



HAL
open science

Étude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale

Julien Martin

► **To cite this version:**

Julien Martin. Étude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paul Verlaine de Metz, 2009. Français. NNT : 2009METZ021S . tel-01752644v1

HAL Id: tel-01752644

<https://hal.science/tel-01752644v1>

Submitted on 12 Apr 2023 (v1), last revised 29 Mar 2018 (v2)

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes
Unité de recherche commune à l'Université Paul Verlaine de Metz et à Supélec

THESE

Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale

Présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA pour l'obtention
du grade de Docteur de l'Université Paul-Verlaine de Metz
Mention Science des Matériaux, Physique

Par

Julien MARTIN

Date de soutenance : 20 octobre 2009 à 14h30 Ampli de Supelec

Devant le jury composé de:

Philippe COLOMBAN, DR-CNRS, Université Pierre et Marie Curie, LADIR, Thiais...Rapporteur
Jean-Louis HALARY, Professeur, ESPCI ParisTech, PPMD, Paris.....Rapporteur
Jean-Marc HAUDIN, Professeur, ENSMP ParisTech, CEMEF, Paris.....Examinateur
Abdesselam DAHOUN, Professeur, ENSMN, Institut Jean Lamour, Nancy.....Examinateur
Jean GUILMENT, Ingénieur de Recherches, Arkema, Serquigny.....Examinateur
Marianne COCHEZ, MCF, Université Paul Verlaine, LMOPS, Metz.....Co-Directeur
Patrice BOURSON, Professeur, Université Paul Verlaine, LMOPS, Metz.....Directeur



A ma fille, Abbigaëlle

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes de l'école d'ingénieurs SUPELEC et de l'Université Paul Verlaine de Metz, au sein de l'axe « capteurs optiques », sous la direction du Professeur Patrice BOURSON. De cette étude est née une étroite collaboration avec l'équipe 304 « Physique et Plasticité » du département SI2M de l'Institut Jean Lamour, dirigée par le Professeur Abdesselam DAHOUN.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Patrice BOURSON pour m'avoir proposé un sujet de thèse concret et original. Je le remercie pour la transmission de son savoir-faire en spectroscopie Raman, ses discussions multiples et fructueuses ainsi que pour son enthousiasme pour la recherche. Merci à Madame Marianne Cochez pour avoir co-encadré ce travail.

Ma gratitude va également au Professeur Abdesselam DAHOUN, pour avoir accepté de m'aider et de m'éclairer sur les aspects de caractérisation microstructurale des matériaux polymères. Je le remercie pour m'avoir introduit dans son équipe de recherche.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur Philippe COLOMBAN, directeur du Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité et directeur de recherche C.N.R.S. à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail et d'avoir jugé du résultat.

Je tiens également à remercier, Monsieur Jean-Louis HALARY, Professeur à l'école d'ingénieurs ESPCI-ParisTech et chercheur au laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, pour avoir rapporté avec minutie mon manuscrit.

Ma gratitude va aussi à Monsieur Jean Marc Haudin, Professeur à l'école d'ingénieurs ENSMP-ParisTech, pour avoir examiné mon travail. Merci également à Monsieur Jean GUILMENT, Ingénieur de recherches à la société Arkema pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant qu'examineur.

Je souhaite remercier sincèrement Monsieur Marc FONTANA, Professeur à l'Université de Metz, et Monsieur Samuel MARGUERON, Maître de Conférence à l'Université de Metz. Merci à Ivana, Sabrina, Alex, Mohamed, Aissa, Rachid et Jean-Marie.

Un remerciement particulier à Monsieur Jean Marie Hiver, Ingénieur de Recherche CNRS à l'Institut Jean Lamour, pour ses très bons conseils techniques et scientifiques.

Un grand merci à Marc Ponçot, doctorant à l'Institut Jean Lamour et ami avant tout, pour avoir su créer une émulation saine et constructive dans nos travaux respectifs.

Merci à ma famille, ma mère et mon père, et à mes amis pour leur soutien sans faille pendant cette période si particulière. Merci à toi Céline pour tes encouragements quotidiens et le beau cadeau que tu m'as offert ce 6 juin 2009.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I :.....	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Comportement mécanique des polymères semi-cristallins.....	4
I.2.1 Comportement macroscopique.....	5
I.2.2 Comportement microscopique de la phase amorphe.....	8
I.2.3 Comportement microscopique de la phase cristalline.....	9
I.2.4 Comportement microscopique de la structure sphérolitique.....	11
I.2.5 Endommagement volumique par cavitation.....	14
I.3 Diffusion Raman et polymères.....	16
I.3.1 Avancées technologiques et exemples d'applications industrielles.....	16
<i>Avancées technologiques.....</i>	16
<i>Exemples d'applications industrielles.....</i>	18
I.3.2 Informations physico-chimiques accessibles.....	20
<i>Position de la bande de diffusion Raman.....</i>	21
<i>Décalage de la bande de diffusion Raman.....</i>	22
<i>Intensité de la bande de diffusion Raman.....</i>	23
<i>Largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion Raman.....</i>	24
I.3.3 Diffusion Raman et déformation des polymères.....	24
I.4 Conclusion.....	29
CHAPITRE II : Matériau et techniques expérimentales.....	30
II.1 Introduction.....	30
II.2 Matériau de l'étude.....	30
II.2.1 Le polypropylène isotactique.....	30
II.2.2 Propriétés viscoélastiques.....	31
II.3 METHODES DE CARACTERISATION.....	32
II.3.1 Echelle macroscopique.....	32
<i>Essais mécaniques à pilotage vidéométrique.....</i>	32
<i>Préparation des éprouvettes de traction.....</i>	33

<i>Principe de la mesure du comportement vrai du matériau</i>	34
<i>Caractéristiques du comportement mécanique et volumique</i>	36
II.3.2 Echelle microscopique	37
<i>Microscopie optique en lumière polarisée</i>	37
<i>Analyse enthalpique différentielle à balayage</i>	38
<i>Diffraction des rayons X aux grands angles</i>	42
<i>Densitométrie par absorption des rayons X</i>	48
<i>Microscopie électronique à balayage</i>	50
II.3.3 Echelle moléculaire: Spectroscopie Raman.....	52
<i>Mesures post-mortem</i>	52
<i>Mesures in-situ</i>	54
II.4 Conclusion	57
CHAPITRE III : Cristallinité et diffusion Raman	58
III.1 Introduction	58
III.2 Phase amorphe et cristalline	58
III.3 Taux de cristallinité	64
III.3.1 Essais mécaniques préalables	64
III.3.2 Analyses par diffraction des rayons X.....	66
III.3.3 Analyse par diffusion Raman	67
III.3.3 Comparaison des résultats	69
III.4 Polymorphisme cristallin	71
III.4.1 Analyse par microscopie optique	72
III.4.2 Analyse par diffusion Raman	72
III.5 Conclusion	76
CHAPITRE IV : Orientation moléculaire et diffusion Raman	77
IV.1 Introduction	77
IV.2 Orientation moléculaire de la phase cristalline	77
IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X sur film plan	77
IV.2.2 Analyse par diffusion Raman.....	80
<i>Influence de la déformation sur le spectre Raman polarisé</i>	80
<i>Définition des fonctions d'orientations macromoléculaires</i>	81
<i>Choix et validation d'un critère spectral</i>	86

IV.3 Orientation moléculaire de la phase amorphe	87
IV.3.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	88
IV.3.2 Analyse par diffusion Raman.....	88
IV.4 Etude de cas	92
IV.4.1 Cas d'étude 1: Orientation cristalline au sein de sphérolites α et β	92
<i>Orientation cristalline dans les sphérolites α et β.....</i>	<i>93</i>
<i>Cartographie de la structure sphérolitique</i>	<i>96</i>
IV.4.2 Cas d'étude 2 : Orientation moléculaire au sein de pièces extrudées	97
<i>Conditions d'extrusion des échantillons</i>	<i>98</i>
<i>Analyse par microscopie optique.....</i>	<i>99</i>
<i>Analyse par diffusion Raman</i>	<i>100</i>
<i>Discussion des résultat.....</i>	<i>102</i>
IV.5 Conclusion	105
CHAPITRE V : Endommagement volumique et diffusion Raman.....	106
V.1 Introduction	106
V.2 Caractérisation macroscopique de l'endommagement volumique.....	106
V.3 Caractérisation microscopique de l'endommagement volumique.....	108
V.3.1 Analyse par radiographie d'absorption des rayons X.....	108
V.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage.....	109
V.3.3 Comparaison des mesures de l'endommagement volumique.....	112
V.4 Analyse par diffusion Raman.....	114
V.5 Conclusion.....	116
CHAPITRE VI : Discussion sur la déformation uniaxiale du polypropylène.....	117
VI.1 Introduction.....	117
VI.2 Suivi in-situ de la déformation par spectroscopie Raman	117
VI.2.1 Evolution du taux de cristallinité	118
VI.2.2 Evolution de l'orientation moléculaire de la phase cristalline	119
VI.2.3 Evolution de l'orientation moléculaire de la phase amorphe	121
VI.2.4 Distribution locale de la contrainte dans la phase amorphe et cristalline ..	122
V.2.4 Evolution de la déformation volumique	124
VI.3 Discussion	126
VI.3.1 Stade viscoélastique	128

VI.3.2 Stade plastique.....	129
VI.3.3 Stade du durcissement structural.....	130
VI.3.4 Mécanisme de relaxation.....	131
VI.4 Conclusion	132
CONCLUSION & PERSPECTIVES	133
ANNEXE A : Structure du polypropylène	136
ANNEXE B : Analyse spectrale	147
Bibliographie.....	152

INTRODUCTION

Contexte et cadre de l'étude

L'étude se place dans un contexte global qui concerne le contrôle non destructif des matériaux, en particulier polymères. Le contrôle non destructif est un ensemble de méthodes qui permettent de caractériser l'intégrité de produits industriels sans les dégrader. Aujourd'hui, les industriels sont nombreux à se tourner vers ces méthodes car elles peuvent être rapides et économiques tout en restant fiables et facilement intégrables au sein d'une unité de production. Les principaux espoirs dans ce domaine portent sur la mise en place d'un contrôle qualité en ligne et en temps réel pouvant réguler de façon asservie les paramètres contrôlant une production (température, pression, débit, concentration, etc...). A terme, il s'agit de proposer aux industriels des solutions expertes en production.

C'est dans ce contexte que le Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS) de l'école supérieure d'électricité de Metz (Supélec) et de l'Université Paul Verlaine de Metz, concentre une activité de recherche dans le développement de capteurs optiques basés sur l'interaction entre un rayonnement lumineux et la matière. La spectroscopie Raman semble être une bonne candidate pour ces applications car elle fournit des informations physico-chimiques qualitatives et quantitatives tout en associant aujourd'hui, grâce aux avancées technologiques, des temps d'acquisition très courts et une miniaturisation de son instrumentation (spectromètre Raman transportable). En amont de la réalisation technologique du capteur, il est nécessaire de bien identifier les signatures du spectre Raman associées aux paramètres physico-chimiques à estimer. Cette étape de reconnaissance est indispensable et constitue le cadre de notre étude.

Le laboratoire a choisi de s'intéresser plus particulièrement au contrôle de matériaux polymères au cours de leur mise en forme ou au cours de sollicitations mécaniques. Ce choix est étroitement lié au contexte géographique de la région Lorraine qui tente de reconverter son ancienne activité industrielle minière en un pôle de plasturgie d'excellence. D'ailleurs une partie de l'étude s'est déroulée à l'Institut Universitaire de Technologie de Moselle-Est, département Science et Génie des Matériaux à Forbach, où est installé un spectromètre Raman adapté et destiné à l'expertise industrielle.

Objectifs de l'étude

Nous avons choisi de travailler sur le polypropylène isotactique pour deux raisons. Tout d'abord, il présente une réalité industrielle puisqu'il est l'un des polymères thermoplastiques les plus produits dans le monde (33 millions de tonnes en 2003, source Fédération de la Plasturgie) et ses formulations sont sans cesse améliorées pour aboutir à des grades à haute valeur ajoutée et performant mécaniquement (polypropylène choc par exemple). De plus il est, avec le polyéthylène, un polymère modèle de la famille des polymères semi-cristallins dont la spécificité réside dans la mixité d'une phase amorphe et cristalline. Celle-ci lui apporte des propriétés physico-chimiques singulières dont la connaissance a été un élément indispensable à la bonne conduite de l'étude. C'est pourquoi nous avons entrepris une étroite collaboration avec l'équipe polymère du département Science et Ingénierie des Matériaux et de Métallurgie (SI2M) de l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy réputée pour ses compétences et son savoir-faire dans la caractérisation des matériaux polymères.

Les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères sont intimement liées à l'organisation de leur microstructure, elle-même héritée des conditions thermo-mécaniques de leur mise en forme. Particulièrement pour les polymères semi-cristallins, les principaux paramètres structuraux qui constituent la microstructure sont la cristallinité (taux de cristallinité, nature des cristallites) et la distribution spatiale des macromolécules dans les phases amorphe et cristalline. Les objectifs de l'étude sont clairement d'identifier les signatures spectrales Raman associées à chacun de ces paramètres. Pour ce faire, nous avons caractérisé la déformation uniaxiale du polypropylène par diffusion Raman.

Plan de l'étude

Une première étape du travail a consisté à définir les critères spectraux de chaque paramètre structural et à les confronter à d'autres techniques expérimentales éprouvées telles que les microscopies optique et électronique, la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction des rayons X. La comparaison avec ces techniques requiert l'analyse *post mortem* des éprouvettes déformées (chapitre III, IV et V).

Au cours de la seconde étape, nous avons mis à profit l'ensemble de ces critères pour suivre de manière *in situ* la déformation du polypropylène isotactique, l'objectif étant d'avoir une vue globale des mécanismes microstructuraux de la déformation en n'ayant recours qu'à un minimum d'essais mécaniques (chapitre VI).

Le chapitre I rassemble les éléments bibliographiques pertinents à la compréhension et à l'explication des résultats.

Le chapitre II présente l'ensemble des techniques expérimentales dédiées à la caractérisation macroscopique (essais mécaniques) et microscopique du polypropylène isotactique. Un accent particulier est mis sur un montage expérimental réalisé pendant l'étude qui couple une machine de traction à pilotage vidéométrique avec un spectromètre Raman transportable.

Le chapitre III est consacré à la recherche des signatures spectrales propres à la phase cristalline et à la phase amorphe. Il relate aussi les résultats issus de l'analyse par diffusion Raman de deux polymorphes cristallins du polypropylène isotactique, α et β .

Le chapitre IV est dédié à la définition des critères spectraux associés à l'orientation des macromolécules de la phase cristalline et amorphe. La dernière partie de ce chapitre met à profit ces critères pour traiter deux cas d'études : l'un porte sur la caractérisation des structures cœur / peau observées à la surface des pièces mise en forme par extrusion et l'autre s'intéresse à la distribution spatiale des lamelles cristallines au sein de sphérolites α et β du polypropylène isotactique.

Le chapitre V s'attache à caractériser par diffusion Raman l'endommagement volumique du polypropylène isotactique lorsque celui-ci se déforme plastiquement. Le chapitre propose d'expliquer comment la nucléation de cavités au sein du matériau peut avoir une incidence sur le spectre de diffusion.

Le chapitre VI relate l'utilisation de l'ensemble des signatures Raman définies précédemment pour caractériser le iPP au cours d'un seul essai mécanique. Ce chapitre constitue une discussion détaillée des mécanismes microstructuraux de la déformation du iPP.

L'étude se termine par une conclusion générale. De nombreuses pistes de recherches et d'applications industrielles pouvant être menées à court, moyen et long terme sont proposées.

CHAPITRE I

Eléments bibliographiques

I.1 Introduction

Dans ce chapitre bibliographique nous exposons les principaux travaux sur le sujet de l'étude, l'objectif étant d'apporter le vocabulaire et les concepts fondamentaux nécessaires à la compréhension de nos résultats. Nous avons divisé le chapitre en deux paragraphes. Le premier porte sur les connaissances actuelles dans la compréhension du comportement mécanique des polymères semi-cristallins et les processus microstructuraux mis en jeu lors de leur déformation. Le second chapitre s'intéresse à la spectroscopie Raman et aux informations physico-chimiques pouvant en être extraites. Nous donnons volontairement quelques exemples d'applications de la technique à l'échelle industrielle car cela fait partie du contexte général de l'étude. Ensuite nous focalisons notre attention sur les études qui utilisent la diffusion Raman pour caractériser la déformation des polymères, particulièrement les polymères semi-cristallins. Ce chapitre est aussi l'occasion de positionner notre étude parmi les travaux scientifiques déjà accomplis.

I.2 Comportement mécanique des polymères semi-cristallins

L'étude de la déformation des polymères semi-cristallins est un sujet complexe. Cette complexité prend origine dans leur morphologie composite qui associe à la fois des régions cristallisées et des régions amorphes. L'annexe A propose une description générale de la structure de ces polymères et plus particulièrement celle du polypropylène isotactique, noté iPP. Elle est un complément nécessaire à la lecture de ce chapitre car elle fournit un ensemble d'informations sur la structure multi-échelle de ces matériaux, de leur structure conformationnelle à leur structure sphérolitique en passant par leur structure lamellaire. Dans le paragraphe qui suit, nous revisitons les études majeures portant sur les différents mécanismes microstructuraux qui régissent la déformation et l'endommagement d'un polymère semi-cristallin soumis à une sollicitation de traction uniaxiale. De nombreux auteurs se sont attachés à comprendre le comportement mécanique du polyéthylène et du polypropylène à des températures comprises entre la transition vitreuse et la fusion cristalline, en caractérisant leur microstructure composite (Frank 1958, Vincent 1960, Hay 1965,

Peterlin 1966 et 1971, Balta-Calleja 1970). En dessous de la température de transition vitreuse T_g , la déformation plastique s'opère par la formation et la propagation de bandes de cisaillement dans l'amorphe vitreux (Argon 1968, Bucknall 1977, Escaig 1978 et 1982, Perez 1992, Castagnet 2000, Rault 2002, Halary 2008) et par cisaillement des lamelles (Allisson 1967). Au dessus de T_g , la phase amorphe possède un comportement caoutchoutique et le glissement des lamelles est facilité par l'activation thermique des processus de nucléation et de propagation des dislocations (Peterson 1966, Corneliussen 1967, Petermann 1973, Gaucher-Miri 1997, Séguéla 1998).

I.2.1 Comportement macroscopique

Une manière courante pour analyser le comportement mécanique des polymères consiste à déterminer les relations constitutives qui relient les contraintes subies par le matériau aux déformations qui en résultent ainsi que leur évolution au cours du temps. Ces lois sont indispensables pour prédire le comportement en service de pièces industrielles. En général, le mode de caractérisation des propriétés mécaniques des polymères est l'essai de traction normalisé à vitesse d'allongement constante (norme ISO 527, ISO 3268, ISO 6239). Au cours de cet essai normalisé, une éprouvette de dimension standard est étirée uniaxialement jusqu'à sa rupture. La machine de traction permet d'enregistrer la force, notée F , nécessaire à l'allongement progressif de l'éprouvette, noté $(L-L_0)$. Le résultat de l'essai est la courbe contrainte nominale σ_n – déformation nominale ε_n selon les deux relations suivantes (équations [I.1] et [I.2]) :

$$\sigma_n = \frac{F}{A_0} \quad [I.1]$$

$$\varepsilon_n = \frac{(L - L_0)}{L_0} \quad [I.2]$$

où A_0 et L_0 sont respectivement la section droite transversale et la longueur initiale de l'éprouvette. Les premiers chercheurs qui ont étudié l'influence de la déformation sur la microstructure des polymères semi-cristallins, dans les années 60, se sont basés sur ces lois nominales (Andrews 1970, Samuels 1971 et 1974, Liu 1988, Gent 1989, Peterlin 1970, Balta-Calleja 1970, Meinel 1971, Arridge 1975). Dans la plupart des cas les états microstructuraux relevés expérimentalement n'ont été associés qu'au taux d'étirage naturel (ou rapport

d'extension), noté λ , défini selon la relation suivante (Stein 1956 et 1958, Glenz 1971, Schultz 1974, Hay 1980, Samuels 1971) (équation [I.3]) :

$$\lambda = \frac{L}{L_0} \quad [I.3]$$

Cependant, dans le cas des polymères sollicités en traction, un phénomène de striction apparaît après la limite élastique (G'Sell 1983, G'Sell 1988). Elle correspond à une localisation de la déformation dans l'éprouvette, le plus souvent au voisinage d'un défaut physique (rayure, coupure, trou, impureté...). Lors de son développement, la vitesse de déformation y est localement plus grande que dans le reste de l'éprouvette. L'état microstructural qui en résulte y est lui aussi bien différent. En ce qui concerne la contrainte mécanique, elle est également plus élevée dans la striction en raison de la réduction de la section droite longitudinale. Ainsi la zone de striction se présente comme une inhomogénéité de la déformation d'un matériau. Il est inapproprié de faire correspondre un état microstructural à une déformation nominale. G'Sell (1979) montre que cela est particulièrement vrai au-delà de la limite élastique.

Dans une démarche quantitative, il est nécessaire de déterminer le comportement mécanique vrai du matériau, à savoir la courbe contrainte vraie (σ_{zz}) - déformation vraie (ε_{zz}). Pour cela il faut connaître à tout instant les changements dimensionnels de l'éprouvette au cœur de la striction. Une première tentative a été réalisée par G'Sell (1979) à l'aide d'extensomètres classiques mais cette technique s'est révélée difficile à mettre en œuvre. La technique a été améliorée en remplaçant les extensomètres par un système de mesure vidéométrique qui permet de relier la déformation et la contrainte en temps réel en tenant compte de l'évolution des dimensions de l'éprouvette dans la striction (G'Sell 1986, G'Sell 1992, G'Sell 1994 et 1997). Ces avancées permettent de solliciter le matériau en gardant une vitesse de déformation vraie constante, notée $\dot{\varepsilon}_{zz}$, ce qui est impossible à réaliser avec un dispositif de traction classique. Sur cette base, G'Sell et Jonas (1979) ont pu établir des lois de comportement vraies des matériaux polymères en tenant compte à la fois de la température et de la vitesse de déformation.

Parallèlement à ces recherches, d'autres auteurs se sont intéressés à la variation de volume qui accompagne le plus souvent la déformation des polymères. Sa mesure est d'un intérêt particulier car elle doit être prise en compte dans les lois de comportement existantes. Plusieurs techniques ont été mises au point pour accéder à la déformation volumique, notée

ε_v , et on peut les classer en trois catégories : les dilatomètres à fluides, les extensomètres mécaniques et les extensomètres optiques. Les premiers dilatomètres à fluides (eau, mercure, huile de silicone, kérosène...) ont été développés par Whitney (1967) puis améliorés par Pampillo (1972), Cessna (1974), Coumans (1979), Pixa (1988), Duran (1990), Delin (1994) et Ramsteiner (1996). Ils ont été utilisés sur les principaux polymères thermoplastiques (polyéthylène, polypropylène, polyéthylène téréphtalate, polyamide, polycarbonate, polystyrène et polyméthacrylate de méthyle). Cependant, ces systèmes introduisent des incertitudes expérimentales importantes liées principalement au dispositif de lecture du niveau de liquide. Ces premières études mettent qualitativement en évidence le caractère non isochore de la déformation plastique des polymères mais ne permettent pas de la quantifier. Certains travaux utilisent des jauges d'extensométrie du type rosettes de déformation positionnées sur l'éprouvette (Mallon 1972, Sinien 1992). La somme des déformations mesurée longitudinalement et transversalement donne accès à la variation de volume (Cherry 1981, Naqui 1993, Meddad 1996). Cependant, ce genre d'extensomètres intègre un volume de matière supérieur au volume de la striction et la mesure de volume devient vite imprécis à partir du développement de la striction. Il faut ajouter que le contact des jauges avec la surface des échantillons pose des problèmes d'amorces de déformation et sont difficilement utilisables à hautes températures pour des questions d'adhésion. L'apparition des extensomètres optiques a permis d'éliminer les problèmes de contact. Dans ce domaine, diverses techniques ont été développées. Il existe par exemple des dispositifs employant un balayage laser (Castagnet 2000). Les plus utilisés sont les extensomètres par mesures vidéométriques qui reposent sur la visualisation en temps réel de marqueurs (tâches, quadrillage, mouchetis, mire) disposés sur l'éprouvette (François 1994, Gaucher-Miri 1997, Gloaguen 2001, Quatravaux 2002, G'sell 2002, Bai 2003, Cangemi 2004, Jeanromain 2005). Avec ces techniques la précision des mesures de variation volumique est augmentée et permet des analyses quantitatives. Enfin d'autres méthodes optiques basées sur la corrélation d'images (Lyons 1996, Wattrisse 2001 et Lagattu 2004) et sur l'interférométrie de « Speckle » (Smigielski 2001, Goudemand 2004, Slangen 2004) permettent de remonter au champ de déformation bidimensionnel ou tridimensionnel d'un matériau au cours de sa déformation. Cependant dans ces cas, les temps de calculs sont longs, ce qui limite leur utilisation.

Dans notre travail, nous avons choisi de réaliser nos essais mécaniques de traction uniaxiale en utilisant le système de pilotage vidéométrique VidéoTractionTM car il permet de rendre compte à la fois du comportement mécanique vrai et de la déformation volumique du matériau (G'Sell 2002, Jeanromain 2005, Addiego 2006). De cette manière il nous sera

possible de faire correspondre à un état de déformation vrai un état microstructural, que nous caractériserons par diffusion Raman et comparerons à d'autres techniques expérimentales (microscopie, calorimétrie, diffraction des rayons X). Le système VidéoTractionTM est revu plus en détail dans le chapitre suivant.

I.2.2 Comportement microscopique de la phase amorphe

La phase amorphe du matériau se caractérise par des macromolécules sous la forme de pelotes statistiques contenant des enchevêtrements, points de réticulation physiques du matériau. Certaines font le lien entre les lamelles cristallines voisines et elles sont appelées les molécules liens. Lorsque le matériau est sollicité uniaxialement, les molécules liens de la phase amorphe transmettent la contrainte mécanique aux lamelles cristallines. Ces connexions interlamellaires sont des points de réticulation physique du matériau et confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique. Il existe deux modes de déformation de cette phase qui impliquent les molécules liens et les empilements de lamelles (Figure I.1). Il s'agit du glissement et de la séparation interlamellaire.

Le glissement interlamellaire correspond au cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (Haudin 1995) (figure I.1.b). Le processus n'est facilité qu'au-delà de la température de transition vitreuse où la phase amorphe est à l'état caoutchoutique (Treloar 1975). Dans le cas du polyéthylène, Young (1973) montre qu'une partie de la déformation élastique est contrôlée par le glissement interlamellaire.

La séparation interlamellaire quant à elle se traduit par une augmentation de la distance entre deux lamelles, ou longue période L_p , lorsque la contrainte s'applique perpendiculairement aux grandes faces des lamelles (Balta-Calleja 1970, Keller 1971, Petermann 1978, Haudin 1995) (figure I.2 c). L'activation de ce mode de déformation nécessite des contraintes élevées en raison de la faible épaisseur de la couche amorphe interlamellaire par rapport à l'épaisseur des lamelles (Powell 1983). La séparation interlamellaire mène à une diminution de la densité de la phase amorphe et à la génération de microcavités (Balta-Calleja 1970, Friedrich 1983, Kramer 1983, Tjissen 2000). Addiego (2006) montre dans le cas du polyéthylène une diminution de la distance moyenne entre les chaînes amorphes, celles-ci se rapprochant les unes des autres par un processus d'orientation au cours de la déformation (Butler 1998). Dans le cas singulier des lamelles torsadées,

Peterman et Schultz (1978) proposent un modèle où le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire coexistent.

L'importance de la phase amorphe liée est confirmée par Castagnet (1998) qui lui associe une viscosité apparente et un module d'Young propre. Bowden et Young (1974) montrent que l'extension de ces macromolécules liées est à l'origine de la génération d'une force de rappel qui tend au retour vers l'état non déformé de la microstructure. Butler (1998) montre que la déformation est d'autant plus réversible que ces macromolécules de liaison sont nombreuses et de taille importante.

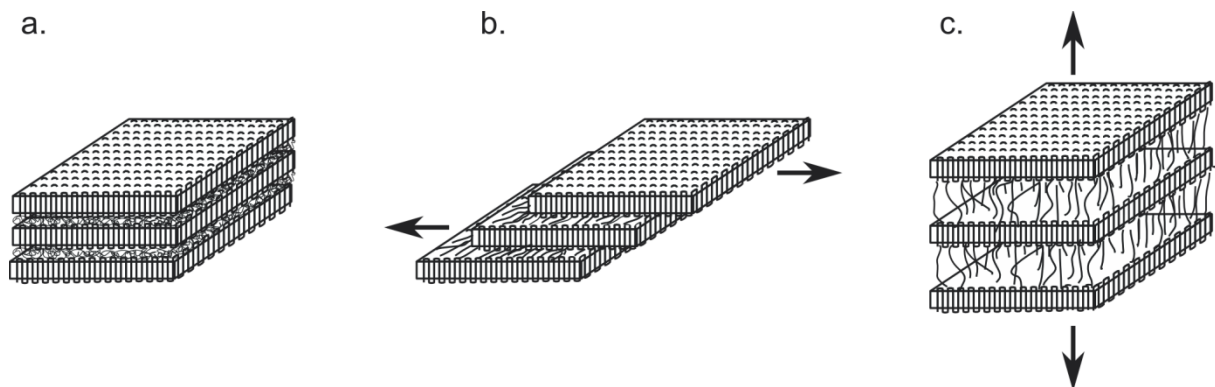


Figure I.1: Mécanismes de déformation de la phase amorphe interlamellaire, **a.** Etat non déformé, **b.** glissement interlamellaire et **c.** séparation interlamellaire (d'après Haudin 1995).

I.2.3 Comportement microscopique de la phase cristalline

Pour mieux comprendre la déformation de la phase cristalline des polymères semi-cristallins, il est possible de faire une analogie avec celle du cristal métallique. Les travaux de métallurgie physique (Reed-Hill 1973, Kelly 1970, Frank et Read 1950) ont montré que dans un monocristal métallique composé d'atomes (modèle des sphères dures), la déformation est accommodée à l'échelle microscopique par le glissement d'une rangée d'atomes par rapport à une autre (Figure I.2.a). Le glissement cristallographique s'effectue selon des systèmes de glissement bien définis dans chaque maille cristalline (direction atomique $[uvw]$ la plus dense dans un plan cristallographique (hkl) le plus dense). Ce glissement procède par la formation et la propagation de dislocations qui sont activées au-delà d'une contrainte limite couramment appelée cisssion critique résolue.

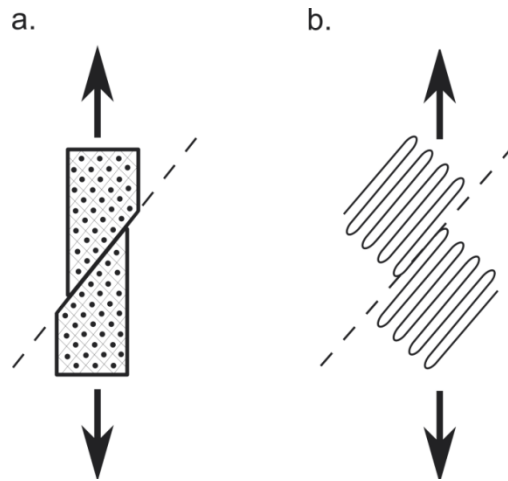


Figure I.2: Glissement cristallographique **a.** dans un cristal à petites molécules (cristal métallique) et **b.** dans un cristal à grandes molécules (cristaux de polymère).

Les cristallites des polymères se déforment également par un mécanisme de glissement selon le schéma de la figure I.2.b. Les lamelles cristallines sont constituées de liaisons covalentes intramoléculaires et de liaisons de Van der Waals intermoléculaires. Etant donné l'énergie de cohésion élevée des liaisons covalentes, le glissement ne peut s'opérer que dans les plans contenant l'axe principal des chaînes macromoléculaires (Frank 1958, Young 1973, Keller 1971, Shadrake 1976 et 1979). Lin et Argon (1994) montrent que les cissions critiques résolues dans les cristaux de polymères dépendent de la force des liaisons de Van-der-Waals. Deux directions de glissement sont à envisager respectivement parallèlement aux chaînes (chain slip) ou perpendiculairement à celles-ci (transverse slip) (Figure I.3).

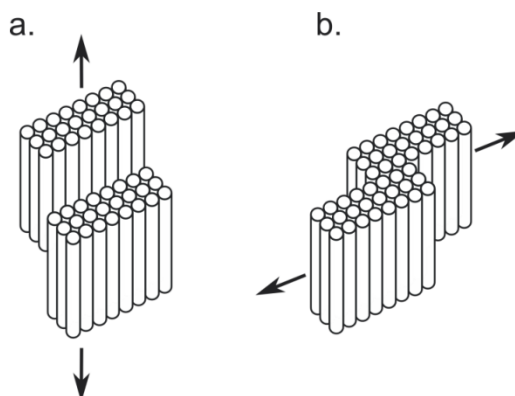


Figure I.3: Glissements cristallographiques dans un cristal moléculaire **a.** parallèlement et **b.** perpendiculairement aux chaînes macromoléculaires.

De nombreux auteurs ont montré que le glissement « chain slip », qui utilise les systèmes de glissement du type $\{hk0\}\langle 001\rangle$, est le mécanisme préférentiel des cristaux de polymères (Peterlin 1966, Hay 1966 et 1967, Cowking 1968 et 1969, Hinton 1974, Keller 1971, Young 1973, Bowden 1974, Balta-Calleja 1970, Allan 1980). En effet, pour être activés, ils nécessitent des cisssions critiques résolues inférieures à celles du glissement « transverse slip » qui s'opère suivant les systèmes de glissement du type $\{hkl\}\langle uv0\rangle$. Dans le polypropylène isotactique, les systèmes de glissement parallèles aux chaînes sont $(100)[001]$, $(010)[001]$, $(110)[001]$ et $(\bar{1}10)[001]$ (Petermann 1987, Dahoun 1992, G'Sell 1994 et 1997, Lin 1994). Ceux perpendiculaires aux chaînes sont $(100)[010]$, $(010)[100]$, $(\bar{1}10)[110]$, $(110)[\bar{1}10]$.

L'analogie des mécanismes de glissement des cristaux métalliques aux cristaux de polymère s'arrête aux mécanismes de génération des dislocations qui sont différents dans les deux cas. L'épaisseur des lamelles cristallines est trop faible pour que les sources de Frank et Read, observées dans les métaux, soient opérationnelles (Peterson 1966 et 1968, Young 1974).

I.2.4 Comportement microscopique de la structure sphérolitique

Les sphérolites résultent de l'arrangement radial des lamelles cristallines dans les trois directions de l'espace. La déformation d'une telle structure doit prendre en compte l'anisotropie des lamelles par rapport à la direction de sollicitation. La symétrie sphérique du sphérolite permet de réduire sa description à un problème bidimensionnel selon la représentation schématique de la figure I.4.a. La figure I.4.b montre que la contrainte mécanique macroscopique s'applique à l'échelle des lamelles différemment selon les régions dans le sphérolite (Balta-Calleja 1970, Peterlin 1971, Schultz 1974, Friedrich 1983, Nitta 1999 et 2000, 1982 et 1995, Halary 2008).

Dans la région équatoriale où la direction des chaînes est parallèle à l'axe de traction, le mécanisme de déformation de la phase amorphe par séparation interlamellaire est le plus actif et intervient dès le début de la déformation plastique. Lorsque les chaînes amorphes sont totalement étirées dans le sens de la sollicitation, les molécules liens transmettent la contrainte aux cristallites. Elles subissent localement une sollicitation de flexion qui conduit à leur rupture selon le modèle de Nitta et Takayanagi (1999 et 2000) de la figure I.5. Cela conduit à une fragmentation de la structure et au dépliement de certains segments de chaînes appartenant aux lamelles (Peterlin 1971, Schultz 1974).

D'après Fond et G'Sell (2002), ce mécanisme de destruction des cristallites est amplifié par un effet de compression latérale. Sous l'effet combiné de la séparation interlamellaire et du glissement intralamellaire,

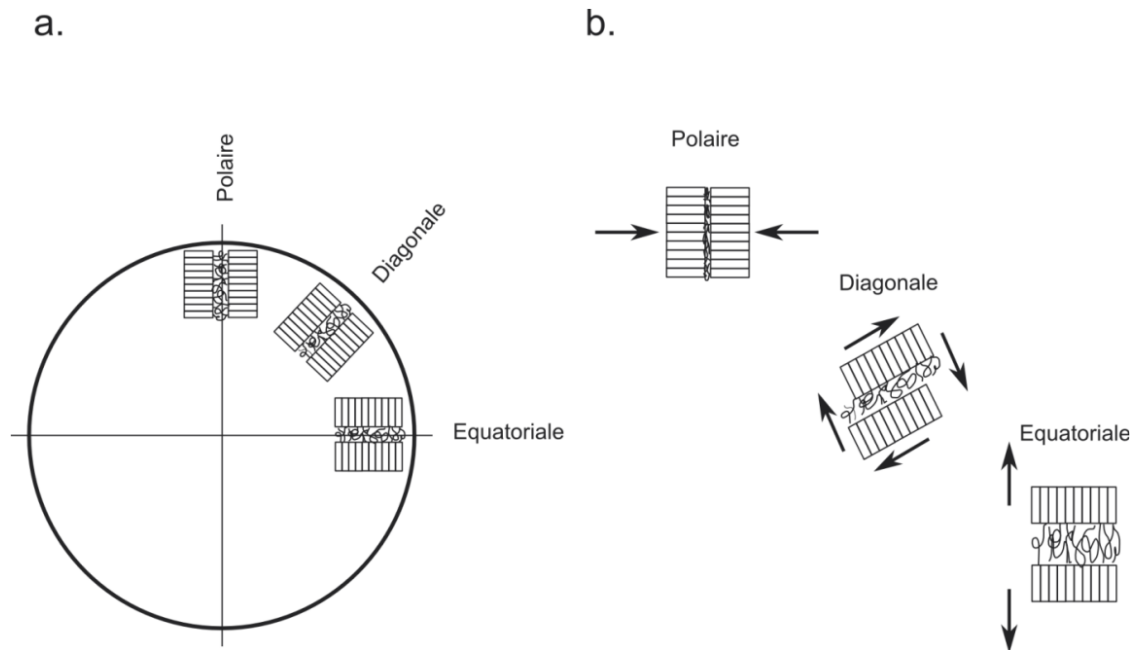


Figure I.4: Définition des régions **a.** équatoriale, diagonale et polaire d'un sphérolite.
b. Application locale de la contrainte macroscopique sur ces régions.
 (d'après Aboulfaraj (1995) et Haudin (1995))

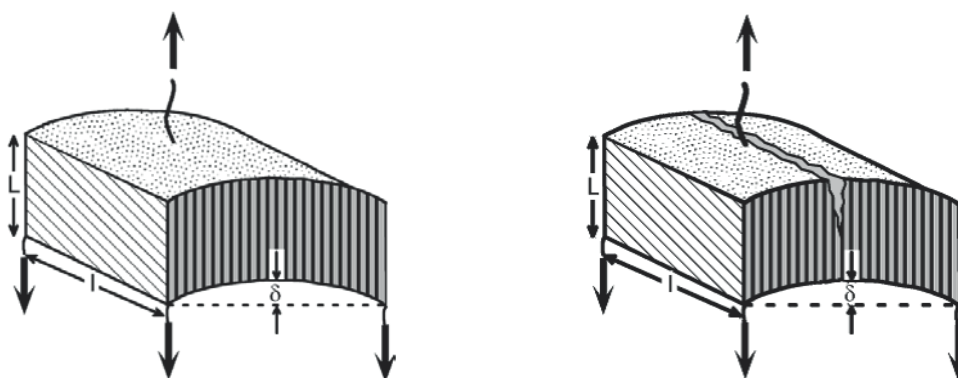


Figure I.5: Mécanismes de fragmentation des lamelles par **a.** flexion puis **b.** rupture selon le modèle proposé par Nitta et Takayanagi (2000).

Dans la région diagonale, caractérisée par une orientation oblique (à 45°) des lamelles par rapport à la direction de traction, les lamelles sont soumises à une contrainte locale de cisaillement. La déformation de la phase amorphe s'opère par glissement interlamellaire. La déformation de la phase cristalline s'effectue par l'activation des systèmes de glissement cristallographiques des chaînes parallèlement aux autres (chain slip). La contrainte de cisaillement locale qui s'applique sur les lamelles de ces régions induit leur rotation dans la direction d'étirage suivant le modèle de Schultz (1974) de la figure I.6. Pour des déformations croissantes, les lamelles nouvellement orientées se fragmentent à leur tour.

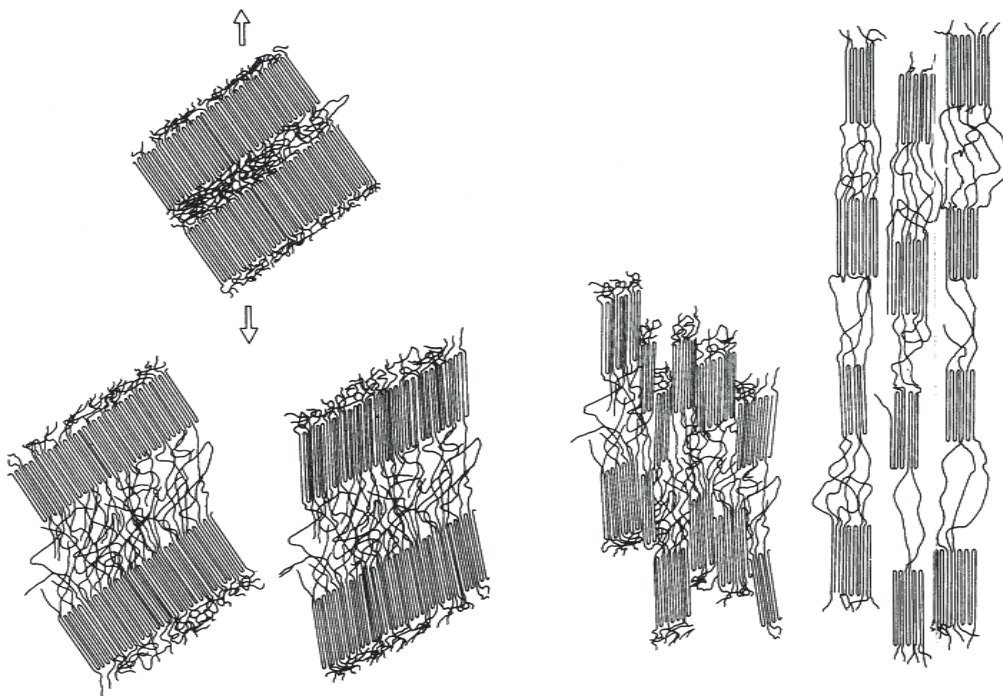


Figure I.6: Etapes successives du mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines selon le modèle de Schultz (1974).

