas (1994). "Study of density and orientation in poly (ethylene terephthalate) using Fourier transform Raman spectroscopy and multivariate data analysis." Polymer **35**(15): 3184-3192.

Fawcett, A. H. (1996). Polymer spectroscopy, Wiley.

Ferry, J. D. (1980). Viscoelastic properties of polymers, John Wiley & Sons.

Fond, C. and C. G'sell (2002). "Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphases." Mécanique & industries **3**(5): 431-438.

Friedrich, K. (1983). "Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics." Crazing in Polymers: 225-274.

Fulchiron, R., C. Gauthier and G. Vigier (1993). "Effects of the crystallinity on the beta relaxation of poly(ethylene terephthalate) " Acta Polymerica **44**(6): 313-315.

Fulchiron, R., C. Gauthier and G. Vigier (1993). "Effects of the crystallinity on the β relaxation of poly (ethylene terephthalate)." Acta polymerica **44**(6): 313-315.

-G-

G'Sell, C. (1988). "Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides." Revue de Physique Appliquée **23**(6): 1085-1101.

G'sell, C., S. Boni and S. Shrivastava (1983). "Application of the plane simple shear test for determination of the plastic behaviour of solid polymers at large strains." Journal of Materials Science **18**(3): 903-918.

G'Sell, C. and A. Dahoun (1994). "Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation." Materials Science and Engineering: A **175**(1-2): 183-199.

G'Sell, C. and J. M. Hiver (2001). "Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes." Brevet français déposé à l'INPI (France) le 23 avril 2001 sous le numéro 010542100.

G'Sell, C., J. M. Hiver and A. Dahoun (2002). "Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking." International Journal of Solids and Structures **39**(13-14): 3857-3872.

G'Sell, C., J. M. Hiver, A. Dahoun and A. Souahi (1992). "Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point." Journal of Materials Science **27**(18): 5031-5039.

Galeski, A., A. S. Argon and R. Cohen (1991). "Deconvolution of X-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxial extension of bulk nylon 6." Macromolecules **24**(13): 3945-3952.

Gerrard, D. and W. Maddam (1986). "Polymer characterization by Raman spectroscopy." Applied Spectroscopy Reviews **22**(2-3): 251-334.

Ghasemi, H., P. J. Carreau and M. R. Kamal (2012). "Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of PET nanocomposites." Polymer Engineering & Science **52**(2): 372-384.

Gorlier, E., J. M. Haudin and N. Billon (2001). "Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading." Polymer **42**(23): 9541-9549.

Göschel, U., K. Deutscher and V. Abetz (1996). "Wide-angle X-ray scattering studies using an area detector: crystallite orientation in semicrystalline PET structures." Polymer **37**(1): 1-6.

Gouadec, G. (2001). Analyse(micro) mécanique et(nano) structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman.

Gouadec, G. and P. Colomban (2007). "Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties." Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **53**(1): 1-56.

Govaert, L., P. Timmermans and W. Brekelmans (2000). "The influence of intrinsic strain softening on strain localization in polycarbonate: modeling and experimental validation." Journal of Engineering Materials and Technology **122**(2): 177-185.

Gowd, E. B., C. Ramesh, M. S. Byrne, N. S. Murthy and J. Radhakrishnan (2004). "Effect of molecular orientation on the crystallization and melting behavior in poly(ethylene terephthalate)." Polymer **45**(19): 6707-6712.

Grubb, D. T. and K. Prasad (1992). "High-modulus polyethylene fiber structure as shown by x-ray diffraction." Macromolecules **25**(18): 4575-4582.

Grubb, D. T., K. Prasad and W. Adams (1991). "Small-angle X-ray diffraction of Kevlar using synchrotron radiation." Polymer **32**(7): 1167-1172.

Guinier, A. (1939). La diffraction des rayons X aux très pétits angles: application à l'etude de phénomènes ultramicroscopiques, Masson.

-H-I-J-

Hakme, C., I. Stevenson, L. David, G. Boiteux, G. Seytre and A. Schönhals (2005). "Uniaxially stretched poly (ethylene naphthalene 2, 6-dicarboxylate) films studied by broadband dielectric spectroscopy." Journal of non-crystalline solids **351**(33): 2742-2752.

Hakme, C., I. Stevenson, L. David, G. Seytre and G. Boiteux (2006). "Effect of orientation and crystallization on dielectric and mechanical relaxations in uniaxially stretched

poly(ethylene naphthalene 2,6 dicarboxylate)(PEN) films." Journal of Non-Crystalline Solids **352**(42-49): 4746-4752.

