



HAL
open science

Mécanismes de déformation plastique en traction et cisaillement de PET amorphe extrudé

M Ponçot, J Martin, O Godard, J M Hiver, A Dahoun, P. Bourson

► **To cite this version:**

M Ponçot, J Martin, O Godard, J M Hiver, A Dahoun, et al.. Mécanismes de déformation plastique en traction et cisaillement de PET amorphe extrudé. 2023. hal-03957613

HAL Id: hal-03957613

<https://hal.science/hal-03957613>

Preprint submitted on 26 Jan 2023

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.

Mécanismes de déformation plastique en traction et cisaillement de PET amorphe extrudé

M. Ponçot⁽¹⁾, J. Martin^(1,2), O. Godard⁽¹⁾, J.M. Hiver⁽¹⁾, A. Dahoun⁽¹⁾ P. Bourson⁽²⁾

⁽¹⁾ IJL Dépt. SI2M UMR 7198 CNRS-Nancy Université / Ecole des Mines de Nancy,
Parc de Saurupt, CS 14234, 54042 Nancy cedex

⁽²⁾ LMOPS– Université Paul Verlaine de Metz/ Supélec,
2 rue E. Belin, 57070 Metz

Résumé :

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester thermoplastique dont les propriétés ne cessent de susciter l'intérêt des partenaires industriels dans des domaines variés tels que l'automobile, le packaging, le textile, l'optique... Cette étude consiste en la détermination des lois de comportements mécaniques vrais de ce polymère à l'état amorphe tout en analysant les micromécanismes de déformation mis en jeu. L'influence des chemins de déformation sur la réponse plastique du PET vitreux est discutée à partir d'essais mécaniques en traction uniaxiale et en cisaillement simple pour différentes vitesses de déformation vraie et températures. A la différence d'un important domaine de durcissement structural en traction uniaxiale, le PET montrent un comportement plastique "facile" en cisaillement simple. La compétition entre l'orientation macromoléculaire et l'endommagement volumique (craquelures) est présentée en s'appuyant sur des analyses faites par diffraction des rayons X aux grands angles et par spectroscopie Raman [1, 2]. Des observations au microscope optique sous lumière polarisée permettent d'identifier au sein du matériau les craquelures et les bandes de glissement interchaîne selon le mode de sollicitation mécanique emprunté. En outre, ce travail souligne l'utilité et l'efficacité de la spectroscopie Raman dans la caractérisation de la microstructure des polymères.

Mots clés : Polyéthylène téréphtalate, traction uniaxiale, cisaillement simple, orientation macromoléculaire, endommagement volumique, comportement mécanique vrai intrinsèque, spectroscopie Raman.

Abstract:

Nowadays, Polyethylene terephthalate (PET) presents innovative applications to various industrial domains such as automotive, packaging, textile, optical... Along the 40 last years, considerable efforts were made by the authors for developing pertinent testing methods capable to reveal the influence of deformation path on the plastic response of polymeric materials. The two chosen reference paths in this study are uniaxial tensile and simple shear. By contrast to the large strain hardening under uniaxial tension, PET shows an "easy" plastic behaviour under simple shear. In this paper, we present the main deformation micromechanisms developed for each deformation paths. Competition between macromolecular orientation and volume damage is discussed interpreting experimental results of Wide Angle X-rays Scattering analysis and of Raman spectroscopy [1, 2]. Observations by optical microscope in transmission enlighten the creation and propagation of crazes and shear bands through the material. They show a great dependency on the mechanical path. Furthermore, this paper presents Raman spectroscopy as an effective technique for the microstructural characterization of polymers.

Key words: Polyethylene terephthalate, uniaxiale tensile, simple shear, macromolecular orientation, volume damage, true intrinsic mechanical behaviour, Raman spectroscopy.

Introduction

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester thermoplastique linéaire, semi-aromatique à enchaînements para. Les caractéristiques physico-chimiques de cette molécule sont multiples et confèrent au matériau d'excellentes propriétés telles que l'aptitude à cristalliser sous contraintes et par traitements thermiques spécifiques [3-6], une bonne résistance thermomécanique couplée à une bonne stabilité dimensionnelle [7-10] et de bonnes propriétés barrière aux gaz [11-13]. Ce sont ces caractéristiques, qui, pour une grande part, régissent les conditions de synthèse du polymère et ses applications industrielles dans des domaines variés tels que l'automobile, le packaging, le textile, l'optique... La connaissance et la maîtrise de sa microstructure lors de cycles thermomécaniques, auxquels il est souvent soumis lors de sa mise en forme, permet un réel contrôle de ses propriétés finales en service. C'est pourquoi au cours des 40 dernières années, des efforts considérables ont été réalisés dans le développement de méthodes de caractérisation de l'influence des chemins de déformation sur la réponse plastique des matériaux polymères [1, 7, 14-18].

Dans cet article, les deux chemins de référence choisis sont la traction uniaxiale et le cisaillement simple. Les comportements mécaniques vrais sont obtenus à partir du système VidéoTractionTM [14]. Parallèlement, une étude des principaux micromécanismes de déformation mis en jeu selon les deux modes de sollicitation est menée. L'influence des conditions d'essai en termes de vitesses de déformation vraie et de température est aussi présentée. Les mécanismes de déformation plastique tels que les craquelures et les bandes de cisaillement sont identifiés par des observations au microscope optique sous lumière polarisée. En particulier, les évolutions de l'orientation macromoléculaire et de la déformation volumique au cours des essais mécaniques sont mesurées par diffraction des rayons X aux grands angles, VidéoTractionTM et spectroscopie Raman. Cette dernière technique expérimentale est sensible à la régularité isomérique (configuration, conformation) de l'architecture moléculaire et est donc bien adaptée pour l'analyse des mécanismes de déformation des polymères. Elle est simple d'utilisation, non destructive et permet la mesure des deux paramètres cités précédemment en quelques secondes. Ainsi, le gain de temps comparé aux autres techniques est un atout indéniable pour l'industrie mais aussi pour la réalisation de mesures *In Situ* [1, 2, 19-21].

De nombreux auteurs rapportent dans la littérature le blanchissement du PET initialement amorphe au cours de sa déformation plastique en traction [8, 22, 23]. Cette modification de la biréfringence du matériau est due au développement de microvides au sein

de la matière. Ces derniers s'agencent de manière à former des craquelures qui se propagent perpendiculairement à la direction de la sollicitation mécanique [24-28]. Leurs modes d'initiation a fait débat par le passé. Bucknall, en 2007, a réalisé une synthèse des principaux mécanismes [29]. Il en ressort que les sites préférentiels d'initiation sont les intersections des bandes de cisaillement interchaîne qui lorsqu'elles sont limitées par les enchevêtrements de la matrice entraînent l'apparition de cet endommagement volumique [7, 24, 25, 30-32]. Au cours de la déformation, le PET amorphe voit ses chaînes macromoléculaires s'orientées dans la direction de traction pour finalement créer un texture de fibres [1, 2, 15, 18, 33-36].

Il est donc primordiale de tenir compte de l'endommagement dans le calcul de la contrainte mécanique effectivement endurée par la matière (le matériau en présence de vide peut alors être considéré comme un mélange composite biphasé) [1, 18, 36]. La détermination des lois de comportements intrinsèques permet alors l'interprétation de l'influence de la vitesse de déformation vraie et de la température.

Matériau

Le matériau utilisé dans cette étude est un polyéthylène téréphtalate produit et commercialisé par Eastman. Son appellation commerciale est Voriclan PET-G 9921, mais sera dénommé PET 9921 tout au long de ce papier. Sa masse molaire moyenne en poids est de 51000 g.mol^{-1} et son indice de polymolécularité est de 2. Sa masse volumique est comprise entre $1,3$ et $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$, selon le taux de cristallinité. Il a été mis en forme par extrusion à plat sous la forme de plaques épaisses de 5 millimètres.

D'après les analyses par calorimétrie différentielle à une vitesse de chauffe constante de 10 °C.min^{-1} , le matériau extrudé présente une température de transition vitreuse de 75 °C , une température de fusion de 240 °C et une température de cristallisation froide de 155 °C . La cristallinité des plaques extrudées est nulle puisque lors d'une première chauffe, les enthalpies de cristallisation froide et de fusion sont identiques (Fig. 1). Ce résultat est confirmé par des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles et par la transparence du matériau. Aussi, les plaques étudiées ne présentent pas de texture particulière de chaînes macromoléculaires qui aurait pu être induite par le procédé de mise en forme par extrusion.

Techniques expérimentales

Essais mécaniques :

Deux types d'essais mécaniques ont été effectués : le premier en traction uniaxiale et le second en cisaillement simple. Chacun de ces deux modes de déformation utilise une technique dérivée du système VidéoTraction™ [14], mais qui repose toutes les deux sur le suivi et la mesure en direct de la déformation axiale localisée dans un volume élémentaire représentatif (VER) des éprouvettes (Fig. 2). Cette déformation est obtenue par l'analyse vidéo des déplacements de marqueurs fluorescents placés à la surface de l'éprouvette. A tout instant le programme informatique détermine le barycentre de chacune des tâches et calcule ainsi leurs déplacements relatifs. Les déformations vraies (locales) sont enfin obtenues par interpolation lagrangiennes de ces déplacements. Le relevé continu du temps, le calcul en direct de la déformation et l'auto-asservissement de la machine de traction autorise la réalisation d'essais mécaniques à vitesse de déformation vraie constante. La machine de traction utilisée est de marque MTS. Les taches fluorescentes sont illuminées à l'aide d'une lampe à rayonnement ultraviolet, tandis qu'une caméra CCD de résolution 800 x 600 pixels suit l'évolution en temps réel des taches [7].