Les lamelles des régions polaires où la direction des chaînes est perpendiculaire à l'axe de traction, sont soumises localement à une compression latérale ce qui provoque leur fragmentation selon le même mécanisme que celui des lamelles équatoriales (Nitta et Takayanagi 1999 et 2000). Une fois fragmentés les amas cristallins s'orientent par rotation dans la direction de la traction.

La conjonction de ces déformations locales mène à la destruction de la structure sphérolitique et à l'apparition d'une structure fibrillaire orientée dans la direction de traction. La fibrillation progressive de la microstructure est associée à un phénomène d'endommagement volumique par cavitation dont nous allons parler (Friedrich 1983).

I.2.5 Endommagement volumique par cavitation

La variation de volume d'un matériau est systématiquement associée à une notion d'endommagement microstructural. Nous avons vu en détail un premier mécanisme d'endommagement qui est la fragmentation des lamelles cristallines, et nous avons cité un deuxième mécanisme qui est la formation de microcavités et de craquelures (crazes). Ce dernier mécanisme est généralement responsable de la plus grande variation de densité du matériau (Kausch 1978, Heikens 1981, Naqui 1993, Castagnet 1998 et 2000, Quatravaux 2002, Bucknall 1972, Addiego 2006).

Dans le cas d'une sollicitation uniaxiale, les craquelures apparaissent perpendiculairement à la direction de la contrainte. La figure I.7.a montre qu'elles sont formées de deux surfaces de décohésion (lèvres de la craquelure) reliées par des fibrilles entre lesquelles se développent des microvides (Kramer 1990). D'après Kramer (1983) et Schirrer (1995), les craquelures ont un diamètre compris entre 0,01 et 1 mm et une longueur allant de 1 à 10 μm selon l'état de déformation du matériau. Kramer et Berger (1990) ont proposé un modèle descriptif de la genèse des craquelures dans les polymères semi-cristallins. Il se déroule en trois étapes :

- Des microvides apparaissent dans la phase amorphe sous l'action d'un champ dilatant au cours de la séparation interlamellaire (Argon 1977, Kramer 1990, Friedrich 1983). Le site de nucléation des microvides est lié à la concentration de contrainte autour d'une impureté ou d'une zone de grande fluctuation de densité (zone de faible densité moléculaire) (Kausch 1978, Rault 2002).

- La croissance de la craquelure qui a lieu par la formation de fibrilles autour des microvides et par leur allongement (Kramer 1983 et 1990) selon la figure I.7.b-c. Les macromolécules se désenchevêtrent sur le front des fibrilles, ce dernier avançant par un mécanisme d'instabilité de ménisque.

- La rupture des fibrilles dans les craquelures signifie le début de la ruine du polymère. Les fibrilles se rompent soit en leur centre (Döll 1983), soit sur les lèvres de la craquelure (Kramer 1990) (Figures I.7.d-e).

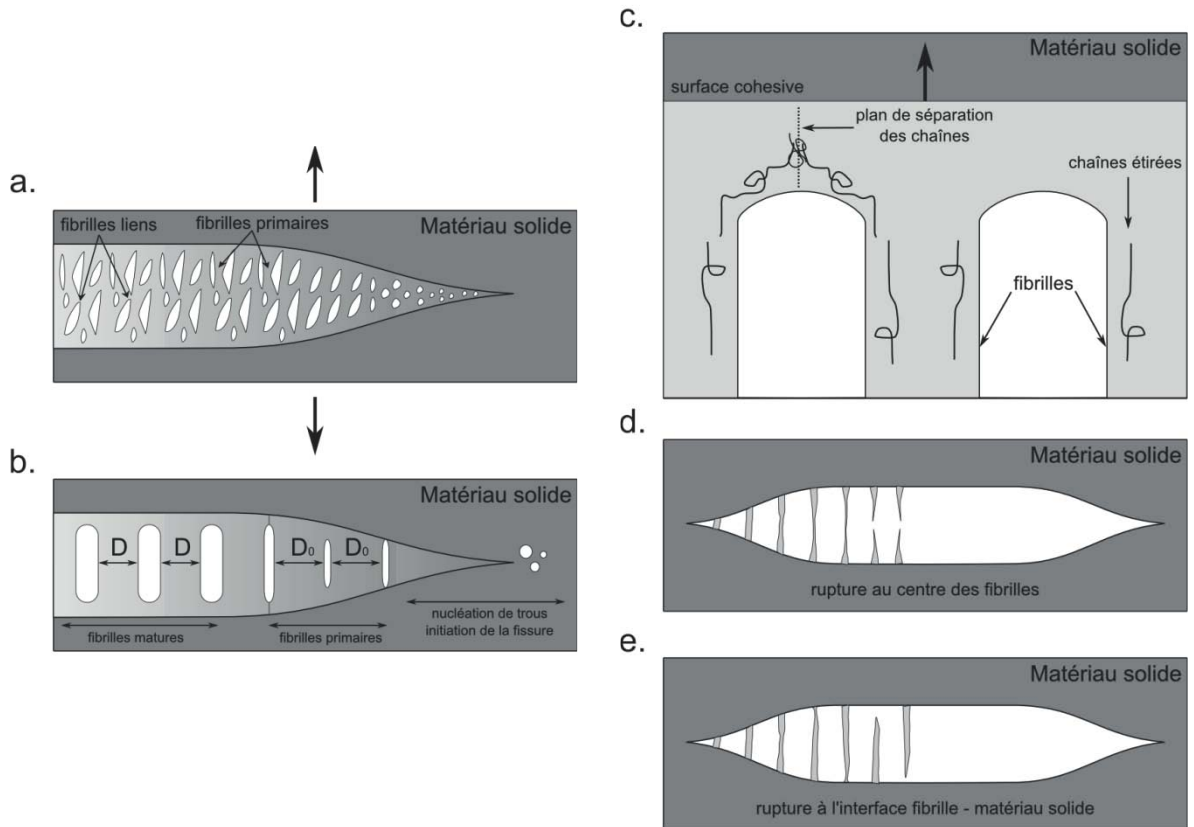


Figure I.7: Mécanismes de craquelage dans les polymères : **a.** structure d'une craquelure, **b.** formation d'une craquelure, **c.** élargissement d'une craquelure et **d.-e.** fissuration du matériau selon deux modes de ruptures de la craquelure, (Kramer (1990)).

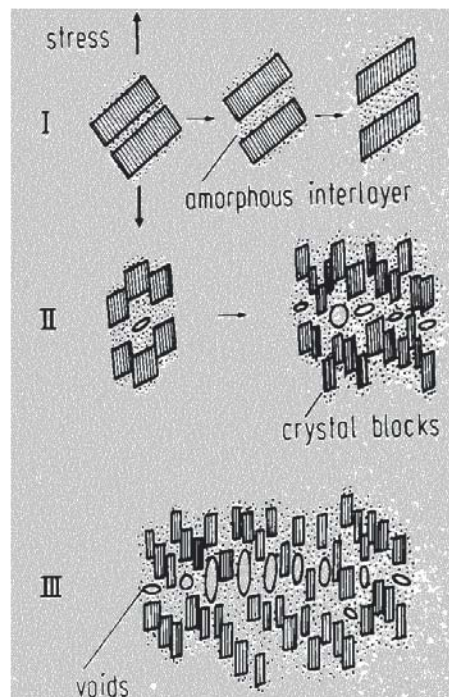


Figure I.8: Mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines avec un processus de cavitation (d'après Friedrich (1983)).

Friedrich (1983) propose dès 1983 un modèle global de la déformation des polymères semi-cristallins intégrant les mécanismes de séparation interlamellaire, de glissement cristallographique, de nucléation de cavités et de fragmentation (Figure I.8)

Nous avons choisi de diriger une partie de notre étude sur cet aspect de l'endommagement volumique car, d'après Schirrer (1995), l'étude du craquelage est très difficile à réaliser. En effet il existe peu de moyens directs qui permettent d'examiner l'évolution de ces défauts microstructuraux de manière *in situ* avec la déformation.

I.3 Diffusion Raman et polymères

Le paragraphe qui suit donne des informations d'ordre général sur l'utilisation de la spectroscopie Raman appliquée aux matériaux polymères. En guise d'introduction nous présentons quelques exemples d'applications concrètes de la technique dans les secteurs industriels de la chimie des polymères (polymérisation) et de la plasturgie (mise en forme des polymères). Le but est d'illustrer le contexte dans lequel se place notre étude. Ensuite nous détaillons les principales informations physico-chimiques pouvant être collectées sur les polymères à partir de l'analyse d'un spectre de diffusion. Nous veillons à bien séparer la diffusion Raman basse, moyenne et haute fréquence. Enfin nous portons une attention particulière aux différents travaux réalisés sur le suivi par spectroscopie Raman de la déformation des polymères en particulier les polymères semi-cristallins.

En aucun cas ce paragraphe n'explique les concepts fondamentaux de l'effet Raman et l'instrumentation qui lui est associée. Pour cela le lecteur est invité à se reporter aux nombreux ouvrages de référence écrits par Szymanski (1970), Hendra (1970) Loader (1970), Tobin (1971), Koningstein (1972), Sherwood (1972), Turrell (1972), Colthup (1974), Long (1971 et 1977), Ferraro (1994) et Barbillat (1999).

I.3.1 Avancées technologiques et exemples d'applications industrielles

Avancées technologiques

Les spectroscopies vibrationnelles dont fait partie la spectroscopie Raman, sont bien adaptées à l'étude des composés organiques possédant des liaisons covalentes telles que les liaisons C-C (Long 1971, Fawcett 1976, Schrader 1973 et 1974, Dollish 1974, Painter 1982,

Siesler 1980). Jusqu'au début des années 1960, les matériaux polymères ont principalement été analysés par la spectroscopie infrarouge. Plusieurs avancées technologiques ont permis un regain de l'utilisation de la spectroscopie Raman (Mathieu 1973) dont le principe est pourtant connu depuis 1928 (Raman 1928, Landsberg 1928) et modélisé à partir des années 1930 (Kohlrausch 1931, Placzek 1931, Krishnan 1971). Nous citons trois avancées majeures. Tout d'abord l'avènement des sources laser émettant des radiations dans le domaine spectral du visible a largement contribué à l'élucidation des matériaux. En particulier le développement des laser proche infrarouge Helium-Néon ($780 \text{ nm} < \lambda < 1400 \text{ nm}$) ont permis de réduire, voire éliminer, l'émission parasite de fluorescence qui est très active dans la majorité des polymères. De plus ces lasers de faible puissance (10-20 mW) minimisent l'échauffement local du matériau (Chase 1987 et 2002, Hirschfeld 1986, Parker 1988, Williams 1990, Xue 1997, Schrader 2002). Il est à noter que les radiations du visible et du très proche infrarouge ($\lambda < 800 \text{ nm}$) peuvent être guidées sur plusieurs centaines de mètres dans des fibres optiques en silicate, moyennant de faibles pertes d'intensité et un faible coût (Williams 1985, Adar 1997, Pelletier 1999, Baeten 2002). La seconde avancée technologique est le développement de détecteurs multicanaux du type Couple Charge Device, noté CCD, qui ont rendu la spectroscopie Raman plus pratique en réduisant considérablement les temps d'acquisition. Ceux-ci deviennent alors plus compatibles avec ceux des processus physiques ce qui permet leur suivi en temps réel (suivi de réaction chimique, suivi de la déformation de matériaux...) (Batchelder 1988). Enfin la combinaison d'un spectromètre Raman avec un microscope optique confocal, système hybride appelé la micro-spectroscopie Raman, est un progrès technologique qui offre la possibilité d'analyser un échantillon micrométrique avec une grande résolution spatiale (Baldwin 2001, Williams 1994, Everall 2000). La figure I.9 présente schématiquement le principe de la confocalité pour l'analyse en profondeur des matériaux. Au point focal image de l'objectif est placé un trou de diamètre variable permettant de ne laisser passer que la lumière diffusée provenant du point focal objet. La lumière issue des couches supérieures et inférieures au point de focalisation ne peut pas rentrer dans le spectromètre.

C'est l'utilisation des fibres optiques couplées à la miniaturisation de l'instrumentation des spectromètres qui a suscité une intensification des recherches au sein des laboratoires industriels. Nous prenons deux exemples concrets de l'utilisation de la spectroscopie Raman dans un contexte industriel. Le premier porte sur le suivi des réactions de polymérisation, l'autre sur la mise en forme des polymères par extrusion.

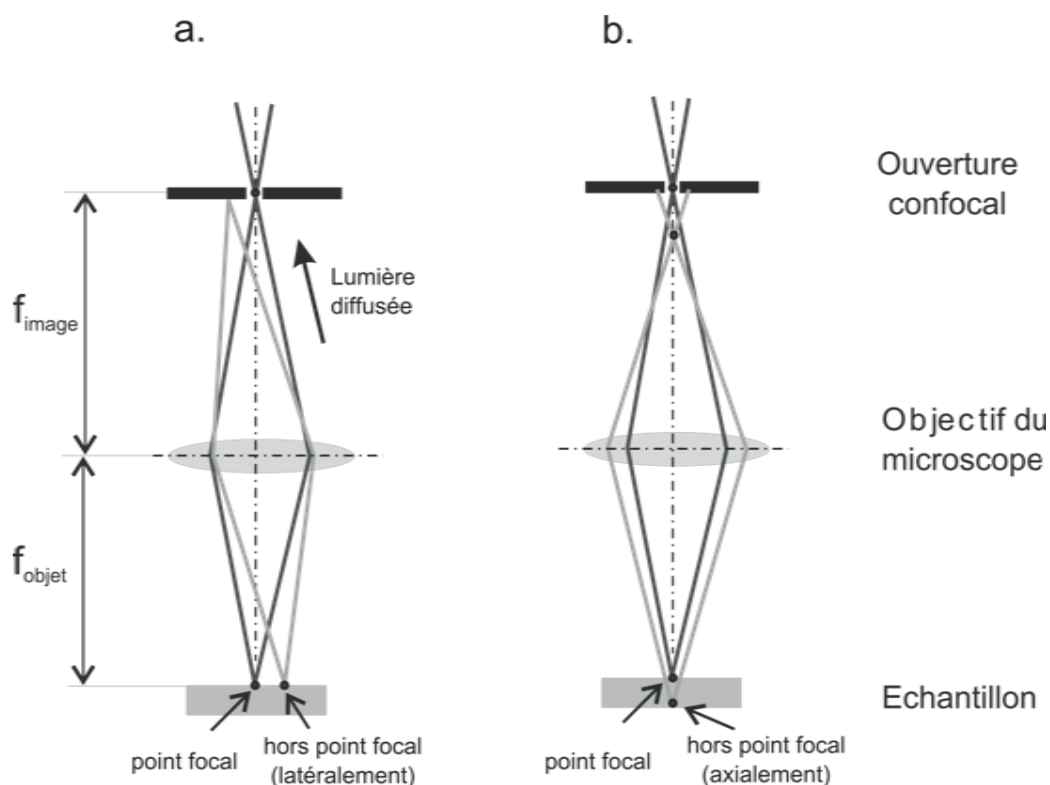


Figure I.9: Principe de la micro-spectroscopie confocale permettant d'améliorer la résolution **a.** latérale et **b.** axiale (en profondeur).

Exemples d'applications industrielles

De nombreux travaux montrent la possibilité de suivre de manière quantitative les réactions de polymérisation des principaux polymères vinyliques tels que le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène (Gerrard 1986, Edwards 1993, Brookes 1997). La réaction de polymérisation radicalaire en chaîne de ces polymères conduit à la consommation des liaisons insaturées C=C et par suite à une diminution progressive de l'intensité de la bande de diffusion Raman correspondante (Gulari 1984, Bowley 1985). Dans le cas de la polymérisation du polystyrène Williams (1990) a suivi le signal Raman de la bande de la liaison C=C et a ainsi pu déterminer avec précision la cinétique de polymérisation de ce polymère. De la même manière, Clarkson (1991) a porté son attention sur la polymérisation radicalaire du polyméthacrylate de méthyle en étudiant la dépendance température-temps sur les mécanismes de polymérisation afin de remonter à l'énergie d'activation de la réaction.

La principale difficulté rencontrée lors de ces analyses est liée à la reproductibilité de la mesure Raman qui est sensible aux conditions d'acquisition (principalement à la température) et peut varier d'une acquisition à une autre. Par conséquent l'intensité d'une

bande n'est pas une donnée absolue de l'état de la matière et doit souvent être normée par rapport à une bande de référence du même spectre. Toujours dans le cas de la polymérisation du polystyrène, Witke (1982) utilise le rapport de l'intensité intégrée des bandes à 1631 cm^{-1} et 1601 cm^{-1} . La première correspond au mode de vibration de la liaison C=C du monomère et la seconde à celui des liaisons $(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ du noyau aromatique dont le nombre est invariant avec la polymérisation. Clarkson (1991) et Bowley (1985) ont normé l'intensité de la bande de diffusion des liaisons C=C à 1631 cm^{-1} par celle des liaisons C-C à 1601 cm^{-1} dont la quantité est inversement proportionnelle à la consommation des liaisons C=C du styrène. La figure I.10 présente la partie utile des spectres Raman du polystyrène enregistrés à différents temps au cours de sa polymérisation.

Plus récemment, Grasselli (1991) montre qu'il est possible d'étendre le suivi réactionnel de la polymérisation des homopolymères au cas des copolymères car les bandes de diffusion des liaisons C=C de chaque monomère sont suffisamment décalées les unes des autres pour pouvoir les suivre indépendamment. D'ailleurs Gerrard (1986) caractérise la proportion relative des trois isomères du polybutadiène (cis 1,4, trans 1,4 et vinyl 1,2) dans le polystyrène choc issu de la copolymérisation du styrène et du butadiène.

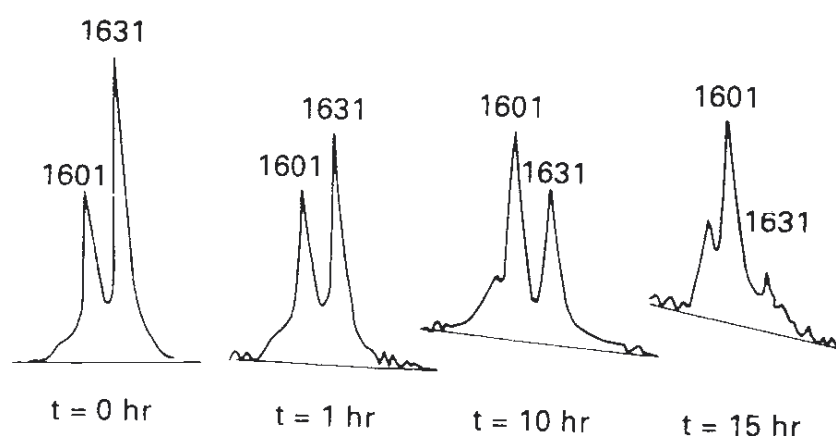


Figure I.10: Spectres Raman du polystyrène enregistrés à différents temps au cours de la réaction de polymérisation. 1601 cm^{-1} C-C et 1631 cm^{-1} C=C.

Certaines études font état des recherches sur la caractérisation de polymères par diffusion Raman, non plus au cours de leur production, mais au cours de leur mise en forme. Dans ce domaine, Coates (2001) reporte plusieurs travaux sur le suivi en ligne de polymères en cours d'extrusion. Il couple à l'instrumentation classique d'une extrudeuse (capteurs de température et de pression) un ensemble de techniques expérimentales telles que la spectroscopie infrarouge, les ultrasons et la spectroscopie Raman. Toutes sont installées sur la filière d'une extrudeuse comme le montre la photographie de la figure I.11.

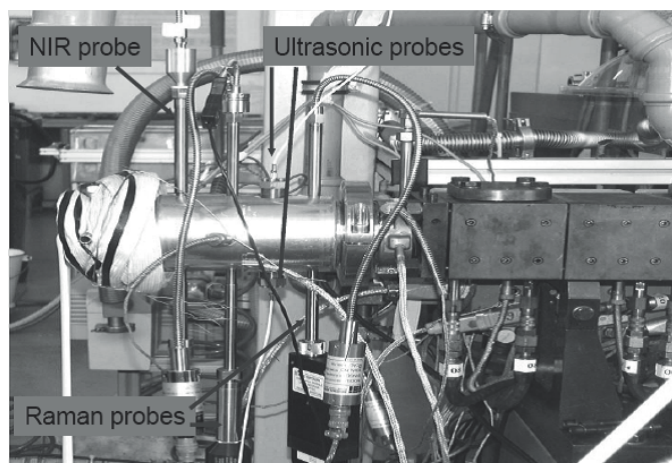


Figure I.11: Photographie d'une filière d'extrusion instrumentée par une sonde infrarouge, Raman et ultrason, pression et température, d'après Coates (2001)

En utilisant ce dispositif, Coates (2003) et Barnes (2005) ont étudié la réactivité et la sensibilité de la diffusion Raman aux changements de composition d'un mélange polypropylène / polyéthylène en cours d'extrusion. Fisher (2003) et Alig (2005) ont récemment développé des systèmes semblables qui permettent de déterminer la composition de différentes charges (noir de carbone, stabilisant UV) dans du polypropylène.

I.3.2 Informations physico-chimiques accessibles

Un spectre Raman contient diverses informations qualitatives et quantitatives relatives à l'état chimique et physique du matériau au moment de son analyse. La figure I.11 donne la nature des principales informations pouvant être extraites à partir d'une bande de diffusion Raman (Colomban 1999 et 2002, Gouadec 2007). Nous détaillons ces informations.

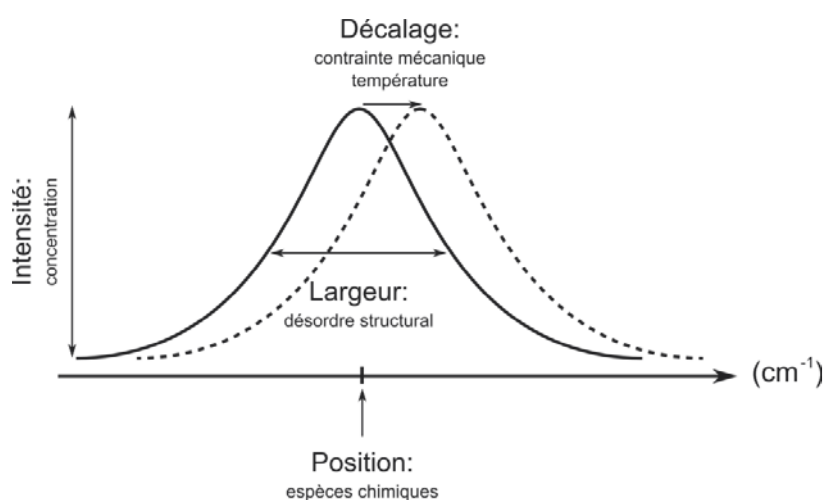


Figure I.11: Nature des informations accessibles à partir de l'étude d'une bande de diffusion Raman, d'après Colomban (2002).

Position de la bande de diffusion Raman

La position de la bande de diffusion, noté ν (cm^{-1}), renseigne sur la nature chimique des liaisons du matériau. La modélisation classique de l'effet Raman, basé sur le modèle de l'oscillateur masses-ressort, indique que la position d'une bande est caractéristique de l'énergie de vibration (ou fréquence de vibration) de la liaison chimique. Cette dernière est une fonction de la masse atomique des atomes de la liaison mise en jeu ainsi que de la force de la liaison. La figure I.12 montre que le spectre Raman peut se décomposer en trois domaines qui sont attribués à différents modes de vibrations.

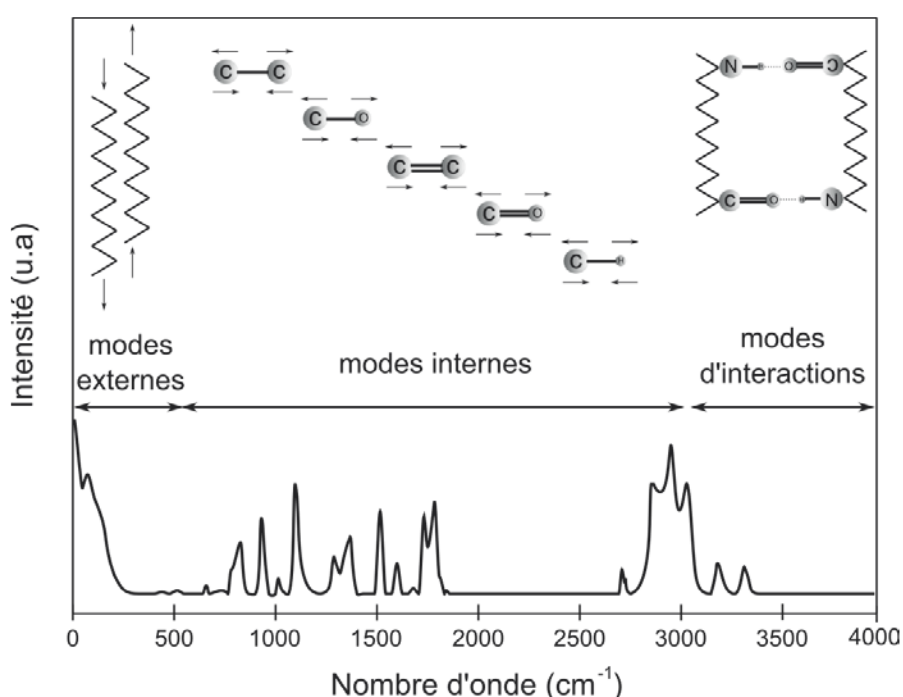


Figure I.12: Décomposition classique du spectre de diffusion Raman des polymères.

1. Les modes externes situés aux basses fréquences, $\nu < 400 \text{ cm}^{-1}$, sont propres aux mouvements collectifs à grande portée (0,4 à 30 nm) des chaînes au sein d'un réseau atomique ou moléculaire (Furukawa 1980, Loridant 2002, Colomban 2000). Ils peuvent être décrits grossièrement comme des translations d'une chaîne entière par rapport à une autre. Les atomes participant à ces mouvements sont nombreux. Les modes externes sont sensibles à la périodicité de l'édifice macromoléculaire.

2. Les modes internes de déformation et d'élongation caractéristiques des mouvements locaux à courte portée (0,1 à 0,4 nm) des liaisons chimiques. Les modes internes se localisent aux moyennes fréquences dans le spectre généralement entre 400 et 1000 cm^{-1} pour les modes de déformation et entre 1000 et 3000 cm^{-1} pour ceux d'élongation. Ils permettent le plus souvent de caractériser la stéréorégularité (configuration et conformation) des chaînes de polymères (Painter 1982, Zerbi 1968, Snyder 1964, Fraser 1973). C'est dans cette gamme spectrale que les polymères sont référencés (Dollish 1974, Koenig 1971, Gerrard 1986, Chalmers 2002) car la majorité des spectromètres Raman utilisés sont limités à ce domaine fréquentiel.

3. Les modes d'interactions qui sont générés par le rapprochement de groupements voisins (C-H, N-H et C=O) et qui établissent des liaisons électrostatiques de faibles intensités (Van der Waals ou hydrogène) (Novak 1974, Colombari 1994, Herrera 2004). Ces modes se localisent vers les hautes fréquences du spectre Raman au-delà de 3000 cm^{-1} .

Les différentes gammes spectrales accessibles en spectroscopie Raman (basse, moyenne et haute fréquence) font de la technique une sonde multi-échelle pour la caractérisation des matériaux et particulièrement des matériaux polymères.

Décalage de la bande de diffusion Raman

Le décalage de la bande de diffusion est dans bien des cas le résultat de sollicitations mécaniques s'appliquant à l'échelle macroscopique sur le matériau. La contrainte macroscopique est transférée à l'échelle moléculaire par une perturbation de la longueur des liaisons chimiques. Par suite les fréquences de vibrations des liaisons sont modifiées par rapport à un état d'équilibre car il y a une modification des distances inter-atomiques. Cela se traduit sur le spectre par un déplacement de la bande autour de sa position d'équilibre. Notons que l'application d'une contrainte de compression induit un décalage vers les nombres d'onde supérieurs et inversement pour une contrainte de traction. L'analyse du décalage des bandes de diffusion Raman constitue la micro-extensométrie Raman et permet de remonter aux champs de contraintes dans le matériau sollicité (Young 1994 et 1996, Galiotis 1984 et 1993, Gouadec 1998, Colombari 2002). La difficulté de la méthode réside principalement dans le découplage des différentes contributions (mécanique et thermique) participant au décalage des bandes de diffusion car l'irradiation du laser sur le matériau peut provoquer un champ dilatant d'origine thermique et une mise sous contrainte locale de la matière (Gouadec 2001).

Intensité de la bande de diffusion Raman

L'intensité de la bande de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique sondée dans le volume sondé (Colomban 1992). La mesure absolue de la concentration des espèces chimiques d'un matériau n'est toutefois utilisable que si les sections efficaces de diffusion et les volumes explorés restent inchangés. D'une manière générale l'intensité Raman est d'autant plus forte que la liaison sondée est fortement covalente.

Largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion Raman

La largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion est fonction du désordre local statistique et dynamique de la structure, une largeur fine indiquant une organisation spatiale régulière. La largeur est un paramètre particulièrement sensible à la nature des liaisons et à leur arrangement dans les premières (0.1-0.5 nm) et deuxièmes (0.5-5 nm) "coquilles atomiques" de la liaison sondée. Le désordre dans ces coquilles contribue à la dispersion des niveaux d'énergie de vibration autour d'une valeur de référence, celle du matériau parfaitement ordonné, et induit un élargissement de la bande de diffusion. Le désordre n'influe pas identiquement sur tous les modes de vibration. Les modes d'élongation sont plus spécifiquement sensibles au désordre de substitution et à l'environnement très proche des atomes (lacunes ou phases secondaires). Les modes de déformation, parce qu'ils impliquent deux liaisons, sont sensibles au désordre d'orientation. Les modes de basse fréquence, correspondant aux mouvements atomiques collectifs, reflètent le désordre à longue distance. Par ailleurs le choix de la fonction mathématique permettant de décrire une bande de diffusion est lié à sa largeur à mi-hauteur. La fonction Lorentzienne, étroite, permet de décrire une répartition régulière des atomes dans l'espace alors que la fonction Gaussienne, plus large, est adaptée aux arrangements atomiques irréguliers (Gouadec 2001). Dans le cas du polyamide 66, polymère semi-cristallin, Herrera (2004) et Marcellan (2003 et 2004) ont choisi de modéliser les bandes de diffusion basses fréquences de la phase cristalline par des fonctions Lorentziennes et celles de la phase amorphe par des fonctions Gaussiennes (Figure I.13).

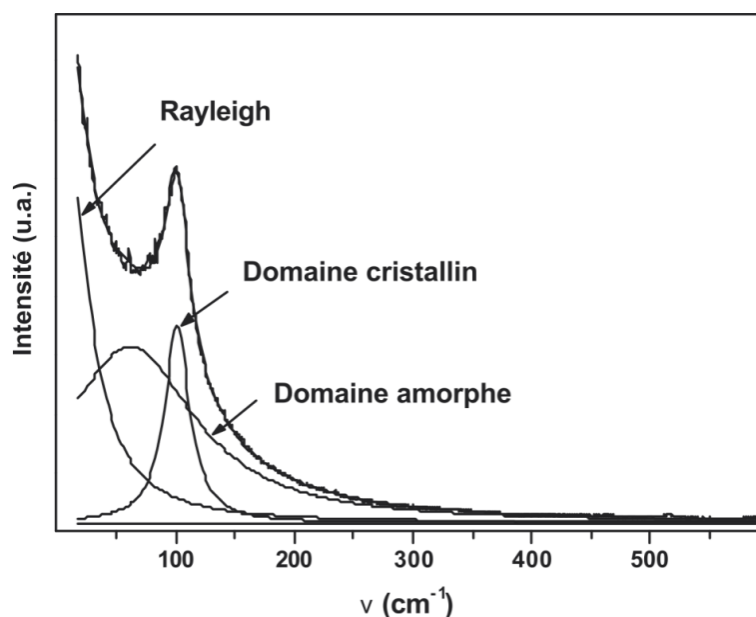


Figure I.13: Décomposition spectrale des bandes de diffusion basses fréquences des phases cristalline et amorphe du polyamide 66 (d'après Herrera 2004).

I.3.3 Diffusion Raman et déformation des polymères

Les dispositifs de déformation mécanique se sont miniaturisés pour être facilement intégrables sous l'objectif des micro-spectromètres (Batchelder 1979, Ize-Iyamu 1983, Siesler 1984, Hendra 1996, Bunsell 1971, Rodriguez-Cabello 1996, Ran et Chu 2003, Zhenkun 2008, Ponçot 2009). Les applications sont exclusivement l'étude du comportement mécanique de fibres ou de composites multi-couches (Penn 1979, Galiotis 1993, Young 1994 et 1996, Colombaro 2009). Bien que l'ensemble de ces dispositifs autorisent des mesures *in situ* avec la déformation, ils ne rendent compte que du comportement mécanique nominal du matériau et non du comportement vrai. Seul Mermet (1996) a attribué à un état microstructural, déterminé par diffusion Raman, un état de déformation macroscopique vrai car l'étirage des matériaux (polycarbonate PC et polyméthacrylate de méthyle PMMA) a été piloté par VidéoTractionTM. Cependant les analyses Raman ont été menées *post mortem* sur les éprouvettes de traction et les auteurs n'ont eu accès qu'à l'état de déformation après relaxation des matériaux.

L'étude microstructurale par diffusion Raman de la déformation des polymères est largement décrite dans la littérature (Young 1996, Young et Eichhorn 2007, Tanaka 2006, Hendra 1996). La mesure du décalage en position des bandes de diffusion est le plus souvent la principale voie d'étude car elle permet de remonter à la distribution des contraintes au sein

des matériaux présentant une structure hétérogène tels que les matériaux composites et les polymères semi-cristallins (Mitra 1977, Prasad et Grubb 1989, Wool 1986).

Wong et Young (1994) ont étudié la déformation par traction uniaxiale de fibres de polyéthylène. La figure I.14 présente les spectres obtenus avant puis après déformation du polymère. Ils montrent que les bandes de diffusion caractéristiques de la phase amorphe ($\nu = 1127 \text{ cm}^{-1}$) et cristalline ($\nu = 1129 \text{ cm}^{-1}$) se déplacent vers les bas nombres d'onde avec la déformation. La figure I.15 montre l'évolution respective de l'intensité de ces deux bandes en fonction de la déformation nominale. Les auteurs notent que la bande de la phase amorphe se déplace beaucoup plus que celle de la phase cristalline. Ils expliquent que les chaînes de la phase amorphe subissent une mise sous tension plus importante dans le domaine viscoélastique ($0 < \epsilon_n < 5\%$) que les chaînes des blocs cristallins, ces derniers étant soumis à une compression latérale et à une extension longitudinale. Passé le domaine viscoélastique, la position de la bande cristalline tend à revenir à sa position initiale et les auteurs proposent un mécanisme d'adoucissement de la contrainte dû à l'initiation de la déformation plastique dans les lamelles cristallines.

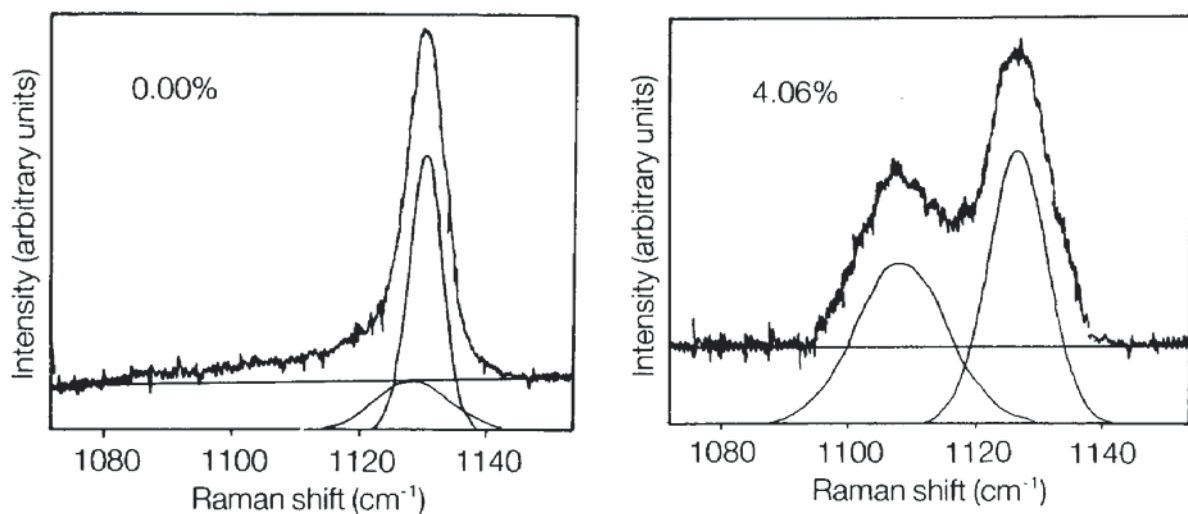


Figure I.14: Spectres Raman d'une fibre de polyéthylène à l'état non étiré et étiré ($\epsilon_n = 4,06 \%$), d'après Wong et Young (1994).

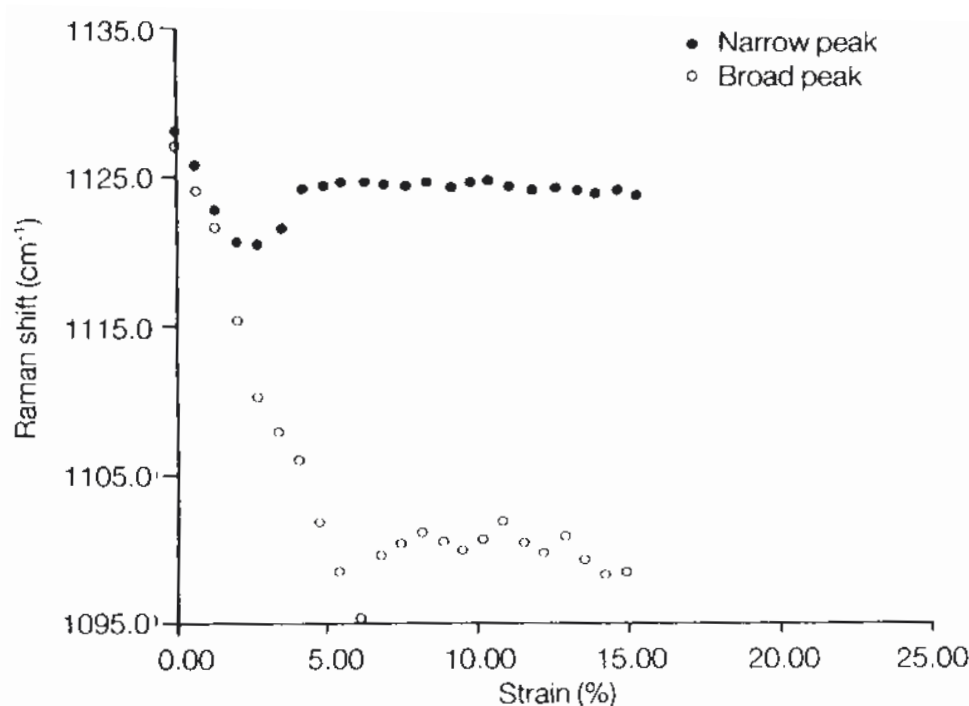


Figure I.15: Evolution de la position des bandes de la phase cristalline (1129 cm^{-1}) et amorphe (1127 cm^{-1}) avec la déformation nominale ε_n (%) d'après Wong et Young (1994).

Des travaux similaires sont menés par Marcellan (2003 et 2004) et Colombari (2006, 2009) sur la déformation de fibres en polyamide 66 (PA66), polyéthylène téréphtalate (PET), et polypropylène isotactique (iPP). Ils montrent que les modes collectifs des basses fréquences et les modes d'interactions hautes fréquences sont les plus aptes à séparer le comportement mécanique de la phase amorphe et cristalline des polymères semi-cristallins. La figure I.16 reporte dans le cas du polypropylène isotactique l'évolution du décalage en position des bandes cristalline et amorphe en fonction de la déformation nominale ε_n . Elle montre que la phase amorphe est rapidement et fortement sollicitée en traction dès le stade élastique. En revanche la phase cristalline subit une légère compression latérale. Par ailleurs, Herrera (2004) observe dans le cas de fibres en polyamide 66, l'existence d'un gradient de contrainte dans le diamètre des fibres. Au bords de la fibre, la phase amorphe est en tension alors que la phase cristalline est en légère compression (figure I.17). Il attribue le gradient de contrainte observé à l'étirage des fibres lors du procédé de filage.