Halary, J. (2011). "Les mouvements moléculaires dans le PET." Matériaux & Techniques **99**(4): 417-426.

Hartley, F., F. Lord and L. Morgan (1954). "Crystallization phenomena in polymers. III. Effect of melt conditions and the temperature of crystallization on the course of the crystallization in polyethylene terephthalate." Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **247**(921): 23-34.

Haudin, J., B. Escaig and C. G'sell (1982). "Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials." Les Editions de Physique, Les Ulis: 291.

Haudin, J. and C. G'sell (1995). "Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi cristallins." Introduction à la mécanique des polymères, 1ère édition, G'Sell, C. et Haudin, JM, France: 251-273.

Heffelfinger, C. and P. Schmidt (1965). "Structure and properties of oriented poly (ethylene terephthalate) films." Journal of Applied Polymer Science **9**(8): 2661-2680.

Hermans, J., P. Hermans, D. Vermaas and A. Weidinger (1946). "Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-ray fibre diagram." Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas **65**(6): 427-447.

Hermans, P. and A. Weidinger (1948). "Quantitative X-Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis." Journal of Applied Physics **19**(5): 491-506.

Heuvel, H. and R. Huisman (1978). "Effect of winding speed on the physical structure of as-spun poly (ethylene terephthalate) fibers, including orientation-induced crystallization." Journal of Applied Polymer Science **22**(8): 2229-2243.

Hilliard, J. (1968). "Measurement of volume in volume." QUANTITATIVE MICROSCOPY, 1968, 45-76.

Hollas, J. M. (2004). Modern spectroscopy, John Wiley & Sons.

Huang, Y. and R. J. Young (1994). "Analysis of the fragmentation test for carbon-fibre/epoxy model composites by means of Raman spectroscopy." Composites science and technology **52**(4): 505-517.

Illers, K. and H. Breuer (1963). "Molecular motions in polyethylene terephthalate." Journal of colloid science **18**(1): 1-31.

Jabarin, S. (1989). "Crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate)." Polymer Engineering & Science **29**(18): 1259-1264.

Jabbari-Farouji, S., J. Rottler, O. Lame, A. Makke, M. Perez and J.-L. Barrat (2015). "Plastic Deformation Mechanisms of Semicrystalline and Amorphous Polymers." ACS Macro Letters **4**(2): 147-150.

Jourdan, C. (1987). Spectroscopie mecanique et alliages heterophases de polymeres: application a l'etude de systemes a base polypropylene, Villeurbanne, INSA.

-K-

Kahouli, A. (2011). Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince, Université de Grenoble.

Kakudo, M. and N. Kasai (1972). "X-ray Diffraction by Polymers."

Kambour, R. P. (1966). "Mechanism of fracture in glassy polymers. III. Direct observation of the craze ahead of the propagating crack in poly (methyl methacrylate) and polystyrene." Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics **4**(3): 349-358.

Kambour, R. P., C. Gruner and E. d. Romagosa (1973). "Solvent crazing of “dry” polystyrene and “dry” crazing of plasticized polystyrene." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition **11**(10): 1879-1890.

Kawakami, D., B. S. Hsiao, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, T. Kikutani, K. I. Jacob and B. Chu (2005). "Deformation-Induced Phase Transition and Superstructure Formation in Poly(ethylene terephthalate)." Macromolecules **38**(1): 91-103.

Kawakami, D., B. S. Hsiao, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu and T. Kikutani (2004). "Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature." Polymer **45**(3): 905-918.

Keller, A., G. Lester and L. Morgan (1954). "Crystallization phenomena in polymers. I. Preliminary investigation of the crystallization characteristics of polyethylene terephthalate." Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **247**(921): 1-12.

Keller, A. and D. Pope (1971). "Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene." Journal of Materials Science **6**(6): 453-478.

Kim, B., Y. D. Park, K. Min, J. H. Lee, S. S. Hwang, S. M. Hong, B. H. Kim, S. O. Kim and C. M. Koo (2011). "Electric Actuation of Nanostructured Thermoplastic Elastomer Gels with Ultralarge Electrostriction Coefficients." Advanced Functional Materials **21**(17): 3242-3249.

Kinloch, A. J. (2013). Fracture Behaviour of Polymers, Springer Netherlands.