Chaque mode de chargement possède sa propre géométrie d'éprouvettes. Elles présentent toutes un défaut géométrique afin de localiser la déformation plastique et permettre les mesures vidéométriques de la déformation. C'est au centre de ce défaut que se trouve le VER. Les éprouvettes ont été usinées à partir de plaques extrudées de 5 mm d'épaisseur à l'aide d'une fraiseuse numérique de marque CHARLYROBOT (modèle CR.A4).

En traction uniaxiale, elles se présentent sous la forme d'un haltère comme illustré à la figure 2 a). La partie utile de l'éprouvette montre en son centre le défaut géométrique. Il est obtenu par un léger amincissement de la largeur de 800 μm avec un rayon de courbure de 15 mm. Avant chaque essai, les éprouvettes sont polies de manière à éliminer toutes imperfections de surface pouvant initier une éventuelle fissuration en dehors de ce défaut.

Les éprouvettes utilisées dans le cas du cisaillement simple sont de forme rectangulaire et leurs dimensions sont indiquées sur la figure 2 b). Au centre de l'échantillon, une rainure de diamètre 4 mm est fraisée jusqu'à laisser au point le plus bas (fraise à bout arrondi pour obtenir une rainure incurvée) une épaisseur minimale de matière de 2 mm. Cette zone utile étroite à fond rond et parallèle à la direction de cisaillement constitue le défaut géométrique.

Selon le mode de déformation en traction uniaxiale, l'hypothèse d'isotropie transverse est vérifiée [7, 33, 37, 38]. Ainsi, il devient possible de déterminer la déformation volumique au cours de l'essai par le calcul de la trace du tenseur des déformations :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (1)$$

De la même manière, la contrainte vraie axiale est calculée par l'expression suivante :

$$\sigma_{33} = F/S_0 \exp(-2\varepsilon_{11}) \quad (2)$$

Dans le cas du cisaillement simple, le système de taches servant à la mesure du comportement mécanique est différent de celui de la traction (Fig. 2 b)). Les sept taches sont positionnées au centre de la face lisse de l'éprouvette, c'est-à-dire du côté où il n'y a pas la rainure. Le cisaillement se calcule à partir de la plus grande pente formée par les taches au cours de la déformation suivant la formule :

$$\gamma = \tan(\delta) \quad (3)$$

La section initiale ne variant pas au cours de l'essai, la scission moyenne vraie est donnée par l'équation :

$$\tau = F/S_0 \quad (4)$$

Diffraction des rayons X aux grands angles :

Les rayons X sont produits par un générateur réglé sur une tension et une intensité respectives de 30 KV et 40 mA. Le rayonnement émis est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) qui est sélectionnée par un miroir multicouche parabolique de marque OSMIC puis réglée à l'aide d'un collimateur de 350 μ m de diamètre. Le système possède deux modes de détection aux grands angles (WAXS) utilisant soit un compteur courbe 1D INEL soit un film plan 2D FUJIFILM de résolution 25 microns. Dans le cas de la détection sur film plan, celui-ci est situé à 75 mm de l'échantillon dans une chambre de Debye Scherrer. Les clichés sont numérisés à l'aide d'un scanner de marque Fujifilm (modèle BAS 5000) et traités avec le logiciel Tina (Raytest). Les diffractogrammes obtenus par le compteur courbe représentent une moyenne de la diffraction des cristaux dans le plan de l'échantillon analysé puisque celui-ci est en rotation lors de l'acquisition afin de s'affranchir de la texture du matériau et calculer une valeur moyenne volumique de la cristallinité.

Afin de décrire les textures cristallines induites par le chargement mécanique dans le cas des polymères semi-cristallins ou la distribution des chaînes macromoléculaires dans le cas d'un polymère amorphe, les fonctions d'orientation de Hermans sont déterminées à partir des résultats de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Elles permettent de caractériser la distribution d'une orientation particulière par rapport à un référentiel donné (direction d'extrusion, de sollicitation mécanique en traction et cisaillement). Initialement introduite par Hermans *et al.*, (1946) [39], pour étudier l'orientation de fibres de cellulose, la notion de fonctions d'orientation a été ensuite généralisée à l'étude des chaînes macromoléculaires de polymères déformés sous étirage uniaxiale [40-42]. Soient \vec{u} une direction d'orientation particulière et \vec{X} une direction macroscopique de référence, la fonction d'orientation $F_{\vec{u}/\vec{X}}$ de la direction \vec{u} par rapport à la direction \vec{X} , est définie par la relation :

$$F_{\vec{u}/\vec{X}} = (3 \langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle - 1)/2 \quad (5)$$

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

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle = \left(\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \cos^2 \varphi \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi \right) / \left(\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi \right) \quad (6)$$

où I_{hkl} représente l'intensité maximale diffractée par les plans de type (hkl) pour un angle azimutal φ donné. D'après Dahoun, (1999) [15], sous un chargement uniaxial en traction, la microstructure d'un polymère évolue vers une texture de fibre traduisant une forte orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de sollicitation. Ainsi, le suivi du facteur d'orientation $F_{am/l}$ de la phase amorphe par rapport à la direction de traction I est nécessaire et suffisante pour caractériser ce phénomène (symétrie cylindrique autour de l'axe de traction). Sa valeur est nulle dans le cas d'un matériau présentant une distribution isotrope de ses chaînes macromoléculaires et -0,5 lorsque ces dernières sont totalement orientées selon l'axe du chargement mécanique.

Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman utilise en général comme sonde un faisceau laser cohérent et monochromatique [43, 44]. Cette technique permet d'obtenir des informations fondamentales relatives aux conformations et à la régularité architecturale des chaînes moléculaires. Par

exemple, les liaisons saturées et insaturées C-C présentes dans la plupart des polymères en tant que groupements fonctionnels et surtout en tant que squelette de la chaîne principale font de la spectroscopie Raman un outil idéal pour l'analyse des polymères [19-21].

L'appareil utilisé est un micro-spectromètre ARAMIS commercialisé par Horiba-JobinYvon (Lille, France), équipé d'un microscope confocal Olympus et d'une table motorisée autorisant des déplacements micrométriques. Une diode laser est utilisée comme source lumineuse et produit une radiation excitatrice monochromatique dont la longueur d'onde est $\lambda = 785$ nm. Cette longueur d'onde est adaptée à l'étude des matériaux polymères car elle permet de s'affranchir d'une partie de l'émission de fluorescence qui parasite le spectre Raman. Lorsque le laser est focalisé sur l'échantillon et que le diamètre du trou confocal est fixé à 150 μm , la résolution spatiale est de 0,6 μm ($\pm 0,1$ μm) dans les trois directions de l'espace. Dans ces conditions d'acquisition, la puissance délivrée sur la zone analysée de l'échantillon est de 12 mW assurant un faible échauffement local du matériau. La résolution spectrale est de 0,6 cm^{-1} avec un réseau de diffraction de 1200 traits/mm. La gamme de nombres d'ondes étudiée s'étend de 700 et 1800 cm^{-1} . Le spectromètre est calibré avec un échantillon de référence en silicium pur dont la position de la bande de diffusion Raman est connue avec précision à 520,6 cm^{-1} . Les spectres sont enregistrés à l'aide du logiciel d'acquisition Labspec[®] développé par Horiba-Jobin Yvon. Ils sont ensuite ajustés par une procédure de déconvolution spectrale basée sur la minimisation des moindres carrés de la fonction Lorentzienne [45]. L'ensemble des résultats recueillis par cette technique et présentés dans cette communication sont la moyenne de 20 acquisitions (spectres) par zones d'analyses.

La spectroscopie Raman a été utilisée dans le but d'une part de mesurer l'orientation macromoléculaire se développant au cours de la déformation plastique du matériau et d'autre part de quantifier le degré d'endommagement volumique caractérisé par la présence de microvides au cœur de l'éprouvette. Pour y parvenir, nous avons utilisé des critères spectraux (rapports d'intensité intégrées de plusieurs bandes de diffusion) propres à chacun de ces deux aspects dont nous rappelons brièvement leur provenance.

De nombreux auteurs [1, 2, 45-49] ont étudié un moyen de caractériser l'orientation des chaînes macromoléculaires d'un matériau polymère en polarisant le laser incident dans une direction donnée. L'intensité d'une raie 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 polyéthylène téréphtalate amorphe, la

distribution des chaînes macromoléculaires peut être évaluée en réalisant le rapport de la même bande spectrale (1616 cm^{-1}) selon les polarisations anti (\perp) et para (\parallel) par rapport à la direction de référence qu'est l'axe de traction. Cette bande résulte de la vibration caractéristique de la double liaison C_2-C_3 uniquement du noyau aromatique constituant le monomère de PET [33, 47]. La figure 3 présente les résultats types pour un matériau isotrope et un matériau hautement texturé après étirage à $30 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 para par rapport à l'axe de traction, ce qui prouve le développement de l'orientation des chaînes selon la direction de chargement.