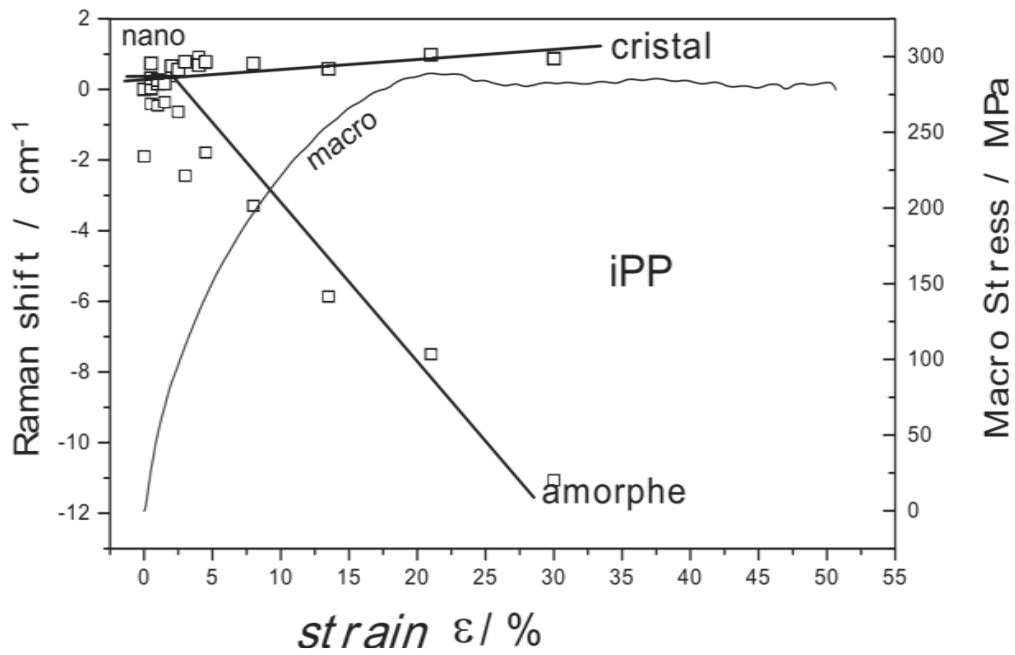


Figure I.16: Evolution du décalage en fréquence des bandes de diffusion Raman basses fréquences de la phase amorphe et cristalline du polypropylène isotactique (iPP) en fonction de la déformation nominale ϵ_n (%), d'après Colomban (2006).

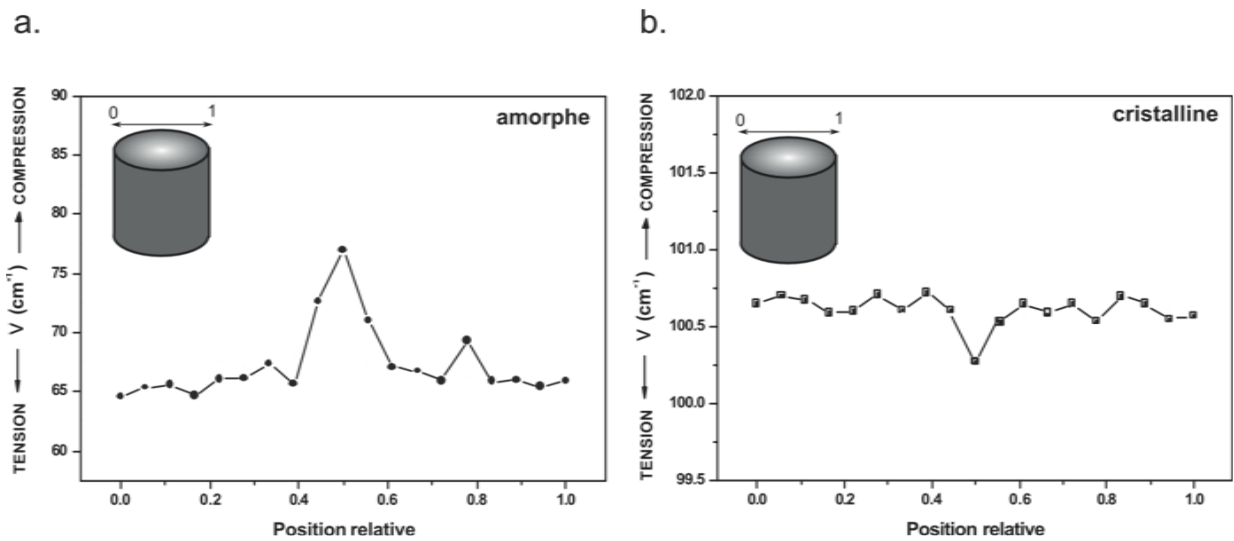


Figure I.17: Evolution du décalage en fréquence des bandes de diffusion Raman basses fréquences de la phase amorphe **a.** et cristalline **b.** d'une fibre de polyamide 66 en fonction de la position dans le diamètre de la fibre, d'après Herrera (2004)

D'autres études décrivent le développement de l'orientation moléculaire dans les matériaux polymères au cours de leur déformation. Hendra (1996), Tanaka (2005 et 2006) et Ward (1985). Purvis (1973, 1974 et 1976) et Bower (1972) sont les premiers à proposer l'utilisation de la diffusion Raman polarisée pour caractériser la distribution spatiale des macromolécules dans les polymères. Le principe de la mesure réside dans la dépendance directionnelle du processus de diffusion inélastique de la lumière par les liaisons chimiques (Damen et Porto 1966, Shepherd 1977). Ainsi le spectre de diffusion Raman est fortement dépendant de l'orientation des liaisons chimiques par rapport à l'orientation du champ électrique de la radiation incidente (Derouault 1972, Bailey 1974, Luu 1980). Les auteurs proposent la détermination de fonctions d'orientation basée sur la détermination des polynômes de Legendre, ceux-ci étant expérimentalement accessibles par la rotation pas à pas de l'échantillon dans les trois directions de l'espace (Bower 1981 et 1982). Dans le cas particulier de la déformation uniaxiale des polymères, la rotation de l'échantillon dans un plan est suffisante pour déterminer les fonctions d'orientations (Michielsen 2001, Citra 1995, Tanaka 2005). Cependant la procédure est le plus souvent longue et donc inadaptée au suivi en temps réel de la déformation.

Pour contourner ces difficultés expérimentales, d'autres auteurs comme Satija (1978), Arruebarrena de Baez (1995), Cambon (1983), Tanaka (2005), Garcia-Lopez (2004) préfèrent utiliser le facteur de dépolarisation, défini comme le rapport d'intensité d'une certaine bande de diffusion prise dans deux géométries de polarisation, l'une parallèle au plan de diffusion et l'autre perpendiculaire (Figure I.18). Dans le cas de la déformation uniaxiale des polymères, les auteurs choisissent la première polarisation parallèle à la direction de traction et la seconde perpendiculaire.

Wang et Michielsen (2001) montrent que l'utilisation du facteur de dépolarisation est corrélée avec les fonctions d'orientations définies par Bower (1972). Bien que plus rapide, l'utilisation du facteur de dépolarisation est aussi problématique car elle requiert soit la rotation de l'échantillon (direction de la polarisation fixe) soit la rotation de la polarisation (position de l'échantillon fixe). Dans le premier cas, cela suppose que l'échantillon soit enlevé de la machine de traction. Or il ne s'agit plus d'une analyse *in situ* mais *post mortem* de la microstructure. Dans le second cas, la mise en place d'un filtre quart d'onde affecte l'intensité absolue du spectre de diffusion. Par conséquent le ratio de dépolarisation doit être corrigé pour prendre en compte les changements paramétriques de l'acquisition.

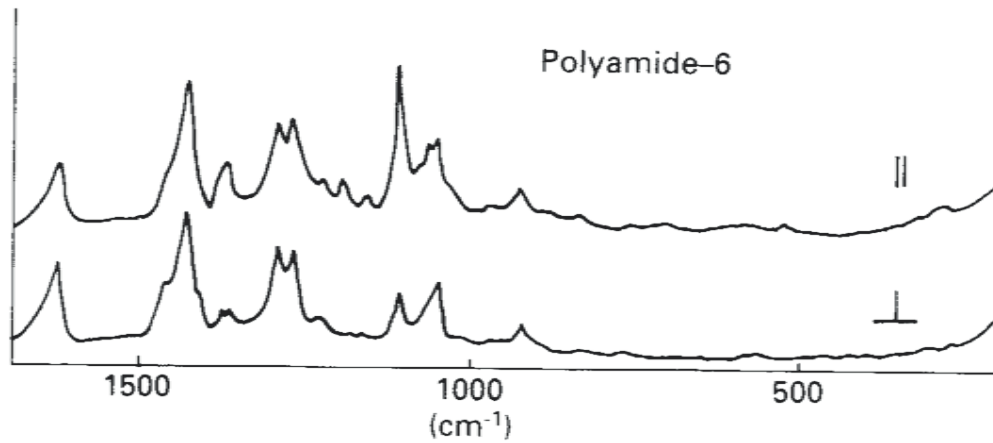


Figure I.18: Spectre Raman polarisé **a.** perpendiculairement \perp et **b.** parallèlement \parallel à la direction d'étirage d'une fibre de polyamide-6 déformée à $\varepsilon_n = 10\%$.

I.4 Conclusion

Au cours de la première partie de ce chapitre nous avons revisité les concepts fondamentaux qui permettent de décrire les mécanismes microscopiques de la déformation des polymères semi-cristallins. Dans la seconde partie nous avons examiné les informations microstructurales pouvant être extraites d'un spectre de diffusion Raman enregistré sur ce type de matériau. Notre étude fait le lien entre ces deux parties puisque nous nous attachons à décrire par diffusion Raman l'évolution microstructurale du polypropylène isotactique au cours de sa déformation. Un point important distingue notre étude des travaux actuels sur le sujet. Nous choisissons d'adopter une démarche quantitative en faisant correspondre à un état microstructural un état de déformation macroscopique vrai et non pas nominal.

CHAPITRE II

Matériau et techniques expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du matériau et des méthodes expérimentales utilisées au cours de l'étude. La description des techniques expérimentales est organisée selon une approche multi-échelle.

À l'échelle macroscopique, nous détaillons la technique d'essais mécaniques à pilotage vidéo métrique, appelée VideoTraction™. Elle donne accès au comportement mécanique vrai et à la variation volumique du matériau sollicité.

À l'échelle microscopique, nous décrivons les techniques de caractérisation *post mortem* telles que la microscopie optique et électronique, la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction de rayons X. Cette dernière permet de quantifier la distribution spatiale de l'orientation cristalline au sein du matériau déformé.

À l'échelle moléculaire, nous détaillons l'instrumentation nécessaire aux mesures *post mortem* et *in situ* des échantillons par spectroscopie Raman.

Dans ce chapitre nous faisons le point sur l'état microstructural initial du matériau.

II.2 Matériau de l'étude

II.2.1 Le polypropylène isotactique

Le matériau de notre étude est le polypropylène isotactique, noté en abrégé iPP. Il est produit par la société ATOCHEM (France) sous la référence 3050 MN1. Une caractérisation de la distribution des masses molaires a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique au Centre d'Etudes et de Recherches de Serquigny. Pour cela le polypropylène est dissous dans du trichlorobenzène à 150 °C afin d'obtenir une solution concentrée à 2 g/l de iPP. Cette solution est stabilisée à l'ionol. La température d'analyse est de 145 °C. La distribution de la masse molaire est comprise entre $4 \cdot 10^3$ et $4 \cdot 10^6$ g/mol. La masse molaire moyenne en poids est $\bar{M}_w = 262000$ g/mol. La masse moléculaire moyenne en nombre est $\bar{M}_n = 75900$ g/mol. Le facteur de polymolécularité est $P_m = \bar{M}_w / \bar{M}_n = 3,45$.

Le matériau est mis en forme par moulage en injection au centre de ressources technologiques Apollor M3C (Moncel-lès-Lunéville, France). La température d'injection du polymère est de 240 °C. La température du moule est maintenue constante à 20 °C. La pression d'injection est de 1200 bars. Le temps de séjour dans le moule est de 240 s. Comme le montre le schéma de la figure II.1, le matériau final est disponible sous forme de plaques de dimensions 200 mm x 200 mm et d'épaisseur 4 mm.

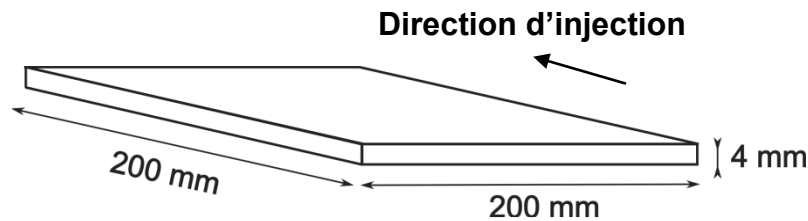


Figure II.1: Dimensions d'une plaque de iPP moulée par injection à partir de laquelle sont prélevés les échantillons de l'étude, principalement des éprouvettes de traction.

II.2.2 Propriétés viscoélastiques

Le comportement viscoélastique est étudié par analyse dynamique mécanique, notée DMA. Le dispositif utilisé est de marque NETZSCH (référence DMA 242C). Il est installé à l'Institut Jean Lamour de Nancy. L'échantillon de iPP est prélevé au centre d'une plaque moulée et se présente sous la forme d'un barreau parallélépipédique de dimensions 60 x 6 x 2 mm. Il est soumis à une déformation en flexion trois points (système à double encastrement avec une longueur utile de 32 mm) avec une force maximale de 6 N. Les fréquences de flexion sont choisies entre 0,25 Hz à 20 Hz. La plage de température sondée s'étend de -150 °C à 110 °C avec une vitesse de montée en température de 2 °C/min. La figure II.2.a-b montre l'évolution du module de conservation, $\log E'$, et du facteur d'amortissement, $\tan \delta$, en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation de l'analyse. L'examen du spectre d'amortissement, pris pour une fréquence de sollicitation de 1 Hz, nous permet d'identifier les 3 pics caractéristiques du iPP. Nous les nommons γ , β , et α suivant leur température d'apparition (Norme ASTM 1989). La relaxation γ est située vers -35 °C. Le pic qui lui est associé est extrêmement aplati et difficilement discernable (Boyer 1973, Inamura 1974, Tancrez 1994). Cette transition secondaire est associée à des mouvements très localisés dans la phase amorphe tels que la rotation des radicaux alkyles. La relaxation β est située vers 19 °C et elle est attribuée à la température de transition vitreuse T_g

du iPP. Elle correspond aux changements conformationnels des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe (Wada 1972, Boyer 1975, Jarrigeon 1980). La relaxation α est située vers 75 °C. Elle correspond aux mouvements localisés de certains radicaux alkyles et à la diffusion de défauts conformationnels au sein des macromolécules de la phase cristalline. De nombreux auteurs qualifient la température de relaxation α de température de pré-fusion des cristaux de iPP (Boyer 1973, Mc Crum 1967, Fulcher 1972, Jourdan 1989). L'influence de la fréquence de sollicitation met en évidence un décalage des pics vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente.

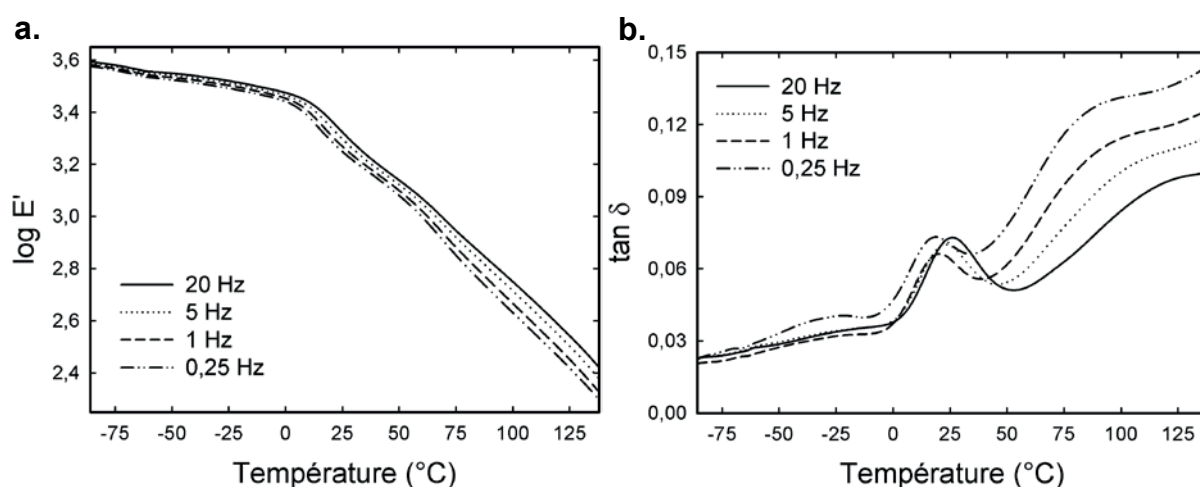


Figure II.2: Spectres **a.** de conservation ($\log E'$) et **b.** d'amortissement ($\tan \delta$) du iPP.

II.3 Méthodes de caractérisation

II.3.1 Echelle macroscopique

Essais mécaniques à pilotage vidéométrique

Nous avons réalisé des essais mécaniques en traction uniaxiale. Le dispositif utilisé est le système VidéoTractionTM inventé en 1992 (G'Sell 1992), amélioré puis breveté en 2001 par G'Sell et Hiver (G'sell 2001). Le schéma de la figure II.3 illustre le système utilisé dans une configuration de traction uniaxiale. Son principe repose sur le pilotage par une caméra vidéo de la déformation d'une éprouvette. Il se compose principalement d'une machine de traction hydraulique MTS (Réf. 810) de capacité maximale 50 kN et d'une caméra vidéo. Cette dernière visualise un ensemble de marqueurs fluorescents déposés sur l'éprouvette et suit leur

centre de gravité respectif au cours de la déformation à raison de 30 images par seconde. L'ensemble est interfacé à un ordinateur qui reçoit de ux types d'informations : la force appliquée à l'éprouvette en provenance de la cellule de force par l'intermédiaire d'une interface analogique-numérique (Analog Device 12 bits) et la déformation de l'éprouvette mesurée par la caméra vidéo. Le système permet d'ajuster et de maintenir en temps réel une vitesse de déformation constante au niveau de l'élément de matière prédéterminé.

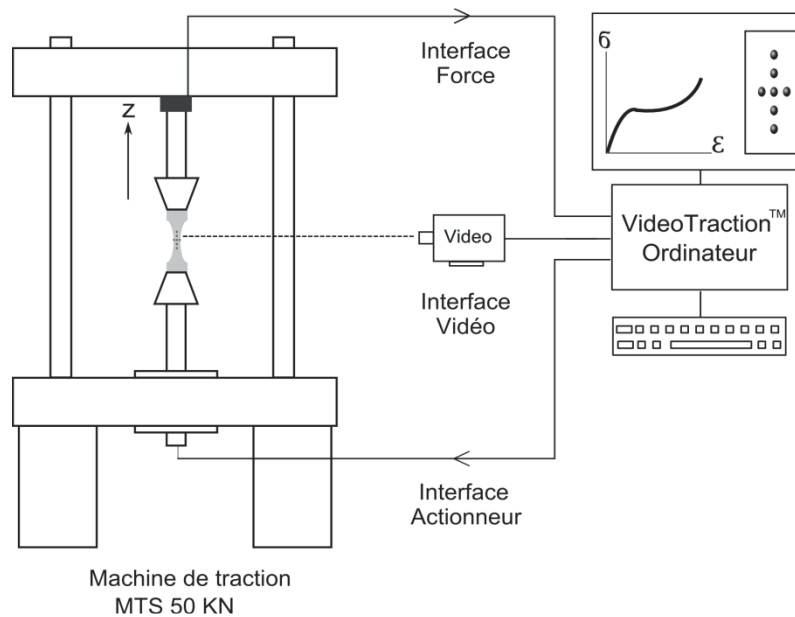


Figure II.3: Dispositif d'essais mécaniques à pilotage vidéométrique VidéoTraction™ dans une configuration de traction uniaxiale.

Préparation des éprouvettes de traction

Les éprouvettes de traction sont usinées dans les plaques moulées à l'aide d'une fraiseuse à commande numérique CharlyRobot (MECANUMERIC Group). Toutes sont prélevées avec leur dimension longitudinale parallèle à la direction d'injection. Chaque éprouvette se présente selon une forme d'haltère parallélépipédique dont les dimensions sont indiquées sur le schéma de la figure II.4.a. Un défaut géométrique est volontairement induit au centre de l'éprouvette. Il consiste en un rétrécissement de 1 mm de la largeur de l'éprouvette et il est réalisé lors de l'usinage de celle-ci. Le rôle du défaut est d'amorcer et de localiser la déformation dans cette région de l'éprouvette.

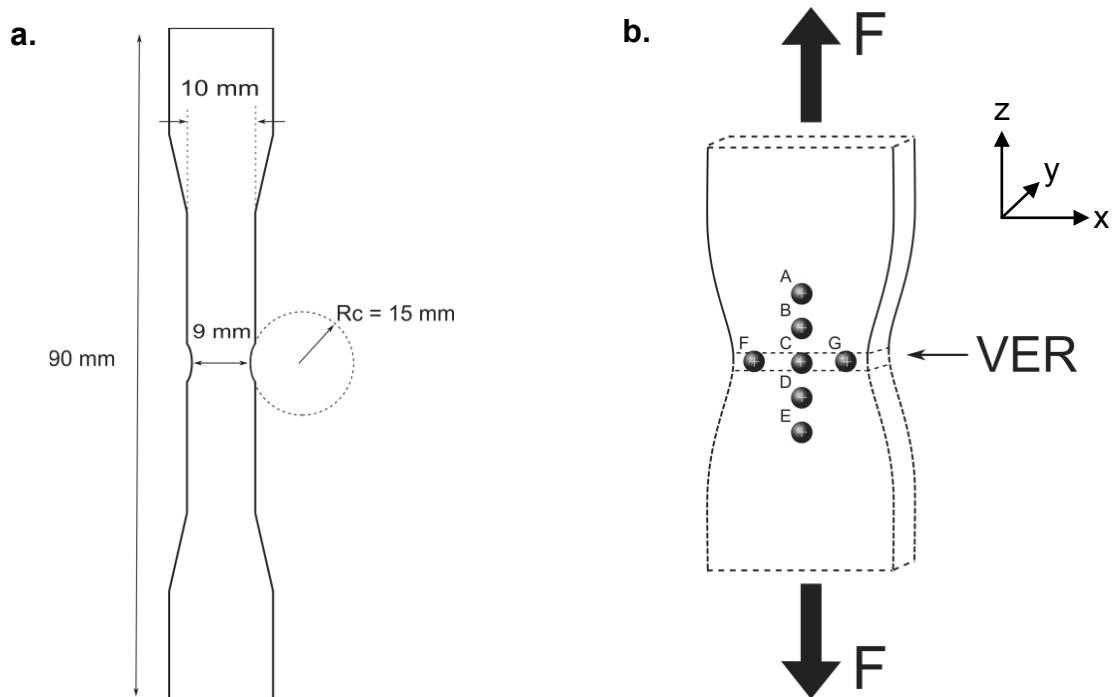


Figure II.4: a. Géométrie d'une éprouvette de traction, b. Disposition des 7 marqueurs fluorescents sur l'éprouvette de traction.

Sept marqueurs fluorescents de forme ronde d'environ 0.4 mm de diamètre sont déposés sur l'une des deux surfaces planes de l'éprouvette. Ils sont centrés autour du défaut géométrique (Figure II.4.b). Cinq de ces marqueurs (A, B, C, D, E) sont alignés dans la direction longitudinale z de l'éprouvette qui correspond à la direction de traction. La distance qui sépare leur centre est d'environ 1 mm. Trois marqueurs (F, C, G) sont alignés dans la direction transversale x de l'éprouvette et ils sont séparés par une distance d'environ 2 mm. Ces trois derniers marqueurs définissent un Volume Élémentaire Représentatif du matériau (VER) où la contrainte et la déformation sont considérées comme homogènes (G'Sell 2002).

Principe de la mesure du comportement vrai du matériau

La déformation vraie longitudinale (ou déformation de Hencky), notée ε_{zz} , est obtenue par la dérivation des déplacements relatifs selon l'axe z des centres de gravité des marqueurs A à E pris deux à deux, $\varepsilon_{zz}(AB)$, $\varepsilon_{zz}(BC)$, $\varepsilon_{zz}(CD)$, $\varepsilon_{zz}(DE)$ (équation [II.1]) :

$$\begin{cases} \varepsilon_{zz}(AB) = \ln\left(\frac{AB}{A_0B_0}\right) \\ \varepsilon_{zz}(BC) = \ln\left(\frac{BC}{B_0C_0}\right) \\ \varepsilon_{zz}(CD) = \ln\left(\frac{CD}{C_0D_0}\right) \\ \varepsilon_{zz}(DE) = \ln\left(\frac{DE}{D_0E_0}\right) \end{cases} \quad [\text{II. 1}]$$

La déformation vraie transverse selon l'axe x , notée ε_{xx} , est déduite des déplacements relatifs selon l'axe x des centres de gravité des marqueurs F et G, $\varepsilon_{xx}(FG)$ (équation [II.2]).

$$\varepsilon_{xx}(FG) = \ln\left(\frac{FG}{F_0G_0}\right) \quad [\text{II. 2}]$$

Les dimensions transverses selon les axes x et y des éprouvettes (largeur et épaisseur) étant du même ordre de grandeur, nous faisons l'hypothèse de l'isotropie transverse du tenseur des déformations. Cela implique l'égalité des déformations vraies transverses ε_{xx} et ε_{yy} (équation [II.3]).

$$\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{xx} \quad [\text{II. 3}]$$

La déformation volumique du matériau, notée ε_v , est déduite de la somme des déformations vraies déterminées dans le VER (équation [II.4]). La précision sur la détermination de la déformation volumique est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad [\text{II. 4}]$$

La contrainte vraie (ou contrainte de Cauchy), notée σ_{zz} , associée à la déformation vraie prend en compte la réduction de l'aire A de la section droite de l'éprouvette dans le VER (équation [II.5]) :

$$\sigma_{zz} = \frac{F}{A} = \left(\frac{F}{A_0}\right) \cdot e^{(-2\varepsilon_{xx})} \quad [\text{II. 5}]$$

où F est la force de traction appliquée à l'éprouvette au moment où l'aire minimum de la section droite vaut A . Les données de la déformation et de la contrainte vraie sont communiquées à la station de pilotage VidéoTraction™. Cela lui permet d'ajuster en temps réel la vitesse de déformation vraie, notée $\dot{\varepsilon}_{zz}$, au niveau du VER de manière à la maintenir constante tout au long de l'essai mécanique.

Caractéristiques du comportement mécanique et volumique

Les courbes de la figure II.5 montrent l'évolution de la contrainte vraie σ_{zz} et de la déformation volumique ε_v en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP déformé en traction uniaxiale à la température de 30 °C et sous la vitesse de déformation vraie $\dot{\varepsilon}_{zz} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La courbe de traction $\sigma_{zz}(\varepsilon_{zz})$ est typique du comportement plastique des polymères semi-cristallins et se caractérise par trois stades de déformation successifs numérotés de 0 à 3 (Ward 1971, Samuels 1971, Schultz 1974). La courbe de la déformation volumique $\varepsilon_v(\varepsilon_{zz})$ peut aussi se décrire selon ces trois stades de déformations :

- De 0 à 1, le iPP présente un comportement viscoélastique homogène. La courbe $\sigma_{zz}(\varepsilon_{zz})$ présente une pente initiale élevée, correspondant à un module de Young de $E = 1400 \text{ MPa}$, puis elle décroît progressivement avec la déformation. Le point marqué 1 correspond au seuil de plasticité du iPP caractérisé par un maximum local de la contrainte, $\sigma_{zz}^y = 36 \text{ MPa}$, pour une déformation vraie de $\varepsilon_{zz}^y = 0,095$. La courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{zz})$ présente une pente quasiment nulle ce qui correspond à une très faible variation du volume de l'éprouvette dans le stade viscoélastique (Haudin 1982, Friedrich 1983). Au cours de ce premier stade, les déformations sont rapidement recouvrables après relâchement de la contrainte.

- De 1 à 2, la déformation du iPP est caractérisée par l'apparition et le développement de la déformation plastique. Ce second stade débute à la limite élastique ε_{zz}^y par la localisation de la déformation dans une striction et par une diminution de la contrainte. Au niveau de la courbe $\sigma_{zz}(\varepsilon_{zz})$, l'amplitude de l'adoucissement est de 3,5 MPa. Ce second stade se poursuit par un plateau horizontal avec une variation très faible de la contrainte et la diminution progressive de la section de l'éprouvette. A partir de la déformation $\varepsilon_{zz}^y = 0,5$, son diamètre tend à se stabiliser et les épaulements de la striction se propagent en direction des extrémités de l'éprouvette. La déformation volumique se développe et progresse de manière constante dans ce stade. Elle est générée par l'endommagement de la microstructure selon un mécanisme de nucléation et de croissance de cavités, décrit par de nombreux auteurs (Haudin 1982, Friedrich 1983, Kramer 1983, Schirrer 1995).

- De 2 à 3, la déformation du iPP est caractérisée par une augmentation brutale de la contrainte vraie. Il s'agit du stade de durcissement structural du matériau. Il débute par une augmentation rapide de la pente de la courbe $\sigma_{zz}(\varepsilon_{zz})$ à partir de $\varepsilon_{zz}^y = 0,9$ puis se termine par la rupture de l'éprouvette. Au cours de ce stade, la déformation volumique continue son augmentation, se stabilise puis diminue légèrement avant la rupture.

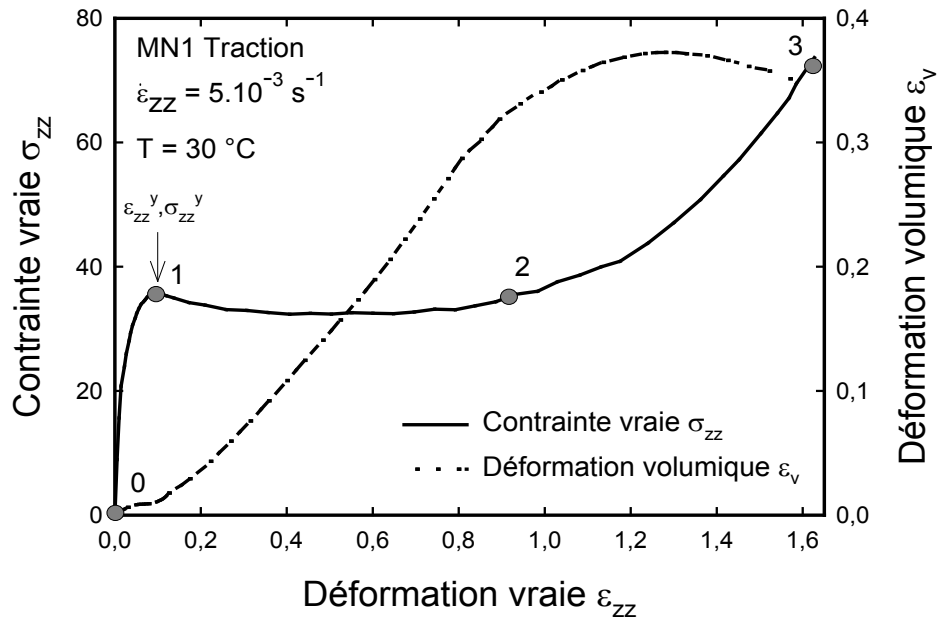


Figure II.5: Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} et de la déformation volumique ϵ_v en fonction de la déformation vraie ϵ_{zz} du iPP lors d'un essai de traction uniaxiale.

II.3.2 Echelle microscopique

Microscopie optique en lumière polarisée

La microscopie optique en lumière polarisée, notée MO, a été utilisée pour observer la microstructure du iPP. Nous avons utilisé un microscope optique de marque Olympus (modèle AX 70) fonctionnant en mode transmission surmonté d'un appareil photographique permettant d'enregistrer les images observées. Le microscope est installé à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Un jeu de filtres polariseurs est également installé au sein du dispositif. Ces filtres sont placés sur le trajet optique de la lumière : un premier est situé avant l'échantillon et un second après. La direction de polarisation de ce dernier filtre est tournée perpendiculairement à celle du premier pour obtenir l'extinction complète de la lumière. Cette configuration permet ainsi l'examen de structures capables d'influencer le plan de la lumière à savoir les cristaux biréfringents tels que les sphérolites du iPP (Samuels 1972). Les échantillons observés par cette technique se présentent sous la forme de lames minces de 25 μm d'épaisseur obtenues à partir d'une coupe microtomique dans la section droite des plaques moulées. Pour cela nous avons utilisé un microtome à découpe radiale développé par la société Leica (modèle JUNG RM 2055). Les lames minces sont ensuite disposées entre

deux plaquettes de verres enduites préalablement d'une fine pellicule visqueuse de résine de pin afin d'éviter la présence de bulles d'air.

Le moulage en injection a une incidence sur la morphologie du matériau car les plaques présentent toute une structure peau / cœur dans leur épaisseur. Cette structure est abondamment décrite dans la littérature dans le cas de sphaères injectées (Kantz 1972, Agassant 1996, Duplay 2000, Viana 2002). Elle est issue de la conjugaison des effets thermiques (gradients thermiques) et mécaniques (gradients de contraintes de cisaillement) sur le polymère à la proximité des parois du moule. La figure II.6 présente la micrographie de la structure cœur / peau réalisée au bord de la couche mince. L'épaisseur de la peau est d'environ 360 μm et se décompose en trois couches selon le schéma de la figure II.7. Une première couche d'environ 20 μm d'épaisseur, située en extrême surface, est composée de sphérolites α de très petites tailles inférieures au micromètre. En effet la vitesse de refroidissement du polymère est très élevée au contact du moule ce qui favorise la germination des sphérolites α mais empêche celle des sphérolites β (voir l'annexe A). Une seconde couche, située entre l'extrême surface et le cœur de l'échantillon, mesure environ 340 μm d'épaisseur. On y observe une population mixte de sphérolites α et β car la germination et la croissance de la structure β sont favorisées pour une température de refroidissement entre 100 et 130 °C. Au-delà d'une profondeur de 360 μm , c'est-à-dire dans la zone de cœur (3^{ème} couche), la température de cristallisation est élevée et supérieure à 130 °C ce qui favorise la nucléation des sphérolites α de tailles supérieures à 10 μm . De nombreuses études montrent que les propriétés mécaniques sont affectées par la présence d'une couche de peau (Odell 1978, Jay 1996 et Viana 2002). Avant chaque essai mécanique, nous avons poli les grandes faces des éprouvettes afin d'éliminer cette peau superficielle de 360 μm .

Analyse enthalpique différentielle à balayage

L'analyse enthalpique différentielle à balayage, notée DSC, est une méthode calorimétrique permettant de déterminer les phénomènes thermiques accompagnant une transformation structurale du matériau analysé. Le principe de l'analyse consiste à quantifier l'énergie calorifique absorbée ou dégagée par le matériau lors d'un cycle thermique de chauffage (ou de refroidissement) par rapport à un matériau témoin.

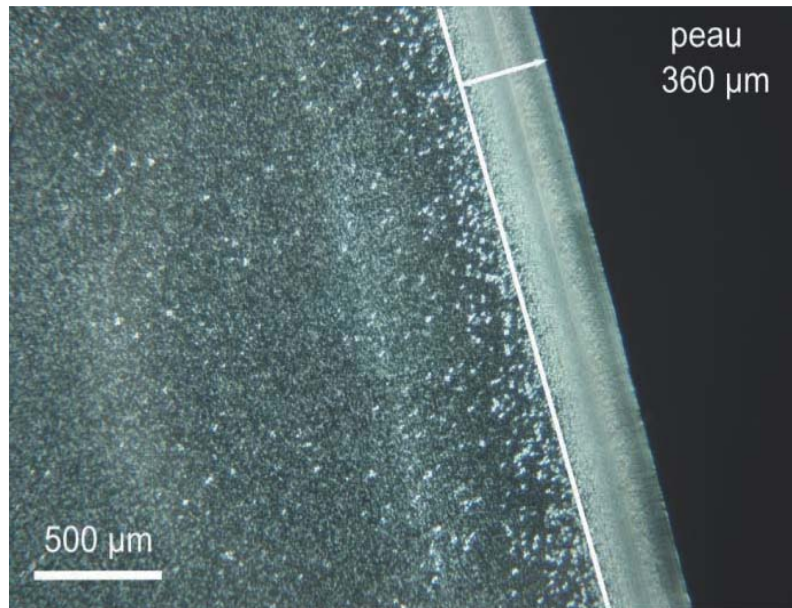


Figure II.6: Observation par microscopie optique en lumière polarisée de la structure cœur /peau observée dans l'épaisseur des plaques en iPP moulées par injection.

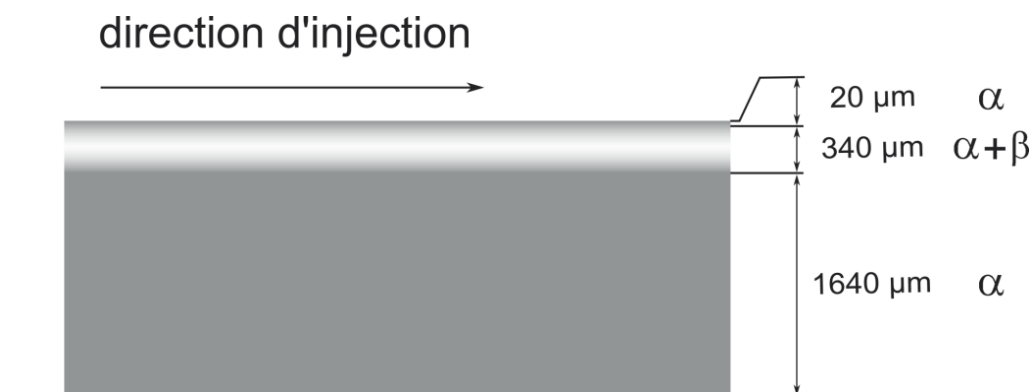


Figure II.7: Représentation schématique des différentes couches de la structure cœur / peau des plaques en iPP moulées par injection.

Dans le cas de polymères semi-cristallins, la DSC donne principalement accès à la température de transition vitreuse T_g de la phase amorphe et à la température de fusion T_f de la phase cristalline. La première est caractérisée par un changement de pente de la courbe énergie (ou puissance calorifique) en fonction de la température et marque un épaulement endothermique. Il faut toutefois noter que cet épaulement est assez difficilement détectable pour ce type de matériau (Wunderlich 1973 et 1980, Runt 1980). La seconde est caractérisée par un pic endothermique de forte intensité. Sa position renseigne sur l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines, L_c , par la relation de Thomson–Gibbs (Wunderlich 1976 et 1980,

Lauritzen 1973, W lochowicz 1984). L'aire sous le pic est proportionnelle à l'enthalpie de fusion ΔH_f du polymère analysé. Sa détermination permet de remonter au taux de cristallinité moyen en masse, notée $\langle X_{cm}^{DSC} \rangle$, connaissant l'enthalpie théorique de fusion du cristal pur, notée $\Delta H_{f,th}$ (équation [II.9]).

$$\langle X_{cm}^{DSC} \rangle = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,th}} \quad [II.9]$$

Nous avons utilisé un microcalorimètre de marque PERKIN ELMER (modèle DSC 7) installé à l'Institut Jean Lamour de Nancy. L'appareil est constitué de deux fours, l'un contenant la référence et l'autre l'échantillon. La figure II.8 donne une représentation schématique du dispositif.

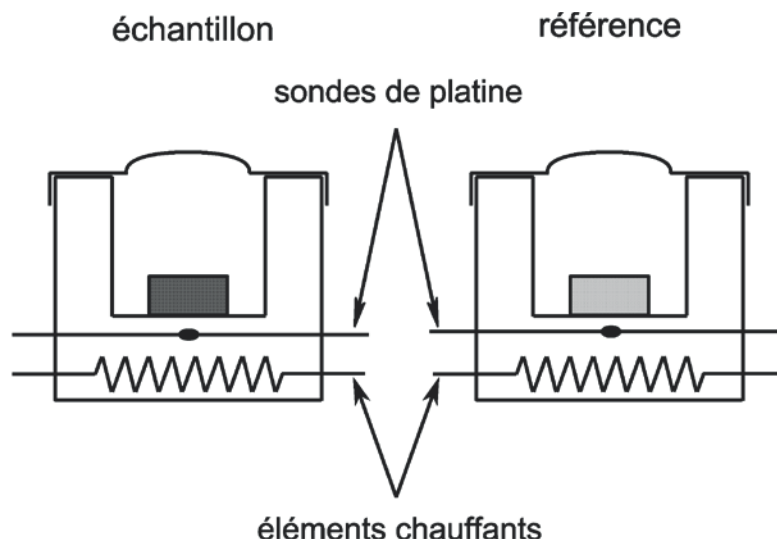


Figure II.8: Principe de la mesure en analyse thermique différentielle.

La mesure est basée sur le principe de la compensation de puissance. Le calorimètre ajuste la puissance à fournir pour réduire la différence de température entre l'échantillon analysé et la référence induite par une réaction endothermique (ou exothermique) dans l'échantillon. Un ordinateur reliant le calorimètre enregistre les variations de puissance et le logiciel d'acquisition, Pyris Thermal Analysis, nous permet de déterminer les enthalpies ΔH associées aux changements de phase du matériau. Les échantillons destinés à l'analyse thermique différentielle ont une forme rectangulaire et pèsent environ 5 à 8 mg chacun. Leur masse est déterminée par pesée sur une balance METTLER AE 163, précise à 0,01 mg.

Les échantillons sont ensuite sertis dans de petites capsules en aluminium. Le calorimètre est au préalable calibré en température et en enthalpie de fusion par de l'indium dont la température et l'enthalpie de fusion sont connues avec une bonne précision ($T_f = 156,63\text{ °C}$, $\Delta H_f = 28,45\text{ J/g}$). Les essais sont réalisés sous un balayage permanent d'azote N_2 déshydraté. Le cycle thermique utilisé est donné par le tableau suivant (tableau II.1):

Etape	Cycle	Température initiale (°C)	Température finale (°C)	Vitesse (°C/min)	Temps (min)	Balayage gazeux
1	maintien	25	25	0	5	N_2
2	chauffage	25	200	10	17,5	N_2
3	maintien	200	200	0	5	N_2
4	refroidissement	200	25	10	17,5	N_2
5	maintien	25	25	0	5	N_2

Tableau II.1: Cycle thermique utilisé pour l'analyse du iPP par DSC.