Kint, D. P. R. and S. Muñoz-Guerra (2003). "Modification of the thermal properties and crystallization behaviour of poly (ethylene terephthalate) by copolymerization." Polymer international **52**(3): 321-336.

Koenig, J. (1971). "Raman Scattering of Synthetic Polymers-A Review." Applied Spectroscopy Reviews **4**(2): 233-305.

Kramer, E. J. and L. L. Berger (1990). Fundamental processes of craze growth and fracture. Crazing in Polymers Vol. 2, Springer**:** 1-68.

Kratky, O. (1966). "Possibilities of x-ray small angle analysis in the investigation of dissolved and solid high polymer substances." Pure and Applied Chemistry **12**(1-4): 483-524.

Kremer, F. (2002). "Dielectric spectroscopy–yesterday, today and tomorrow." Journal of non-crystalline solids **305**(1): 1-9.

Kremer, F. and A. Schönhals (2003). "Broadband Dielectric Spectroscopy."

-Ł-

Laiarinandrasana, L., J. Besson, M. Lafarge and G. Hochstetter (2009). "Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: experiments and numerical modelling." International Journal of Plasticity **25**(7): 1301-1324.

Laiarinandrasana, L., T. F. Morgeneyer, H. Proudhon, F. N'guyen and E. Maire (2012). "Effect of Multiaxial Stress State on Morphology and Spatial Distribution of Voids in Deformed Semicrystalline Polymer Assessed by X-ray Tomography." Macromolecules **45**(11): 4658-4668.

Lapersonne, P., D. I. Bower and I. M. Ward (1992). "Molecular orientation and conformational changes due to uniaxial-planar deformation of poly(ethylene terephthalate) films." Polymer **33**(6): 1277-1283.

Lapersonne, P., J.-F. Tassin, L. Monnerie and J. Beautemps (1991). "Uniaxial-planar deformation of poly (ethylene terephthalate) films: 1. Characterization of the crystalline phase." Polymer **32**(18): 3331-3339.

Lapersonne, P., J. Tassin and L. Monnerie (1994). "Uniaxial planar deformation of PET films: 2. Characterization of the orientation from measurements of refractive indices." Polymer **35**(10): 2192-2196.

Le Bourvellec, G., L. Monnerie and J. Jarry (1987). "Kinetics of induced crystallization during stretching and annealing of poly (ethylene terephthalate) films." Polymer **28**(10): 1712-1716.

LeBourvellec, G., L. Monnerie and J. P. Jarry (1986). "Amorphous orientation and induced crystallization in uniaxially stretched poly(ethylene terephthalate glycol)." Polymer **27**(6): 856-860.

Lesko, C. C. C., J. F. Rabolt, R. M. Ikeda, B. Chase and A. Kennedy (2000). "Experimental determination of the fiber orientation parameters and the Raman tensor of the 1614cm−1 band of poly(ethylene terephthalate)." Journal of Molecular Structure **521**(1-3): 127-136.

Lin, L. and A. Argon (1994). "Structure and plastic deformation of polyethylene." Journal of Materials Science **29**(2): 294-323.

Lippert, T., F. Zimmermann and A. Wokaun (1993). "Surface analysis of excimer-laser-treated polyethylene-terephthalate by surface-enhanced Raman scattering and x-ray photoelectron spectroscopy." Applied spectroscopy **47**(11): 1931-1942.

Lovell, P., M. Sherratt and R. Young (1996). "Mechanical properties and deformation micromechanics of rubber-toughened acrylic polymers." Advances in Chemistry Series(252).

Luo, Y. M., L. Chevalier and E. Monteiro (2013). "Basis for viscoelastic modelling of polyethylene terephthalate (PET) near Tg with parameter identification from multi-axial elongation experiments." International Journal of Material Forming **7**(3): 359-367.

-M-

Mahendrasingam, A., D. J. Blundell, C. Martin, V. Urban, T. Narayanan and W. Fuller (2005). "Time resolved WAXS study of the role of mesophase in oriented crystallisation of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) copolymers." Polymer **46**(16): 6044-6049.

Mahendrasingam, A., D. J. Blundell, A. K. Wright, V. Urban, T. Narayanan and W. Fuller (2003). "Observations of structure development during crystallisation of oriented poly(ethylene terephthalate)." Polymer **44**(19): 5915-5925.