La spectroscopie Raman permet aussi de mesurer le taux d'endommagement volumique d'un matériau polymère [1, 2]. Pour ces analyses, nous avons pris le soin de ne pas polariser les radiations incidentes et diffusées 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 4. Les spectres Raman de deux échantillons avec et sans déformation en traction sont comparés. Nous observons que l'intensité de la diffusion Raman est plus importante dans le cas du matériau non déformé correspondant à la microstructure non endommagée. L'équation 7 permet de quantifier la déformation volumique par le rapport des intensités :

$$\epsilon_{v \text{ rés}} = 1 - \frac{I_{\text{Int. Def.}}}{I_{\text{Int. Non Def.}}} \quad (7)$$

Microscopie optique sous lumière polarisée

Des observations par microscopie optique en transmission sous lumière polarisée et en réflexion ont permis de mettre en évidence les micromécanismes d'endommagement du PET 9921 amorphe se développant au cours des essais mécaniques en traction et cisaillement. Des coupes transversales de $20 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur ont été obtenues au niveau des VER des éprouvettes à l'aide d'un microtome.

Résultats et discussion

Comportements mécaniques

Chacune des courbes de traction contrainte vraie – déformation vraie obtenue à 30 °C pour trois décades de vitesses de déformation vraies fait apparaître quatre stades successifs (Fig. 5 a)) [1, 7, 15, 35, 50]. Cette allure est caractéristique d'un matériau polymère déformé en dessous de sa température de transition vitreuse. Le premier correspond à un comportement viscoélastique homogène. La pente initiale permet la détermination du module d'Young. Celle-ci décroît ensuite progressivement jusqu'au seuil de plasticité caractérisé par un crochet de contrainte. Au cours de ce stade, si la contrainte est relâchée, le matériau retrouve encore son état initial à déformation nulle. Le second stade est caractérisé par une brutale baisse de la contrainte, c'est l'adoucissement structural. Le matériau a besoin d'une contrainte moins importante pour se déformer à la même vitesse de déformation vraie. Ce phénomène est lié, à l'échelle de la microstructure, à l'apparition de concentrations de contraintes internes (hétérogénéité microstructurale de la matière) et de bandes de cisaillement. On parle d'initiation ou de déclenchement de la déformation plastique illustrée par la localisation d'une striction. Ensuite, vient le stade dit du plateau de plasticité. Il est caractérisé par un plateau horizontal avec une variation très faible de la contrainte. Au début de ce stade, la section de la striction diminue. Ensuite, elle reste constante et on observe une propagation des épaules de la striction vers les extrémités des éprouvettes. Ce stade correspond au processus classique d'étirage à froid. Le dernier stade de ces courbes de comportement vrai est caractérisé par une augmentation rapide de la contrainte, c'est le durcissement structural.

L'influence de la vitesse de déformation est caractérisée par un décalage positif des courbes de comportement vrai en contraintes avec la vitesse de déformation qui augmente [51]. Le module d'Young ne varie quasiment pas, il vaut 2,8 GPa (± 150 MPa). Le seuil de plasticité quant à lui augmente, passant d'une valeur de 50 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 67 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Aux grandes déformations, la pente des stades de durcissement structural ne sont pas exactement identiques. Ces influences traduisent l'importance des micromécanismes d'endommagement (déformation volumique) et d'orientation macromoléculaire dans la valeur de la contrainte effective puisque la mobilité des chaînes est un paramètre dépendant de la vitesse de sollicitation mécanique.

Le système VidéoTraction™ permet la détermination *in situ* de la déformation volumique aux cours des essais mécaniques en traction (Fig. 5 b)). Les évolutions présentent de faibles variations avec la vitesse de déformation. Pour une déformation vraie de 1,2, la déformation volumique vaut 0,75 ($\pm 0,05$), ce qui équivaut à un taux de microvides en volume de 75 % (± 5 %).

En cisaillement simple (Fig. 6), l'allure des courbes est proche de celle observée en traction uniaxiale. Elle peut aussi être divisée en quatre stades de déformation distincts. Le premier stade caractérise la déformation viscoélastique du matériau. Le second stade débute dès le seuil de plasticité (crochet de contrainte). Il consiste en la décroissance de la scission avec le cisaillement, c'est l'adoucissement structural. Ensuite vient le troisième stade : le plateau de plasticité. L'unique différence avec les comportements en traction est l'interprétation du dernier stade caractérisé par une légère augmentation de la contrainte de cisaillement. Il ne peut être attribué à un durcissement structural, mais plutôt au changement progressif du mode de déformation. Les conditions mécaniques de l'essai pour de grandes valeurs de déformation finissent par échapper à celles correspondant strictement au cas particulier du cisaillement simple car les effets d'extrémités deviennent non négligeables. Par conséquent, le cisaillement simple est un mode de déformation dont les micromécanismes sont isochores et essentiellement gouvernés par le développement de bandes de cisaillement. Ce comportement plastique "simple" est caractéristique d'une déformation par glissements inter-planaires de manière à orienter les chaînes macromoléculaires dans la direction du chargement [15, 16, 30].

L'élaboration des lois de comportement des matériaux de type $\sigma = f(\varepsilon)$ doit être réalisée en tenant compte de la déformation volumique puisqu'elle modifie la section du VER (Volume Élémentaire Représentatif) et donc la contrainte réelle subit par la matière, on parle de comportement vrai intrinsèque. Le matériau peut alors être considéré comme un composite constitué d'une matrice polymère et de microcavités (Fig. 7). Dans le cas de la formation de craquelures, l'éprouvette s'allonge essentiellement dans la direction d'étirage, sans contraction transverse [1, 18, 36]. Le tenseur de déformation volumique a une seule composante non nulle, tel que :

$$\varepsilon_{11}^v = \varepsilon_{22}^v = 0 \quad (8)$$

$$\varepsilon_{33}^v = \varepsilon_v \quad (9)$$

La déformation vraie intrinsèque s'écrit alors :

$$\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \varepsilon_v \quad (10)$$

La section de matrice qui supporte la charge restant invariable, la contrainte vraie intrinsèque s'exprime par :

$$\sigma_{33int.} = \sigma_{33} \quad (11)$$

La figure 8 présente les courbes vraies intrinsèques en traction uniaxiale du PET 9921 déterminées à partir des résultats du système VidéoTraction™ de la figure 5. Peu de différences apparaissent dans le domaine viscoélastique du matériau puisque l'endommagement volumique est un mécanisme de déformation plastique et les quelques craquelures pouvant se créer dans les très petites déformations qui précèdent le seuil de plasticité [24, 25] peuvent être négligées. La contrainte aux grandes déformations que subit la matière est plus importante. Par conséquent, une sous-estimation peut faire préjudice pour la simulation du comportement mécanique d'une pièce en service.

Micromécanismes de déformation

La figure 9 présente deux micrographies optiques obtenues du VER des échantillons de PET 9921 déformés en traction uniaxiale et cisaillement simple jusqu'à de grandes valeurs de la déformation axiale. Elles permettent de confronter ces deux chemins de chargement mécanique en termes de micromécanismes de déformations pour les quatrièmes et derniers stades mis en évidence sur les courbes de comportement vrai à 30 °C (Fig. 5 a) et 6). En traction, l'échantillon n'est plus transparent. Le VER est devenu blanc. Cette modification de la biréfringence du matériau est due au développement de microvides au sein de la matière [8, 22, 23]. Dans le cas d'un polymère amorphe vitreux, ils coalescent et se propagent sous la forme de craquelures dont la direction est perpendiculaire à l'axe de traction. Les sites préférentiels d'initiation d'une craquelure se trouvent à l'intersection des bandes de cisaillement où les concentrations de contraintes sont très importantes [31]. Bucknall [29] commente et compare les différents critères d'initiation de ces craquelures. Celles-ci apparaissent dès les toutes premières valeurs de déformation et sont orientées à ± 45 degrés par rapport au chargement [24-28, 31]. La formation des microvides se produit généralement pour des contraintes comprises entre 0,4 et 0,5 fois la contrainte de la limite élastique [24, 25]. Elles sont le résultat d'un désenchevêtrement moléculaire important dans le cas du PET [32]. Dans le cas de l'éprouvette déformée en cisaillement simple, aucun blanchissement n'est

observé. Par conséquent, l'unique micro-mécanisme de déformation selon ce mode de sollicitation est la création de bandes de cisaillement que l'on peut observer sur la figure 9 b). Elles sont toujours orientées à 45 degrés par rapport à l'axe de chargement [7, 30].

L'orientation macromoléculaire a été déterminée à partir de clichés de diffraction des rayons X aux grands angles (Fig. 10 a)) du VER d'éprouvettes de PET 9921 pour différentes valeurs de déformations résiduelles, c'est-à-dire après relaxation et recouvrance à contrainte nulle pendant trois heures [1, 33]. L'intensité de ces clichés a été normée par application de la loi de diffusion de Beer Lambert. En traction uniaxiale, à 30 et 50 °C et pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, les évolutions de l'orientation des chaînes sont présentées à la figure 10 b). Elle présente l'évolution du facteur d'orientation de Hermans de la phase amorphe, $F_{am/l}$ en fonction de la déformation axiale résiduelle. L'angle 2θ utilisé correspond à la distance moyenne interchaîne de cette phase désordonnée, soit le sommet du halo de diffraction [52, 53]. L'orientation moléculaire augmente rapidement dès le début de l'essai mécanique pour ensuite tendre vers une asymptote, aux grandes déformations ($> 0,6$). Le développement de cette texture de fibre (F_{am} proche de -0,5) est donc influencé par les conditions expérimentales de l'essai. Pour la température de 50 °C (proche de la transition vitreuse), la mobilité moléculaire des chaînes de PET est plus importante qu'à 30 °C. Par conséquent, l'orientation macromoléculaire augmente [1, 7, 31, 33, 35, 52, 53].