Les figures II.9.a-b présentent respectivement les thermogrammes de fusion et de cristallisation du iPP lors d'un cycle thermique de chauffage et de refroidissement à une vitesse de 10 °C/min . Le thermogramme de fusion (Figure II.9.a) est formé d'un pic endothermique dissymétrique. Il débute vers 105 °C , atteint son maximum à 169 °C et se termine à 175 °C . L'enthalpie de fusion relevée est $\Delta H_f = 107\text{ J/g}$. A partir de l'équation [II.9] et en se basant sur l'enthalpie de fusion théorique du cristal pur donné par Wunderlich (1980), $\Delta H_{f,th} = 165\text{ J/g}$, le taux de cristallinité moyen en masse est $\langle X_{cm}^{DSC} \rangle = 65\% \pm 2\%$. D'après la relation de Thomson-Gibbs (Wunderlich 1976 et 1980, Lauritzen 1973, Wlochowicz 1984) donnant la température de fusion d'une lamelle cristalline en fonction de son épaisseur ce sont les lamelles de faible épaisseur qui fondent à basse température et les plus épaisses à haute température. L'épaisseur moyenne des lamelles qui commencent à fondre à 105 °C est de $3,1\text{ nm}$. A $T_f = 169\text{ °C}$, elle est de $11,7\text{ nm}$ et correspond à la majorité des lamelles cristalline du iPP. A la température limite de 175 °C , l'épaisseur est de $17,2\text{ nm}$. Le thermogramme de cristallisation de la figure III.9.b présente un pic exothermique. Pour la vitesse de refroidissement de 10 °C/min , la cristallisation débute à 149 °C , atteint un minimum à 138 °C et se termine à 123 °C . Sa position dépend étroitement des conditions de refroidissement. Le pic est étroit par rapport à celui obtenu au cours du chauffage à la même vitesse. Ces résultats sont conformes à ceux rencontrés dans la littérature (Wunderlich 1976 et 1980, Monasse 1990, Mandelkern 2004).

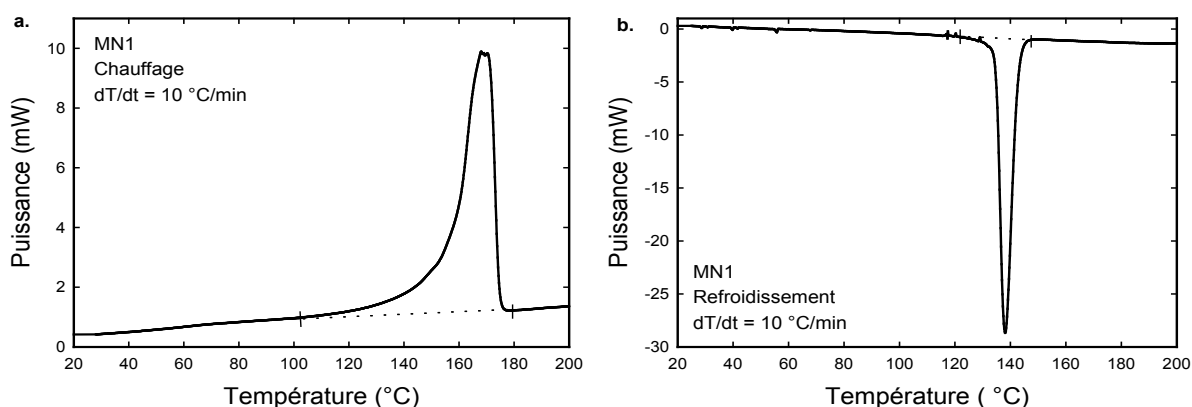


Figure II.9: Thermogrammes **a.** de fusion et **b.** de cristallisation du iPP obtenus par DSC.

Diffraction des rayons X aux grands angles

Les analyses par diffraction des rayons X aux grands angles ont été menées sur deux dispositifs expérimentaux différents : un dispositif Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ et un autre sur film plan en transmission. Le premier, installé à l'Institut Universitaire Technologique de Forbach, a été utilisé pour caractériser le matériau en termes de phases (cristalline, amorphe, polymorphes cristallins). Le second, installé à l'Institut Jean Lamour de Nancy, a été utilisé pour caractériser l'orientation macromoléculaire du matériau. Nous les décrivons un à un.

Le dispositif Bragg-Brentano est commercialisé par la société Bruker AXS (modèle D8 Advance). La figure II.10 présente schématiquement le dispositif. Le rayonnement X est produit à partir d'une anticathode en cuivre. L'intensité du filament de tungstène est égale à 40 mA et la tension d'accélération est de 40 kV. Un monochromateur de type Johansson permet d'isoler la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}Cu} = 0,1542$ nm). La section efficace du faisceau à la sortie de la source est égale à 1 mm^2 . La source et le détecteur monocanal sont mobiles et positionnés à 217,5 mm de l'échantillon. Le diffractogramme $I(2\theta)$ est obtenu par la rotation symétrique et synchronisée de la source et du détecteur formant chacun un angle θ avec l'échantillon. L'incrément de rotation est de 0,0105 degré. Le temps d'acquisition par incrément est de 0,5 s. La plage de mesure s'étend de 10 à 40 degrés. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon qui est animé d'une rotation autour de l'axe perpendiculaire à la surface des échantillons. La vitesse de rotation est de 1 tour/s. L'objectif de la rotation de l'échantillon est de minimiser l'influence de la texture du matériau sur l'intensité des pics de diffraction. Les diffractogrammes sont analysés à l'aide du logiciel PEAKFIT (SPSS Inc) afin d'indexer les pics de diffraction et d'isoler la contribution de la phase cristalline de celle de la phase amorphe.

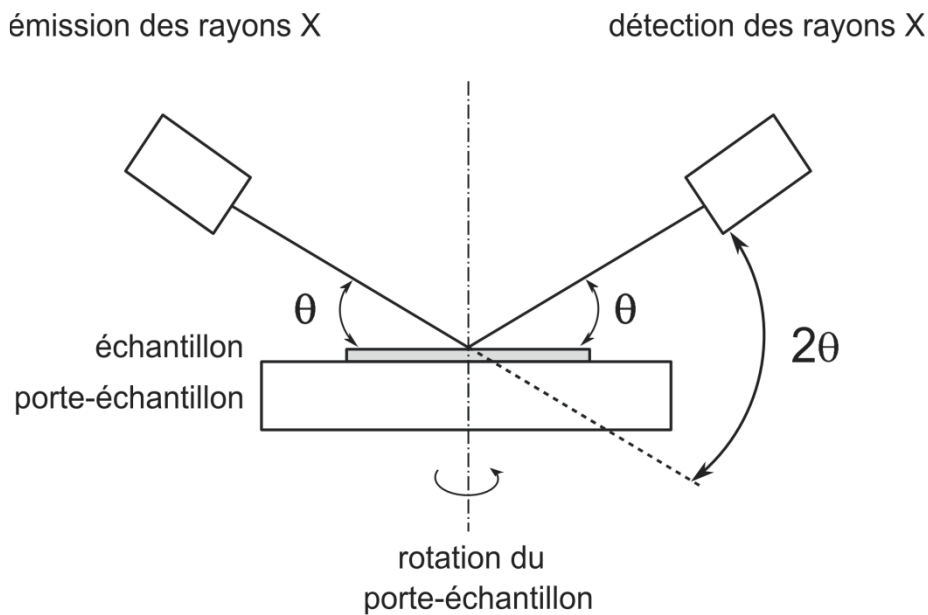


Figure II.10: Dispositif de diffraction des rayons X Bragg Brentano $\theta / 2\theta$ en réflexion.

La figure II.11.a présente le diffractogramme du iPP enregistré dans la zone de cœur des plaques moulées par injection. Nous notons la présence de pics étroits correspondant aux réflexions des plans cristallins et un pic large correspondant au halo de diffraction de la phase amorphe. Les angles de Bragg 2θ des plans cristallins du iPP sont donnés dans le tableau II.2 pour la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre. L'indexation du diffractogramme montre que le cœur des plaques est exclusivement constitué de la phase cristalline monoclinique α du iPP. Selon la méthode développée par Hermans et Weidinger (1961) puis corrigée par Ruland (1961) et Farrow (1961), nous déterminons le taux de cristallinité moyen en masse $\langle X_{cm}^{RX} \rangle$ selon la relation suivante (équation [II.10]) :

$$\langle X_{cm}^{RX} \rangle = \frac{I_c}{(I_c + 0,98 \cdot I_a)} \quad [II.10]$$

où I_c et I_a sont respectivement la somme des intensités intégrées des pics de diffraction de la phase cristalline et l'intensité intégrée du halo de diffusion de la phase amorphe. Le taux de cristallinité moyen en masse au cœur des plaques est $\langle X_{cm}^{RX} \rangle = 67 \% \pm 2\%$. Cette valeur confirme l'analyse menée précédemment par calorimétrie différentielle à balayage. La figure II.11.b présente le diffractogramme du iPP enregistré sur la zone de peau des plaques moulées par injection. L'indexation du diffractogramme montre la présence de la phase α -monoclinique et β -hexagonale du iPP. La détermination de la proportion massique $\phi_{c,\beta}$ de la phase cristalline β est suggérée par Turner-Jones (1964) par les relations suivantes (équation [II.11], [II.12] et [II.13]) :

$$\varphi_{c,\beta} = \frac{I_{c,\beta}}{(I_{c,\alpha} + I_{c,\beta})} \quad [\text{II. 11}]$$

$$I_{c,\beta} = I_{(300)\beta} + I_{(410)\beta} \quad [\text{II. 12}]$$

$$I_{c,\alpha} = I_{(110)\alpha} + I_{(040)\alpha} + I_{(130)\alpha} + I_{(111)\alpha} + I_{(131)\alpha} \quad [\text{II. 13}]$$

où $I_{c,\beta}$ correspond à la somme de s intensités intégrées, de 10 à 25 degrés, des pics de diffraction de la maille hexagonale- β et $I_{c,\alpha}$ à ceux de la maille monoclinique- α . La proportion de phase β dans la zone de peau est de 5,3 %.

Maille	(hkl)	d_{hkl} (nm)	2θ (degrés), $\lambda_{K\alpha 1, Cu}$
monoclinique α	110	0,626	14,12
	040	0,524	16,9
	130	0,478	18,52
	111	0,417	21,28
	$\bar{1}31$	0,407	21,8
	410	0,405	21,86
hexagonale β	300	0,546	16,2
	410	0,328	27,1

Tableau II.2: Angles de Bragg 2θ et distances interréticulaires des familles de plans (hkl) de la maille monoclinique- α et hexagonale- β du iPP ($\lambda_{K\alpha 1, Cu} = 0,154$ nm)

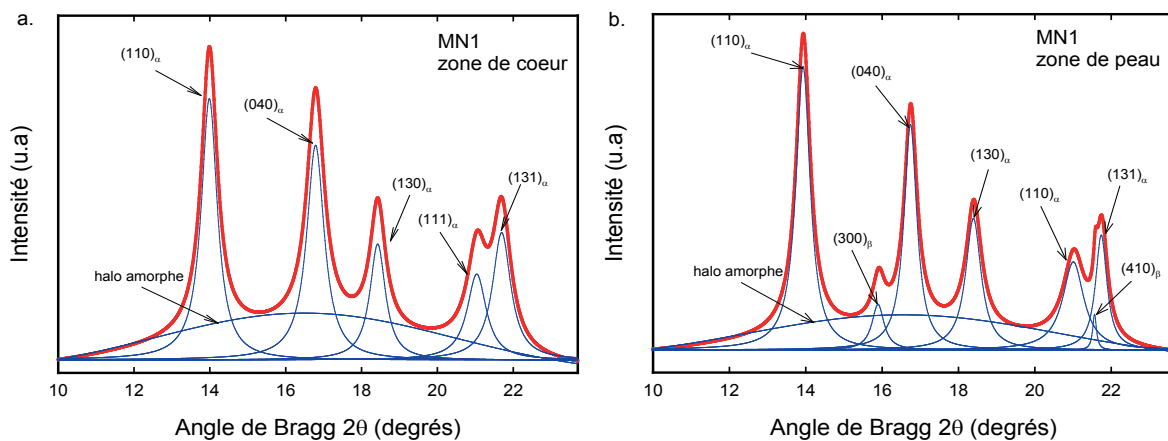


Figure II.11: Diffractogrammes des rayons X enregistrés **a.** dans la zone de cœur et **b** dans la zone de peau des plaques de iPP moulées par injection.

Le dispositif de diffraction des rayons X sur film plan et en transmission repose sur la méthode de Debye Scherrer. Nous notons la méthode WAXS. Le système expérimental est commercialisé par la société Inel S.A. La tension et l'intensité du générateur produisant le rayonnement X sont respectivement 30 kV et 40 mA. Le rayonnement émis est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}Cu} = 0,1542 \text{ nm}$) qui est sélectionnée par un miroir multicouche parabolique (miroir de Gobbel) puis ajustée à l'aide d'un collimateur de $350 \mu\text{m}$ de diamètre. Comme le montre le schéma du dispositif WAXS de la figure II.12, les rayons X arrivent perpendiculairement à la surface de l'échantillon puis le traversent en diffractant. Un système de visée laser permet d'ajuster le point d'impact des rayons X dans la zone déformée des éprouvettes. La durée d'exposition du matériau au rayonnement X est de 8 heures. Une plaque radiographique, sensible au rayonnement X, est placée à 75 mm derrière l'échantillon. Après exposition, ces plaques photosensibles sont numérisées par un scanner adapté FUJIFILM (modèle BAS 5000). Les clichés de diffraction WAXS obtenus sont des images numériques qui sont analysées par le logiciel d'analyse d'images TINA (Raytest Isotopenmessgeräte). La figure II.13 présente le cliché enregistré sur une éprouvette de iPP à l'état non déformé. Nous observons des cercles concentriques dont l'intensité $I(2\theta, \phi)$ de chacun peut se décrire dans un système de coordonnées polaires. La coordonnée radiale 2θ donne accès aux angles de diffraction des plans cristallins du matériau. La coordonnée angulaire ϕ permet de décrire l'évolution de l'intensité de diffraction d'un plan cristallin de 0 à 360 degrés. Une intensité homogène correspond à une isotropie de l'orientation cristalline dans le matériau.

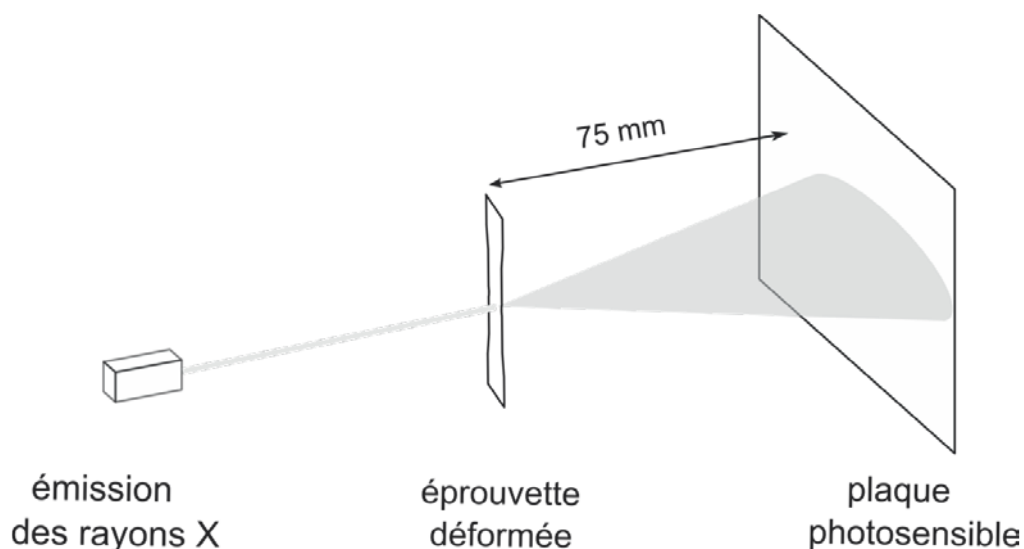


Figure II.12: Représentation schématique du principe de la diffraction des rayons X sur film plan et en transmission selon la méthode de Debye-Scherrer (WAXS).

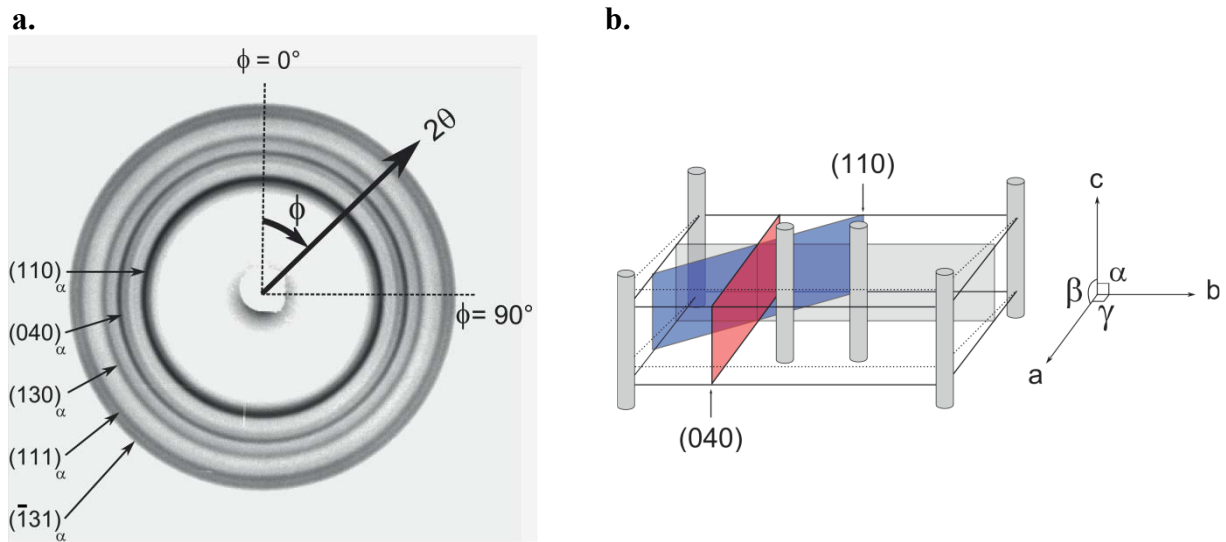


Figure II.13: a. Cliché de diffraction WAXS obtenu sur le iPP à l'état non déformé.
b. Représentation schématique de la maille monoclinique- α du iPP.

A partir d'un cliché WAXS, $I(2\theta, \phi)$, nous déterminons les fonctions d'orientation de Hermans f de la phase cristalline du iPP (Stein 1958, Samuels 1964, Haudin 1977, Dahoun 1992). Ces fonctions varient de -0,5 (orientation perpendiculaire à la direction considérée) à 1 (orientation parallèle à la direction considérée). En outre, la valeur 0 met en évidence une orientation aléatoire dans l'espace. Pour un état de déformation donnée, la fonction d'orientation de Hermans $f_{x/z}$ d'un axe cristallographique x par rapport à l'axe z (l'axe de traction) est donnée par la relation suivante (équation [II.14]):

$$f_{x/z} = \frac{3\langle \cos^2 \rho_{x/z} \rangle - 1}{2} \quad [\text{II. 14}]$$

où $\rho_{x/z}$ représente l'angle entre l'axe x et l'axe de référence z . Le terme $\langle \cos^2 \rho_{x/z} \rangle$ est appelé le paramètre de la fonction d'orientation. Afin d'accéder à l'orientation des axes b et c de la maille cristalline monoclinique α du iPP par rapport à l'axe z , nous allons considérer les deux fonctions d'orientations de Hermans notées $f_{c/z}$ et $f_{b/z}$ définies par les relations suivantes (équations [II.15] et [II.16]) :

$$f_{c/z} = \frac{3\langle \cos^2 \rho_{c/z} \rangle - 1}{2} \quad [\text{II. 16}]$$

$$f_{b/z} = \frac{3\langle \cos^2 \rho_{b/z} \rangle - 1}{2} \quad [\text{II. 15}]$$

La géométrie d'une maille monoclinique est caractérisée par des paramètres de maille différents ($a \neq b \neq c$), des angles droits pour les angles α et γ , et un angle de $99,3$ degré pour l'angle β (Natta 1956 et 1960, Turner-Jones 1964, Lovinger 1977). L'annexe A détaille ces informations cristallographiques et la figure II.13.b donne une représentation schématique de la maille monoclinique- α du iPP.

L'axe **b** est parallèle à la normale au plan $(040)_\alpha$ et le paramètre de la fonction d'orientation $f_{b/z}$ se définit par l'égalité suivante (équation [II.17]) :

$$\langle \cos^2 \rho_{b/z} \rangle = \langle \cos^2 \rho_{040/z} \rangle \quad [\text{II. 17}]$$

La détermination du paramètre de la fonction d'orientation $f_{c/z}$ de l'axe **c** de la maille monoclinique- α par rapport à l'axe **z** de traction est plus délicate. En effet, le diffractogramme des rayons X de la maille monoclinique ne présente aucune réflexion d'un plan $(00l)_\alpha$ perpendiculaire à **c** (Samuels 1974). Néanmoins Wilchinsky (1960) montre que le paramètre de la fonction $f_{c/z}$ peut être calculé par la combinaison des plans cristallins $(040)_\alpha$ et $(110)_\alpha$ selon la relation suivante (équation [II.18]) :

$$\langle \cos^2 \rho_{c/z} \rangle = 1 - \frac{(b^2 + a^2 \sin^2 \beta) \langle \cos^2 \rho_{110/z} \rangle - (a^2 \sin^2 \beta - b^2) \langle \cos^2 \rho_{040/z} \rangle}{b^2} \quad [\text{II. 18}]$$

L'expression générique du paramètre $\langle \cos^2 \rho_{hkl/z} \rangle$ d'une fonction d'orientation se définit de la manière suivante (équation [II.19]) :

$$\langle \cos^2 \rho_{hkl/z} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \cos^2 \phi \cdot \sin \phi \cdot \delta \phi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \sin \phi \cdot \delta \phi} \quad [\text{II. 19}]$$

où I_{hkl} représente l'intensité maximale diffractée par le plan (hkl) pour un angle ϕ donné sur le cliché WAXS. Pour notre étude, les intégrales de l'équation [II.19] sont transformées en sommes discrètes de 0 à 90 degrés en relevant I_{hkl} tous les degrés (équation [II.20]) :

$$\langle \cos^2 \rho_{hkl/z} \rangle = \frac{\sum_0^{90^\circ} I_{hkl} \cdot \cos^2 \phi \cdot \sin \phi \cdot \delta \phi}{\sum_0^{90^\circ} I_{hkl} \cdot \sin \phi \cdot \delta \phi} \quad [\text{II. 20}]$$

Densitométrie par absorption des rayons X

Pour quantifier la variation volumique due à l'endommagement par cavitation du iPP déformé, nous utilisons une technique de radiographie développée à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Elle est basée sur l'absorption des rayons X (Paupert 2004). La figure II.14 présente schématiquement le principe de la méthode. Lorsqu'une substance est traversée par des rayons X, une certaine quantité du rayonnement est dissipée par diffusion. Ce phénomène se décrit par la relation d'absorption de Beer-Lambert (équation [II.21]) :

$$I = I_0 e^{(-\mu \rho e)} \quad [\text{II. 21}]$$

où I_0 est l'intensité des rayons X incidents et I celle des rayons après leur passage à travers un échantillon d'épaisseur e (cm), de densité ρ (g/cm) et le coefficient d'absorption massique du est μ (cm²/g). Par conséquent, pour une longueur d'onde fixée et pour un matériau ayant une épaisseur donnée, le rapport I et I_0 permet de remonter à la densité du matériau et donc à son endommagement volumique. Pour une éprouvette déformée qui présente à la fois des zones non déformées (épaules de l'éprouvette) et une zone déformée (VER) (Figure II.15), nous pouvons donner l'intensité des rayons X transmis par chacune, respectivement I_{nd} et I_d , par les relations suivantes (équation [II.22] et [II.23]):

$$I_{nd} = I_0 e^{(-\mu \rho_{nd} e)} \quad [\text{II. 22}]$$

$$I_d = I_0 e^{(-\mu \rho_d e)} \quad [\text{II. 23}]$$

La déformation volumique résiduelle du matériau $\varepsilon_{vr}^{radx} = \ln\left(\frac{V_d}{V_{nd}}\right)$ est obtenue selon l'expression suivante (Addiego 2006) (équation [II.24]) :

$$\varepsilon_{vr}^{radx} = \ln\left(\frac{V_d}{V_{nd}}\right) = \ln\left(\frac{\rho_{nd}}{\rho_d}\right) = \ln\left[\ln\left(\frac{I_0}{I_{nd}}\right)\right] - \ln\left[\ln\left(\frac{I_0}{I_d}\right)\right] \quad [\text{II. 24}]$$

Le rayonnement X utilisé est produit par un générateur INEL (modèle XRG 3000) muni d'une anode de tungstène. Avant son analyse, l'échantillon déformé est poli jusqu'à obtenir une épaisseur homogène. Il est ensuite positionné en contact avec une plaque radiographique photosensible. L'ensemble est exposé pendant 5 secondes sous un puissant faisceau de rayons X généré par une tension de 10 kV et une intensité de 1 mA. La plaque radiographique est ensuite numérisée par un scanner adapté (FUJIFILM BAS 5000) et le cliché numérique obtenu est exploité par le logiciel TINA (Raytest Isotopenmessgeräte).

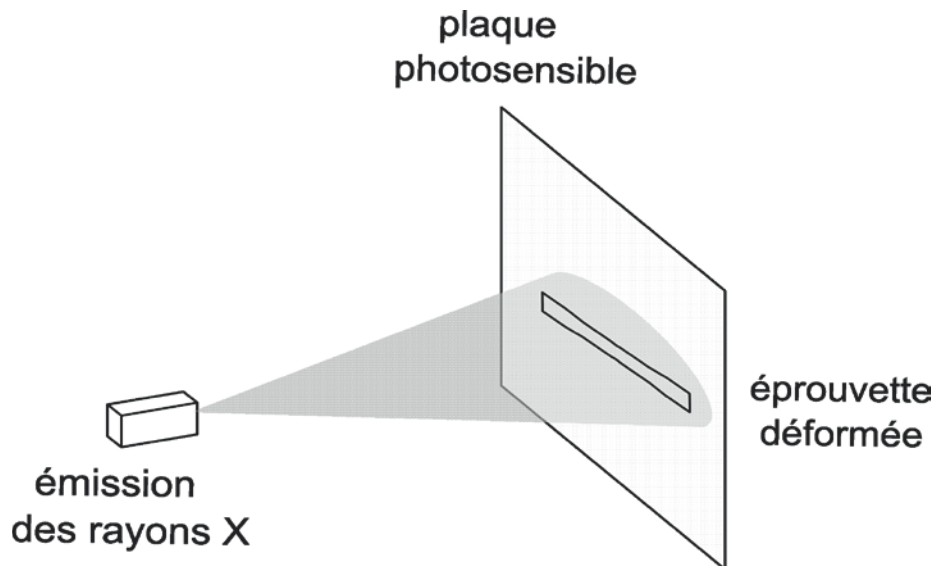


Figure II.14: Représentation schématique du principe de la radiographie par absorption des rayons X.

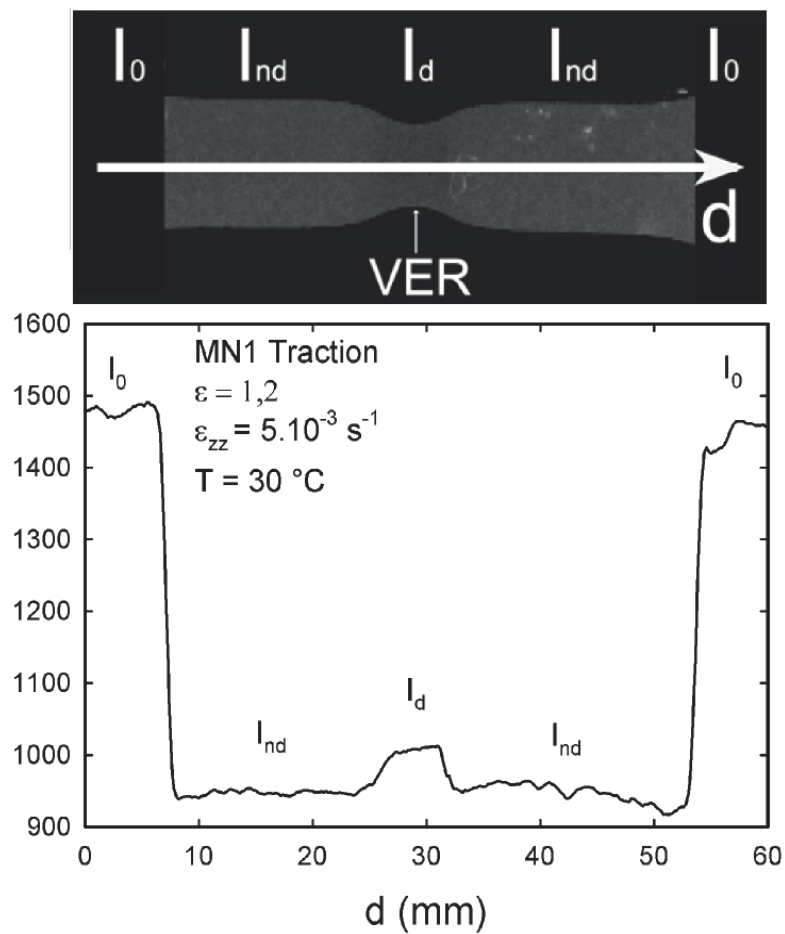


Figure II.15: Radiographie par absorption des rayons X d'un échantillon de iPP déformé, $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$, avec l'intégration en surface de l'intensité transmise suivant l'axe d'investigation d .

Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage, noté MEB, pour observer en détail les microstructures non déformée et déformée du iPP. Le microscope utilisé est installé à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Il est développé par la société Philips (modèle XL30 ESEM FEG) et fonctionne en mode environnemental. La pression de vapeur utilisée est de 70 MPa et elle est contrôlée par un balayage gazeux d'argon. La tension d'accélération utile est de 3 kV. Ces conditions permettent l'observation d'échantillons polymères non conducteurs avec une bonne résolution. Les échantillons sont préparés en quatre étapes selon le protocole décrit à la figure II.16 :

a. Rupture cryogénique de s'éprouvettes dans leur direction longitudinale (direction de traction). L'objectif de la rupture cryogénique est d'avoir accès au centre du VER de s'éprouvettes sans utiliser une découpe mécanique pouvant induire une modification de la microstructure. Les échantillons sont préalablement entaillés au centre de leur section puis plongés dans de l'azote liquide pendant 5 minutes. À l'aide d'un marteau, on frappe un couteau métallique logé dans l'entaille afin d'obtenir un faciès de rupture fragile du matériau. (Kausch 1978 et Brough 2004).

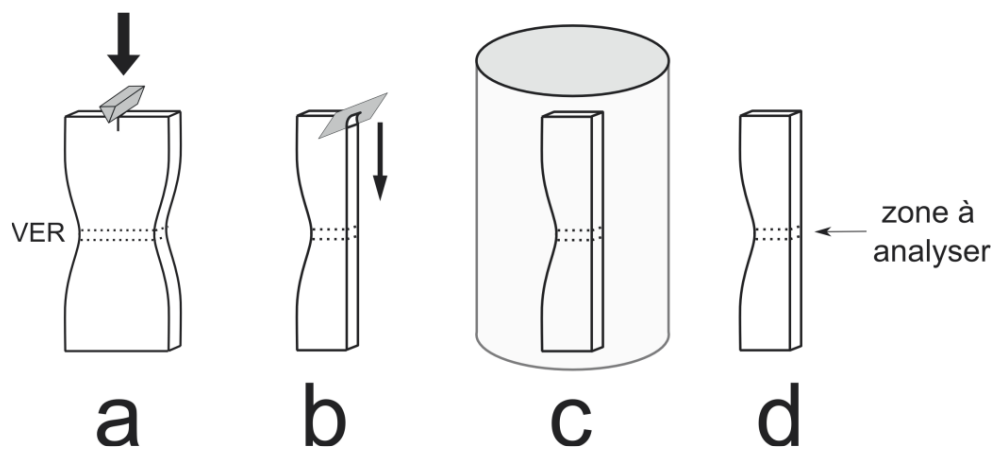
b. Découpe microtomique d'une des deux faces cryo-fracturées. L'objectif de la découpe est d'aplanir la surface à observer. La vitesse de coupe est très lente afin d'éviter d'éventuelles traces de coupe qui gênent l'observation de la surface.

c. Attaque chimique de l'échantillon. Elle s'effectue dans un bécher contenant le réactif d'attaque. L'attaque chimique consiste à éliminer préférentiellement et superficiellement la phase amorphe entre les lamelles cristallines créant ainsi un contraste topographique. La solution d'attaque chimique a été mise au point par Olley (1979) puis améliorée par Olley et Basset (1982). Elle est constituée d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 (98 %), d'acide orthophosphorique H_3PO_4 pur (85 %) et de permanganate de potassium $KMnO_4$, dont les proportions sont données dans le tableau II.3. Ce mélange produit la substance active O_3MnOSO_3H . Avant de réaliser le mélange, les flacons contenant les acides sont réfrigérés pendant une heure à une température de 4 °C. Puis on verse lentement et sous agitation l'acide orthophosphorique dans un bécher contenant l'acide sulfurique produisant un échauffement de la solution. Après refroidissement à température ambiante, on introduit la poudre de $KMnO_4$. L'échantillon est suspendu dans la solution pendant 3 heures avec une agitation lente. Une fois l'attaque terminée, on effectue un rinçage méthodique pour éliminer les produits de l'attaque.

La micrographie MEB de la figure II.18 présente la microstructure du iPP dans la zone de cœur des plaques moulées par injection. On note la morphologie sphérolitique du iPP dont le diamètre moyen d'un sphérolite est de 20 μm .

Composants	% Massique	% Volumique	ρ (g/cm ³)	V (mL) pour 120 mL	m (g) pour 120 mL
H ₂ SO ₄	65,8	65	1,83	78	-
H ₃ PO ₄	32,9	35	1,7	42	-
KMnO ₄	1,3	-	-	-	2,81

Tableau II.2: Composition de la solution d'attaque chimique.



Figures II.17: Préparation d'un échantillon de iPP en vue de son observation au MEB.

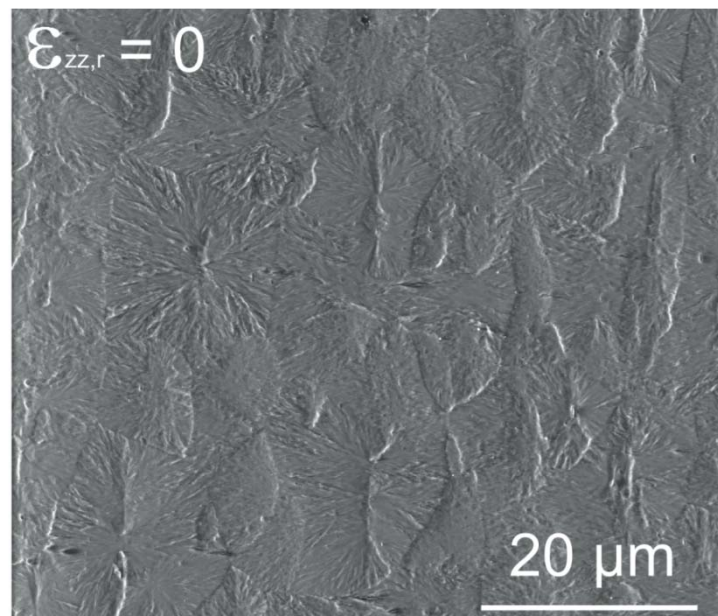


Figure II.18: Micrographie MEB de la microstructure du iPP au cœur d'une plaque moulée par injection.

II.3.3 Echelle moléculaire: Spectroscopie Raman

Mesures post mortem

Les mesures de diffusion Raman *post mortem* ont été réalisées au laboratoire LMOPS à Metz sur un micro-spectromètre Raman, modèle LabRam Aramis[®], développé par la société Horiba Jobin-Yvon (Villeneuve d'Ascq, France). L'intérêt de ce modèle réside dans le couplage d'un spectrographe avec un microscope optique qui permet la visualisation et la sélection précise de la zone à analyser. Nous en avons discuté dans le chapitre précédent au paragraphe I.2.3. Le schéma de la figure II.19 détaille les composants utiles du micro-spectromètre. Une diode laser est utilisée comme source lumineuse et produit une radiation excitatrice monochromatique dont la longueur d'onde est $\lambda = 785 \text{ nm}$. 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. De plus elle minimise la puissance lumineuse sur l'échantillon diminuant ainsi le risque d'échauffement local du matériau.

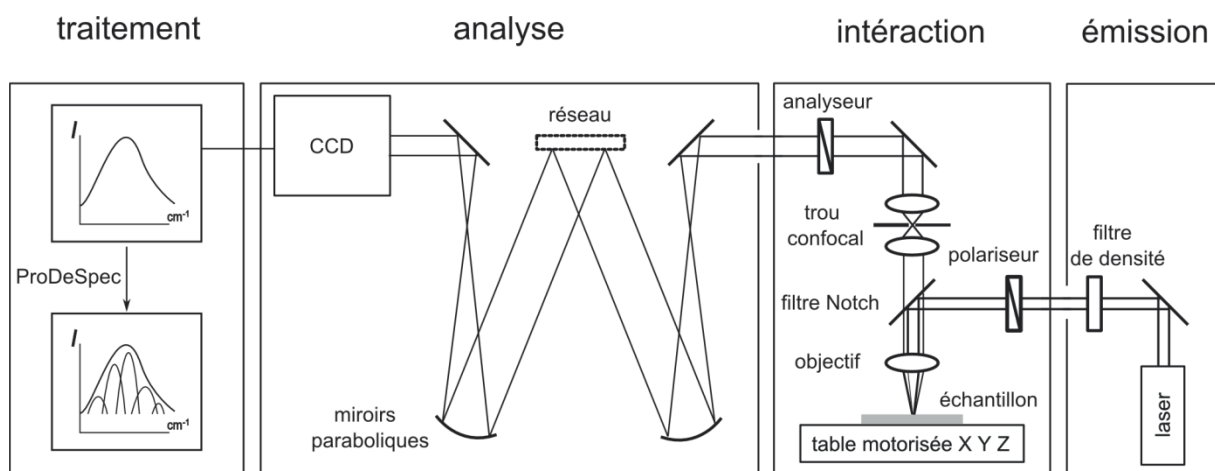


Figure II.19: Instrumentation du micro-spectromètre Raman LabRam Aramis[®] utilisé pour les mesures de diffusion Raman *post mortem*.

Un ensemble de miroirs permet de diriger le faisceau lumineux dans l'axe optique d'un microscope optique (Olympus MSPlan) et un objectif (grandissement $G = 1000$) focalise le rayonnement sur l'échantillon. La puissance mesurée au point de focalisation grâce à un détecteur photodiode (PD200) est de 12 mW. Un jeu de filtres de densité, positionné sur le trajet optique incident, offre la possibilité d'atténuer la puissance lumineuse sur l'échantillon. L'échantillon est disposé sur une table motorisée autorisant des déplacements micrométriques

dans les trois directions de l'espace. La lumière diffusée est collectée à 180 degrés selon une géométrie dite en rétrodiffusion. Elle repasse par le même objectif du microscope. Sur le trajet optique de collection, la lumière diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh) est éliminée par un filtre coupe bande (filtre Notch). La fréquence de coupure est de 80 cm^{-1} . Un trou confocal dont le diamètre peut varier de 0 à $1000 \mu\text{m}$ est placé au point focal image de l'objectif, le but étant de ne laisser passer dans la chambre d'analyse du spectrographe que la lumière diffusée provenant du point focal objet de l'objectif. Le principe de la confocalité est détaillé dans le chapitre précédent au paragraphe I.2.3.

La lumière qui entre dans la chambre d'analyse est dispersée par un réseau de diffraction puis collimatée par un miroir sphérique avant d'être détectée par un capteur CCD Synapse (Horiba Jobin Yvon). Nous travaillons avec un réseau de diffraction à 1200 traits/mm dont la résolution spectrale est de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Une partie de nos analyses ont été menées en polarisant le champ électrique de la radiation incidente et diffusée. Un premier polariseur est placé sur le trajet optique incident alors que le second (l'analyseur) est situé sur le trajet optique de collection. Avant chaque session de mesures, le spectromètre est calibré en utilisant du silicium dont la position de la bande de diffusion Raman est connue avec précision à $\bar{\nu} = 520,6 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectromètre est interfacé à un ordinateur sur lequel est installé le logiciel d'acquisition Labspec (Horiba Jobin Yvon). Ce dernier permet à la fois de gérer les conditions expérimentales de l'acquisition et de recueillir les spectres expérimentaux. L'automatisation du dispositif rend possible l'analyse d'un échantillon suivant une ligne (profilométrie), une aire (cartographie) ou un volume (tomographie).

La détermination des paramètres spectraux tels que la position $\bar{\nu}$, l'intensité I et la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une bande de diffusion Raman est problématique lorsque celle-ci se superpose avec une ou plusieurs autres. Le recours à une modélisation mathématique du spectre permet d'avoir accès à ces paramètres. Étant donné le caractère fortement moléculaire des matériaux polymères, les bandes de diffusion ont été modélisées par des fonctions Lorentziennes. Face aux besoins de l'étude, j'ai été amené à développer une procédure de décomposition spectrale, baptisée ProDeSpec, et qui est basée sur la minimisation des moindres carrés de la fonction Lorentzienne. Les détails de la procédure sont fournis en annexe B.

Mesures in-situ

Les mesures de diffusion Raman *in situ* ont été réalisées à l'aide de deux spectromètres Raman: i) le micro-spectromètre LabRam Aramis décrit précédemment et ii) un spectromètre transportable iHR 320 (Horiba Jobin-Yvon). Le premier a été couplé à une platine thermostatée miniature permettant de réaliser des mesures à différentes températures de l'échantillon. De la même manière il a été combiné à une platine de traction miniature permettant de réaliser des mesures à différentes déformations de l'échantillon. Le second spectromètre a été transporté à l'Institut Jean Lamour de Nancy pour être couplé au système de traction VideoTraction™.