Mahendrasingam, A., C. Martin, W. Fuller, D. Blundell, R. Oldman, J. Harvie, D. MacKerron, C. Riekel and P. Engström (1999). "Effect of draw ratio and temperature on the strain-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) at fast draw rates." Polymer **40**(20): 5553-5565.

Manley, T. and D. Williams (1969). "Structure of terephthalate polymers I—Infra-red spectra and molecular structure of poly (ethylene terephthalate)." Polymer **10**: 339-384.

Marcellan, A. (2003). Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA 66, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Martin, J. (2009). Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale, Thèse de doctorat, Université Paul-Verlaine de Metz, Metz.

Martin, J., M. Ponçot, J. M. Hiver, P. Bourson and A. Dahoun (2013). "Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene: a global overview of microstructural deformation mechanisms." Journal of Raman Spectroscopy **44**(5): 776-784.

Maxwell, A. S., L. Monnerie and I. M. Ward (1998). "Secondary relaxation processes in polyethylene terephthalate–additive blends: 2. Dynamic mechanical and dielectric investigations." Polymer **39**(26): 6851-6859.

Mayhan, K., W. James and W. Bosch (1965). "Poly (ethylene terephthalate). I. Study of crystallization kinetics." Journal of Applied Polymer Science **9**(11): 3605-3616.

McCrum, N. G., B. E. Read and G. Williams (1967). "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids."

McGraw, G. (1970). "paper presented at American Chemical Society Meeting, 1970." Polym. Preprints **11**: 1122.

Mehta, A., U. Gaur and B. Wunderlich (1978). "Equilibrium melting parameters of poly (ethylene terephthalate)." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition **16**(2): 289-296.

Melveger, A. (1972). "Laser-raman study of crystallinity changes in poly (ethylene terephthalate)." Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics **10**(2): 317-322.

Menary, G. H., C. Tan and C. Armstrong (2012). The Effect of Temperature, Strain Rate and Strain on the Induced Mechanical Properties of Biaxially Stretched PET. Key Engineering Materials, Trans Tech Publ.

Mitsuishi, Y. and M. Ikeda (1966). "Studies on crystallization of poly(ethylene terephthalate) by differential thermal analysis. Special consideration of the two exothermic peaks in the thermogram of crystallization." Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics **4**(2): 283-288.

Mutter, R., W. Stille and G. Strobl (1993). "Transition regions and surface melting in partially crystalline polyethylene: a Raman spectroscopic study." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **31**(1): 99-105.

-N-O-

Nait-Ali, K. L. (2008). Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation, INSA de Lyon.

Naqui, S. and I. Robinson (1993). "Tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites." Journal of materials science **28**(6): 1421-1429.

Nicholson, T. M., G. R. Davies and I. M. Ward (1994). "Conformations in poly(ethylene terephthalate): a molecular modelling study." Polymer **35**(20): 4259-4262.

Nitta, K. H. and M. Takayanagi (1999). "Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **37**(4): 357-368.

Nitta, K. H. and M. Takayanagi (2000). "Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **38**(8): 1037-1044.

Orlowska, S. (2003). Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, Ecole Centrale de Lyon.

Ozawa, T. (1971). "Kinetics of non-isothermal crystallization." Polymer **12**(3): 150-158.

-P-Q-

Paquin, R., M.-H. Limage and P. Colomban (2007). "Micro-Raman study of PET single fibres under high hydrostatic pressure: phase/conformation transition and amorphization." Journal of Raman Spectroscopy **38**(9): 1097-1105.

Pawlak, A. and A. Galeski (2005). "Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity." Macromolecules **38**(23): 9688-9697.

Perez, J., J. Cavaille and J. Tatibouet (1990). "La transition vitreuse dans les polymères amorphes." Journal de chimie physique **87**(11-12): 1923-1967.

Perez, J. and L. Monnerie (1992). Physique et mécanique des polymères amorphes, Technique et Documentation Lavoisier.

Perret, E., F. A. Reifler, R. Hufenus, O. Bunk and M. Heuberger (2013). "Modified Crystallization in PET/PPS Bicomponent Fibers Revealed by Small-Angle and Wide-Angle X-ray Scattering." Macromolecules **46**(2): 440-448.

Peterlin, A. (1971). "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene." Journal of materials science **6**(6): 490-508.

Petermann, J. and J. Schultz (1978). "Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene." Journal of Materials Science **13**(1): 50-54.