Cette tendance à agencer les chaînes parallèlement à la direction de traction a été vérifiée par spectroscopie Raman à $T = 30 \text{ °C}$, toujours pour la même vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Fig. 11). Le même degré d'orientation est mesuré par cette méthode à la fin de l'essai. De plus, les deux stades d'orientation mis en évidence par WAXS sont observés.

En traction uniaxiale, il se développe de l'endommagement volumique en plus de l'orientation macromoléculaire. Dans le but de vérifier les résultats de la déformation volumique donnés par le système VidéoTractionTM, des mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées selon la méthode développée et expliquée dans la partie expérimentale de ce papier. La figure 12 juxtapose les évolutions *post mortem* obtenues par ces deux techniques. Comme rapporté par Ponçot (2009) et Martin (2009), dans le cas du polypropylène isotactique, la spectroscopie Raman est plus précise aux petites déformations et permet de mettre en évidence l'apparition des craquelures dès le stade viscoélastique. Finalement, les deux techniques montrent les mêmes tendances aux grandes déformations. L'augmentation de

la déformation volumique vient de l'ouverture des craquelures orientées perpendiculairement à la direction de sollicitation mécanique.

La figure 13 montre que l'influence de la température sur la déformation volumique est inexistante, ce qui permet d'expliquer les petites variations de l'orientation macromoléculaire de la figure 11 entre ces deux températures. La figure 14 présente des profils de mesures par spectroscopie Raman sur des demi-sections longitudinales d'éprouvettes, du VER au centre de la striction (gauche) à la tête (droite). Les deux graphiques montrent les évolutions de l'endommagement volumique (Fig. 14 b)) et de l'orientation macromoléculaire (Fig. 14 c)) : tous les micromécanismes de déformation sont essentiellement localisés dans la striction du matériau centrés sur le VER.

Conclusion

Dans cette étude du comportement mécanique en traction uniaxiale et cisaillement simple du PET 9921, nous avons mis en évidence que pour une bonne appréciation de l'influence de la vitesse de déformation à une température donnée et pour la détermination de la contrainte vraie réellement endurée par la matière, il est nécessaire de tenir compte de la déformation volumique dans l'établissement des lois de comportements mécaniques. Alors que la traction uniaxiale fait intervenir les deux mécanismes microstructuraux que sont l'orientation macromoléculaire et l'endommagement volumique, le cisaillement simple induit une déformation plastique isochore dite "facile" qui opère exclusivement par glissements et orientation des chaînes macromoléculaires. Au niveau des comportements vrais intrinsèques obtenus, l'influence de la vitesse est caractérisée par un décalage positif en contrainte avec la vitesse de déformation vraie qui augmente. Ce phénomène est intimement lié à la mobilité moléculaire qui est très dépendante de la température d'essai et du temps. Pour un essai mécanique rapide, le temps imparti à l'agencement des macromolécules est restreint. Typiquement, l'orientation macromoléculaire diminue et l'endommagement volumique augmente en traction. Dans le cas du PET amorphe, initialement isotrope, étiré en dessous de sa température de transition vitreuse, cette influence de la vitesse reste faible entre 30 et 50 °C. L'orientation macromoléculaire augmente progressivement avec la déformation pour finalement atteindre une microstructure présentant une texture dite "de fibres". Parallèlement, la déformation volumique augmente aussi avec la déformation dès les premiers instants de chargement. Elle est caractérisée par la création et la propagation de craquelures au sein du matériau. Ces microcavités sont essentiellement dues au désenchevêtrement des chaînes sous

le chargement imposé. Une nouvelle technique, la spectroscopie Raman, a permis de conforter les mesures de l'orientation macromoléculaire et de la déformation volumique. Elle présente certains avantages en termes de rapidité d'acquisition, de préparation des échantillons et de précision que les techniques usuelles : diffraction des rayons X aux grands angles et VidéoTractionTM. De plus, elle est facilement adaptable pour la réalisation de mesures *in situ* [1, 2, 49].

Bibliographie

- [1] : Ponçot M., Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques, Thèse de doctorat de l'INPL, Nancy, 2009.
- [2] : Martin J., Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale, Thèse de doctorat de l'UPVM, Metz, 2009.
- [3] : Woo M., Ko T.Y, A differential scanning calorimetry study on poly(ethylene terephthalate) isothermally crystallized at stepwise temperatures: multiple melting behaviour re-investigated, *Colloid Polymer Sci.* **274** (1996) 309-315.
- [4]: Dargent E., Grenet J., Dahoun A., Evolution of hot strain induced crystalline texture of poly(ethylene terephthalate) films, *Pol. Eng. Sci.* **37** (1997) 1778-1864.
- [5]: Jabarin S.A., Strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate), *Pol. Eng. Sci.* **32** (1992) 1778-1864.
- [6] : Hayes W., Beamson G., Clark D.T., Law D.S-L., Raval R., Crystallization of PET from the Amorphous State: Observation of Different Rates for Surface and Bulk Using XPS and FTIR, *Surf. Interface Anal.* **24** (1996) 723-728.
- [7] : G'sell C., Hiver J.M., Dahoun A., Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension and its interrelation with necking, *Int. J. Solid. Struct.* **39** (2002) 3857-3872.
- [8] : Nanjian Sun, Juan Yang, Qun Gu, Deyan Shen, Conditions of homogeneous deformation of poly(ethylene terephthalate) films during uniaxially drawing, *J. Appl. Polymer Sci.* **77** (2000) 2044-2048.
- [9] : Capaccio G., Ward I.M., Shrinkage, shrinkage force and the structure of ultra high modulus polyethylene, *Colloid Polymer Sci.* **260** (1982) 46-55.
- [10] : Maruhashi Y., Structure and physical properties of biaxially stretched poly(ethylene terephthalate) sheets under different heat-set and stretch conditions, *Pol. Eng. Sci.* **41** (2001) 2194-2199.

- [11]: Shigetomi T., Tsuzumi H., Toi K., Ito T., Sorption and diffusion of water vapor in poly(ethylene terephthalate) film, *J. Appl. Polymer Sci.* **76** (2000) 67-74.
- [12]: Koros W.J., Paul D.R., CO₂ sorption in poly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition, *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.* **16** (1978) 1947-1963.
- [13]: Qureshi N., Stepanov E.V., Schiraldi D., Hiltner A., Baer E., Oxygen-barrier properties of oriented and heat-set poly(ethylene terephthalate), *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.* **38** (2000) 1679-1686.
- [14] : G'sell C., Hiver J.M., Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes, Brevet numéro 010542100 déposé à l'INPI (2001).
- [15] : Dahoun A., Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Nancy - INPL, 1992.
- [16] : Boni S., Conception d'une machine de cisaillement plan pour la détermination du comportement plastique des matériaux polymères. Application de l'essai au polyéthylène à haute densité, Thèse d'ingénieur CNAM, Nancy, 1981.
- [17] : Vincent P.I., The necking and cold-drawing of rigid plastics, *Polymer* **1** (1960) 7-19.
- [18] : Dahoun A., Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement plastique des polymères solides, Habilitation à Diriger des Recherches, INPL, Nancy, 2004.
- [19] : Gerrard D.L. et Maddams W.F., Polymer characterization by Raman spectroscopy, *Appl. Spectros. Rev.* **22** (1986) 251-334.
- [20] : Edwards H.G.M., Johnson A.F. et Lewis I.R., Applications of Raman spectroscopy to the study of polymers and polymerization processes, *J. Raman Spectros.* **24** (1993) 475-483.
- [21] : Chalmers J.M., Edwards H.G.M., Lees J.S., Long D.A., Mackenzie M.W. et Willis H.A., Raman spectra of polymorphs of isotactic polypropylene, *J. Raman Spectros.* **22** (1991) 613-618.
- [22] : Döll W., Optical interference measurement and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones, *Advances in polymer Science, Crazing in polymers*, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag (Berlin-Heidelberg, Germany) (1983) 105-168.
- [23] : Bucknall C.B., Smith R.R., Stress-whitening in high-impact polystyrenes, *Polymer* **6** (1965) 437-446.
- [24] : Argon A.S., Hannoosh J.G., Initiation of crazes in polystyrene, *Phil. Mag.* **36** (1977) 1195-1216.