- Couplage avec une platine thermostatée

Le dispositif expérimental est présenté schématiquement à la figure II.20. La platine thermostatée que nous avons utilisée est développée par la société Linkam (modèle THMS 600). Son faible encombrement (15 cm x 10 cm x 2 cm) permet de la positionner sous l'objectif du micro-spectromètre. La mesure de la température est précise à $\pm 0,1$ °C. La platine est interfacée à un ordinateur qui pilote le spectromètre afin de synchroniser les cycles thermiques avec l'acquisition des spectres. Le cycle thermique utilisé est identique à celui défini au tableau II.1 pour les analyses de calorimétrie différentielle à balayage.

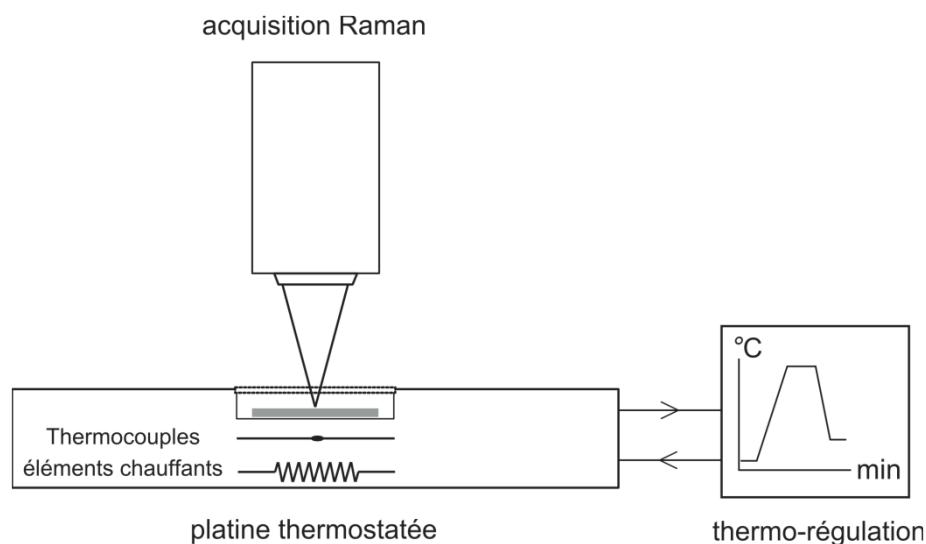


Figure II.20: Mesure de diffusion Raman *in situ* avec la température sur une platine thermostatée.

Les échantillons se présentent sous la forme de lames minces d'environ 1 mm d'épaisseur que nous déposons dans un creuset circulaire en verre. La faible épaisseur choisie pour les échantillons permet de conserver une focalisation convenable lors de variations volumiques des échantillons avec la température. Le creuset est ensuite disposé dans le four de la platine. L'ensemble est isolé thermiquement par une fenêtre transparente en verre de 0,17 mm d'épaisseur à travers laquelle le laser est focalisé sur l'échantillon.

- Couplage avec une platine de traction

Le dispositif expérimental est présenté schématiquement à la figure II.21. La platine de traction que nous avons utilisée est développée par la société Kammarth & Weiss et commercialisée sous le modèle 5000N (Dortmund, Allemagne). Ses dimensions (22 cm x 12 cm x 6,5 cm) permettent son positionnement sous l'objectif du microspectromètre. La platine est instrumentée par un capteur de force de capacité maximale 5000 N et d'une jauge de déplacement LVDT. L'éprouvette est positionnée entre les deux traverses mobiles. Elle est fixée à ses extrémités par des mors de serrage. Elle est prélevée au cœur d'une plaque moulée par injection et elle se présente sous la forme d'une lamelle rectangulaire de dimensions 20 mm x 2 mm x 1 mm. Les essais ont été réalisés avec une vitesse de déplacement des traverses constante égale à $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le dispositif ne permet pas de déformer le matériau à vitesse de déformation constante.

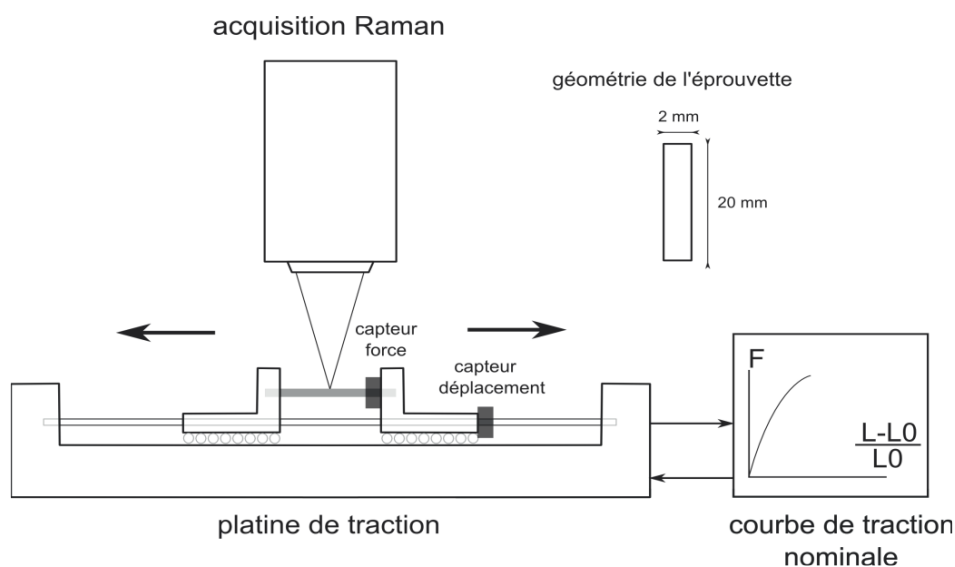


Figure II.21: Mesure de diffusion Raman *in situ* avec la déformation sur une platine de traction instrumentée.

Le dispositif rend compte du comportement mécanique nominal du matériau et fournit la courbe contrainte nominale ($\sigma_n = F / S_0$) – déformation nominale ($\varepsilon_n = (L-L_0)/L$). Néanmoins aux très faibles déformations, dans le stade viscoélastique, le comportement mécanique nominal est équivalent au comportement mécanique vrai car le développement de la striction n'a lieu qu'au-delà de la limite élastique. La transposition du comportement nominale au comportement vrai est donnée par les relations suivantes (équations [II.25] et [II.26]) :

$$\varepsilon_{zz} = \ln(\varepsilon_n + 1) \quad [\text{II. 25}]$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_n \cdot (\varepsilon_n + 1) \quad [\text{II. 26}]$$

- Couplage avec le système VidéoTractionTM

Le dispositif expérimental est présenté schématiquement sur la figure II.22. Nous avons utilisé un spectromètre transportable iHR 320 équipé d'une diode laser produisant une radiation excitatrice monochromatique dont la longueur d'onde est $\lambda = 785$ nm. Une première fibre optique permet son transport vers une tête optique placée près de l'échantillon. La sonde optique se présente sous la forme d'une boîte de forme parallélépipédique (15 cm x 10 cm x 10 cm). Elle est équipée d'un objectif de microscope (grandissement $G = 500$, distance focale $f = 1$ cm) qui permet la focalisation du laser sur la zone utile de l'échantillon. La lumière diffusée est collectée par le même objectif dans une géométrie rétrodiffusée. La composante Rayleigh de la diffusion est bloquée par un filtre Edge installé dans la tête optique. La composante Raman de la diffusion est transportée dans la chambre d'analyse du spectrographe par l'intermédiaire d'une seconde fibre optique. Un jeu de polariseurs a également été installé dans la sonde optique afin de polariser les lumières incidente et diffusée. La chambre d'analyse du spectrographe est équipée d'un réseau de diffraction 1200 traits/mm et d'un détecteur CCD Synapse (Horiba Jobin Yvon). La résolution spectrale est de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Les éprouvettes de traction se présentent sous la forme de films de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'objectif est de limiter la perte de focalisation due à la variation volumique du matériau au cours de sa déformation. Les spectres sont enregistrés en continu avec la déformation. La durée d'une acquisition est de 5 s.

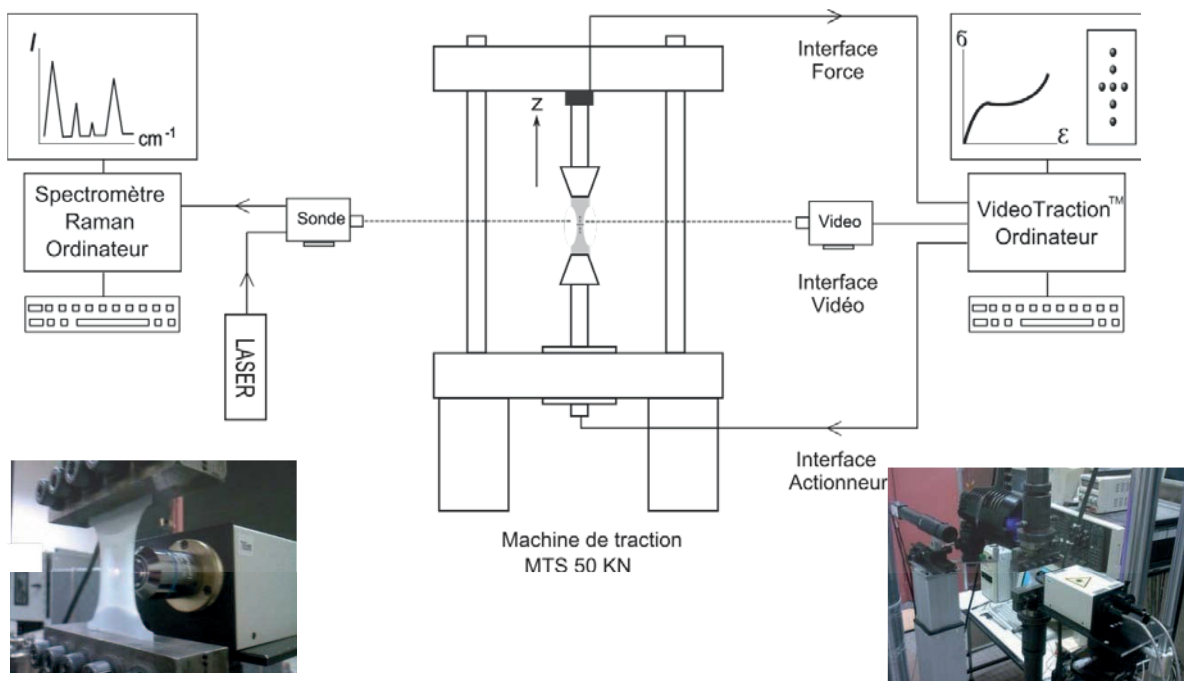


Figure II.22: Mesure de diffusion Raman *in situ* avec la déformation contrôlée par le système VidéoTraction™.

II.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériau de notre étude et les différentes techniques expérimentales avec lesquelles nous l'avons caractérisé. Dans la suite de l'étude, nous caractérisons trois aspects particuliers de la microstructure du iPP à savoir sa cristallinité, son orientation moléculaire et son endommagement par cavitation. Nous tentons de suivre par diffusion Raman ces trois aspects microstructuraux en fonction de la déformation uniaxiale du iPP.

CHAPITRE III

Cristallinité et diffusion Raman

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous étudions la morphologie semi-cristalline du polypropylène isotactique, noté iPP. Nous nous attachons à caractériser par diffusion Raman sa phase amorphe et cristalline, son taux de cristallinité et ses différents polymorphes cristallins.

Dans un premier temps, nous avons recherché à identifier dans le spectre Raman les marqueurs distincts de la phase amorphe et ceux de la phase cristalline. Pour y parvenir nous avons réalisé par spectroscopie Raman le suivi *in situ* de la fusion et de la cristallisation d'un échantillon de iPP. Les évolutions spectrales observées en fonction de la température sont comparées aux thermogrammes issus des analyses par calorimétrie différentielle à balayage, noté DSC, du paragraphe II.3.2.

Dans un second temps, nous avons sélectionné plusieurs bandes de diffusion susceptibles de suivre l'évolution du taux de cristallinité du iPP. Nous les avons utilisées sous la forme d'un critère spectral que nous avons ensuite testé sur du iPP soumis à différents états de déformation. Les résultats sont comparés à ceux issus de la diffraction de rayons X, noté RX.

Enfin, nous avons relevé les différences spectrales observées entre deux polymorphes cristallins du iPP à savoir la phase monoclinique- α et hexagonale- β .

III.2 Phase amorphe et cristalline

Nous suivons la fusion et la cristallisation du iPP par spectroscopie Raman. Pour cela nous utilisons une platine chauffante que nous plaçons sous l'objectif du microspectromètre Raman. Une description détaillée du dispositif, du cycle thermique et des conditions d'acquisitions utilisées est donnée au paragraphe II.3.3.

Les figures III.1.a-c montrent les spectres enregistrés aux températures de 25, 168 et 200 °C dans la gamme spectrale allant de 750 à 880 cm^{-1} . Nous y observons trois bandes de diffusion positionnées à 809, 835 et 842 cm^{-1} . A la température ambiante, les bandes à 809 et 842 cm^{-1} sont prédominantes par rapport à celle située à 835 cm^{-1} . A la température de 168 °C, très proche de la température de fusion relevée par DSC au paragraphe II.3.2

($T_f = 169\text{ °C}$), la tendance s'inverse car on observe une diminution de l'intensité de deux bandes à 809 et 842 cm^{-1} et une augmentation de celle localisée à 835 cm^{-1} . Enfin à 200 °C , bien au-delà de la température de fusion, nous constatons la domination de la bande à 835 cm^{-1} .

Les figures III.2.a-c montrent les spectres enregistrés à 25 , 168 et 200 °C dans une seconde gamme spectrale qui s'étend de 950 à 1015 cm^{-1} et dans laquelle nous notons la présence de deux bandes de diffusion. A la température ambiante, elles se localisent précisément à 973 et 998 cm^{-1} . Lorsque la température atteint 168 °C , nous observons l'apparition de deux autres bandes très proches des précédentes et positionnées exactement à 968 et 1003 cm^{-1} . Enfin à 200 °C , nous constatons la disparition complète des deux bandes initialement présentes à 25 °C et la persistance de celles apparues à 168 °C .

L'explication de ces observations est directement liée à la régularité conformationnelle de la chaîne macromoléculaire du iPP. Nous avons vu que la macromolécule de polypropylène est composée par la répétition de l'unité monomère du propylène (Annexe A). Elle présente une isomérisie de conformation due à la libre rotation des liaisons covalente C-C. La littérature montre que la diffusion Raman est sensible à la conformation (Tadokoro 1965, Snyder 1964, Zerbi 1968, Fraser 1973, Khafagy 2006).

Dans les régions amorphes, les macromolécules présentent une irrégularité conformationnelle liée au positionnement spatial aléatoire du groupement alkyle CH_3 le long de la chaîne. C'est d'ailleurs en partie pour cette raison que les chaînes ne cristallisent pas. Ce manque de symétrie rend impossible le couplage vibrationnel entre unités chimiques voisines car les mouvements d'oscillations sont bloqués par les nombreux défauts isomériques. Ainsi chaque monomère peut être vu comme une molécule isolée dont les liaisons chimiques vibrent selon des modes propres que nous appelons les modes fondamentaux.

En revanche les chaînes appartenant à la phase cristalline présentent une régularité conformationnelle en hélice 3_1 qui autorise des couplages vibrationnels intra-moléculaires. Ils correspondent à des vibrations en phase de plusieurs segments de monomères constituant la macromolécule. Ces couplages ont pour conséquence l'apparition de modes de vibration que nous appelons les modes de régularité. Sur le spectre, cela se traduit typiquement par le décalage de certaines bandes de diffusion dans la proximité de celles correspondant aux modes fondamentaux.

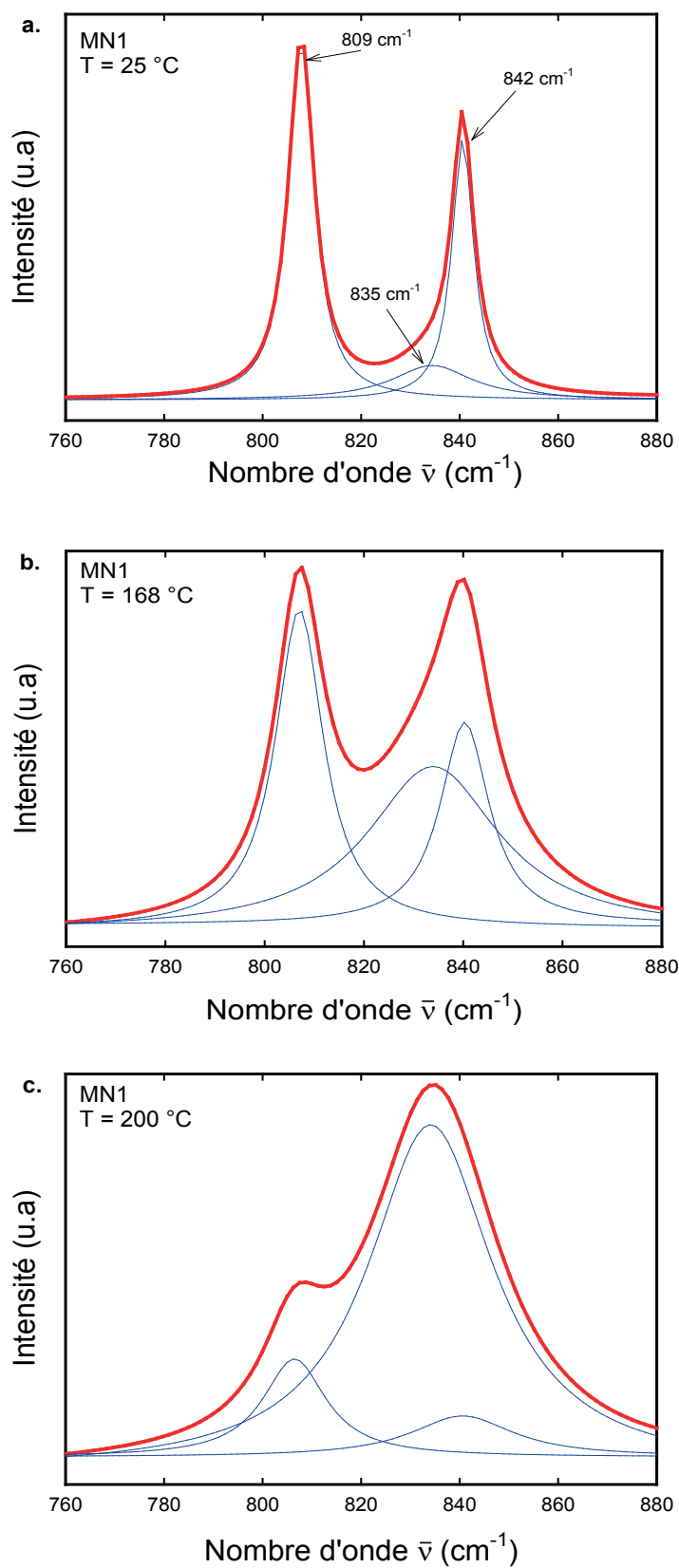


Figure III.1: Déconvolution des spectres Raman du iPP enregistrés à **a.** 25 °C, **b.** 168 °C et **c.** 200 °C dans la gamme spectrale de 760 à 880 cm^{-1} .

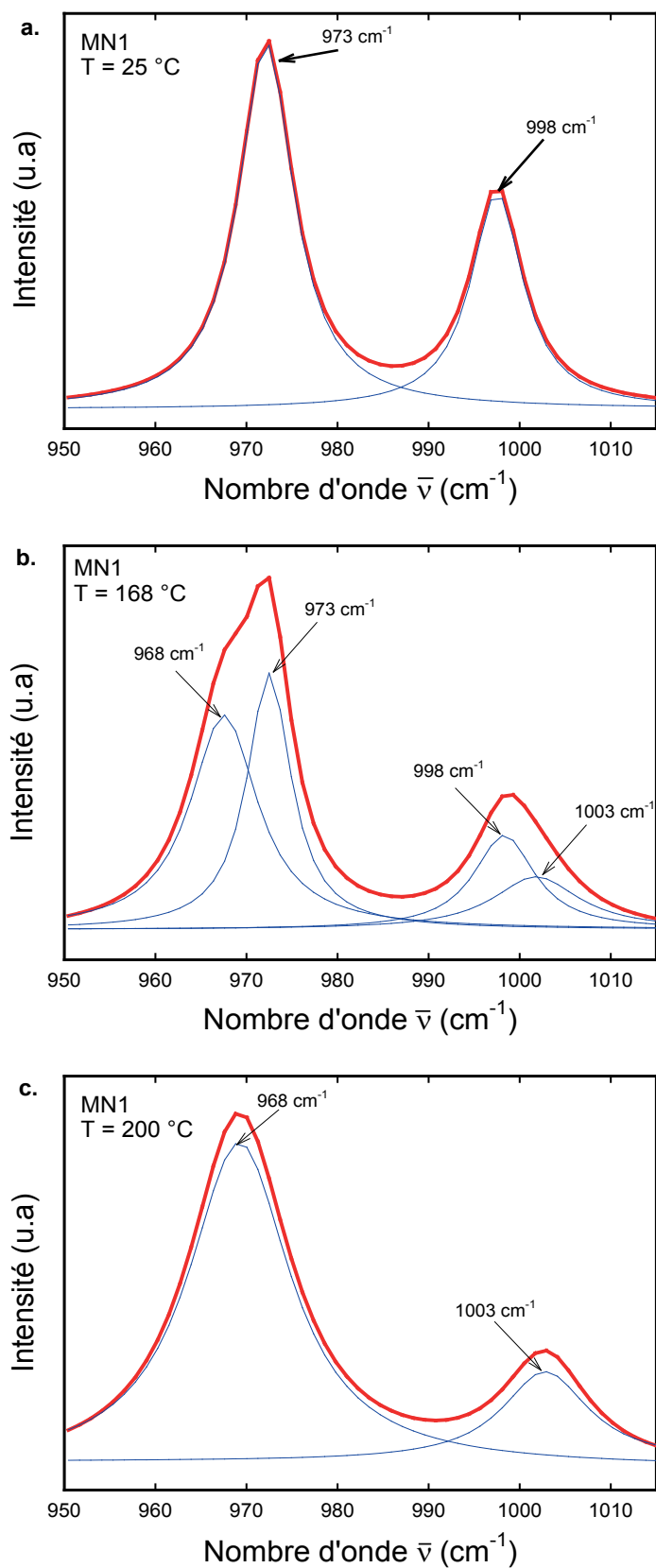


Figure III.2: Déconvolution des spectres Raman du iPP enregistrés à **a.** 25 °C, **b.** 168 °C et **c.** 200 °C dans la gamme spectrale de 950 à 1015 cm⁻¹.

La fusion des cristaux de iPP correspond à la génération de défauts conformationnels au sein des macromolécules et donc à la disparition de modes de régularité au profit des modes fondamentaux. En s'appuyant sur la littérature et sur nos résultats, le tableau III.1 propose de classer chaque bande de diffusion observée à basse (25 °C) et à haute température (200 °C) en mode fondamentaux ou de régularité.

Les bandes situées à 809 et 842 cm^{-1} sont composées principalement par des modes de régularité mais aussi, de façon minoritaire, par des modes fondamentaux puisqu'elles persistent au-delà de la température de fusion. La bande à 809 cm^{-1} est composée par 60 % de modes de régularité (phase cristalline) et 40 % de modes fondamentaux (phase amorphe). La bande à 842 cm^{-1} est composée par 65 % de modes de régularité et 35 % de modes fondamentaux. La bande à 835 cm^{-1} est complètement attribuée aux modes de vibrations fondamentaux et donc à la phase amorphe du iPP (Khafagy 2006).

A la température ambiante, les bandes à 973 et 998 cm^{-1} sont exclusivement associées aux modes de régularité de la macromolécule de iPP en conformation hélicoïdale. Au-delà de la température de fusion, celles-ci se déplacent respectivement vers 968 et 1003 cm^{-1} , modes de vibrations fondamentaux du monomère du propylène.

Fréquence (cm^{-1})				Attribution	Mode de vibration	Phase
T = 25 °C	Intensité	T = 200 °C	Intensité			
809	forte	809	faible	$\nu_s(\text{C-C}), r(\text{CH}_2)$	Régularité + Fondamentaux	Cristalline (60 %) + Amorphe (40 %)
835	faible	835	forte	$\nu_s(\text{C-C}), r(\text{CH}_3)$	Fondamentaux	Amorphe
842	forte	842	faible	$r(\text{CH}_2)$	Régularité + Fondamentaux	Cristalline (65 %) + Amorphe (35 %)
973	forte	-	-	$\nu_{as}(\text{C-C}), r(\text{CH}_3)$	Régularité	Cristalline
-	-	968	forte	$\nu_{as}(\text{C-C}), r(\text{CH}_3)$	Fondamentaux	Amorphe
998	forte	-	-	$r(\text{CH}_3)$	Régularité	Cristalline
-	-	1003	forte	$r(\text{CH}_3)$	Fondamentaux	Amorphe

Tableau III.1: Attribution de bandes de diffusion Raman aux modes de vibrations de liaisons chimiques du iPP. Classification de bandes selon leur appartenance à la phase cristalline et amorphe. ν_s = élongation symétrique, ν_{as} = élongation asymétrique, r = balancement. (Le tableau s'appuie sur les travaux de Tadokoro 1965, Snyder 1964, Zerbi 1968, Fraser 1973, Arruebarrena de Baez 1995, Brookes 1997 et Khafagy 2006).

Les figures III.3.a-b et III.4.a-b montrent respectivement l'évolution de l'intensité des bandes situées à 809, 835 et 842 cm^{-1} et à 973 et 998 cm^{-1} au cours d'un cycle de chauffage et de refroidissement. Nous comparons ces évolutions avec les thermogrammes de DSC du paragraphe II.2.3, enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. Lors de la montée en température, nous constatons que l'intensité des bandes à 809 et 842 cm^{-1} chute brusquement lorsque la température atteint la température de fusion $T_f = 169\text{ }^\circ\text{C}$ déterminée par DSC. De manière conjuguée, l'intensité de la bande à 835 cm^{-1} augmente brusquement à cette même température. Au refroidissement, l'évolution s'inverse pour une température de 138 $^\circ\text{C}$, celle-ci correspondant à la température de cristallisation $T_c = 138\text{ }^\circ\text{C}$ déterminée par DSC sous la même vitesse de refroidissement. Quant aux intensités des bandes à 973 et 998 cm^{-1} , elles s'annulent à $T_f = 169\text{ }^\circ\text{C}$ lors de la montée en température et réapparaissent à $T_c = 134\text{ }^\circ\text{C}$ lors du refroidissement. Le fait qu'elles s'annulent à haute température signifie bien qu'elles correspondent exclusivement à des modes de régularité de la chaîne macromoléculaire en conformation hélicoïdale.

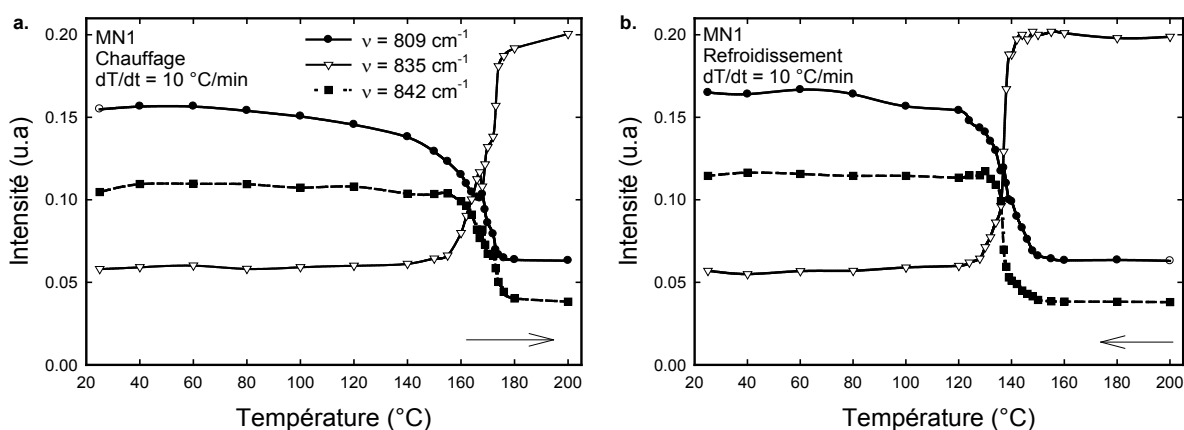


Figure III.3: Evolution de l'intensité des bandes de diffusion Raman à 809, 835 et 841 cm^{-1} lors a. du chauffage et b. du refroidissement du iPP.

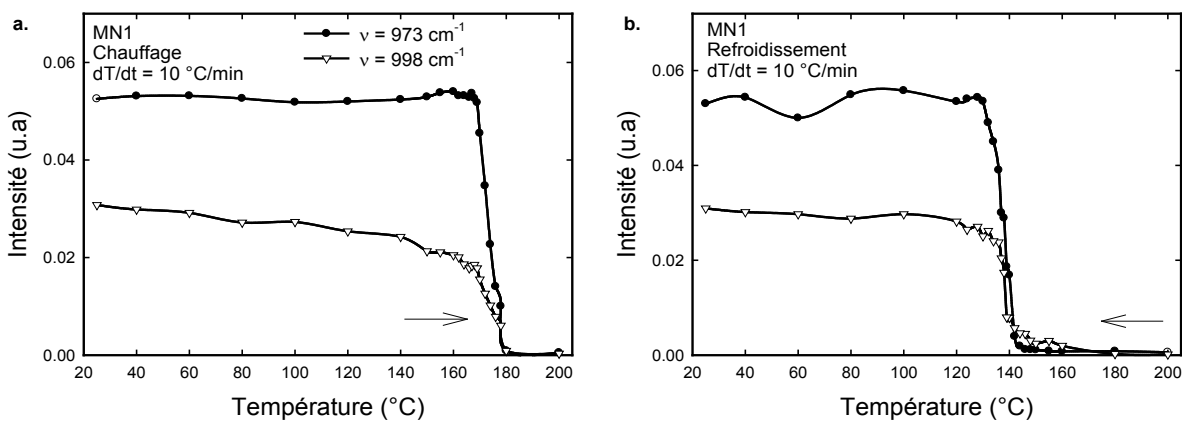


Figure III.4: Evolution de l'intensité des bandes de diffusion Raman à 973 et 998 cm^{-1} lors a. du chauffage et b. du refroidissement du iPP.

Nous avons montré une bonne concordance des températures de changements de phase du iPP entre les analyses par DSC et diffusion Raman. Ce résultat nous permet ainsi de distinguer les bandes relatives de la phase amorphe, localisées à 835 (100 %), 968 (100 %) et 1003 cm^{-1} (100 %), de celles de la phase cristalline à 809 (60 %), 842 (65 %), 973 (100 %) et 998 cm^{-1} (100 %). La suite du chapitre s'appuie sur ces données pour construire un critère spectral Raman permettant de remonter au taux de cristallinité du iPP.

III.3 Taux de cristallinité

Dans ce paragraphe nous proposons, sur la base de résultats précédents, un critère spectral Raman susceptible de rendre compte de la cristallinité du iPP. Pour vérifier sa pertinence, nous l'appliquons au iPP déformé uniaxialement à différents taux sachant qu'en parallèle nous réalisons sur les mêmes échantillons des analyses par diffraction des rayons X.

Tout d'abord nous expliquons comment les échantillons sont étirés. Pour chacun nous déterminons le taux de cristallinité par la diffraction de rayons X selon la procédure du paragraphe II.3.2. Enfin nous comparons les résultats obtenus avec ceux de la diffusion Raman.

III.3.1 Essais mécaniques préalables

Selon le protocole défini au paragraphe II.3.1, nous réalisons une série d'essais mécaniques de traction uniaxiale sur le iPP de notre étude. Les éprouvettes sont étirées à des déformations croissantes dans le stade de la déformation plastique. Les essais sont réalisés à 30 °C sous une vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1} . Lorsque la déformation vraie souhaitée ε_{zz} est atteinte, l'éprouvette de traction est soumise à un déchargement et à une recouvrance à contrainte nulle. Il en résulte une déformation vraie résiduelle, notée $\varepsilon_{zz,r}$, que nous déterminons après trois heures de recouvrance.

Les figures III.5.a-b présentent les évolutions de la contrainte vraie σ_{zz} respectivement en fonction de la déformation vraie ε_{zz} et du temps au cours des stades de chargement (0-1), de déchargement (1-2) et de recouvrance (2-3) pour une éprouvette déformée en chargement à $\varepsilon_{zz} = 0,8$. On observe une chute importante de la déformation vraie de 0,8 à 0,71 durant la phase de déchargement, puis de 0,71 à 0,54 pendant le stade de recouvrance. Elle diminue donc rapidement pendant la phase de décharge et progressivement pendant la recouvrance.

Elle se stabilise quasiment au bout de trois heures, temps à partir duquel on considère que la structure du matériau n'évolue quasiment plus. La figure III.5.c présente la superposition des courbes contrainte vraie σ_{zz} – déformation vraie ε_{zz} obtenues au cours des essais de traction pour différentes déformations en chargement ε_{zz} . Au total nous avons huit éprouvettes correspondant chacune à un état de déformation résiduelle, $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,008, 0,045, 0,15, 0,36, 0,54, 0,65$ et $0,75$. La figure III.5.d met en évidence une évolution quasiment linéaire de la déformation résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ en fonction de la déformation vraie sous charge ε_{zz} .

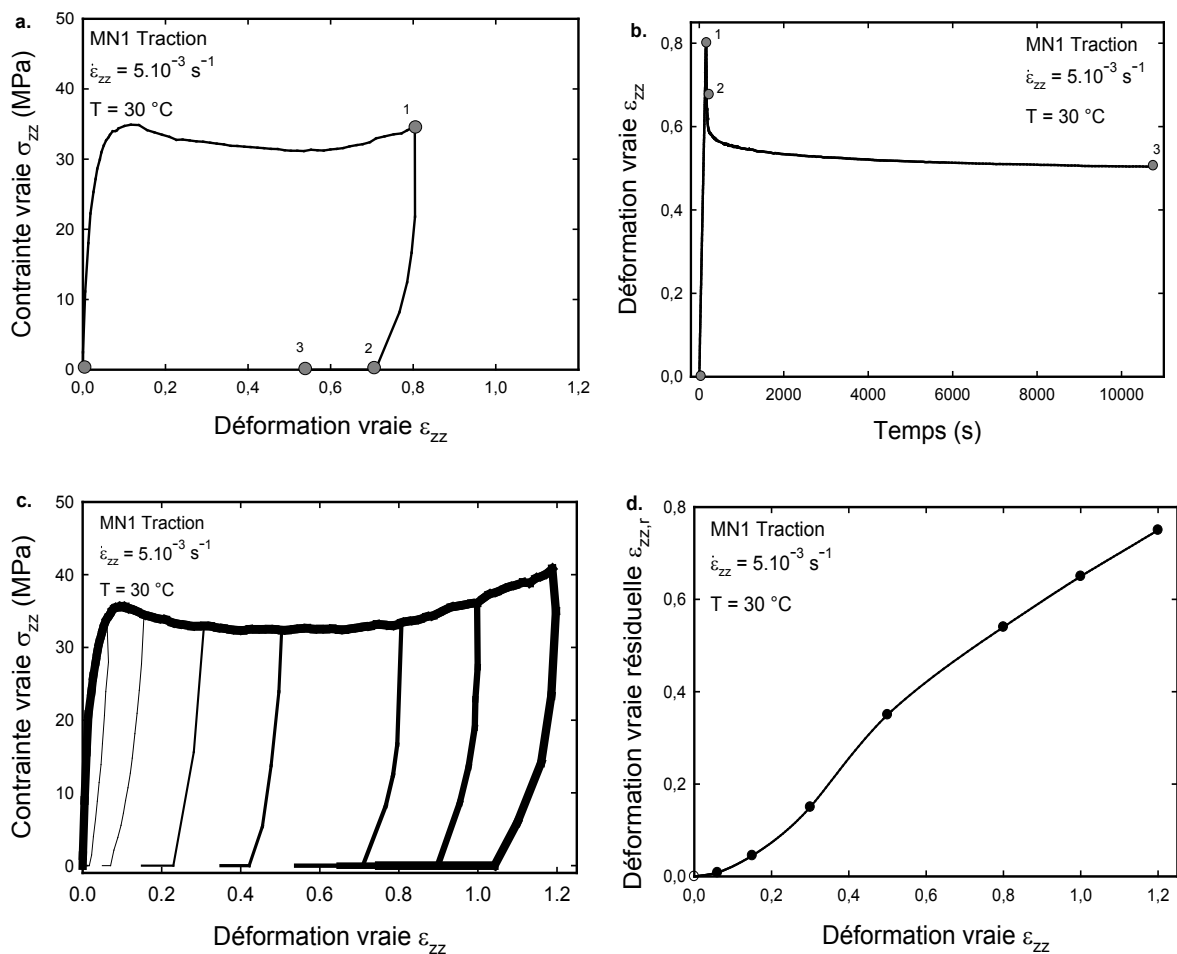


Figure III.5:

- a.** Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP.
- b.** Evolution de la déformation vraie ε_{zz} du iPP en fonction du temps.
- c.** Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} lors d'essais de chargement/déchargement/recouvrance pour différentes déformations vraies ε_{zz} en chargement du iPP.
- d.** Evolution de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ en fonction de la déformation vraie en chargement ε_{zz} .

III.3.2 Analyses par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées sur un montage Bragg-Brentano au niveau du Volume Élémentaire Représentatif (VER) des éprouvettes déformées. Le protocole expérimental est défini au paragraphe II.3.2. Les figures III.6.a-d montrent les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les éprouvettes déformées à $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$. Nous distinguons sur chacun les pics de diffraction des plans cristallographiques de la maille monoclinique- α du iPP, répertoriés au paragraphe II.3.2, et le halo de diffusion de la phase amorphe. Une procédure de déconvolution est appliquée pour chacun afin de bien séparer les contributions respectives des phases amorphe et cristalline. Au cours de la déformation, les diffractogrammes mettent en évidence une diminution de l'intensité des pics de diffraction de la phase cristalline au profit d'une augmentation de l'intensité du halo de diffusion de la phase amorphe.

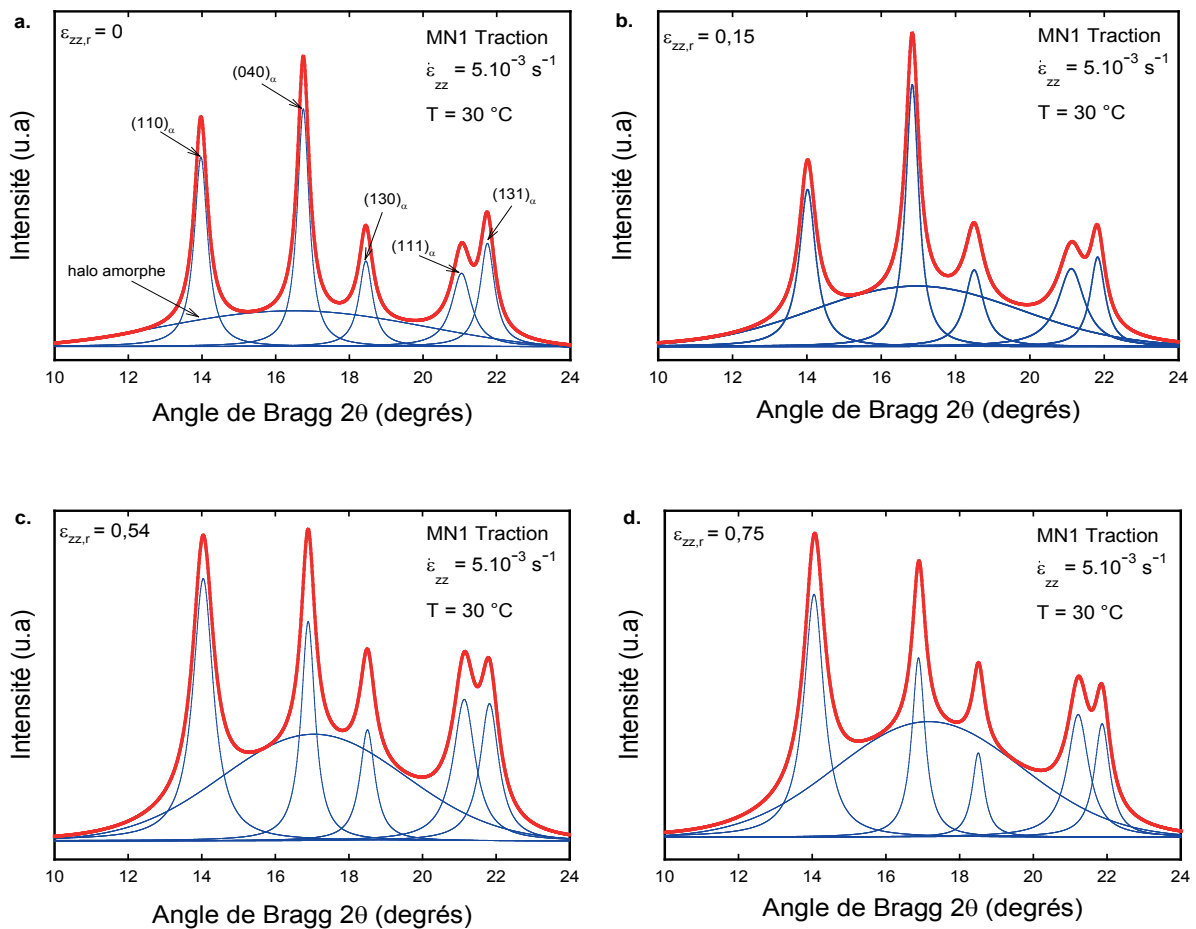


Figure III.6: Déconvolution des diffractogrammes de diffraction des rayons X du iPP déformé uniaxialement à **a.** $\varepsilon_{zz,r} = 0$, **b.** $\varepsilon_{zz,r} = 0,15$, **c.** $\varepsilon_{zz,r} = 0,54$ et **d.** $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$.

Pour chaque état de déformation résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$, nous calculons un taux de cristallinité moyen en masse, noté $\langle X_{cm}^{RX} \rangle$. La figure III.7 présente l'évolution de $\langle X_{cm}^{RX} \rangle$ en fonction de $\varepsilon_{zz,r}$. La courbe montre que la proportion massique de la phase cristalline diminue de manière régulière avec la déformation plastique. Elle passe de 66,5 % pour $\varepsilon_{zz} = 0$ à 56 % pour $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$. Le matériau perd 10 % de sa cristallinité au cours de la déformation plastique. Ces résultats sont conformes avec ceux observés par Dahoun (1992) et G'sell (1997). Il est important de remarquer que la perte de cristallinité est moins marquée aux très faibles déformations du stade viscoélastique.