Picard, M. (2008). Évolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage; corrélation au durcissement structural, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Ponçot, M. (2006). "Caracterización térmica y mecánica del EVOH puro procesado por extrusión."

Ponçot, M. (2009). Comportement thermomécaniques de polymères charges selon différents chemins de déformation et traitements thermiques, Ph. D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Ponçot, M., F. Addiego and A. Dahoun (2013). "True intrinsic mechanical behaviour of semi-crystalline and amorphous polymers: Influences of volume deformation and cavities shape." International Journal of Plasticity **40**: 126-139.

Ponçot, M. M., J.; Hiver, J.M.; Dahoun, A.; Bourson, P.; Godard, O. (2011). "Mécanismes de déformation plastique en traction et cisaillement de PET amorphe extrudé."

Porod, G. (1982). "X-Ray low angle scattering of dense colloide systems. Part I." Current Contents/Physical Chemical & Earth Sciences(41): 22-22.

Porter, R. S. (1980). Macromolecular physics, volume 3—crystal melting, Bernhard Wunderlich, Academic Press, New York, 1980, 363 pp. Price: $42.50, Wiley Online Library.

Prokhorov, K., S. Gordeyev, G. Nikolaeva, P. Pashinin, R. Withnall, I. Dunkin and S. Shilton (2002). Raman study of orientational order in polymers. Macromolecular Symposia, Wiley Online Library.

Purvis, J., D. Bower and I. Ward (1973). "Molecular orientation in PET studied by polarized Raman scattering." Polymer **14**(8): 398-400.

-R-

Rajagopal, A., K. Ngai and S. Teitler (1991). "Theoretical aspects of coupling model schemes of slow relaxation in complex correlated systems." Journal of Non-Crystalline Solids **131**: 282-288.

Ran, S., D. Fang, X. Zong, B. S. Hsiao, B. Chu and P. M. Cunniff (2001). "Structural changes during deformation of Kevlar fibers via on-line synchrotron SAXS/WAXD techniques." Polymer **42**(4): 1601-1612.

Ran, S., X. Zong, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, P. M. Cunniff and R. A. Phillips (2001). "Studies of the mesophase development in polymeric fibers during deformation by synchrotron saxs/waxd." Journal of Materials Science **36**(13): 3071-3077.

Reddish, W. (1950). "The dielectric properties of polyethylene terephthalate (terylene)." Transactions of the Faraday Society **46**: 459-475.

Richard-Lacroix, M. and C. Pellerin (2012). "Orientation and Structure of Single Electrospun Nanofibers of Poly(ethylene terephthalate) by Confocal Raman Spectroscopy." Macromolecules **45**(4): 1946-1953.

Rittel, D. (2000). "An investigation of the heat generated during cyclic loading of two glassy polymers. Part I: Experimental." Mechanics of Materials **32**(3): 131-147.

Rodríguez-Cabello, J. C., L. Quintanilla and J. M. Pastor (1994). "Fourier transform Raman study of the conformers in poly(ethylene terephthalate)." Journal of Raman Spectroscopy **25**(5): 335-344.

Rodriguez, F., C. Cohen, C. K. Ober and L. Archer (2014). Principles of polymer systems, CRC Press.

Runt, J. P. and J. J. Fitzgerald (1997). Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications, American Chemical Society.

-S-

Salem, D. (1992). "Crystallization kinetics during hot-drawing of poly (ethylene terephthalate) film: strain-rate/draw-time superposition." Polymer **33**(15): 3189-3192.

Salem, D. R. (1992). "Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of strain rate." Polymer **33**(15): 3182-3188.

Salomons, G. J. (1998). Small-Angle X-ray Scattering Study of Crazing in Bulk Thermoplastic Polymers, Queen's University Kingston.

Sauer, J., J. Marin and C. Hsiao (1949). "Creep and damping properties of polystyrene." Journal of Applied Physics **20**(6): 507-517.

Schneider, B., O.-D. Hennemann and W. Possart (2002). "The adhesion of maleic anhydride on native aluminum oxide: an approach by infrared spectroscopy and quantum mechanical modeling." The Journal of Adhesion **78**(9): 779-797.

Schultz, J. M. (1974). Polymer materials science, Prentice hall.

Sedláček, P., J. Štokr and B. Schneider (1981). "Structure and vibrational spectra of methyl benzoate and dimethyl terephthalate." Collection of Czechoslovak Chemical Communications **46**(7): 1646-1657.