- [25] : Kramer E.J., Berger L.L., Craze growth and fracture, *Advances in Polymer Science, Crazing in polymers*, 91/92, Edited by Kausch H.H., Springer-Verlag (Berlin-Heidelberg, Germany) (1990) 1-68.
- [26] : Donald A.M., Kramer E.J. et Kambour R.P., Interaction of crazes with pre-existing shear bands in glassy polymers, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 1739-1744.
- [27] : Berger L.L., Buckley D.J., Kramer E.J., Brown H.R. et Bubeck R.A., Low-angle electron diffraction from high temperature polystyrene crazes, *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.* **25** (1987) 1679-1697.
- [28] : Tijssen M.G.A., Van der Giessen E., Sluysa L.J., Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing, *Int. J. Solid. Struct.* **37** (2000) 7307-7327.
- [29] : Bucknall C.B., New criterion for craze initiation, *Polymer* **48** (2007) 1030-1041.
- [30] : G'sell C., Dahoun A., Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation, *Mater. Sci. Eng.* **175** (1994) 183-199.
- [31] : Friedrich K., Crazes and Shear bands in semi-crystalline thermoplastics, *Advances in Polymer Science, Crazing in polymers*, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag (Berlin-Heidelberg, Germany) (1983) 225-274.
- [32] : Dettenmaier M., Kausch H.H., Studies on a new craze phenomenon in bisphenol-A polycarbonate: Craze initiation by stress-activated molecular disentanglement, *Colloid Polymer Sci.* **259** (1981) 937-945.
- [33] : Addiego F., Dahoun A., G'sell C., Hiver J.M., Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene, *Polymer* **47** (2006) 4387-4399.
- [34] : Purvis, D. I. Bower, Molecular orientation in poly(ethylene terephthalate) by means of laser-raman spectroscopy, *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **14** (1976) 1461-1484.
- [35] : Schultz J.M., *Polymer materials science*, Printice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.
- [36] : Addiego F., Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage, Thèse de doctorat de l'INPL, Nancy, 2006.
- [37] : Bucknall C.B., Clayton D., Rubber-toughening of plastics, part 1: Creep mechanisms in HIPS, *J. Mat. Sci.* **7** (1972) 202-210.
- [38] : Naqui S.I., Robinson I.M., Review tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 1421-1429.

- [39] : Hermans J. J., Hermans P. H., Vermaas D., Weidinger A., Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-Ray fibre diagram, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **65** (1946) 427-447.
- [40] : Stein R.S., The X-ray diffraction, birefringence and infrared dichroism of stretched polyethylene. II Generalised uniaxial crystal orientation, *J. Polymer Sci.* **31** (1958) 327-334.
- [41] : Kakudo M., Kasai N., X-ray diffraction by polymers, Kodansha Scientific Books (Tokyo, Japan) et Elsevier Publishing Company (Amsterdam, The Netherlands ; New York, USA), 1972.
- [42] : Baltá-Calleja F.J. et Vonk C.K., X-ray scattering of synthetic polymers, Jenkins H.D., Polymer Science Library 8, Elsevier (Amsterdam), 1989.
- [43] : Koenig J.L., Raman scattering of synthetic polymers - A. Review, *Appl. Spectros. Rev.* **4** (1971) 233-305.
- [44] : Hollas J.M., Modern spectroscopy, 3rd Ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (1996) 121-174.
- [45] : Hendra P.J., Cutler D.J. et Sang R., Structure of polymers rapidly crystallized from their melts, *Faraday Spec. Discuss. Chem. Soc.* **68** (1979) 320-327.
- [46] : Arruebarrena de Báez M., Hendra P.J. et Judkins M., The Raman spectra of oriented isotactic polypropylene, *Spectrochim. Acta* **51** (1995) 2117-2124.
- [47] : Tanaka M. et Young R.J., Molecular orientation distributions in the crystalline and amorphous regions of uniaxially oriented isotactic polypropylene films determined by polarized Raman spectroscopy, *J. Macromol. Sci. Phys.* **44** (2005) 967-991.
- [48] : J. Martin, M. Ponçot, P. Bourson, A. Dahoun, J.M. Hiver, Study of the crystalline phase orientation in uniaxially stretched isotactic polypropylene by Raman spectroscopy. Part 1: *post mortem* measurements, *Pol. Eng. Sci.* "under submission" (2010).
- [49] : J. Martin, M. Ponçot, P. Bourson, A. Dahoun, J.M. Hiver, Study of the crystalline phase orientation in uniaxially stretched isotactic polypropylene by Raman spectroscopy. Part 2: *in situ* measurements, *Pol. Eng. Sci.* "under submission" (2010).
- [50] : Gent A.N., Madan S., Plastic yielding of partially crystalline polymers, *Journal J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **27** (1989) 1529-1542.
- [51] : Liu T., Harrison I.R., Effect of the draw rate on the stress-strain behavior of polymers, *Polymer* **29** (1988) 233-240.
- [52] : Peterlin A., Meinel G., Small-angle X-ray diffraction studies of plastically deformed polyethylene, *Die Macromolekulare Chemie* **142** (1971) 227-240.

[53] : Samuels R.J., Structured polymer properties: the identification, interpretation and application of crystalline polymer structure, John Wiley and Sons, New York, 1974.

Table des figures :

Figure 1 : Histoire thermomécanique des plaques de PET 9921 révélée par calorimétrie différentielle (DSC).

Figure 1: Thermomechanical history of PET 9921 plates revealed by differential scanning calorimetry (DSC).

Figure 2 : a) Géométrie des éprouvettes d'essais mécaniques en traction uniaxiale, b) Géométrie des éprouvettes d'essais mécaniques en cisaillement simple. Les VER sont représentés par les rectangles rouges.

Figure 2: a) Mechanical sample geometry for uniaxial tensile test, b) Mechanical sample geometry for simple shear test. EVR are represented by red rectangles.

Figure 3 : Illustration du critère spectral $I(1616\text{ cm}^{-1}) // I(1616\text{ cm}^{-1}) \perp$ pour la mesure de l'orientation macromoléculaire du PET 9921 amorphe. a) Echantillon non orienté avant déformation et b) échantillon hautement orienté après étirage en traction uniaxiale.

Figure 3: Spectral criterium $I(1616\text{ cm}^{-1}) // I(1616\text{ cm}^{-1}) \perp$ illustration used to measure the macromolecular orientation of amorphous PET 9921. a) Unoriented sample before deformation and b) highly oriented sample after stretching.

Figure 4 : Illustration du protocole de mesure *Post Mortem* de l'endommagement volumique sur du PET 9921 au cours de sa déformation – Exemple de la traction uniaxiale.

Figure 4: *Post mortem* protocol illustration of volume damage measurement in case of PET 9921 – Tensile test example.

Figure 5 : A 30 °C pour trois vitesses de déformation vraie, a) Comportements vrais du PET 9921 et b) Evolution de la déformation volumique obtenue *In Situ* par le système VidéoTraction™.

Figure 5: At 30 °C and for three true deformation rates, a) PET 9921 true mechanical behaviors and b) Volume deformation evolution measured *In Situ* using the VidéoTraction™ system.

Figure 6 : Comportements vrais en cisaillement simple du PET 9921 à 30 °C pour trois vitesses de déformation vraie.

Figure 6: True mechanical behaviors in simple shear mode of PET 9921 at 30 °C and for three true deformation rates.

Figure 7 : Représentation de la striction d'une éprouvette de PET 9921 endommagé en traction uniaxiale.

Figure 7: Necking representation of damaged PET 9921 sample in tensile test.

Figure 8 : Comportements vrais intrinsèques du PET 9921 après intégration de la déformation volumique.

Figure 8: PET 9921 intrinsic true mechanical behaviors with volume deformation integration.

Figure 9 : Micrographies optiques d'un échantillon de PET 9921 déformé a) en traction uniaxiale et b) en cisaillement simple. La direction de sollicitation mécanique est indiquée par les flèches verticales.

Figure 9: Optical micrographies of deformed PET 9921 samples a) in uniaxiale tensile test and b) in simple shear. The mechanical sollicitation direction is indicated by the vertical arrows

Figure 10 : a) Clichés de diffraction des rayons X aux grands angles du VER d'éprouvettes de PET 9921 déformées en traction uniaxiale à 30 °C pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (la flèche indique la direction du chargement), b) Evolutions du facteur d'orientation de Hermans en fonction de la déformation à 30 et 50 °C pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figure 10: a) Wide angle X-rays diffraction patterns of PET 9921 samples RVE stretched at 30 °C and $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (the arrow indicates the traction direction), b) Hermans orientation factor evolutions at 30 and 50 °C and $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figure 11 : Corrélation des résultats Raman et WAXS des évolutions de l'orientation macromoléculaire au cours d'un essai de traction du PET 9921 à 30 °C pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figure 11: Raman and WAXS results correlation of the macromolecular orientation evolutions during tensile tests of PET 9921 at 30 °C and $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figure 12 : Corrélation des résultats Raman et de la VidéoTractionTM sur les évolutions de la déformation volumique au cours d'un essai de traction du PET 9921 à 30 °C pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figure 12: Raman and VidéoTractionTM results correlation of the volume deformation measurements during tensile tests of PET 9921 at 30 °C and $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figure 13 : Influence de la température d'essai mécanique sur la déformation volumique mesurée par spectroscopie Raman du PET 9921 au cours d'un essai de traction à $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figure 13: Temperature influence on the volume deformation measured by Raman spectroscopy of PET 9921 during stretching at $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figure 14 : Profils sur des éprouvettes déformées en traction (a) des évolutions de la déformation volumique (ab) et de l'orientation macromoléculaire (c) du PET 9921.