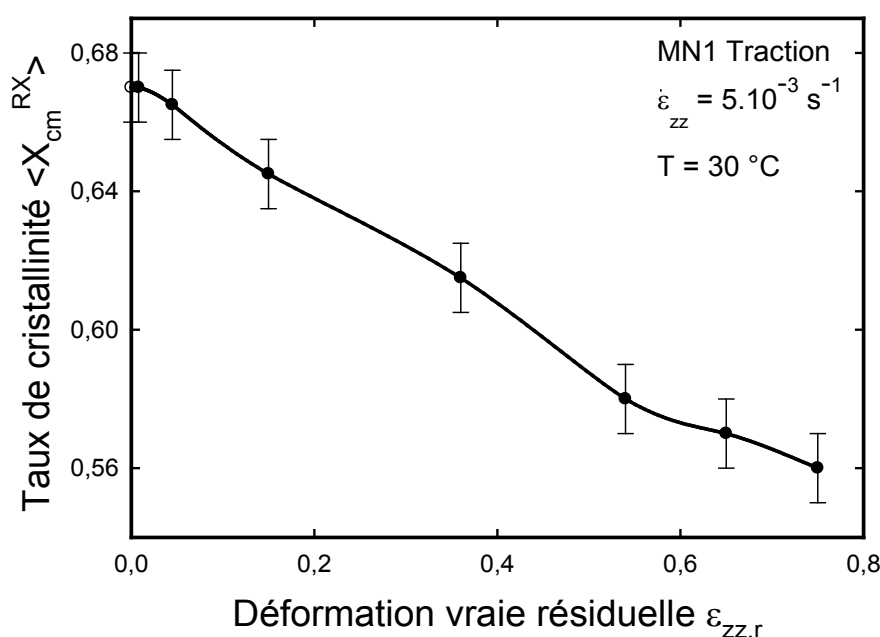


Figure III.7: Evolution du taux de cristallinité moyen en masse $\langle X_{cm}^{RX} \rangle$, déterminé par diffraction des rayons X, en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ du iPP.

III.3.3 Analyse par diffusion Raman

Les analyses de diffusion Raman ont été menées le même jour sur les mêmes éprouvettes que celles utilisées pour l'analyse par diffraction des rayons X. La zone analysée reste la zone déformée des éprouvettes (VER). Les spectres sont enregistrés dans une configuration non polarisée de la lumière. Nous avons particulièrement considéré la plage des nombres d'ondes allant de 760 à 880 cm^{-1} . Ce choix s'appuie sur les résultats précédents issus de l'étude par diffusion Raman de la fusion et de la cristallisation du iPP qui nous ont permis d'identifier distinctement des bandes de diffusion principalement attribuées à la phase cristalline (809 et 842 cm^{-1}) et une bande exclusivement à la phase amorphe (835 cm^{-1}).

Les figures III .8.a-d montrent les spectres obtenus sur les échantillons déformés à $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$. La procédure de déconvolution spectrale utilisée permet de séparer la contribution respective de chacune des bandes considérées (annexe B). Au cours de la déformation, les spectres Raman montrent une diminution de l'intensité des bandes attribuées à la phase cristalline et parallèlement une augmentation de celle attribuée à la phase amorphe.

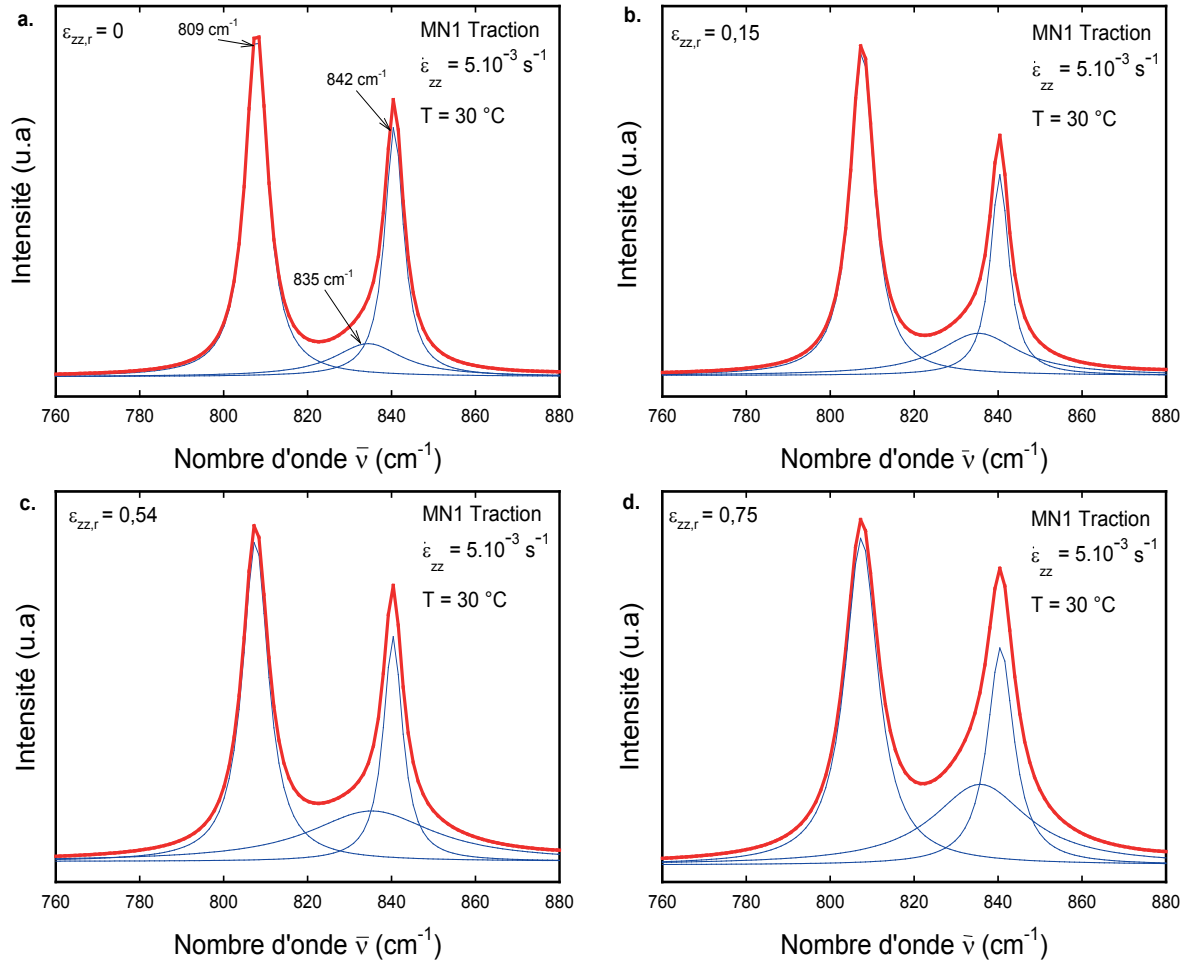


Figure III.8: Déconvolution des spectres Raman du iPP déformé à $\varepsilon_{zz,r} = 0$ **a.**, $\varepsilon_{zz,r} = 0,15$ **b.**, $\varepsilon_{zz,r} = 0,54$ **c.** et $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$ **d** dans la gamme spectrale de 760 à 880 cm^{-1} .

Nous proposons de suivre l'évolution de la cristallinité du iPP en étudiant la variation de l'intensité intégrée I de ces bandes à 809, 835 et 842 cm^{-1} sous la forme du rapport R_c suivant (équation [III.1]):

$$R_c = \frac{I_{809} + I_{842}}{I_{809} + I_{842} + I_{835}} \quad [\text{III. 1}]$$

Ce rapport représente, dans la plage de nombres d'ondes considérés, la somme des contributions de la phase cristalline sur la somme totale des contributions de la phase cristalline et amorphe. Ce rapport est construit sur le même principe que celui défini pour la diffraction des rayons X.

La figure III.9 présente l'évolution de $\langle X_{cm}^{RX} \rangle$ et de R_c en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. A l'état non déformé, R_c est égal à 0,81. Nous observons de faibles variations de ce dernier dans le domaine viscoélastique. En revanche il diminue de manière régulière dans le domaine plastique plus précisément à partir de $\varepsilon_{zz,r} = 0,045$. Il atteint un minimum de 0,68 pour la déformation résiduelle maximale atteinte $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$.

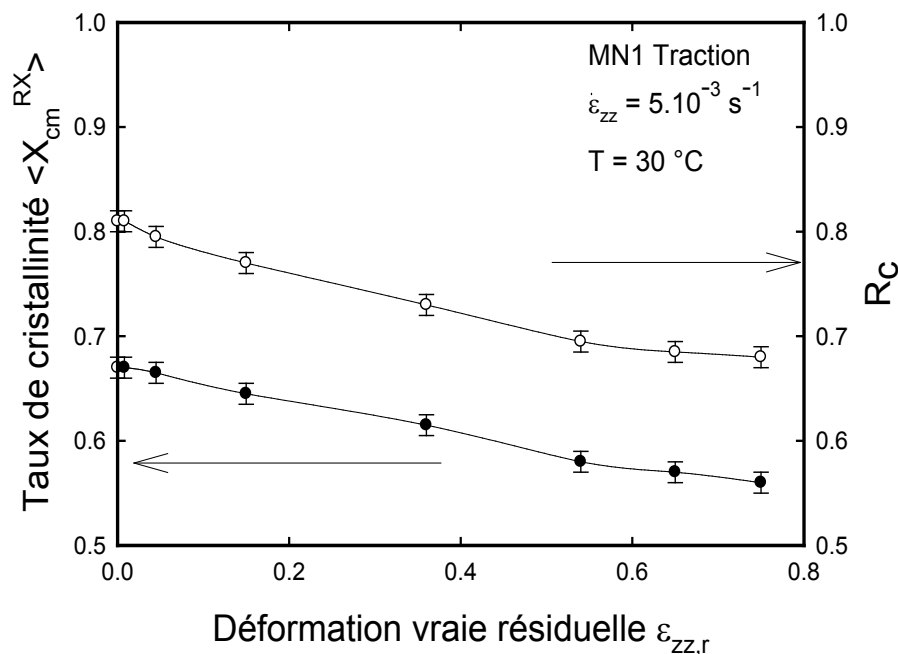


Figure III.9: Evolution du taux de cristallinité moyen $\langle X_{cm}^{RX} \rangle$ et du rapport Raman R_c en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ du iPP.

III.3.3 Comparaison des résultats

Le rapport R_c suit une évolution parallèle avec le taux de cristallinité $\langle X_{cm}^{RX} \rangle$ mais ils ne se superposent pas. La différence observée est constante quel que soit l'état de déformation du matériau. Nous expliquons cet écart rémanent par le choix des bandes de diffusion utilisées pour construire le rapport R_c . Nous avons opté pour les trois bandes, 809, 835 et 842 cm^{-1} , car contrairement à celles à 973 et 998 cm^{-1} , elles sont suffisamment éloignées les unes des autres pour minimiser le risque d'erreurs générées par la déconvolution spectrale. Ce n'est pas le cas

des bandes à 973 et 998 cm^{-1} . Mais en faisant ce choix, R_c surestime systématiquement le taux de cristallinité car les bandes à 809 et 842 cm^{-1} sont constituées par une contribution de la phase amorphe respectivement à une hauteur de 40 et 35 %. Nous pouvons le vérifier à la figure III.10 en traçant l'évolution de R_c après avoir éliminé la contribution amorphe dans les bandes à 809 et 842 cm^{-1} . L'écart entre le taux de cristallinité $\langle X_{\text{cm}}^{\text{RX}} \rangle$ déterminé par diffraction des rayons X et le critère R_c corrigé s'est considérablement réduit. Malgré cette correction il subsiste toujours une erreur résiduelle d'environ 3 % qui est probablement liée au fait que la gamme spectrale choisie de 800 à 850 cm^{-1} est trop restrictive par rapport à l'ensemble du spectre.

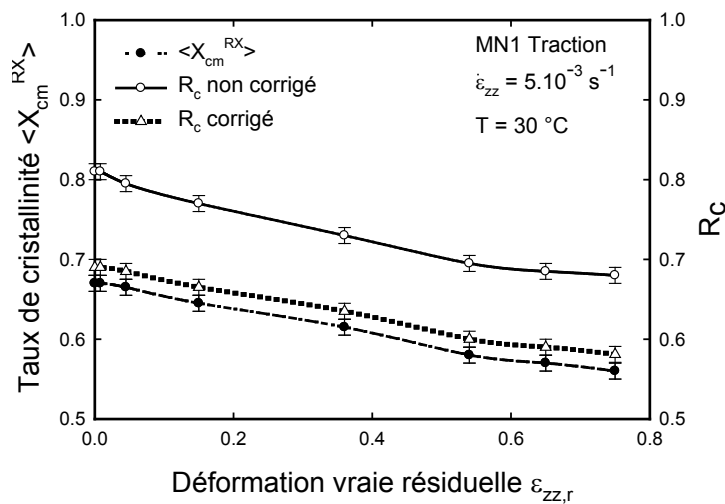


Figure III.10: Evolution du taux de cristallinité moyen $\langle X_{\text{cm}}^{\text{RX}} \rangle$ déterminé par diffraction des rayons X et du rapport Raman R_c (avant et après correction de la contribution amorphe des bandes à 809 et 842 cm^{-1}) en fonction de la déformation vraie résiduelle $\epsilon_{zz,r}$ du iPP.

La figure III.11 compare les taux de cristallinité moyen en masse $\langle X_{\text{cm}}^{\text{RX}} \rangle$ obtenus par diffraction des rayons X et les rapports R_c déterminés par diffusion Raman. Une très bonne corrélation est obtenue entre les deux séries de résultats puisque le coefficient de corrélation linéaire est égal à 0,989. La régression linéaire permet de déterminer un taux de cristallinité moyen en masse à partir d'un critère spectral Raman R_c selon la relation suivante (équation [III.2]):

$$\langle X_{\text{cm}}^{\text{RX}} \rangle = 0,81 \cdot R_c + 0,003 \quad [\text{III. 2}]$$

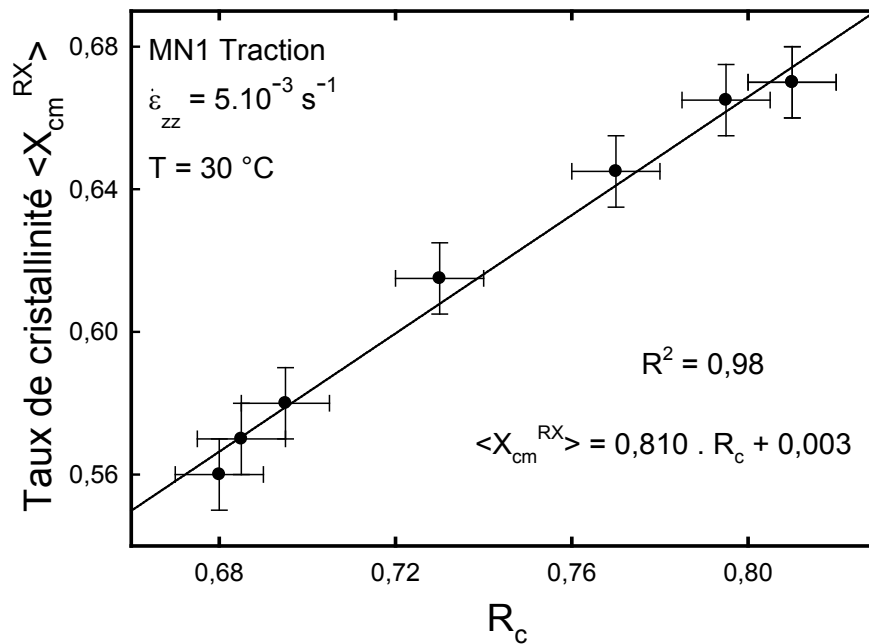


Figure III.11: Corrélation des résultats issus de la diffraction des rayons X ($\langle X_{cm}^{RX} \rangle$) avec ceux issus de la spectroscopie Raman (R_c).

III.4 Polymorphisme cristallin

La phase cristalline du iPP est sujette, selon les conditions thermomécaniques de la mise en forme, à un polymorphisme cristallin. Les polymorphes se distinguent par une maille cristalline différente à l'échelle du réseau cristallin et par une croissance différente à l'échelle de la superstructure sphérolitique. Comme cela est exposé dans l'annexe A, la littérature reporte l'existence de trois polymorphes cristallins connus sous les termes α , β et γ qui présentent respectivement une maille cristalline monoclinique, hexagonale et triclinique. L'annexe A reporte pour chacun les paramètres de la maille cristalline correspondante ainsi que les conditions thermomécaniques requises pour leur développement respectif. Nous proposons de rechercher par spectroscopie Raman les différences spectrales permettant de distinguer sans ambiguïté la présence d'une phase cristalline α et d'une phase β . Nous nous sommes concentrés sur ces deux polymorphes car se sont ceux que nous avons rencontrés dans notre matériau et parce qu'ils constituent les variétés les plus fréquemment observées.

Dans ce but, nous observons la microstructure du iPP par microscopie optique, notée MO, et nous sélectionnons une zone comportant à la fois un sphérolite α et un β . Sur chacun nous enregistrons des spectres de diffusion Raman et nous discutons de différences observées.

III.4.1 Analyse par microscopie optique

La figure III.12 présente la micrographie optique obtenue en transmission et en lumière polarisée à partir d'une coupe du polypropylène réalisée au microtome. Les conditions de préparation des lames minces sont détaillées au paragraphe II.3.2. Nous avons isolé deux types de sphérolites caractérisés chacun par un contraste de phase différent. Au centre nous observons un sphérolite dont le contraste est plus clair que ceux qui l'entourent. De nombreux auteurs, Samuels 1972, Basset 1984 et Norton 1985) ont expliqué l'origine du contraste de phase en considérant à la fois la nature diélectrique des polymères semi-cristallins et la morphologie du sphérolite (croissance uniaxiale ou biaxiale). Ils montrent que les sphérolites β se distinguent des α de par leur biréfringence négative et présentent une teinte beaucoup plus claire. La forme concave du sphérolite central, dont l'origine est liée aux conditions thermodynamique et cinétique de sa croissance, permet de confirmer qu'il s'agit d'un sphérolite β (Labour 2001).

III.4.2 Analyse par diffusion Raman

A partir de la micrographie de la figure III.12, nous enregistrons un spectre sur un sphérolite α et un autre sur le sphérolite β . Les spectres sont présentés à la figure III.13a-b dans deux gammes spectrales : une qui s'étend de 800 à 850 cm^{-1} et une seconde de 1020 à 1060 cm^{-1} . En présence d'un sphérolite β , les bandes de diffusion Raman à 809 et 842 cm^{-1} se décalent vers les nombres d'onde supérieurs alors que la bande à 1040 cm^{-1} ne se déplace pas. Le décalage de la bande à 842 cm^{-1} est plus important que celui de la bande à 809 cm^{-1} . En effet il est de 1 cm^{-1} dans le premier cas contre 0,5 cm^{-1} dans le second. Le tableau III.2 regroupe les positions de chaque bande de diffusion Raman dans le cas d'un sphérolite α et β .

Le décalage en position d'une bande de diffusion Raman s'explique par une modification de la fréquence de modes de vibration d'une liaison chimique. Une telle situation s'observe lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte mécanique. Dans notre cas nous émettons deux hypothèses:

La première est relative à une contrainte mécanique d'origine «externe» à la maille cristalline et qui est liée à la croissance séquentielle des sphérolites α et β . Il est envisageable que les sphérolites β soient soumis à une contrainte de compression en présence de sphérolites α . Dans cette éventualité, la contrainte de compression doit être maximale à la

frontière du sphérolite β et diminue vers son centre. Le décalage en position observé précédemment doit respecter cette évolution.

La seconde hypothèse pouvant expliquer le décalage de certaines bandes de diffusion en présence d'un polymorphe cristallin est relative à une contrainte d'origine «interne» à la maille cristalline. En effet les distances inter-macromolécules étant différentes dans la maille monoclinique- α et la maille hexagonale- β , il est envisageable qu'un rapprochement (ou un éloignement) des chaînes occasionne une gêne stérique (ou une liberté stérique) pouvant induire une perturbation des modes de vibration des liaisons covalentes des macromolécules. Dans cette éventualité, la contrainte doit se répartir uniformément sur l'ensemble du sphérolite et le décalage en position doit y être uniforme.

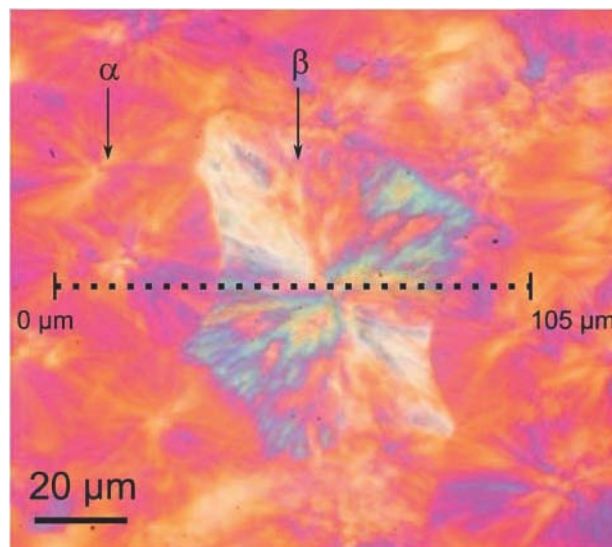


Figure III.12: Micrographie obtenue en microscopie optique en transmission et en lumière polarisée à partir d'une coupe microtomique du iPP de 25 µm d'épaisseur.

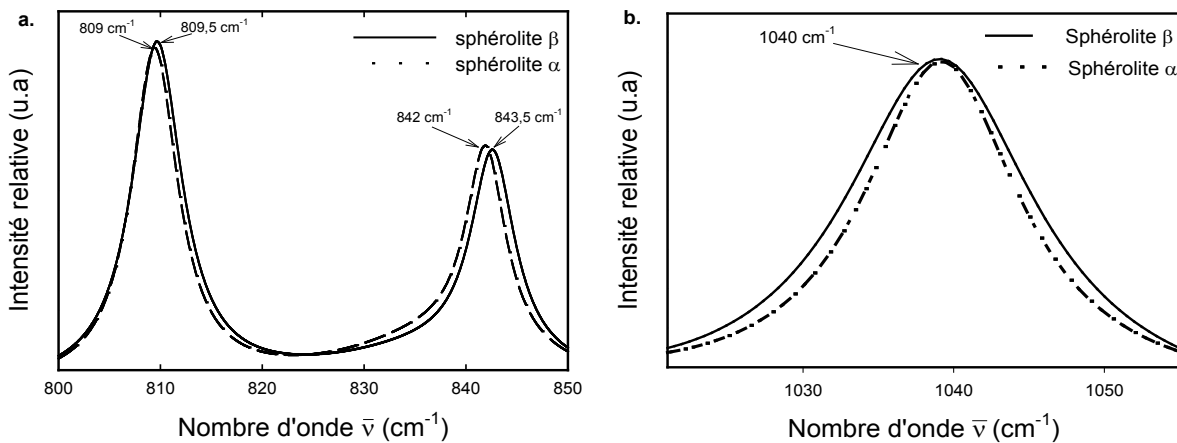


Figure III.13: Spectres de diffusion Raman enregistrés sur un sphérolite α et β du iPP **a.** de 800 à 850 cm^{-1} et **b.** de 1020 à 1060 cm^{-1} .

Polymorphe	fréquence (cm ⁻¹)							
	α -iPP	809	835	842	900	940	973	998
β -iPP	809,5	835	843	900,5	941	973,5	999	1040
α -iPP	1101	1153	1166	1218	1255	1296	1305	1326
β -iPP	1101,5	1153,5	1167	1219	1256,5	1297,5	1306,5	1326,(
α -iPP	1357	1376	1434	1456				
β -iPP	1359	1378	1436	1458				

Tableau III.2: Position des bandes de diffusion Raman pour les polymorphes cristallins α et β du iPP.

Pour clarifier l'origine du décalage, nous réalisons un profil linéaire de mesures sur la coupe microtomique du iPP observée à la figure III.12. Le profil, d'une longueur totale de 105 μm , débute dans un sphérolite α , traverse le sphérolite β puis se termine dans un autre sphérolite α . Un spectre est enregistré tout les 2,5 μm et pour chacun nous relevons la position des bandes de diffusion. Les figures III.14 reportent l'évolution de la position normée ν/ν_0 (ν_0 est la position pour le sphérolite α) des bandes à 809, 842 et 1040 cm^{-1} le long du profil. Quelle que soit l'amplitude du décalage, nous notons que les profils sont relativement constants au sein du sphérolite β . Cela suppose que le décalage n'est pas dû à la compression des sphérolites α mais bien aux distances inter-moléculaires différentes dans chaque maille cristalline (Martin 2009).

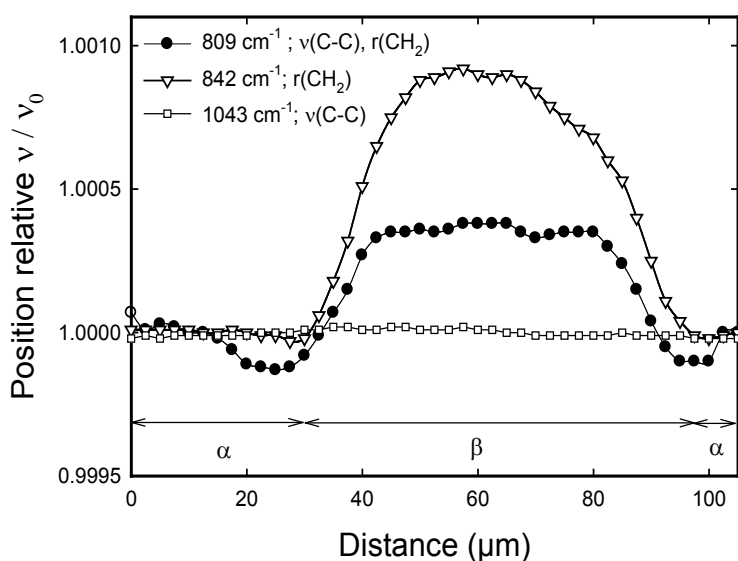


Figure III.14: Evolution de la position relative ν / ν_0 des bandes de diffusion Raman à 809, 842 et 1043 cm^{-1} le long d'un profil linéaire traversant un sphérolite β .

En s'appuyant sur la littérature (Tadokoro 1965, Snyder 1964, Zerbi 1968), nous notons que les bandes affectées par le décalage ont un point commun : elles sont toutes constituées par au moins une contribution d'un mode de vibration appartenant aux groupements alkyl latéraux -H et -CH₃. Goldstein (1973), Beckett (1985) et plus récemment Ellis (2004, 2008) montrent par spectroscopie infrarouge que ces groupements latéraux, et particulièrement les groupes méthyle CH₃, sont les plus aptes à subir des interactions inter-chaînes car la distance qui les sépare des groupements des chaînes voisines est la plus faible. D'ailleurs cela explique les spectres de la figure III.13 : la bande à 842 cm⁻¹ a le décalage le plus important car elle est exclusivement constituée par les modes de vibration $\nu(\text{CH}_2)$. La bande à 1040 cm⁻¹ ne se déplace pas car elle est exclusivement attribuée aux modes de liaisons C-C de la chaîne principale. Le décalage de la bande à 809 cm⁻¹ est intermédiaire car cette bande est constituée à la fois de modes de vibrations $\nu(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{C-C})$.

Dans le cas du sphérolite β , un décalage vers les fréquences supérieures montre que les liaisons latérales sont moins comprimées que dans la maille monoclinique. Les données cristallographiques de l'annexe A montrent en effet que le paramètre de maille a de la structure monoclinique, $a_\alpha = 0,665$ nm, est plus petit que celui de la structure hexagonale, $a_\beta = 1,908$ nm. Leur paramètre b est sensiblement identique dans les deux structures, $b_\alpha = 2,096$ nm, $b_\beta = 1,908$ nm, (Natta 1960).

Nous avons réalisé une cartographie par spectroscopie Raman de la même zone que celle observée en microscopie optique à la figure III.12. Pour cela, un spectre est enregistré tous les micromètres de 0 à 180 μ m dans les deux directions spatiales x et y . Pour chaque spectre nous déterminons le décalage en fréquence des bandes de diffusion Raman. La figure III.15 présente la cartographie de l'évolution de la position de la bande à 842 cm⁻¹. Celle-ci se déplace vers les hautes fréquences au passage du sphérolite β et permet de distinguer avec une bonne résolution la morphologie d'un sphérolite β au sein d'une matrice de sphérolite α . D'ailleurs la résolution est bien supérieure à celle obtenue par Ellis (2004) et Kressler (1998) en micro-spectroscopie infra-rouge. Les pourtours concaves caractéristiques d'un sphérolite β se dessinent nettement sur l'image. En revanche nous ne distinguons pas les interfaces sphérolite α - sphérolite α . La correspondance entre la microstructure observée en microscopie optique et celle reconstituée par spectroscopie Raman atteste bien de la sensibilité de la diffusion Raman aux interactions inter-moléculaires.

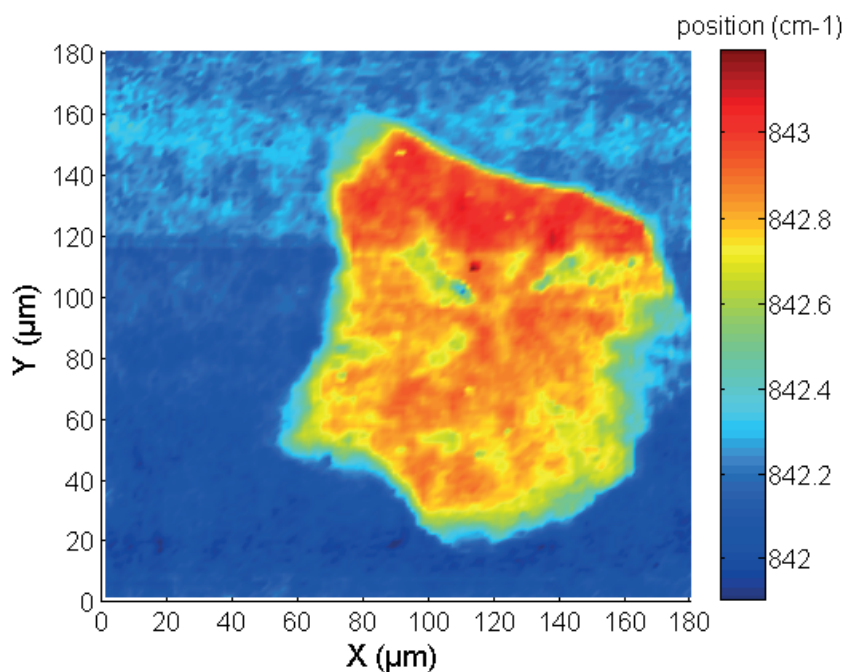


Figure III.15: Evolution de la position de la bande de diffusion Raman à 842 cm^{-1} dans une zone observée par MO contenant un sphérolite β (au centre) et des sphérolites α du iPP.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons caractérisé par spectroscopie Raman plusieurs aspects microstructuraux relatifs à la cristallinité du polypropylène isotactique.

Dans un premier temps, nous avons réalisé le suivi *in situ* par diffusion Raman de la fusion et de la cristallisation du iPP. Cette étape a été indispensable pour définir, en relation avec la littérature, les bandes appartenant à la phase amorphe (835 cm^{-1}) et celles appartenant à la phase cristallisée du iPP 809 (60%) et 842 cm^{-1} (65%).

Ces résultats nous ont permis de construire un critère spectral Raman susceptible de déterminer le taux de cristallinité du iPP. Nous l'avons appliqué à l'étude de la déformation uniaxiale. Il a été corrigé en fonction des résultats issus de la diffraction des rayons X.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons montré qu'il était possible de différencier par diffusion Raman la structure monoclinique α de la structure hexagonale β du iPP. La distinction se traduit par le décalage des bandes de diffusion correspondant aux liaisons alkyles latérales. Leur déplacement vers les fréquences supérieures en présence de la structure hexagonale montre que son origine est cristallographique, l'encombrement interchaîne étant moins important dans la maille hexagonale que dans celle monoclinique.

CHAPITRE IV

Orientation moléculaire et diffusion Raman

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous étudions l'orientation des chaînes macromoléculaires du polypropylène isotactique, noté iPP. Nous nous attachons à la caractériser par diffusion Raman. L'objectif est d'identifier dans le spectre les paramètres pertinents à la description de l'orientation des chaînes de la phase cristalline et de celles de la phase amorphe. Pour y parvenir nous menons une étude sur la déformation par traction uniaxiale du iPP car on sait qu'elle provoque l'orientation des macromolécules dans la direction de la sollicitation (Peterlin 1969, Samuels 1972, Schultz, 1974, Duffo 1990, Dahoun 1992, G'Sell 1997).

Sur les éprouvettes de traction précédemment utilisées au chapitre III pour la caractérisation du taux de cristallinité du iPP, nous réalisons des mesures par diffraction des rayons X sur film plan, notées WAXS, à partir desquelles nous déterminons les fonctions d'orientation de Hermans. Sur les mêmes éprouvettes nous menons des analyses de diffusion Raman en configuration polarisée de la lumière. Le choix de cette configuration est discuté et les résultats sont comparés à ceux obtenus par WAXS. Nous en déduisons deux critères spectraux susceptibles de suivre l'orientation moléculaire du iPP au cours de sa déformation: l'un pour les chaînes de la phase cristalline et le second pour celles de la phase amorphe.

Le chapitre se termine par deux études de cas qui mettent à profit l'utilisation de ces critères. La première porte sur la distribution spatiale des lamelles cristallines au sein des sphérolites α et β du IPP. La seconde s'intéresse au développement de la structure cœur/peau fréquemment observée dans les produits plastiques mis en forme par extrusion.

IV.2 Orientation moléculaire de la phase cristalline

IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X sur film plan

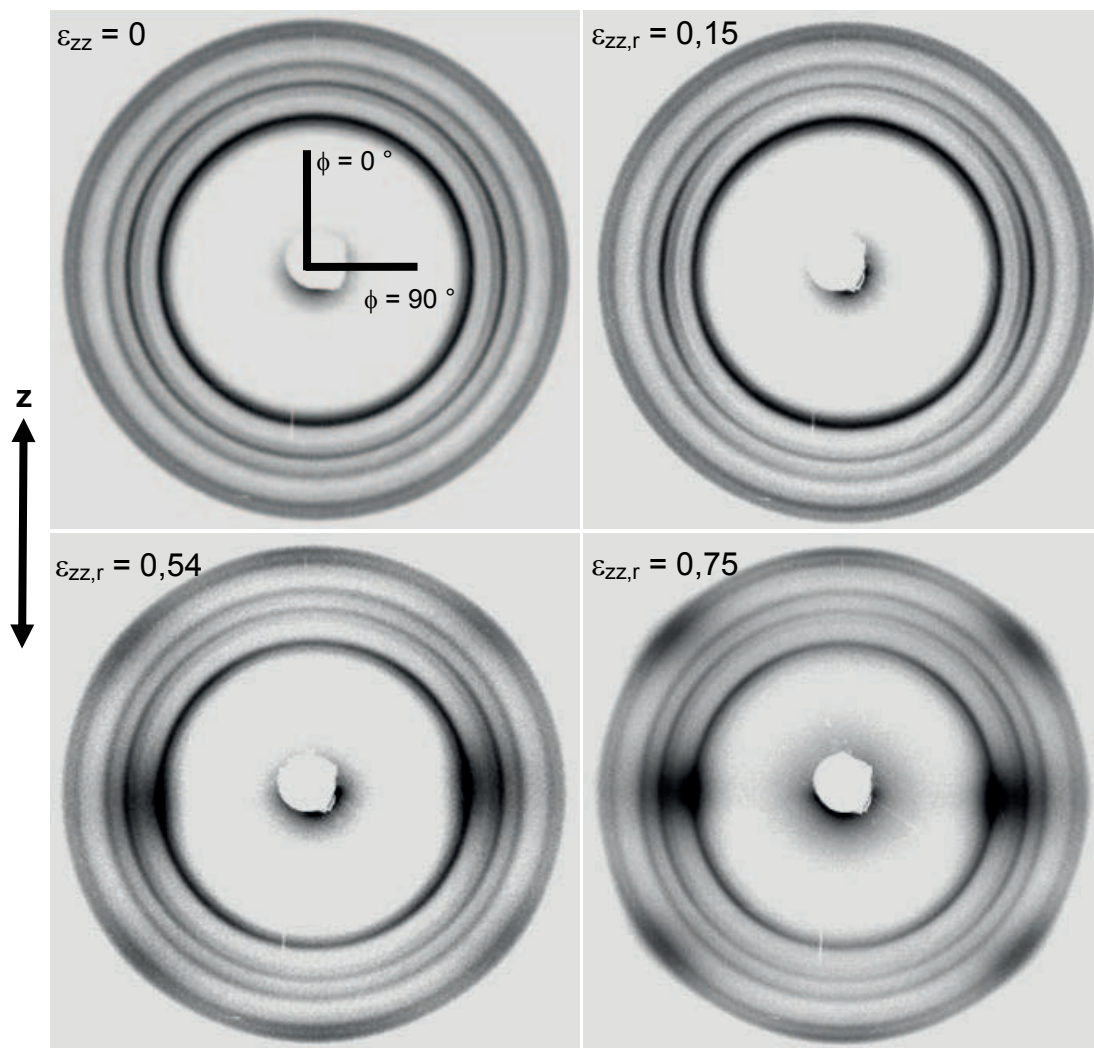
La diffraction des rayons X aux grands angles sur film plan (WAXS) est utilisée pour quantifier le degré de l'orientation moléculaire dans des éprouvettes étirées à différents états de déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,008, 0,045, 0,15, 0,36, 0,54, 0,65$ et $0,75$. Un descriptif de la technique et des informations pouvant en être extraites sont donnés au

paragraphe II.3.2. La figure IV.1 présente les clichés WAXS, $I(2\theta, \phi)$, obtenus sur les éprouvettes déformées à $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$. La direction de traction \mathbf{z} est repérée sur la figure. Les clichés mettent en évidence l'influence de la déformation uniaxiale sur l'allure des anneaux de diffraction des plans cristallographiques $(hkl)_\alpha$ de la maille monoclinique- α du iPP. A l'état non déformé, $\varepsilon_{zz} = 0$, l'intensité des anneaux est homogène. Pour des déformations croissantes, la répartition de l'intensité devient de plus en plus localisée. L'intensité des plans cristallographiques $(110)_\alpha$, $(040)_\alpha$ et $(130)_\alpha$ s'amplifie suivant la direction transversale pour $\phi = 90$ degrés, et diminue suivant la direction longitudinale pour $\phi = 0$ degré. Celle des plans $(111)_\alpha$ et $(131)_\alpha$ est plus importante selon la direction diagonale pour $\phi = 45$ degrés et plus faible dans les directions transversale et longitudinale, respectivement pour $\phi = 0$ et 90 degrés. Comme l'expliquent Peterlin (1969) et Samuels (1972), ces observations correspondent au développement d'une orientation cristalline préférentielle au sein du matériau.

Il est possible de quantifier l'orientation de la phase cristalline dans les trois directions de l'espace en déterminant les fonctions d'orientation de Hermans, notée f . Au cours de la traction uniaxiale du iPP, Dahoun (1992) a montré le développement d'une texture de fibres avec une distribution isotrope autour de la direction de traction. En tenant compte de cette symétrie cylindrique autour de l'axe de traction, l'exploitation des clichés WAXS plans est suffisante pour déterminer les fonctions d'orientation de Hermans. Dans notre étude nous avons considéré les fonctions $f_{c/z}$ et $f_{b/z}$ correspondant respectivement à l'orientation de l'axe \mathbf{c} et \mathbf{b} de la maille cristalline monoclinique- α du iPP par rapport à la direction de traction \mathbf{z} . Comme cela est défini au paragraphe II.3.2, leur détermination est basée sur l'évolution de l'intensité des pics de diffraction des plans cristallographiques $(110)_\alpha$ et $(040)_\alpha$ de 0 à 90 degrés.

La figure IV.2 reporte l'évolution de $f_{c/z}$ et $f_{b/z}$ en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. La fonction $f_{c/z}$ augmente avec la déformation alors que $f_{b/z}$ diminue. L'axe \mathbf{c} de la maille monoclinique qui coïncide aussi avec l'axe principal des macromolécules, tend à s'orienter parallèlement à l'axe de traction \mathbf{z} . L'axe \mathbf{b} s'oriente perpendiculairement à ce dernier.

L'évolution des deux fonctions d'orientation $f_{c/z}$ et $f_{b/z}$ avec la déformation marque sensiblement deux pentes ce qui indique que le développement de l'orientation cristalline dans le iPP n'est pas linéaire avec la déformation. L'orientation est faible dans le stade de la déformation viscoélastique et au début du stade de la déformation plastique. Puis elle s'accroît nettement à partir de $\varepsilon_{zz,r} = 0,15$ pour atteindre son maximum à $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$.



Figures IV.1: Evolution des clichés WAXS du iPP sollicité en traction uniaxiale.