Séguéla, R. (2007). "On the Natural Draw Ratio of Semi-Crystalline Polymers: Review of the Mechanical, Physical and Molecular Aspects." Macromolecular Materials and Engineering **292**(3): 235-244.

Song, L., W. Ma, Y. Ren, W. Zhou, S. Xie, P. Tan and L. Sun (2008). "Temperature dependence of Raman spectra in single-walled carbon nanotube rings." Applied Physics Letters **92**(12): 121905.

Stachurski, Z. (1986). "Yield strength and anelastic limit of amorphous ductile polymers." Journal of materials science **21**(9): 3231-3236.

Stein, R. S. (1958). "The X-ray diffraction, birefringence, and infrared dichroism of stretched polyethylene. II. Generalized uniaxial crystal orientation." Journal of Polymer Science **31**(123): 327-334.

Sternstein, S. and F. Myers (1973). "Yielding of glassy polymers in the second quadrant of principal stress space." Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics **8**(3-4): 539-571.

Sternstein, S. and L. Ongchin (1969). "Polymer Reprints of the American Chemical Society." Division of Polymer Chemistry **10**: 117.

Stockfleth, J., L. Salamon and G. Hinrichsen (1993). "On the deformation mechanisms of oriented PET and PP films under load." Colloid & Polymer Science **271**(5): 423-435.

Stoclet, G., J. M. Lefebvre, R. Séguéla and C. Vanmansart (2014). "In-situ SAXS study of the plastic deformation behavior of polylactide upon cold-drawing." Polymer **55**(7): 1817-1828.

Štokr, J., B. Schneider, D. Doskočilová, J. Lövy and P. Sedláček (1982). "Conformational structure of poly(ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and n.m.r. spectra." Polymer **23**(5): 714-721.

Štokr, J., P. Sedláček, D. Doskočilová, B. Schneider and J. Lövy (1981). "Structure and molecular spectra of ethyl benzoate and diethyl terephthalate." Collection of Czechoslovak Chemical Communications **46**(7): 1658-1674.

Stribeck, N. (2007). X-ray scattering of soft matter, Springer Science & Business Media.

Stuart, B. (1996). "Polymer crystallinity studied using Raman spectroscopy." Vibrational spectroscopy **10**(2): 79-87.

Stuart, B. and B. Briscoe (1994). "A Fourier transform Raman spectroscopy study of poly (ether ether ketone)/polytetrafluoroethylene (PEEK/PTFE) blends." Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy **50**(11): 2005-2009.

Sun, T., J. Pereira and R. S. Porter (1984). "Crystallization kinetics for poly (ethylene terephthalate) oriented by solid-state coextrusion." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition **22**(7): 1163-1171.

Sun, T., A. Zhang, F. Li and R. S. Porter (1988). "Crystal lattice deformation and the mesophase in poly (ethylene terephthalate) uniaxially drawn by solid-state coextrusion." Polymer **29**(12): 2115-2120.

SZUMILO, C. (1994). Etude par spectroscopie vibrationnelle de l'interaction de molécules organiques (époxydes, anhydrides, acides) avec des substrats de zinc polycristallins.

-T-U-V-

Thistlethwaite, T., R. Jakeways and I. Ward (1988). "The crystal modulus and structure of oriented poly (ethylene terephthalate)." Polymer **29**(1): 61-69.

Tijssens, M., E. Van der Giessen and L. Sluys (2000). "Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing." International Journal of Solids and Structures **37**(48): 7307-7327.

Todorov, L. V., C. I. Martins and J. C. Viana (2012). "Solid-state structural evolution of poly(ethylene terephthalate) during step uniaxial stretching from different initial morphologies: An in situ wide angle x-ray scattering study." Journal of Applied Polymer Science **124**(1): 470-483.

Todorov, L. V., C. I. Martins and J. C. Viana (2013). "In situWAXS/SAXS structural evolution study during uniaxial stretching of poly(ethylene therephthalate) nanocomposites in solid state: Poly(ethylene therephthalate)/montmorillonite nanocomposites." Journal of Applied Polymer Science **128**(5): 2884-2895.

Toki, S., I. Sics, C. Burger, D. Fang, L. Liu, B. S. Hsiao, S. Datta and A. H. Tsou (2006). "Structure evolution during cyclic deformation of an elastic propylene-based ethylene-propylene copolymer." Macromolecules **39**(10): 3588-3597.