Figure 14: Profiles on PET 9921 stretched samples at different true deformation values (a) of the volume deformation (b) and of the macromolecular orientation (c).

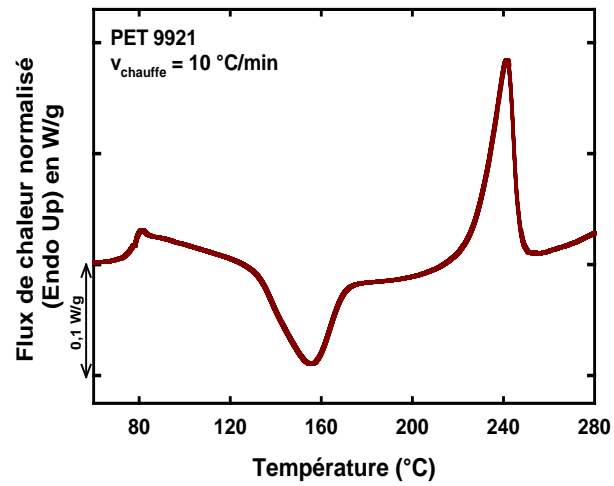


Figure 1 : Histoire thermomécanique des plaques de PET 9921 révélée par calorimétrie différentielle (DSC).

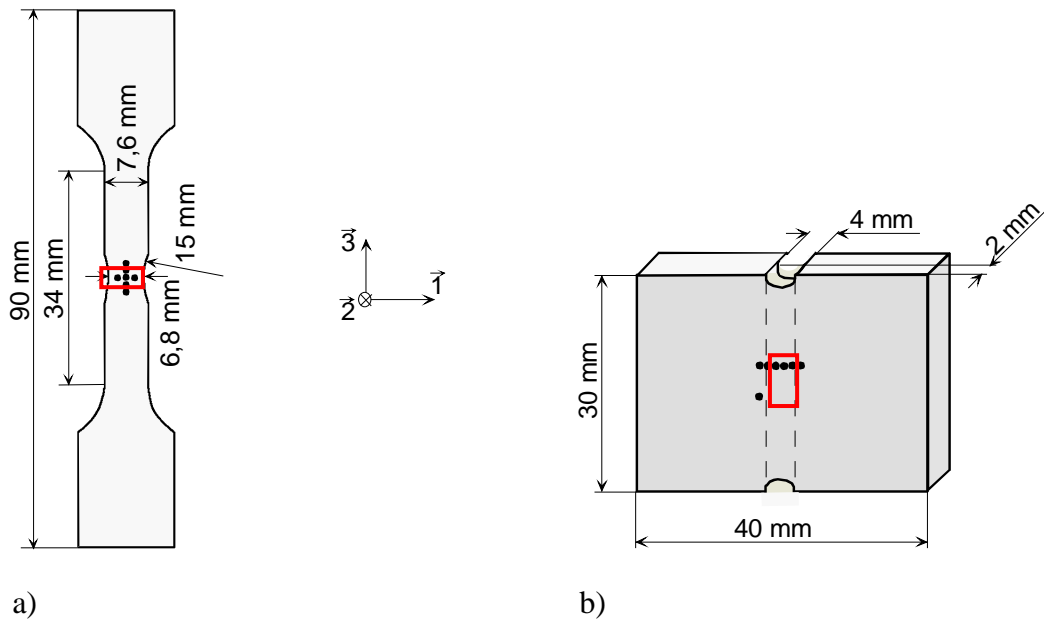


Figure 2 : a) Géométrie des éprouvettes d'essais mécaniques en traction uniaxiale,
 b) Géométrie des éprouvettes d'essais mécaniques en cisaillement simple. Les VER sont
 représentés par les rectangles rouges.

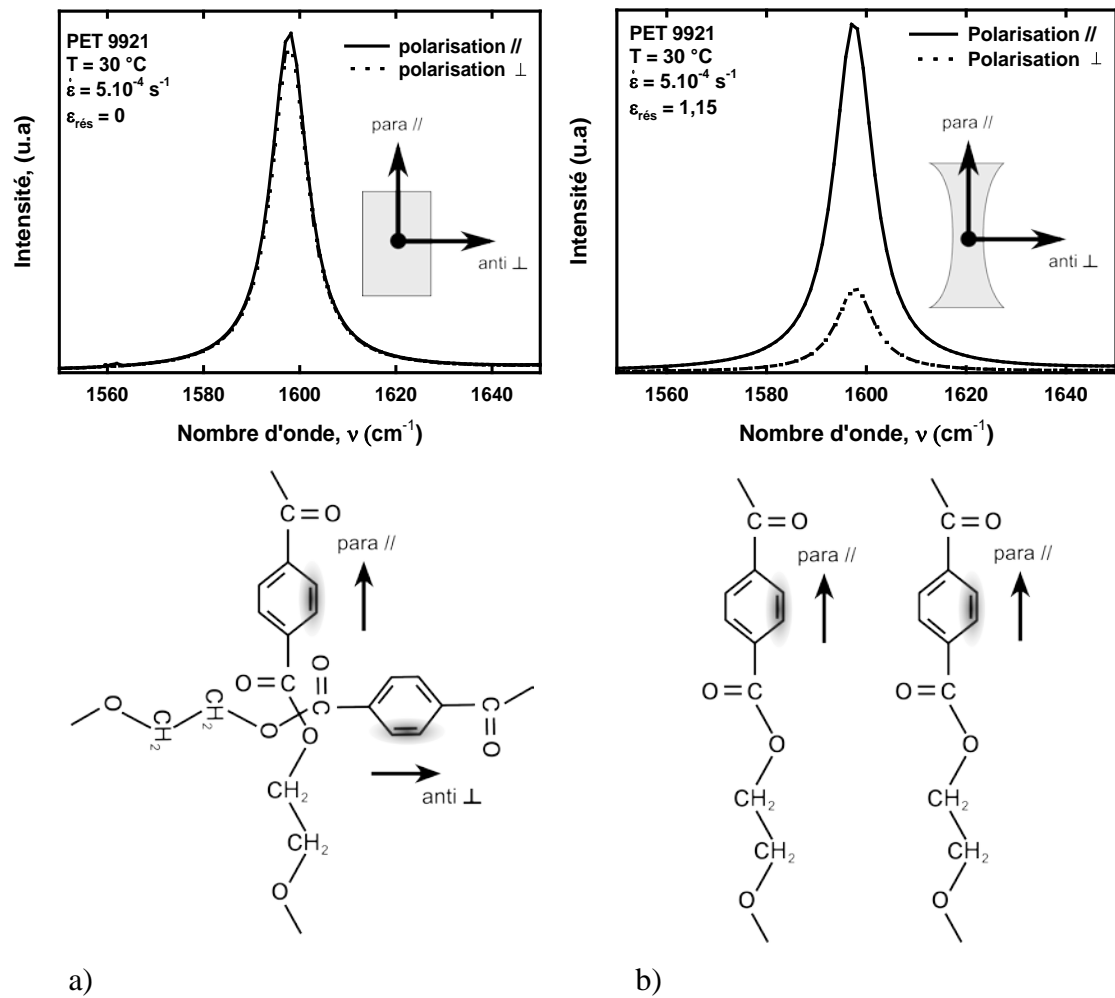


Figure 3 : Illustration du critère spectral $I(1616 \text{ cm}^{-1}) // / I(1616 \text{ cm}^{-1}) \perp$ pour la mesure de l'orientation macromoléculaire du PET 9921 amorphe. a) Echantillon non orienté avant déformation et b) échantillon hautement orienté après étirage en traction uniaxiale.

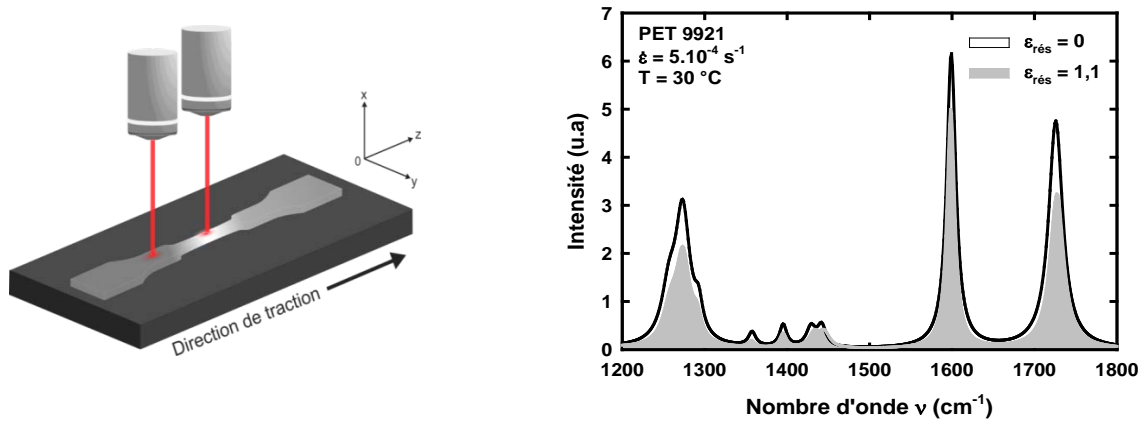
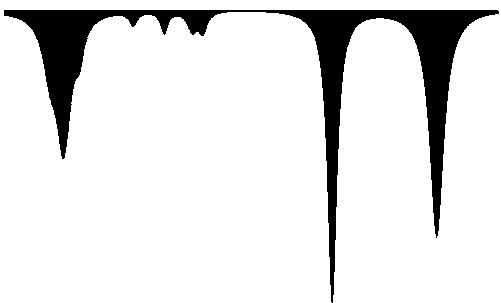


Figure 4 : Illustration du protocole de mesure *Post Mortem* de l'endommagement volumique sur du PET 9921 au cours de sa déformation – Exemple de la traction uniaxiale.