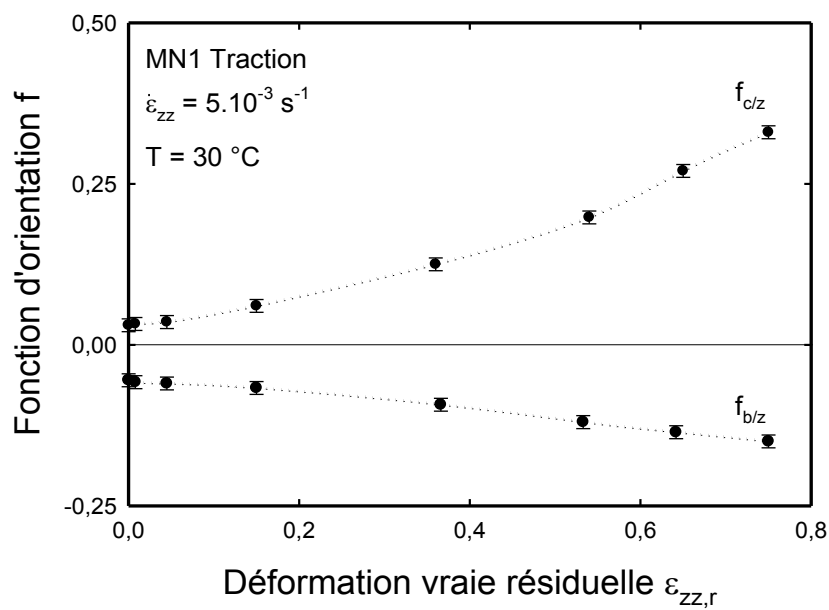


Figure IV.2: Evolution des fonctions d'orientation $f_{c/z}$ et $f_{b/z}$ de la phase cristalline monoclinique- α du iPP en fonction de la déformation uniaxiale vraie résiduelle $\epsilon_{zz,r}$.

IV.2.2 Analyse par diffusion Raman

Influence de la déformation sur le spectre Raman polarisé

Les analyses sont réalisées sur le Volume Élémentaire Représentatif (VER) des éprouvettes déformées. Nous choisissons de travailler dans une configuration polarisée du champ électrique de la radiation lumineuse incidente et diffusée. Lorsque les champs électriques de ces deux radiations sont parallèles à l'axe de traction \mathbf{z} , nous nommons la polarisation $\mathbf{P}//$. Lorsqu'ils lui sont perpendiculaires, nous la notons $\mathbf{P}\perp$.

Les figures IV.3.a-b présentent les spectres Raman obtenus sur une éprouvette non déformée puis déformée à $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$, dans les deux configurations de polarisation considérées, $\mathbf{P}//$ et $\mathbf{P}\perp$. Nous nous sommes intéressés aux bandes de diffusion Raman situées dans deux plages spectrales différentes, la première allant de 760 à 880 cm^{-1} et la seconde de 950 à 1020 cm^{-1} . Il s'agit des bandes positionnées à 809, 835, 842, 973 et 998 cm^{-1} et dont nous avons déjà discuté dans le chapitre précédent (tableau III.1). Nous avons montré lors des analyses de fusion et cristallisation que certaines peuvent être attribuées partiellement (809 et 842 cm^{-1}) ou totalement (973 et 998 cm^{-1}) aux chaînes en hélice de la phase cristalline du iPP. Nous nous intéressons tout d'abord à ces bandes de cristallinité.

La figure IV.3.a montre que pour un état non déformé, la direction de polarisation a peu d'influence sur l'allure générale du spectre. En revanche la figure IV.3.b indique que pour un état déformé à $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$, l'intensité des bandes de diffusion Raman est affectée par la direction de la polarisation. En effet dans la configuration $\mathbf{P}//$, nous notons une faible intensité pour celles situées à 842 et 998 cm^{-1} et une forte intensité pour celles à 809 et 973 cm^{-1} . Dans la configuration $\mathbf{P}\perp$, la tendance observée s'inverse. Ces évolutions s'expliquent en faisant correspondre les modes de vibrations et les liaisons chimiques de chacune des bandes considérées à l'organisation microstructurale du matériau. Les bandes situées à 809 et 973 cm^{-1} sont principalement attribuées aux modes de vibration des liaisons C-C du squelette carboné (tableau III.1). Celles localisées à 841 et 998 cm^{-1} correspondent principalement aux modes de vibrations des groupements alkyles (CH, CH₂ et CH₃) en position latérale sur la chaîne macromoléculaire (Snyder 1964, Tadokoro 1965, Zerbi 1968). Lorsque la direction de la polarisation est parallèle à l'axe principal des chaînes macromoléculaires, la diffusion Raman est excitée par les liaisons C-C et non par les groupements latéraux CH, CH₂ et CH₃ (Bower 1972, Cambon 1983, Luu 1983). Lorsque les chaînes s'orientent dans la direction de

la polarisation sous l'effet de la déformation uniaxiale, la proportion de liaisons C-C excitées par la diffusion Raman augmente. Cela se traduit sur le spectre par l'augmentation de l'intensité des bandes à 809 et 973 cm^{-1} et par la diminution de celles à 841 et 998 cm^{-1} . La situation s'inverse lorsque la direction de la polarisation est perpendiculaire à l'axe des chaînes. L'intensité des bandes à 809 et 973 cm^{-1} diminue et celle à 841 et 998 cm^{-1} augmente.

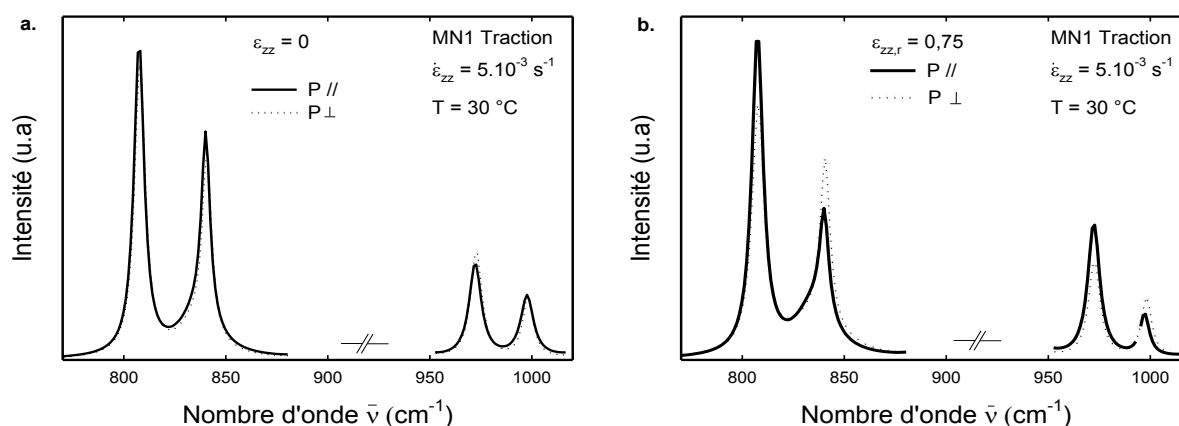


Figure IV.3: Influence de la direction de polarisation P// et P⊥ sur le spectre de diffusion Raman du iPP à l'état **a.** non déformé et **b.** déformé en traction uniaxiale à $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$.

Le fait que la polarisation n'ait aucune influence sur le spectre du iPP à l'état non déformé indique que les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sont orientées aléatoirement et de manière isotrope au sein du matériau. En revanche l'influence majeure de la polarisation sur le spectre de l'état déformé indique que les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline présentent une orientation privilégiée au sein du matériau celle-ci étant dirigée parallèlement à la direction de traction z . Cette anisotropie est étudiée plus en détail par spectroscopie Raman dans la partie qui suit. Pour cela nous analysons l'évolution du spectre polarisé de 0 à 90 degrés dans le plan des éprouvettes déformées.

Définition des fonctions d'orientation macromoléculaire

Les éprouvettes déformées sont positionnées sur une platine de rotation instrumentée permettant de les faire tourner autour d'un axe perpendiculaire à leur axe de traction z . Nous notons par ϕ l'angle entre l'axe z et la direction de polarisation \mathbf{P} qui est maintenue fixe tout au long de l'analyse. Le schéma de la figure IV.4 montre que \mathbf{P} est parallèle à z pour la position initiale $\phi = 0$ degré. Un spectre est enregistré sur le VER tous les 5 degrés de 0 à 90 degrés. Nous avons focalisé notre attention sur l'évolution de l'intensité intégrée I des deux bandes de diffusion situées à 973 et 998 cm^{-1} .

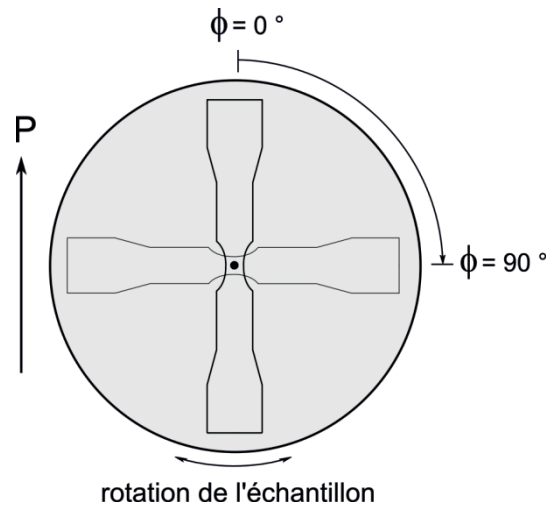


Figure IV.4: Protocole des mesures de diffusion Raman sur le iPP déformé en traction en fonction de l'angle ϕ entre la direction de traction z et celle de la polarisation P .

La figure IV.5.a reporte l'évolution de l'intensité relative I_ϕ / I_{90} de la bande à 973 cm^{-1} en fonction de l'angle de rotation ϕ pour quatre états de déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$. Pour l'ensemble des profils, l'intensité relative à la position 0 degré est supérieure à celle à 90 degrés. Le profil correspondant à l'état non déformé présente une faible diminution de 0 à 90 degrés car l'intensité de la bande à 973 cm^{-1} évolue très peu de 0 à 90 degrés. En revanche le profil correspondant à l'état le plus déformé ($\varepsilon_{zz,r} = 0,75$) marque une diminution importante de 0 à 90 degrés car l'intensité de la bande à 973 cm^{-1} est très élevée à 0 degré et très faible à 90 degrés. Un comportement opposé est observé à la figure IV.5.b pour les profils de l'intensité relative I_ϕ / I_0 de la bande à 998 cm^{-1} en fonction de l'angle de rotation ϕ .

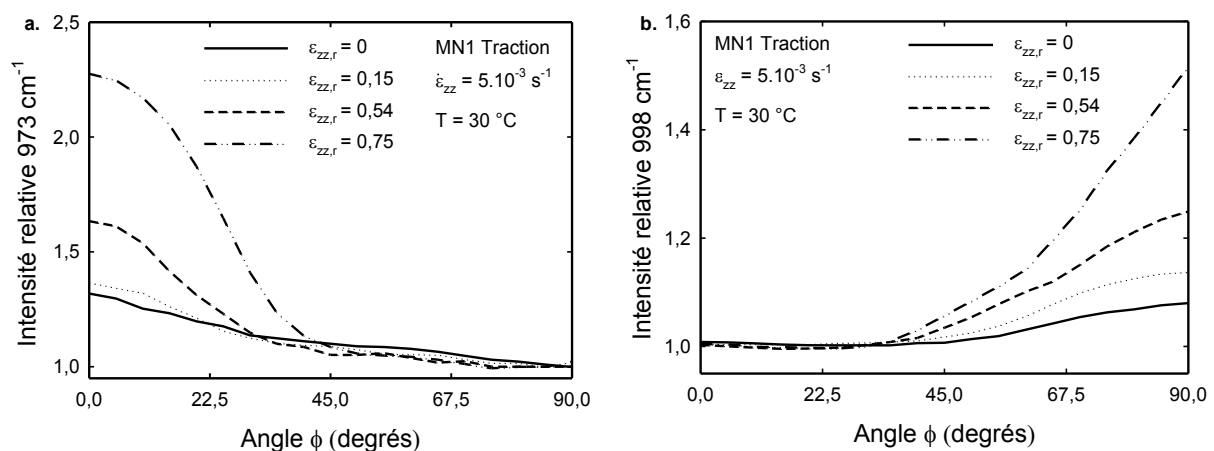


Figure IV.5: Evolution de l'intensité relative de la bande à **a.** 973 cm^{-1} et **b.** 998 cm^{-1} en fonction de l'angle ϕ entre la direction de polarisation P et de traction z pour quatre états de déformation vraie résiduelle du iPP, $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$.

Au paragraphe II.3.2 nous avons défini l'écriture générique d'une fonction d'orientation cristallographique de Hermans, $f_{x/z}$, d'un axe \mathbf{x} d'une maille cristalline par rapport à un axe de référence \mathbf{z} (axe de traction). Par analogie, nous définissons l'écriture d'une fonction d'orientation de type moléculaire, $f_{x_m/z}$, d'un axe \mathbf{x}_m d'une molécule par rapport à un axe de référence \mathbf{z} selon la relation suivante (équation [IV.1]) :

$$f_{x_m/z} = \frac{3\langle \cos^2 \rho_{x_m/z} \rangle - 1}{2} \quad [\text{IV.1}]$$

où $\rho_{x_m/z}$ représente l'angle entre l'axe moléculaire \mathbf{x}_m et l'axe de référence \mathbf{z} . Le terme $\langle \cos^2 \rho_{x_m/z} \rangle$ est le paramètre de la fonction d'orientation. Nous considérons à la figure IV.6 la représentation spatiale d'une macromolécule orientée. Soit $f_{c_m/z}$ et $f_{b_m/z}$ les fonctions d'orientation moléculaire correspondant respectivement à l'axe principal \mathbf{c}_m et latéral \mathbf{b}_m de la macromolécule par rapport à la direction de traction \mathbf{z} (équations [IV.2] et [IV.3]) :

$$f_{c_m/z} = \frac{3\langle \cos^2 \rho_{c_m/z} \rangle - 1}{2} \quad [\text{IV.2}]$$

$$f_{b_m/z} = \frac{3\langle \cos^2 \rho_{b_m/z} \rangle - 1}{2} \quad [\text{IV.3}]$$

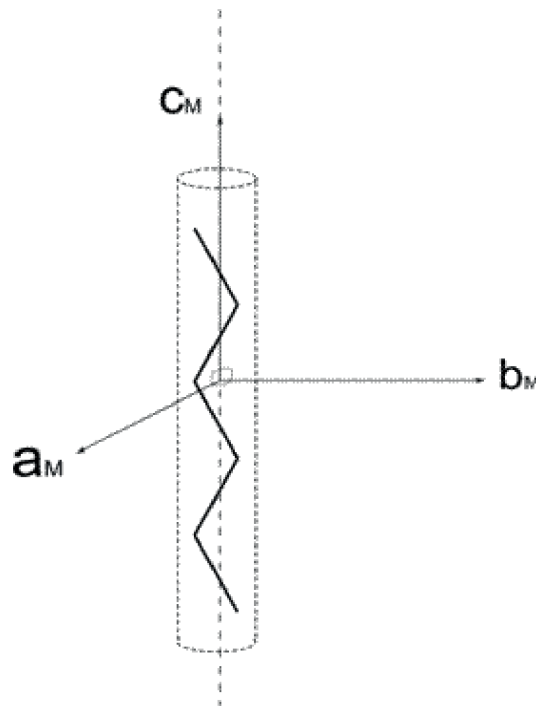


Figure IV.6: Représentation spatiale d'une macromolécule orientée. L'axe \mathbf{c}_m correspond à l'axe principal de la chaîne carbonée et les axes \mathbf{b}_m et \mathbf{a}_m aux liaisons chimiques latérales.

Nous supposons en première approximation que l'angle entre les liaisons C-C de l'axe principal et les liaisons latérales C-H, C-CH₃ est droit. Ainsi les paramètres $\langle \cos^2 \rho_{x_m/z} \rangle$ des fonctions d'orientation peuvent se formuler à partir de l'orientation des liaisons C-C et C-H constituant la macromolécule selon les relations suivantes (équations [IV.4] et [IV.5]) :

$$\langle \cos^2 \rho_{c_m/z} \rangle = \langle \cos^2 \rho_{c-c/z} \rangle \quad [IV.4]$$

$$\langle \cos^2 \rho_{b_m/z} \rangle = \langle \cos^2 \rho_{c-h/z} \rangle \quad [IV.5]$$

L'expression générique du paramètre d'une fonction d'orientation moléculaire, $\langle \cos^2 \rho_{c-c/z} \rangle$, s'écrit de la manière suivante (équation [IV.6]) :

$$\langle \cos^2 \rho_{c-c/z} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{c-c} \cdot \cos^2 \phi \cdot \sin \phi \cdot \delta \phi}{\int_0^{\pi/2} I_{c-c} \cdot \sin \phi \cdot \delta \phi} \quad [IV.6]$$

où I_{c-c} représente l'intensité maximale diffusée par la liaison C-C pour un angle ϕ entre la direction de traction \mathbf{z} et la direction de polarisation \mathbf{P} . Il s'agit de l'intensité de la bande à 973 cm⁻¹. L'intensité I_{c-h} est attribuée aux liaisons latérales C-H et C-CH₃ et correspond à l'intensité de la bande à 998 cm⁻¹. Les intégrales de l'équation [IV.6] sont transformées en sommes discrètes de 0 à 90 degrés en relevant l'intensité diffusée tous les 5 degrés selon la relation suivante (équation [IV.7]):

$$\langle \cos^2 \rho_{c-c/z} \rangle = \frac{\sum_0^{90^\circ} I_{973} \cdot \cos^2 \phi \cdot \sin \phi \cdot \delta \phi}{\sum_0^{90^\circ} I_{973} \cdot \sin \phi \cdot \delta \phi} \quad [IV.7]$$

A partir des équations précédentes et des profils d'intensité des bandes à 973 et 998 cm⁻¹ de la figure IV.5, nous pouvons calculer les fonctions d'orientation moléculaire $f_{c_m/z}$ et $f_{b_m/z}$ des macromolécules de la phase cristalline du iPP. La figure IV.7 reporte leur évolution respective en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. Pour comparaison, nous y avons ajouté l'évolution des fonctions d'orientation cristallographique $f_{c/z}$ et $f_{b/z}$ déterminées précédemment par WAXS. $f_{c/z}$ et $f_{c_m/z}$ suivent une évolution parallèle et augmentent avec la déformation. Cela n'est pas surprenant lorsque l'on considère que l'axe \mathbf{c} de la maille cristalline qui est aussi confondu avec l'axe \mathbf{c}_m des macromolécules, s'oriente dans la direction de traction \mathbf{z} . Les fonctions $f_{b/z}$ et $f_{b_m/z}$ quant à elles diminuent avec la déformation car l'axe \mathbf{b} de la maille monoclinique dont nous avons fait l'hypothèse qu'il était parallèle à l'axe \mathbf{b}_m des liaisons chimiques latérales des macromolécules, s'oriente perpendiculairement à la direction de traction \mathbf{z} .

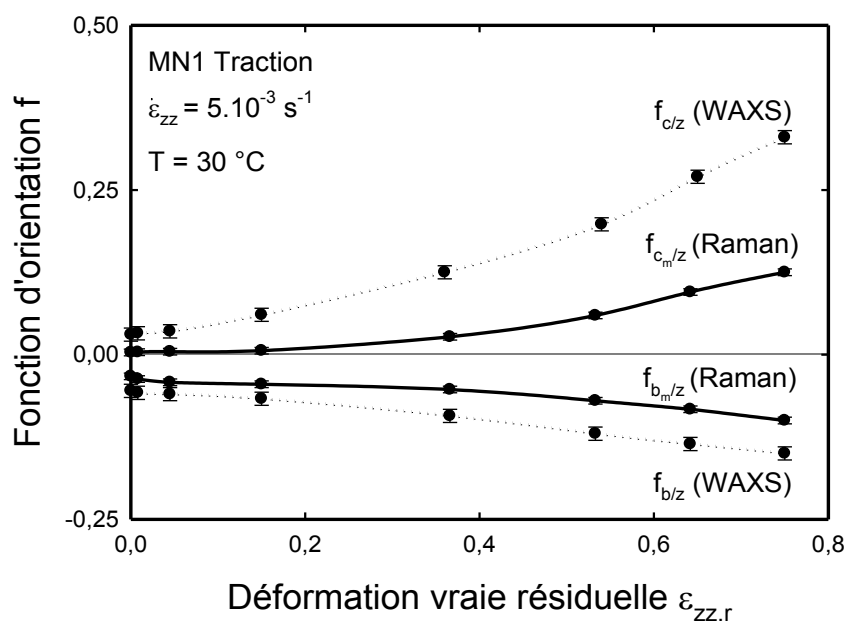


Figure IV.7: Evolution des fonctions d'orientation cristallographique, $f_{b/z}$ et $f_{c/z}$, et moléculaire, $f_{bm/z}$ et $f_{cm/z}$, de la phase cristalline du iPP sollicité en traction uniaxiale en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$.

Bien que les fonctions d'orientation cristallographique et moléculaire suivent une évolution parallèle, leurs valeurs sont différentes. L'écart observé semble être proportionnel au taux de déformation du matériau. Deux raisons expliquent cet écart. La première est liée au choix des bandes de diffusion utilisées pour calculer $f_{cm/z}$ et $f_{bm/z}$ particulièrement pour celle située à 973 cm^{-1} . Nous avons sélectionné cette dernière parce qu'elle est principalement attribuée aux liaisons C-C du squelette carboné ce qui en fait une bonne candidate pour suivre l'orientation de l'axe moléculaire \mathbf{c}_m des chaînes. Mais, en faisant ce choix, nous négligeons la contribution minoritaire des groupements méthyles latéraux CH_3 qui composent aussi cette bande. La seconde raison est liée à l'utilisation d'un repère orthonormé pour définir les coordonnées spatiales de la macromolécule de iPP (Figures IV.6). Nous nous sommes basés sur cette première approximation pour calculer les paramètres des fonctions d'orientation moléculaire $\langle \cos^2 \rho_{x_m/z} \rangle$ selon les équations [IV.2] et [IV.3]. Or l'angle entre l'axe principal de la chaîne et les liaisons latérales n'est pas droit mais égal à 72 degrés (Samuels 1965). Pour ces deux raisons, l'utilisation des bandes de diffusion à 973 et 998 cm^{-1} génère des erreurs sur la détermination des fonctions d'orientation $f_{cm/z}$ et $f_{bm/z}$ des macromolécules de la phase cristalline du iPP. Elles expliquent les écarts observés à la figure IV.7. Nous avons comparé les fonctions d'orientation issues de la diffusion Raman à celle déterminée par diffraction des rayons X. Les figures IV.8.a et IV.8.b présentent respectivement la comparaison de $f_{c/z}$ et $f_{cm/z}$ et de $f_{b/z}$ et $f_{bm/z}$.

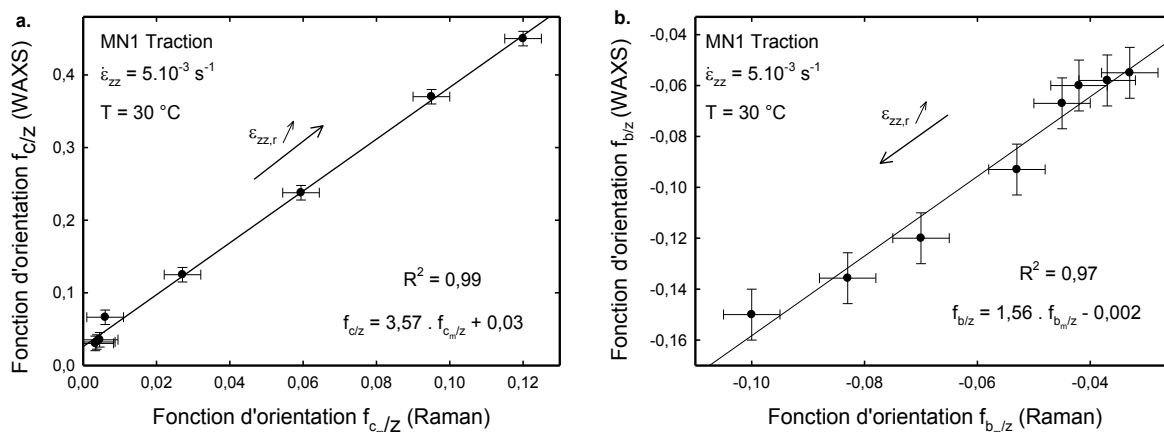


Figure IV.8.a-b: Comparaison des fonctions d'orientation cristallographique (déterminées par WAXS) et moléculaire (déterminées par diffusion Raman polarisée).

Une très bonne corrélation est obtenue entre les deux séries de résultats puisque les coefficients de corrélation linéaire sont respectivement égaux à 0,99 et 0,97. La régression linéaire permet de corriger l'écart observé entre $f_{c/z}$ et $f_{c_m/z}$ et $f_{b_m/z}$ et $f_{b_m/z}$ selon les relations suivantes (équations [IV.8] et [IV.9]):

$$f_{c/z} = 3,57 \cdot f_{c_m/z} + 0,03 \quad [IV. 8]$$

$$f_{b_m/z} = 1,56 \cdot f_{b_m/z} - 0,002 \quad [IV. 9]$$

Nous venons de voir que dans une configuration polarisée, l'utilisation des bandes de diffusion Raman à 973 et 998 cm^{-1} est adaptée à la description de l'orientation des macromolécules au sein de la phase cristalline du iPP. Néanmoins pour parvenir à ce résultat, il nous a fallu discriminer l'évolution de bande de 0 à 90 degrés en enregistrant plusieurs spectres sur des éprouvettes en rotation. Dans un contexte de capteurs optiques Raman, il faut proposer un critère spectral de l'orientation moléculaire ne nécessitant qu'une seule acquisition.

Choix et validation d'un critère spectral

Nous proposons le rapport de l'intensité intégrée I_{973} et I_{998} respectivement des bandes à 973 et 998 cm^{-1} , noté $R_{\text{orient,c}} = I_{973} / I_{998}$, comme un critère spectral de l'orientation des chaînes de la phase cristalline du iPP. Il est calculé dans une configuration de polarisation $\mathbf{P}//$, parallèle à la direction de traction. Ce choix se base sur deux arguments principaux. Tout d'abord nous venons de montrer que ces bandes sont aptes à décrire l'évolution de

l'orientation moléculaire de la phase cristalline. De plus l'utilisation d'un rapport de deux bandes, issues d'un même spectre, permet de s'affranchir des problèmes d'intensité absolue Raman cela permet de mener des études comparatives avec d'autres spectres obtenus dans des conditions expérimentales différentes. La figure IV.9.a montre l'évolution du rapport $R_{\text{orient},c}$ et de la fonction d'orientation cristallographique $f_{c/z}$ avec la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. Tous les deux augmentent avec la déformation. Ils évoluent peu aux faibles déformations puis s'amplifient à partir de $\varepsilon_{zz,r} = 0,15$. Pour chaque état de déformation, la figure IV.9.b compare les critères Raman $R_{\text{orient},c}$ aux fonctions d'orientation cristallographique $f_{c/z}$ (WAXS). Une très bonne corrélation est observée entre les deux séries de résultats et la fonction d'orientation $f_{c/z}$ peut être reliée directement au critère spectral $R_{\text{orient},c}$ par la relation linéaire suivante (équation [IV.10]) :

$$f_{c/z} = 0,134 \cdot R_{\text{orient},c} - 0,182 \quad [\text{IV.10}]$$

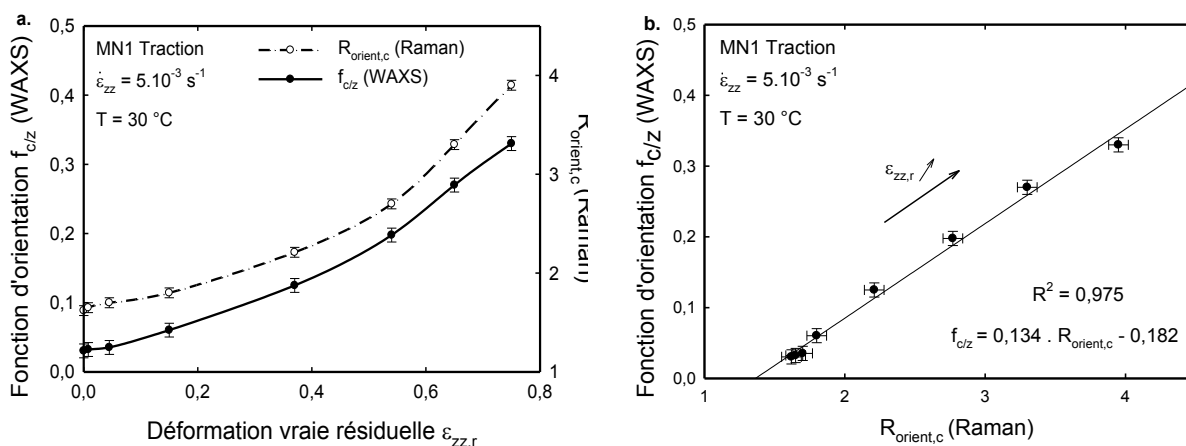


Figure IV.9: **a.** Evolution de la fonction d'orientation cristallographique $f_{c/z}$ (déterminée par WAXS) et du critère $R_{\text{orient},c}$ (déterminé par diffusion Raman) de la phase cristalline du iPP en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. **b.** Comparaison de $f_{c/z}$ et de $R_{\text{orient},c}$

IV.3 Orientation moléculaire de la phase amorphe

Nous avons étudié l'orientation des chaînes de la phase cristalline au cours de la déformation uniaxiale du iPP. Maintenant nous nous attachons à caractériser l'orientation des chaînes de la phase amorphe par diffusion Raman. Dans ce but nous examinons l'évolution du halo de diffusion de la phase amorphe obtenu par diffraction des rayons X en fonction de la déformation. Puis nous la comparons à celle de l'intensité intégrée I_{835} de la bande de diffusion Raman à 835 cm^{-1} attribuée aux macromolécules de la phase amorphe du iPP, les spectres étant enregistrés dans une configuration polarisée **P//** de la lumière.

IV.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

Nous reprenons les analyses de diffraction des rayons X détaillées au chapitre précédent (paragraphe III.3.2) et réalisées sur le VER des éprouvettes de iPP déformées uniaxialement à $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,008, 0,045, 0,15, 0,36, 0,54, 0,65$ et $0,75$. Nous recueillons sur chaque diffractogramme des rayons X le halo de diffusion de la phase amorphe. La figure IV.10 présente la superposition des halos de diffusion obtenus sur les éprouvettes déformées à $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$. Leur position de Bragg $2\theta_a$, prise au maximum de l'intensité du pic, a tendance à se déplacer vers les angles supérieurs avec la déformation. A partir de chaque position, nous calculons la distance de Bragg moyenne $\langle d_a \rangle$ des chaînes de la phase amorphe selon la loi de Bragg suivante (Bartzack 1996) (équation [IV.10]) :

$$\langle d_a \rangle = \frac{\lambda_{K\alpha 1 Cu}}{(2 \cdot \sin \theta_a)} \quad [IV.10]$$

La figure IV.11 montre l'évolution de $\langle d_a \rangle$ avec la déformation résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. Nous observons une diminution importante dans le domaine viscoélastique et le début du domaine plastique entre $\varepsilon_{zz,r} = 0$ et $0,15$ car $\langle d_a \rangle$ chute de $0,538$ à $0,523$ nm. Au-delà de $\varepsilon_{zz,r} = 0,15$, la diminution est moins marquée. La distance $\langle d_a \rangle$ atteint $0,517$ nm pour la déformation maximale atteinte $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$. En considérant cette distance de Bragg moyenne comme une distance moyenne entre les chaînes de la phase amorphe, nous constatons que ces dernières se rapprochent au cours de la déformation. Ceci indique que les chaînes s'alignent entre elles par un mécanisme d'orientation des macromolécules dans la direction de la traction. L'orientation de la phase amorphe est importante dans les premiers stades de la déformation du iPP puis se stabilise progressivement dans le stade de déformation plastique.

IV.3.2 Analyse par diffusion Raman

Pour caractériser l'orientation des molécules de la phase amorphe par diffusion Raman, nous faisons le choix de suivre la bande à 835 cm^{-1} car les essais de fusion et cristallisation, en relation avec la littérature, nous ont montré que celle-ci est attribuée à la phase amorphe du iPP. La figure IV.12 montre la superposition des bandes à 835 cm^{-1} , extraites des spectres enregistrés sur les éprouvettes déformées à $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$ dans la configuration de polarisation P//, parallèle à la direction de sollicitation.

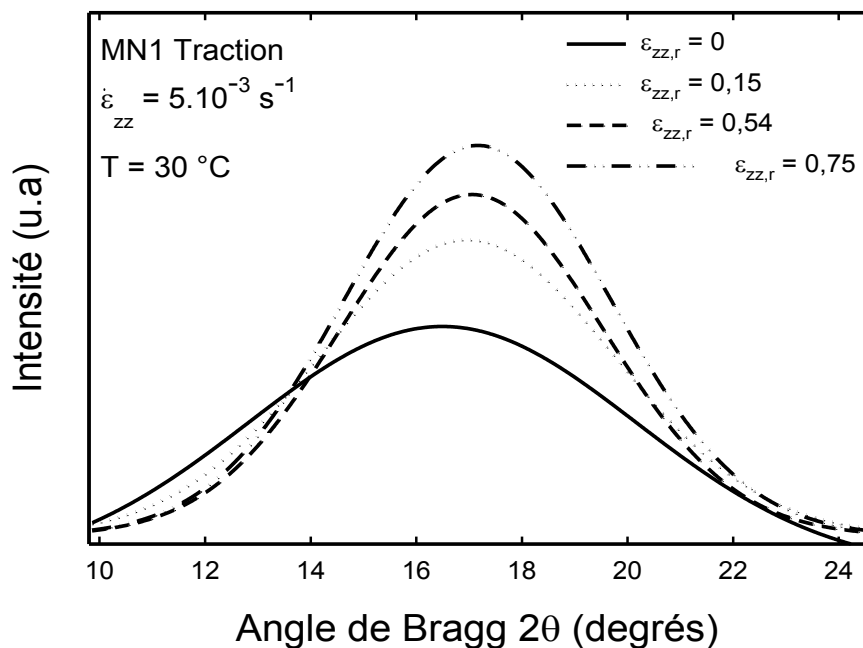


Figure IV.10: Superposition des halos de diffusion de la phase amorphe du iPP extraits des diffractogrammes des rayons X pour différentes déformations vraies résiduelles.

$$\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54 \text{ et } 0,75.$$

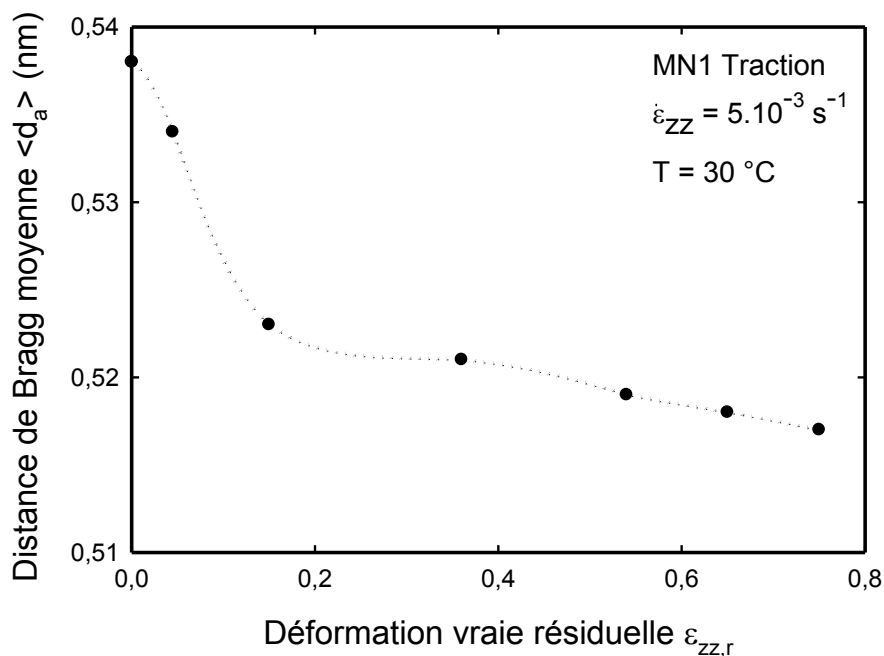


Figure IV.11: Evolution de la distance de Bragg moyenne $\langle d_a \rangle$ de la phase amorphe du iPP, calculée à partir de la diffraction des rayons X, en fonction de la déformation uniaxiale vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$.

Nous remarquons que l'intensité de la bande à 835 cm^{-1} a tendance à augmenter avec la déformation. Ceci s'explique en considérant qu'elle est majoritairement composée par un mode d'élongation symétrique des liaisons C-C de la chaîne et de façon plus minoritaire par un mode de balancement des groupements méthyles latéraux CH_3 (Tableau III.1). Lorsque les chaînes de la phase amorphe s'orientent dans la direction de traction, les liaisons C-C sont plus nombreuses à être parallèles à la direction de polarisation et la diffusion Raman issue de ces liaisons augmente.

Notons au passage que la position de la bande se décale vers les nombres d'onde inférieurs ce qui indique que la contrainte de traction macroscopique s'applique à l'échelle microscopique sur les liaisons C-C des chaînes. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le dernier chapitre consacré à la discussion de la déformation uniaxiale du iPP.

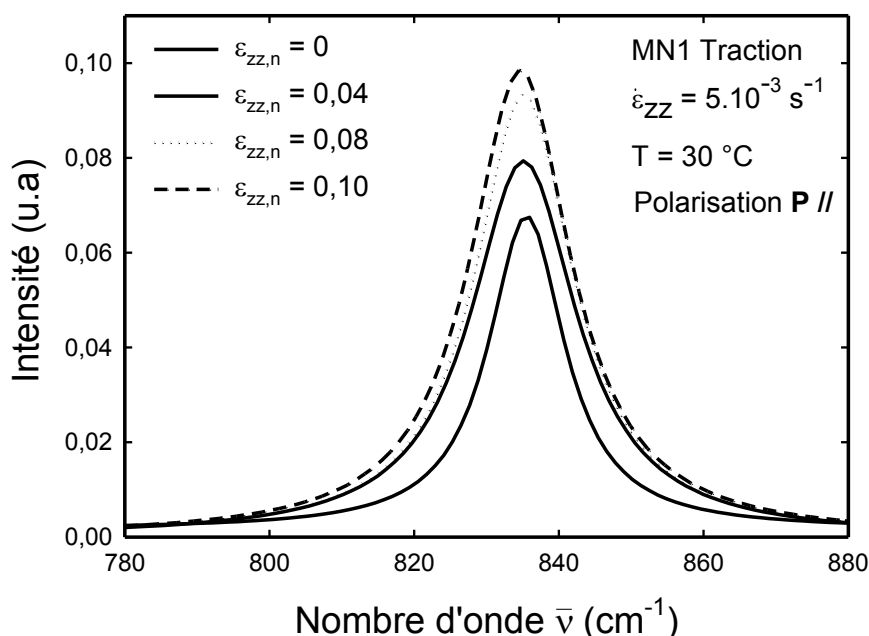


Figure IV.12: Superposition des bandes de diffusion Raman à 835 cm^{-1} extraites des spectres Raman polarisés ($\mathbf{P}//$) enregistrés sur le iPP à différentes déformations vraies résiduelles $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$.

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que l'orientation moléculaire de la phase amorphe se développe principalement aux faibles déformations. C'est pourquoi nous choisissons de suivre l'évolution de l'intensité relative de la bande à 835 cm^{-1} , notée $R_{\text{orient,am}} = I_{835} / I_{\text{tot}}$, dans le domaine de déformation viscoélastique du iPP. I_{tot} est l'intensité intégrée du spectre Raman de 750 à 1500 cm^{-1} .

Nous utilisons une platine de traction instrumentée que nous plaçons sous l'objectif du spectromètre Raman. Les détails sur le dispositif et les conditions d'acquisition sont données au paragraphe II.3.3. La platine donne le comportement mécanique nominal du matériau. Néanmoins nous avons vu au paragraphe II.3.3 que dans le domaine viscoélastique, le comportement nominal est équivalent au comportement vrai. Nous fixons la configuration de polarisation $\mathbf{P} //$ parallèle à la direction de traction pendant tout l'essai. Un spectre Raman est enregistré environ toutes les dix secondes.

La figure IV.13 montre l'évolution de la contrainte vraie σ_{zz} et celle de l'intensité relative I_{835}/I_{tot} en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP. L'intensité relative de la bande à 835 cm^{-1} augmente avec la déformation. L'augmentation est plus marquée entre $\varepsilon_{zz} = 0$ et $0,05$ puis s'adoucit très légèrement au-delà. Cela indique que l'orientation des chaînes de la phase amorphe est très importante aux faibles déformations. Ce résultat est en accord avec la diminution de la distance moyenne de Bragg $\langle d_a \rangle$ de la phase amorphe dans le stade viscoélastique déterminée par diffraction des rayons X. De plus il semble que l'orientation de la phase amorphe soit plus importante dans le stade purement élastique que dans le stade de l'écoulement visqueux. Il faut cependant être prudent dans cette explication car nous rappelons que les essais ont été réalisés à vitesse de traverse constante et non à vitesse de déformation v

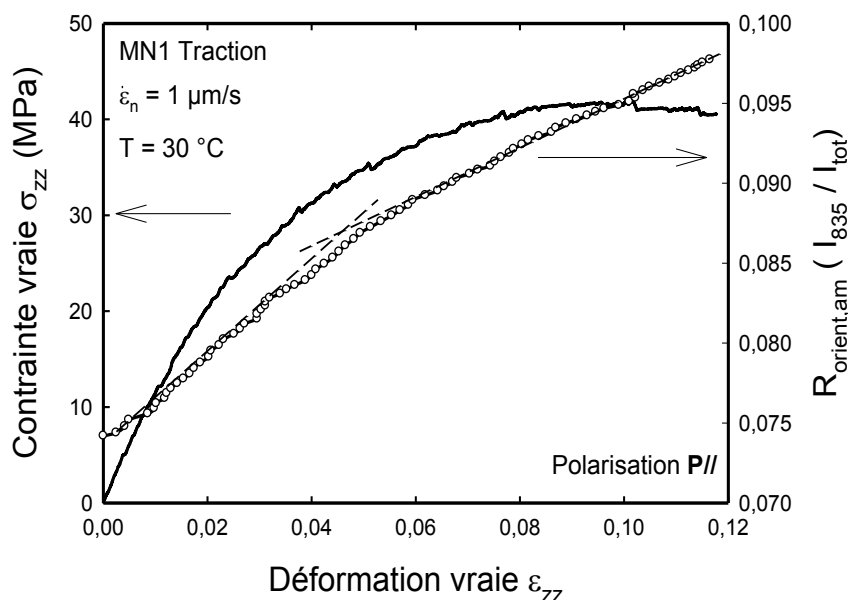


Figure IV.13: Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} et de l'intensité relative I_{835}/I_{tot} de la bande de diffusion Raman à 835 cm^{-1} , notée $R_{orient,am}$, en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP.