Tomita, Y. and M. Uchida (2003). "Characterization of micro- to macroscopic deformation behavior of amorphous polymer with heterogeneous distribution of microstructures." International Journal of Mechanical Sciences **45**(10): 1703-1716.

Turnbull, D. and M. H. Cohen (1961). "Free-volume model of the amorphous phase: glass transition." The Journal of chemical physics **34**(1): 120-125.

Van Antwerpen, F. and D. Van Krevelen (1972). "Influence of crystallization temperature, molecular weight, and additives on the crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition **10**(12): 2423-2435.

Van der Giessen, E. (1997). "Localized plastic deformations in glassy polymers." European Journal of Mechanics A-Solids **16**: 87-106.

Van Melick, H., L. Govaert and H. Meijer (2003). "Localisation phenomena in glassy polymers: influence of thermal and mechanical history." Polymer **44**(12): 3579-3591.

Volynskii, A. L. and N. F. Bakeev (2005). "Structural aspects of deformation of amorphous polymers." Russian Chemical Bulletin **54**(1): 1-15.

-W-X-Y-Z-

Ward, I. (1985). Determination of molecular orientation by spectroscopic techniques. Characterization of Polymers in the Solid State I: Part A: NMR and Other Spectroscopic Methods Part B: Mechanical Methods, Springer**:** 81-115.

Ward, I. and M. Wilding (1977). "Infra-red and Raman spectra of poly (m-methylene terephthalate) polymers." Polymer **18**(4): 327-335.

Ward, I. M. and M. A. Wilding (1977). "Infra-red and Raman spectra of poly(m-methylene terephthalate) polymers." Polymer **18**(4): 327-335.

Wei, L., J. Jiang, M. Shan, W. Chen, Y. Deng, G. Xue and D. Zhou (2014). "Integration of ultrafast scanning calorimetry with micro-Raman spectroscopy for investigation of metastable materials." Rev Sci Instrum **85**(7): 074901.

Wellen, R. M. R., E. Canedo and M. S. Rabello (2011). "Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate)." Journal of Materials Research **26**(09): 1107-1115.

Welsh, G. E., D. J. Blundell and A. H. Windle (2000). "A transient mesophase on drawing pol based on polyethylene trephthalate (PET) and polyethylene naphthoate (PEN)." Journal of Materials Science **35**(20): 5225-5240.

Whitney, W. (1963). "Observations of Deformation Bands in Amorphous Polymers." Journal of Applied Physics **34**(12): 3633-3634.

Wilchinsky, Z. (1963). Advances in X-ray Analysis, Plenum Press: New York.

Wilchinsky, Z. W. (1959). "On crystal orientation in polycrystalline materials." Journal of applied physics **30**(5): 792-792.

Williams, G. and D. K. Thomas (1998). "Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials." Novocontrol Application Note Dielectrics **3**: 1-29.

Wong, W. F. and R. J. Young (1994). "Analysis of the deformation of gel-spun polyethylene fibres using Raman spectroscopy." Journal of Materials Science **29**(2): 510-519.

Wunderlich, B. (1973). Macromolecular physics. vol. 1: Crystal structure morphology, defects, Academic Press.

Yang, X., S. Kang, Y. Yang, K. Aou and S. L. Hsu (2004). "Raman spectroscopic study of conformational changes in the amorphous phase of poly(lactic acid) during deformation." Polymer **45**(12): 4241-4248.

Yannas, I. and R. Luise (1983). "The Strophon Theory of Deformation of Glassy Amorphous Polymers: Application to Small Deformations.(Retroactive Coverage)." Marcel Dekker, Inc., The Strength and Stiffness of Polymers: 255-292.

Yeh, W. Y. and R. J. Young (1998). "Deformation processes in poly(ethylene terephthalate) fibers." Journal of Macromolecular Science, Part B **37**(1): 83-118.

Yoshihara, N., M. Shibaya and H. Ishihara (2005). "Cold Crystallization Behaviors of Poly (Ethylene Terephtahalate)." Journal of polymer engineering **25**(2): 97-114.

Young, R. (1997). "Analysis of composites using Raman and fluorescence microscopy—a review." Journal of microscopy **185**(2): 199-205.

Zhou, Y., V. Rangari, H. Mahfuz, S. Jeelani and P. Mallick (2005). "Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites." Materials Science and Engineering: A **402**(1): 109-117.