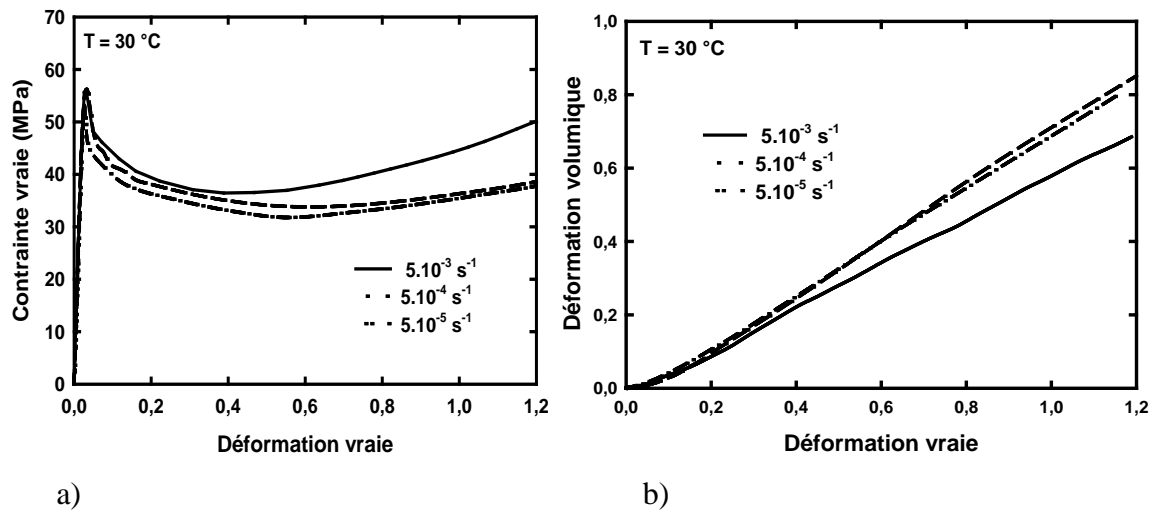


Figure 5 : A 30 °C pour trois vitesses de déformation vraie, a) Comportements vrais du PET 9921 et b) Evolution de la déformation volumique obtenue *In Situ* par le système VidéoTractionTM.

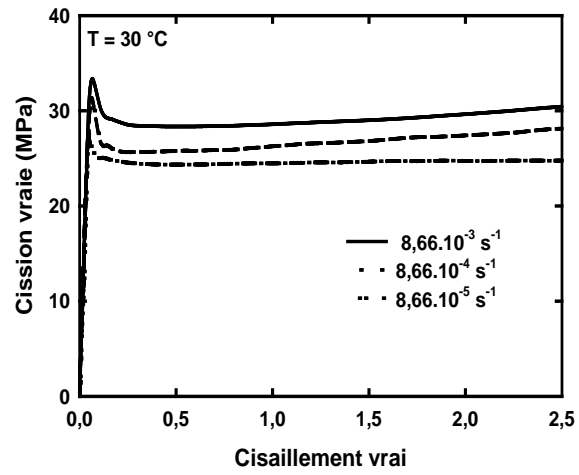


Figure 6 : Comportements vrais en cisaillement simple du PET 9921 à 30 °C pour trois vitesses de déformation vraie.

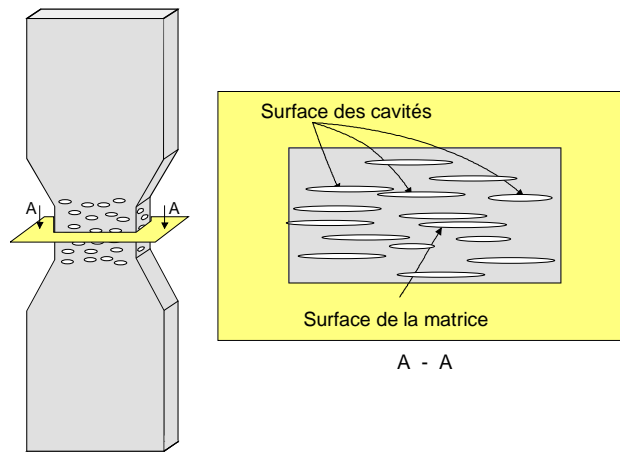


Figure 7 : Représentation de la striction d'une éprouvette de PET 9921 endommagé en traction uniaxiale.

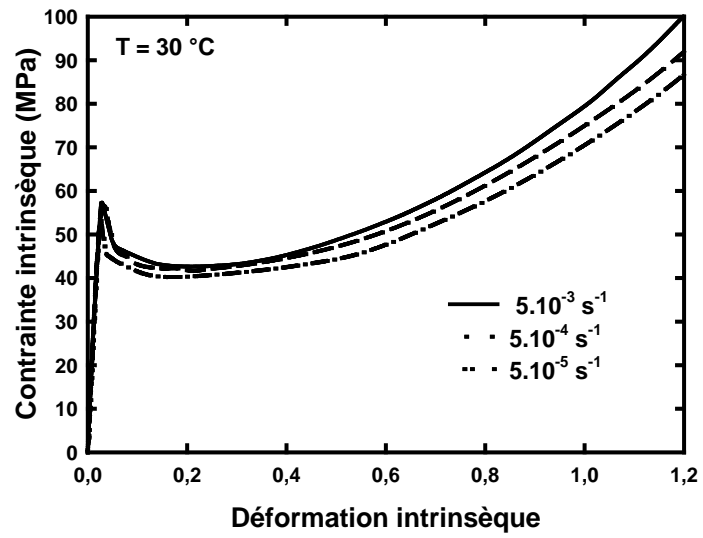


Figure 8 : Comportements vrais intrinsèques du PET 9921 après intégration de la déformation volumique.

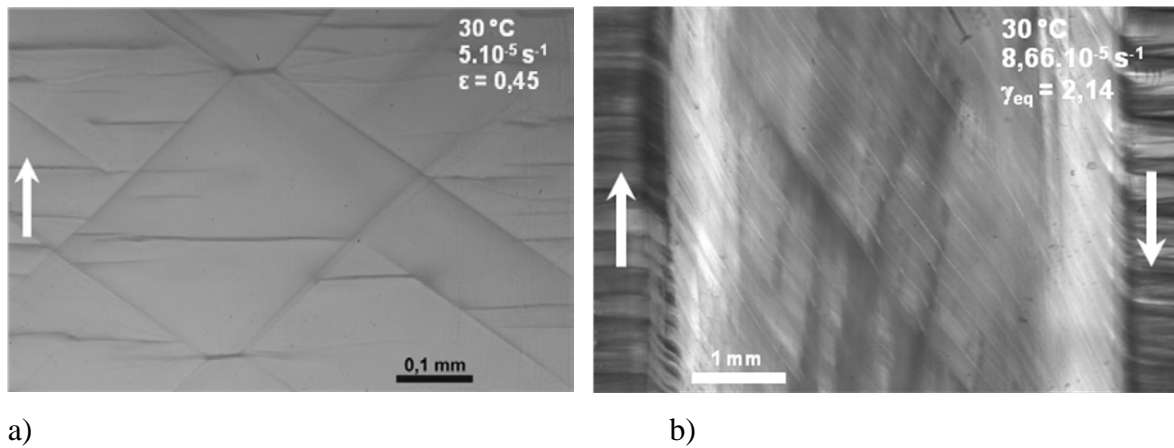


Figure 9 : Micrographies optiques d'un échantillon de PET 9921 déformé a) en traction uniaxiale et b) en cisaillement simple. La direction de sollicitation mécanique est indiquée par les flèches blanches.

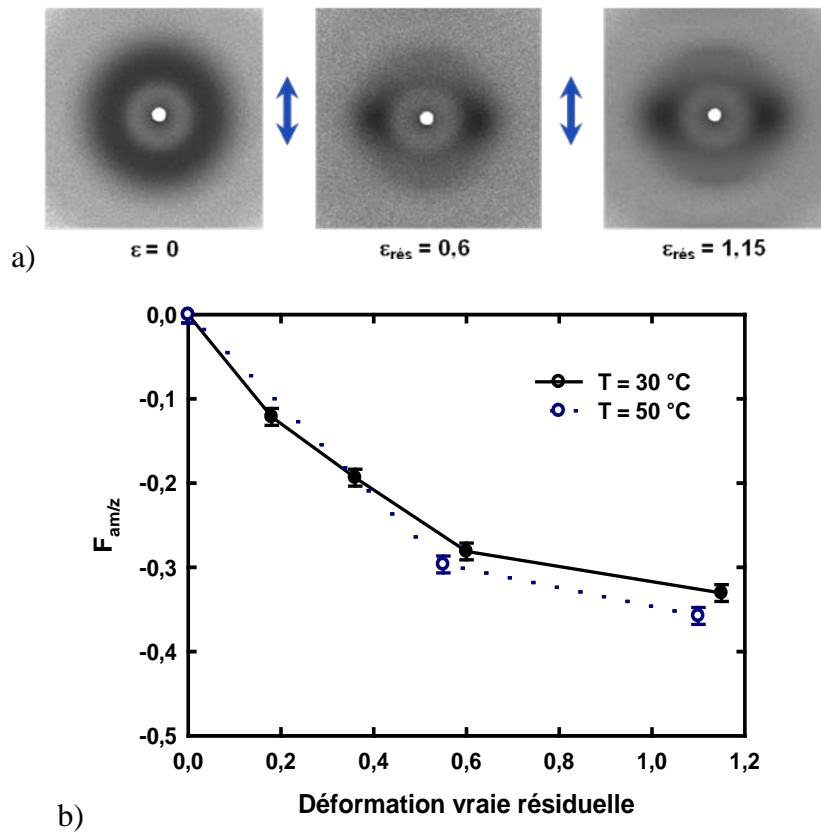


Figure 10 : a) Clichés de diffraction des rayons X aux grands angles du VER d'éprouvettes de PET 9921 déformées en traction uniaxiale à 30 °C pour $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (la flèche indique la direction du chargement), b) Evolutions du facteur d'orientation de Hermans en fonction de la déformation à 30 et 50 °C pour $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

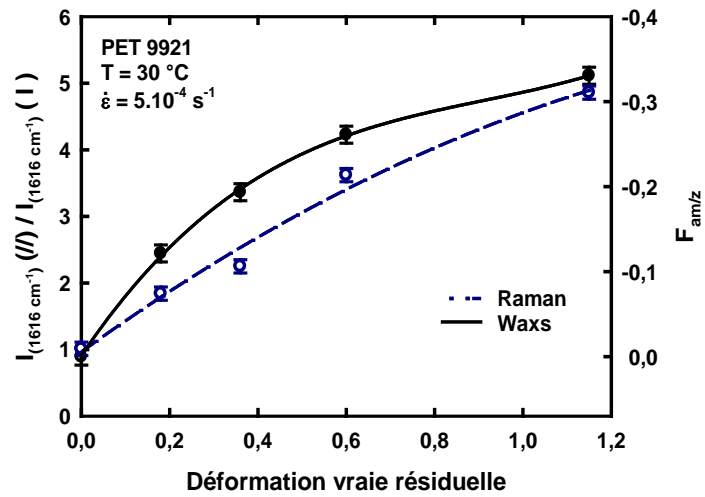


Figure 11 : Corrélation des résultats Raman et WAXS des évolutions de l'orientation macromoléculaire au cours d'un essai de traction du PET 9921 à 30 °C pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

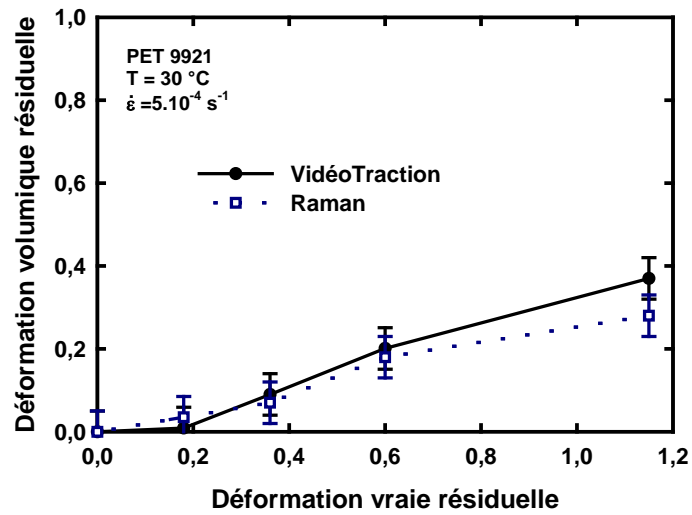


Figure 12 : Corrélation des résultats Raman et de la VidéoTraction[™] sur les évolutions de la déformation volumique au cours d'un essai de traction du PET 9921 à 30 °C pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

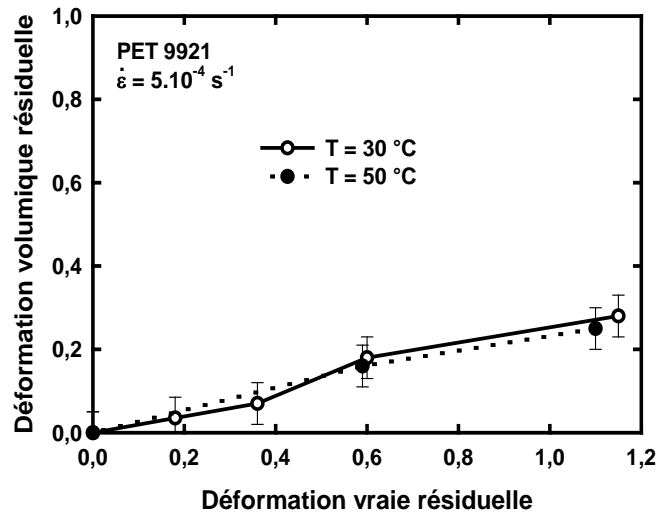


Figure 13 : Influence de la température d'essai mécanique sur la déformation volumique mesurée par spectroscopie Raman du PET 9921 au cours d'un essai de traction à $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

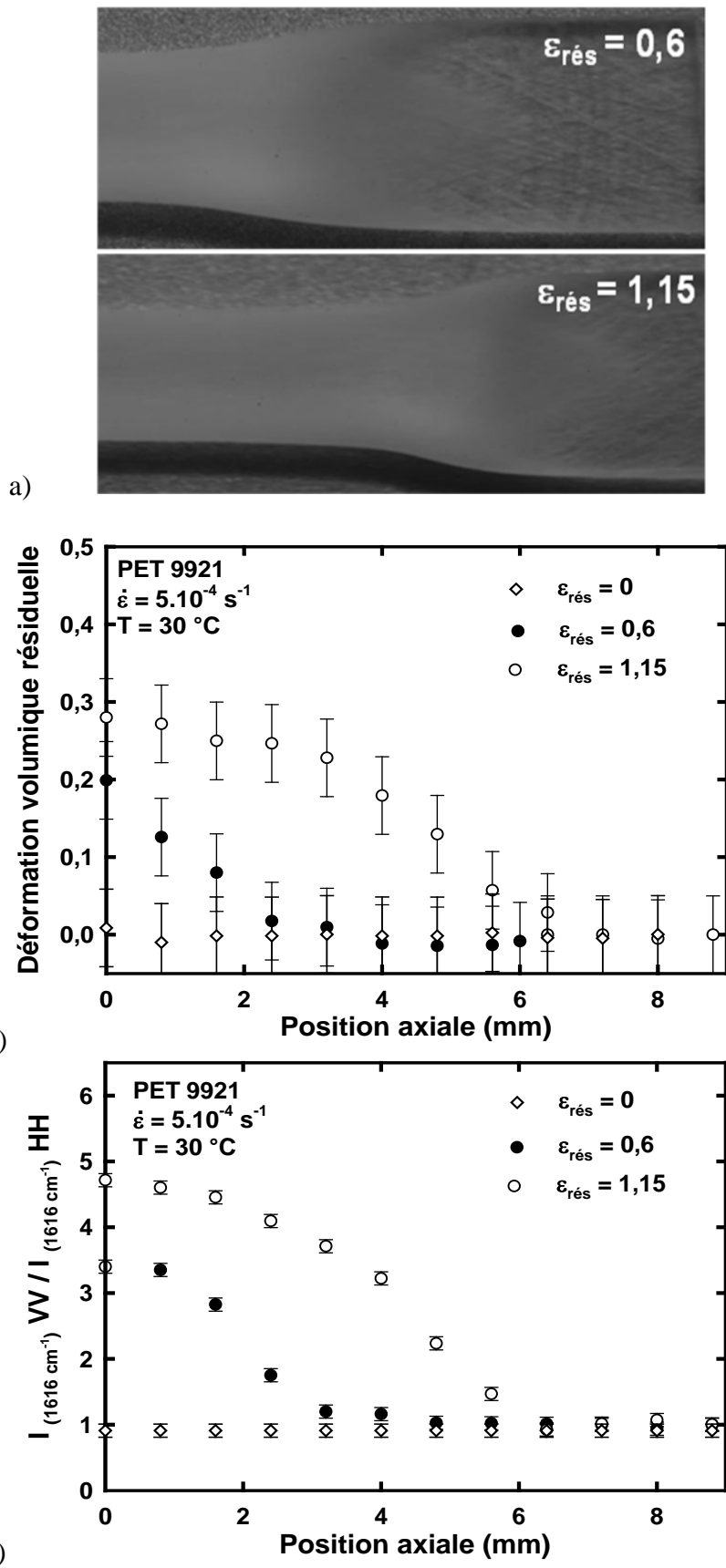


Figure 14 : Profils sur des éprouvettes déformées en traction (a) des évolutions de la déformation volumique (b) et de l'orientation macromoléculaire (c) du PET 9921.