Nous avons déterminé deux critères spectraux pour la caractérisation de l'orientation des chaînes de la phase amorphe, $R_{orient,am} = I_{835}/I_{tot}$, et cristalline, $R_{orient,c} = I_{973}/I_{998}$, du iPP.

IV.4 Etude de cas

Dans cette partie nous utilisons le critère spectral de l'orientation des chaînes de la phase cristalline, $R_{\text{orient},c}$, pour mener deux études de cas. La première porte sur l'identification de la distribution de l'orientation des lamelles cristallines dans la structure sphérolitique. Nous comparons un sphérolite α et un sphérolite β (Martin 2009). La seconde étude s'intéresse à la caractérisation des structures type cœur / peau observées sur les joncs d'extrusion où la peau présente une orientation moléculaire préférentielle (Martin 2009).

IV.4.1 Cas d'étude 1 : Orientation cristalline au sein de sphérolites α et β du iPP

La figure IV.14 présente la micrographie optique obtenue en transmission et en lumière polarisée à partir d'une coupe du iPP réalisée au microtome. Les conditions de préparation des lames minces sont détaillées au paragraphe II.3.2. Nous avons isolé deux types de sphérolites caractérisés chacun par un contraste de phase différent : au centre un sphérolite β entouré de sphérolites α . Pour chacun, nous avons enregistré une série de spectres selon un profil circulaire à une distance fixe du centre de nucléation. Un spectre est enregistré tous les 15 degrés de $\phi = 0$ à 180 degrés. La direction de polarisation \mathbf{P} est maintenue fixe et parallèle à la direction y du plan d'observation.

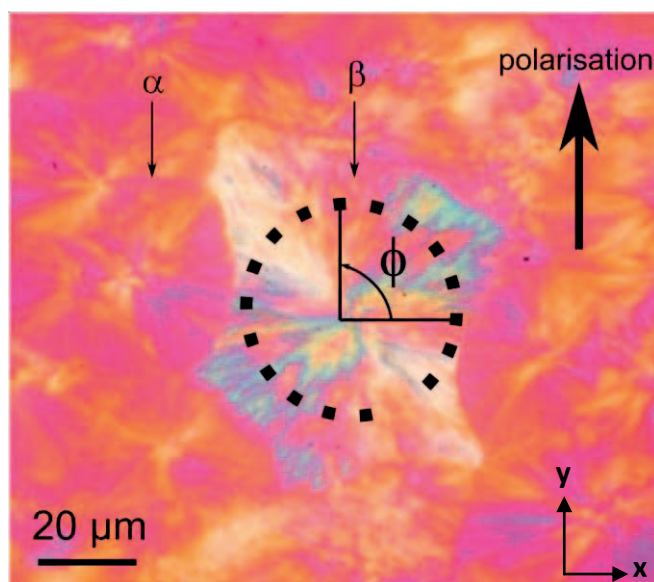


Figure IV.14: Micrographie obtenue en microscopie optique en transmission et en lumière polarisée à partir d'une coupe microtomique du iPP de 25 μm d'épaisseur.

Orientation cristalline dans les sphérolites α et β

Les figures IV.15.a-b présentent les spectres enregistrés aux positions angulaires $\phi = 0$ (régions équatoriales); 45 (régions diagonales) et 90 degrés (régions polaires) pour un sphérolite α et β . Dans le cas du sphérolite α , l'intensité des bandes de diffusion à 973 et 998 cm^{-1} est quasiment identique dans les régions équatoriales et polaires. Le critère spectral $R_{\text{orient},c}$ correspondant à ces deux régions est supérieur à celui des régions diagonales. Dans le cas du sphérolite β , l'intensité des bandes de diffusion à 973 et 998 cm^{-1} est différente dans chaque région du sphérolite. Le critère spectral $R_{\text{orient},c}$ décroît progressivement de $\phi = 0$ à 90 degrés c'est-à-dire des régions équatoriales aux régions polaires.

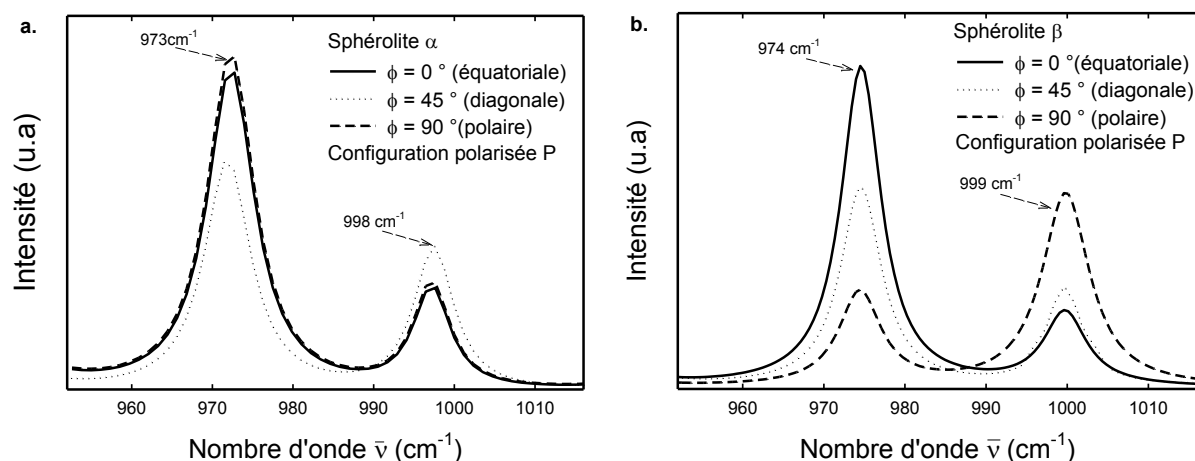


Figure IV.15: Spectres Raman polarisés enregistrés sur **a.** un sphérolite α et **b.** un sphérolite β du iPP pour trois positions angulaires : $\phi = 0, 45$ et 90 degrés.

La figure IV.16 montre le profil circulaire du critère spectral $R_{\text{orient},c}$ en fonction la position angulaire au sein des sphérolites α et β . Chaque profil évolue de manière périodique indiquant une distribution régulière de l'orientation cristalline au sein des sphérolites. Les profils peuvent se décrire à l'aide d'une fonction sinusoïdale. Celui correspondant au sphérolite α montre une périodicité de $\pi/2$ et son amplitude est faible comparée à celui du sphérolite β qui présente une périodicité double (π). Ce résultat est similaire à celui trouvé par Ellis (2004) en microscopie synchrotron infra-rouge. L'explication de ces observations est liée à l'organisation lamellaire différente au sein des deux sphérolites comme cela est décrit en annexe A (Khoury 1966, Padden 1973, Norton 1985, Lotz 1986, Aboulfaraj 1993).

Dans le cas d'un sphérolite α , les lamelles cristallines ont une croissance multidirectionnelle. En effet des lamelles se développent radialement dans les trois directions

de l'espace à partir d'un centre nucléant puis des lamelles tangentielles croissent perpendiculairement sur les lamelles radiales. L'ensemble forme une structure croisée dont la figure IV.17.a en fait une représentation schématique. Dans les régions équatoriales ($\phi = 0$ degrés ± 180 degrés), l'axe \mathbf{c}_1 des lamelles radiales et l'axe \mathbf{c}_2 des lamelles tangentielles sont respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de la polarisation. Dans les régions polaires ($\phi = 90$ degrés ± 180 degrés), la situation est inversée, \mathbf{c}_1 et \mathbf{c}_2 étant respectivement perpendiculaire et parallèle à la direction de polarisation. Dans les régions diagonales ($\phi = 45$ degrés ± 90 degrés) \mathbf{c}_1 et \mathbf{c}_2 forment un angle de ± 45 degrés avec la direction de polarisation. Le fait que le critère $R_{\text{orient},c}$ soit quasiment identique dans les régions équatoriales et polaires du sphérolite α montre que les lamelles radiales et tangentielles sont en proportion équivalente. Dans les régions diagonales, le critère $R_{\text{orient},c}$ est minimal car ni les lamelles radiales, ni les lamelles tangentielles ne sont orientées parallèlement à la direction de polarisation.

Dans le cas d'un sphérolite β (Figure IV.17.b), les lamelles se développent uniquement selon une croissance unidirectionnelle radiale en forme de gerbe. L'axe \mathbf{c} des lamelles des régions équatoriales et polaires est orienté respectivement parallèlement et perpendiculairement à la direction de polarisation. Cela explique le fait que le critère spectral $R_{\text{orient},c}$ soit maximal dans les régions équatoriales et minimal dans les polaires. Il prend une valeur intermédiaire dans les régions diagonales où l'axe \mathbf{c} des lamelles est orienté à 45 degrés par

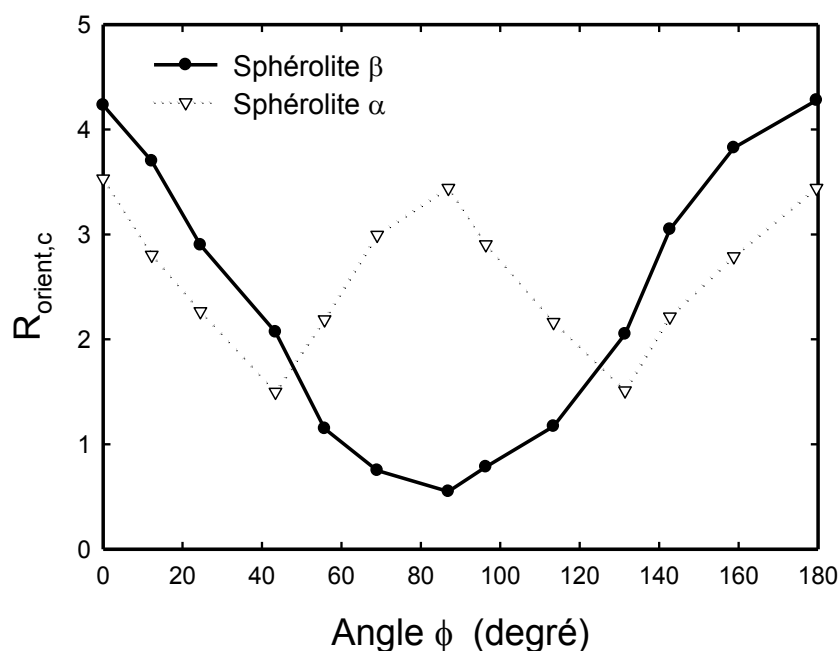


Figure IV.16: Evolution du critère de l'orientation des macromolécules de la phase cristalline $R_{\text{orient},c}$ en fonction de la position angulaire ϕ dans un sphérolite α et β du iPP.

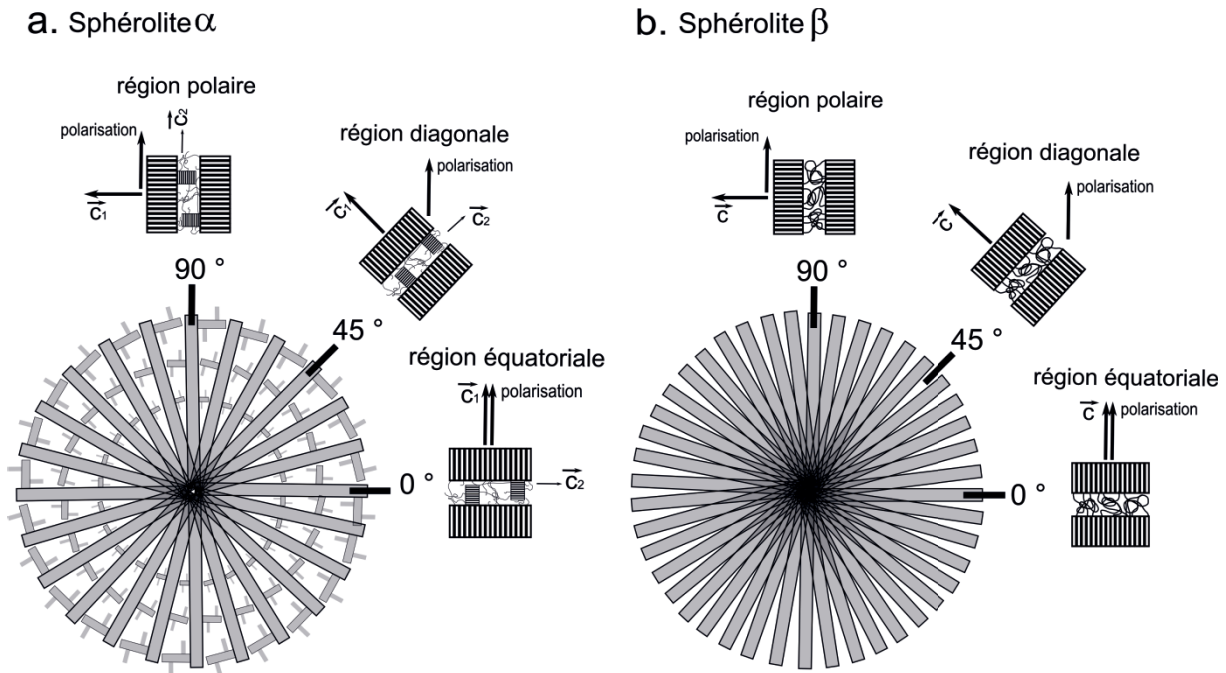


Figure IV.17: Représentation schématique de la distribution lamellaire dans un sphérolite α **a.** et β **b.** du iPP.

Nous avons vu que le critère $R_{\text{orient},c}$ est plus élevé dans la région équatoriale d'un sphérolite β que dans celle d'un α . L'explication tient au fait que dans la structure α la polarisation est parallèle à la fois aux liaisons C-C des chaînes des lamelles radiales et aux liaisons latérales C-H et C-CH₃ de celles des lamelles tangentes. Le critère $R_{\text{orient},c}$ est minimisé car la diffusion Raman issue des liaisons C-C est compensée par celle issue des liaisons latérales. En revanche, la région équatoriale du sphérolite β ne présente que des liaisons C-C orientées parallèlement à la direction de polarisation et le critère $R_{\text{orient},c}$ est maximisé. Le schéma explicatif de la figure IV.18 permet de mieux comprendre ce phénomène.

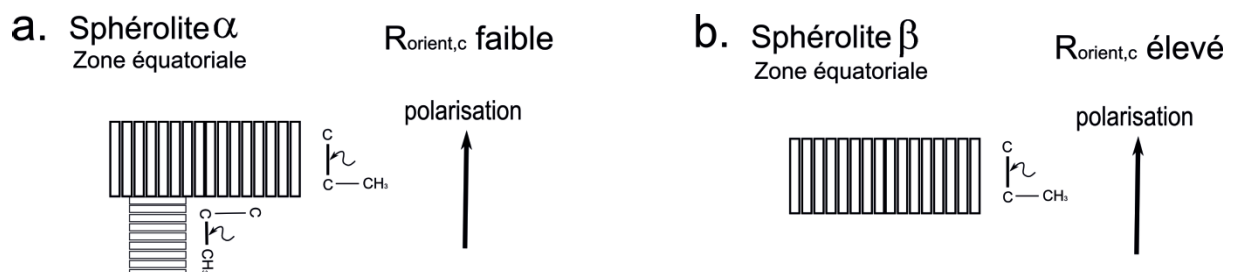


Figure IV.18.a-b: Représentation schématique de l'influence de l'orientation des liaisons chimiques au sein des lamelles cristallines des régions équatoriales d'un sphérolite α et β sur la diffusion Raman et sur le critère de l'orientation moléculaire de la phase cristalline $R_{\text{orient},c}$

Cartographie de la structure sphérolitique

Nous avons réalisé une cartographie par spectroscopie Raman de la même zone que celle observée en microscopie optique à la figure IV.14. Pour cela, un spectre a été enregistré tous les micromètres de 0 à 180 μm dans les deux directions spatiales x et y . La direction de polarisation est maintenue fixe et parallèle à l'axe y du plan d'observation. La figure IV.19.a montre l'évolution de l'intensité Raman de la bande à 973 cm^{-1} sur la zone cartographiée. Pour les sphérolites α , on note que les zones équatoriales et polaires sont plus intenses que les zones diagonales. En revanche pour le sphérolite β , seule la région équatoriale présente une intensité élevée qui diminue progressivement vers les zones polaires. La figure IV.19.b présente l'évolution de l'intensité Raman de la bande à 998 cm^{-1} sur la zone cartographiée. Ce sont les zones diagonales des sphérolites α et les zones polaires du sphérolite β qui présentent l'intensité la plus élevée. La figure IV.19.c montre l'évolution du rapport $R_{\text{orient,c}}$ sur la zone cartographiée. Le rapport accentue les différences morphologiques et permet de distinguer nettement l'anisotropie cristalline au sein des sphérolites α et β

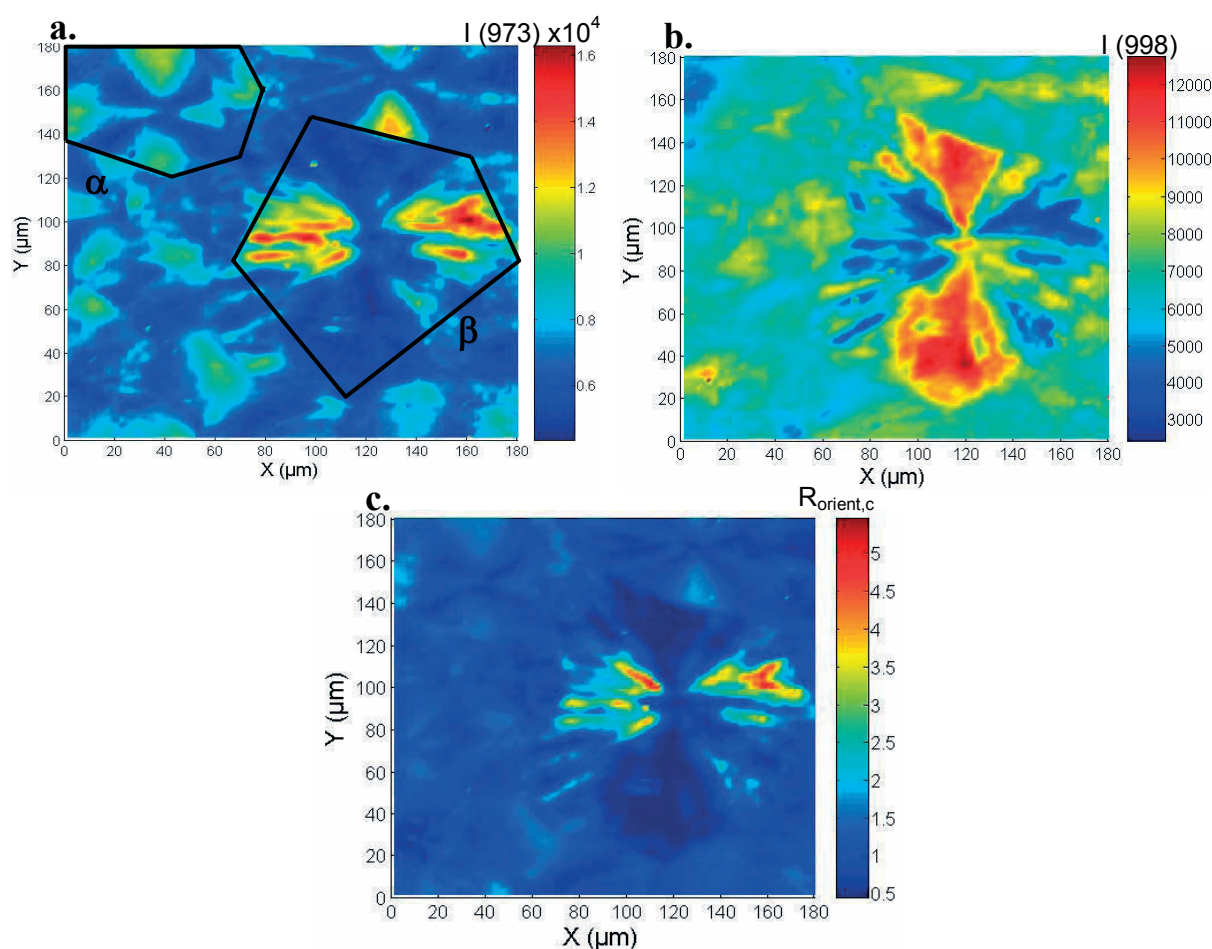


Figure IV.19: Evolution de l'intensité I de la bande de diffusion à **a.** 973 et **b.** 998 cm^{-1} et **c.** du critère $R_{\text{orient,c}}$ en fonction de la cartographie de la microstructure.

IV.4.2 Cas d'étude 2 : Orientation moléculaire au sein de pièces extrudées

Dans l'industrie de la plasturgie, le procédé d'obtention de produits finis ou semi-finis le plus utilisé est l'extrusion. Ce procédé consiste à faire passer un matériau polymère à l'état fondu à travers une filière pour obtenir des films, des plaques, des tubes et des profilés. Les pièces mises en forme par extrusion, présentent dans la plupart des cas une hétérogénéité de la microstructure dans leur épaisseur (Ward 2000, Agassant 2000) qui dépend fortement des sollicitations mécaniques et thermiques imposées au polymère durant sa mise en forme (Agassant 1996).

Dans le cas des polymères semi-cristallins, de nombreuses études reportent une morphologie rémanente qui consiste en une structure multi-couches de type cœur / peau (Kumaraswamy 1999 et 1999, Kantz 1972, Fujiyama 1988). Au cœur, c'est-à-dire lorsque les sollicitations mécaniques (cisaillement) et / ou thermiques (vitesse de refroidissement et gradient thermique) sont faibles, les conditions de cristallisation se rapprochent des conditions statiques et isothermes, favorables à la germination et à la croissance des sphérolites. En revanche, dans une couche superficielle dite de peau, les morphologies cristallines sont profondément altérées par des gradients thermiques importants, un fort taux de cisaillement et / ou des étirages mécaniques pendant la cristallisation.

Les expériences de cristallisation sous contrainte de cisaillement menées par de nombreux auteurs permettent de mieux comprendre les mécanismes de formation de cette structure multi-couches (Odell 1978, Liedauer 1993, Wang 2004, Godara 2006). Les molécules flexibles constituant les polymères tendent à se déformer et à s'orienter dans la direction de l'écoulement sous l'effet du cisaillement mécanique à la paroi de l'outillage. Après refroidissement, la cristallisation a lieu à partir d'un état fondu pré-orienté conduisant alors à une microstructure trans-cristalline avec des sphérolites de très petites tailles. Zhang (2005) a observé de manière *in situ* et à travers un microscope optique la croissance de ces structures dans le iPP. Duplay (2000) a étudié l'influence de la masse molaire du polymère sur le phénomène de cristallisation induite par cisaillement. Koscher (2002) s'est plus particulièrement focalisé sur l'influence du taux de cisaillement du polymère liquide sur la formation de la structure trans-cristalline.

Nous allons caractériser les couches de peau par spectroscopie Raman et étudier leur développement en fonction de trois conditions d'extrusion : nature et température du fluide de refroidissement et étirage post-extrusion de l'extrudat. Nous déterminons expérimentalement l'épaisseur des couches de peau par diffusion Raman et les résultats seront comparés à ceux de la microscopie optique (Martin 2009).

Conditions d'extrusion des échantillons

Des échantillons de iPP, sous forme de joncs cylindriques de diamètre moyen $d_0 = 6$ mm, sont mis en œuvre par extrusion à l'aide d'une extrudeuse bi-vis instrumentée (capteurs de pression et de température) développée par la société Brabender (modèle Plastograph®). Nous avons extrudé des échantillons en faisant varier consécutivement le fluide de refroidissement, sa température et le taux d'étirage τ du jonc en sortie de filière. La vitesse de rotation ω des vis-sans-fin est fixée à 60 tr.min^{-1} ce qui correspond à un débit massique de $13,2 \text{ g.min}^{-1}$. Le fluide de refroidissement est caractérisé par sa nature (air ou eau) et sa température T_{ref} (°C). Le taux d'étirage τ est défini comme le rapport du diamètre d_0 du jonc à la sortie de la filière sur le diamètre d du jonc après étirage, $\tau = d_0 / d$. Le tableau IV.1 reporte les différentes conditions d'extrusion réalisées afin de montrer leur influence respective sur le développement de la couche de peau. Les échantillons 1 et 2 permettent d'étudier l'influence de la nature du fluide de refroidissement (air et eau à 25 °C). Les échantillons 2 et 3 permettent de montrer l'influence de la température du fluide de refroidissement (eau à 25 et 0 °C). Les échantillons 2, 4, 5 et 6 permettent de caractériser l'influence du taux d'étirage $\tau = 1, 3, 3,5$ et 5 (eau à 25 °C).

Echantillon	Fluide de refroidissement		Taux d'étirage τ
	Nature	Température (°C)	
1	air	25	1
2	eau	25	1
3	eau	0	1
4	eau	25	3
5	eau	25	3,5
6	eau	25	5

Tableau IV.1: Conditions d'extrusion des échantillons de iPP en vue de leur analyse par diffusion Raman. Influence de la nature, de la température du fluide de refroidissement et du taux d'étirage de l'extrudat à la sortie de la filière d'extrusion.

Analyse par microscopie optique

Les micrographies de la figure IV.20.a-b présentent respectivement la microstructure dans l'épaisseur de l'échantillon refroidi à l'air libre ($T_{ref} = 25\text{ °C}$) et celui refroidi à l'eau à 25 °C . La figure IV.20.a montre une microstructure homogène composée de sphérolites de tailles identiques. Des sphérolites β de quelques micromètres de diamètre se distinguent des sphérolites α par leur contraste plus clair et leur taille plus importante (Aboulfaraj 1993). La figure IV.20.b montre une couche superficielle de 50 à 55 μm qui se détache nettement du cœur de l'échantillon. La différence de contraste observée est significative d'une hétérogénéité de la microstructure dans l'épaisseur. Au sein même de cette couche superficielle nous observons un gradient de la microstructure caractérisé par un grossissement progressif des grains sphérolitiques. A la surface, la résolution du microscope optique n'est pas suffisante pour observer la morphologie semi-cristalline. Kumaraswamy (2000), Liedauer (1995) et White (1997) observent des microstructures semblables lors d'expériences de cristallisation du iPP sous cisaillement. Ils montrent par microscopie électronique en transmission et par diffraction des rayons X, la présence d'une structure cristalline anisotrope de symétrie uniaxiale orientée dans la direction de cisaillement. Ils attribuent cette couche superficielle à une couche de peau trans-cristalline composée de sphérolites de très petites tailles (200 à 700 nm), de forme cylindrique, orientés dans le sens de l'extrusion. Par suite nous attribuons la couche superficielle observée à une couche de peau trans-cristalline et pour chaque échantillon extrudé nous mesurons son épaisseur.

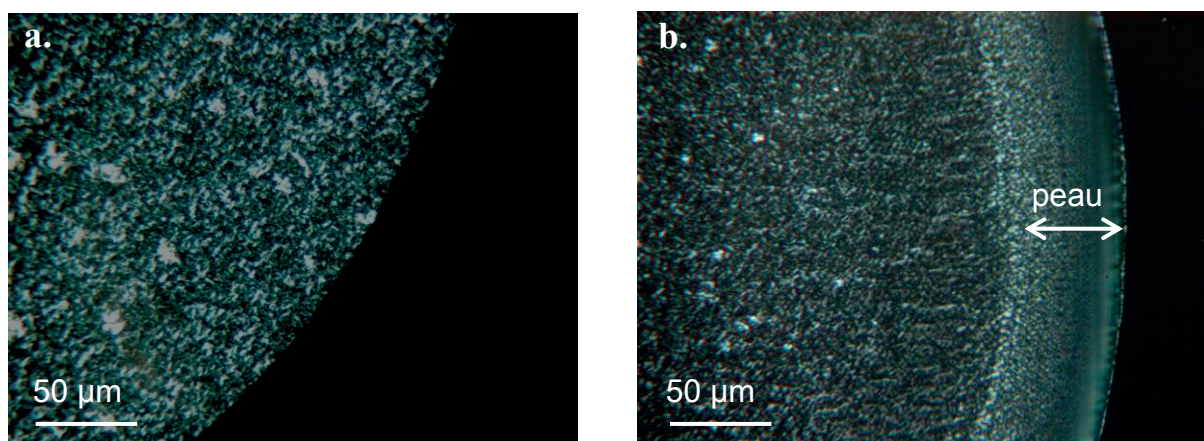


Figure IV.20: Micrographies optiques en lumière polarisée enregistrées sur la section droite transverse d'un échantillon refroidi à **a.** l'air ambiant (25 °C) et **b.** à l'eau (25 °C)

Analyse par diffusion Raman

Les extrudats, de géométrie cylindrique, sont coupés en leur milieu parallèlement à la direction de l'extrusion. Pour cela une micro-tronçonneuse Buehler (modèle Isomet Plus[®]) munie d'un disque de découpe diamanté est utilisée. La découpe est réalisée sous aspersion d'eau. L'une des deux surfaces coupées est ensuite polie par une succession de papier de polissage en carbure de silicium de granulométrie décroissante (de 35 à 3 μm). Sur cette surface préparée, les spectres Raman sont enregistrés suivant un profil linéaire allant du bord (0 μm) jusqu'au cœur (200 μm) de l'échantillon (Figure IV.21). Un spectre est enregistré tous les trois micromètres le long de ce profil. La direction de polarisation est maintenue parallèle à la direction de l'extrusion au cours de l'analyse. Nous caractérisons l'orientation des molécules de la phase cristalline en utilisant le critère spectral $R_{\text{orient,c}}$ défini précédemment.

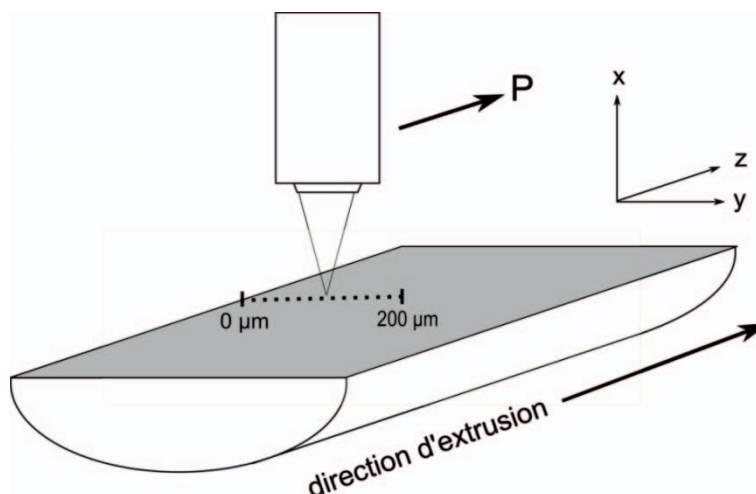


Figure IV.21: Protocole expérimental des mesures par diffusion Raman polarisée selon un profil de mesure linéaire mené sur la section droite longitudinale d'un extrudat.

Les courbes de la figure IV.22.a-b présentent respectivement l'influence de la nature et de la température du fluide de refroidissement sur $R_{\text{orient,c}}$. Pour l'échantillon refroidi à l'air libre ($T_{\text{ref}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), $R_{\text{orient,c}}$ est constant dans l'épaisseur et égale à $R_{\text{orient,c}} = 1,2$. La distribution de l'orientation moléculaire de la phase cristalline est anisotrope dans l'épaisseur de l'extrudat. En revanche dans le cas de l'échantillon refroidi à l'eau ($T_{\text{ref}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), $R_{\text{orient,c}}$ est élevé au niveau de la surface, $R_{\text{orient}} = 2,8$ et diminue rapidement vers le cœur de l'échantillon pour atteindre $R_{\text{orient,c}} = 1,2$ à la profondeur de 100 μm . Lorsque la température de l'eau est $T_{\text{ref}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $R_{\text{orient,c}}$ reste constant et égal à 2,8 jusqu'à une profondeur de 75 μm avant de chuter pour atteindre 1,2 à une profondeur de 150 μm . Sur les profils nous

définissons des domaines où l'orientation moléculaire de la phase cristalline est élevée et orientée dans le sens de l'extrusion. Ces domaines se situent entre l'extrême surface ($x = 0 \mu\text{m}$) et le point d'inflexion des profils de $R_{\text{orient,c}}$. Il s'agit typiquement des couches de peau telles que nous les avons définies en introduction. Un refroidissement à l'eau à 0°C induit la formation d'une peau, de $115 \mu\text{m}$, plus épaisse que celle obtenue au cours du refroidissement à l'eau à 25°C et égale à $48 \mu\text{m}$.

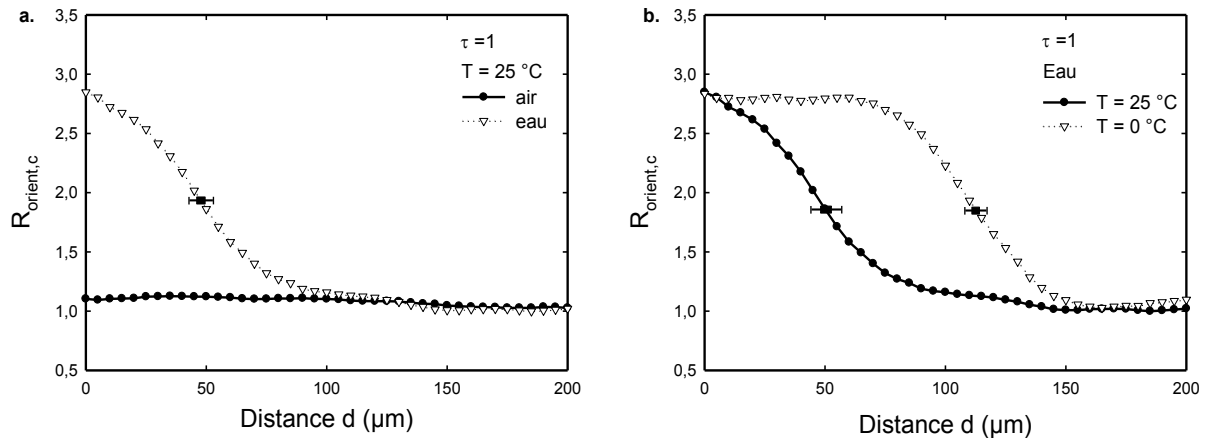


Figure IV.22: Influence **a.** de la nature et **b.** de la température du fluide de refroidissement sur l'évolution du critère $R_{\text{orient,c}}$ dans l'épaisseur des extrudats de iPP.

La figure IV.23 montre l'influence du taux d'étirage sur l'épaisseur relative de la couche de peau dans l'extrudat. Nous travaillons en distance relative d/r car lors de l'étirage le rayon r du jonc diminue. A la surface, $R_{\text{orient,c}}$ croît avec le taux d'étirage et montre que l'orientation moléculaire devient plus importante avec l'étirage. De plus l'évolution de $R_{\text{orient,c}}$ montre une augmentation de la proportion de peau avec l'étirage. Pour un échantillon refroidi à l'eau à 25°C sans étirage, la peau représente 1,2 % en volume de l'extrudat et 10 % pour un échantillon refroidi à l'eau à 25°C et étiré à $\tau = 5$.

La figure IV.24 montre une comparaison entre les mesures des épaisseurs de peau réalisées par spectroscopie Raman et la microscopie optique en lumière polarisée. Ces résultats sont la compilation de cinq mesures par Raman et de cinq observations au microscope optique. Une bonne corrélation est obtenue entre les deux techniques puisque le coefficient de corrélation linéaire calculé entre les deux séries de résultats est de 0,985.

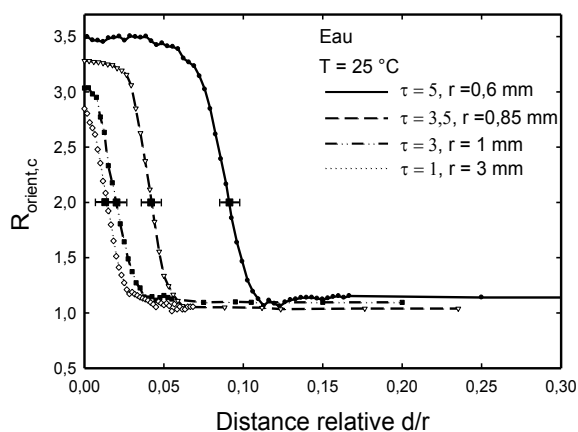


Figure IV.23: Influence du taux d'étréage τ sur l'évolution du critère $R_{\text{orient},c}$ dans l'épaisseur relative d/r des extrudats de iPP.

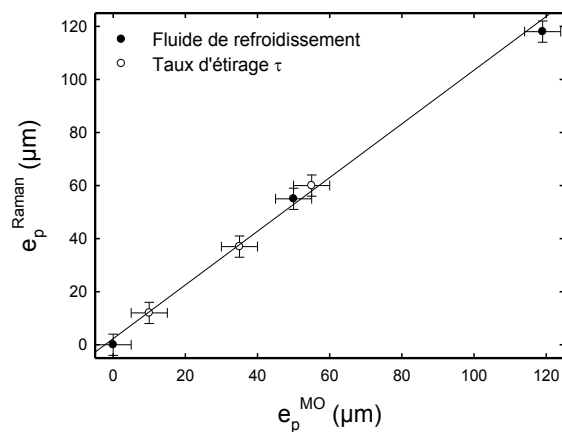


Figure IV.24: Comparaison des épaisseurs de peau mesurée par spectroscopie Raman et par microscopie optique.

Discussion des résultats

Nous discutons de l'influence des conditions opératoires de la mise en forme sur la formation de la couche de peau dans les extrudats. L'explication des résultats obtenus doit tenir compte de l'ordre de succession des étapes du procédé d'extrusion : fusion des granulés du polymère, écoulement du polymère liquide à travers une filière puis refroidissement associé ou non à un étréage mécanique.

Le polymère liquide obtenu par la fusion des granulés à travers le système vis-sans-fin – fourreau d'une extrudeuse s'écoule à travers la filière donnant la forme finale du produit. L'écoulement génère un gradient linéaire de la contrainte de cisaillement dans l'épaisseur du polymère liquide. La valeur de la contrainte est maximale pour la couche de polymère au contact avec la paroi de l'outillage et nulle pour la couche la plus interne. Au sein de la première couche, les macromolécules désordonnés initialement sous forme d'une pelote statistique sont perturbées par le cisaillement et tendent à s'orienter dans la direction d'application de la contrainte c'est-à-dire dans la direction de l'écoulement. Cette orientation préférentielle provoque un rapprochement des chaînes macromoléculaires entre elles favorisant la nucléation de germes cristallins linéaire dont la densité décroît dans l'épaisseur selon le gradient de la contrainte de cisaillement (Liedauer 1993, Liedauer 1995).

Une fois passé à travers la filière, le polymère est refroidi et dans le cas des polymères semi-cristallins, la cristallisation s'amorce. Ce changement de phase n'a lieu que si la thermodynamique et la cinétique de cristallisation le permettent, c'est-à-dire respectivement si

le matériau en cristallisant abaisse son énergie de Gibbs et si la mobilité des molécules est suffisante à l'organisation d'un réseau cristallin (Lauritzen 1973, Mandelkern 2004). Dans notre étude, et de manière plus générale dans les procédés industriels, les conditions thermodynamiques sont favorables à la germination et à la croissance de structures cristallisées car les températures usuelles de refroidissement sont bien inférieures à la température de fusion d'équilibre T_f° permettant un abaissement de l'énergie de Gibbs. En revanche, la cinétique influence la cristallisation et par suite la morphologie des structures cristallisées. Prenons par exemple deux conditions de refroidissement différentes issues de notre étude : l'un à l'air ambiant à 25 °C et l'autre à l'eau à 25 °C. L'air dont la conductivité thermique est faible et égale à $0,0262 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (20 °C, 1 bar) (Vargaftik 1994) impose une vitesse de refroidissement faible à l'ensemble du polymère liquide. Les molécules précédemment orientées par le cisaillement à la paroi ont le temps et la mobilité suffisante pour se réorganiser en lamelles cristallines tridimensionnelles sous forme de sphérolites de grande taille. Le faible degré d'orientation moléculaire mesurée par spectroscopie Raman en surface des échantillons refroidis à l'air est en accord avec l'isotropie moyenne de la structure sphérolitique. De plus, l'air impose un faible gradient thermique dans l'épaisseur de l'extrudat. Les couches de polymères sont alors soumises à une vitesse de refroidissement quasiment identique et conduit à une structure homogène au sein de l'échantillon. Ceci est observé au cours de l'étude par la microscopie optique en lumière polarisée. Ce scénario n'est plus approprié dans le cas d'un refroidissement à l'eau dont la conductivité thermique est plus élevée par rapport à celle de l'air et égale à $0,556 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (20 °C, 1 bar). La vitesse de refroidissement du polymère fondu est élevée inhibant ainsi la mobilité moléculaire et limitant le réarrangement des macromolécules de polymère. La cristallisation n'a lieu qu'à partir des germes anisotropes générés par le cisaillement du polymère selon le modèle de Liedauer (1993). Les mesures par spectroscopie Raman réalisées sur les échantillons refroidis à l'eau mettent en évidence une orientation de chaînes macromoléculaires élevée en surface et s'explique par la formation de sphérolites de symétrie cylindrique, anisotropes, préférentiellement orientées dans le sens d'extrusion. La densité élevée des germes en surface conduit à la formation de cristaux de petite taille ne permettant pas leur observation en microscopie optique. Le gradient de microstructure observé dans l'épaisseur de l'extrudat (désorientation et grossissement progressif des cristaux vers l'intérieur) par spectroscopie Raman et par microscopie optique est lié à l'établissement d'un gradient thermique important, les couches de polymères n'étant pas soumises à la même vitesse de refroidissement.

Une diminution de la température de l'eau de refroidissement ($T_{\text{ref}} = 0 \text{ °C}$) amplifie le gradient thermique et la couche de peau s'épaissit. La figure IV.25.a propose un schéma explicatif de la formation de ces structures cœur / peau au sein d'extrudats refroidis à l'eau.

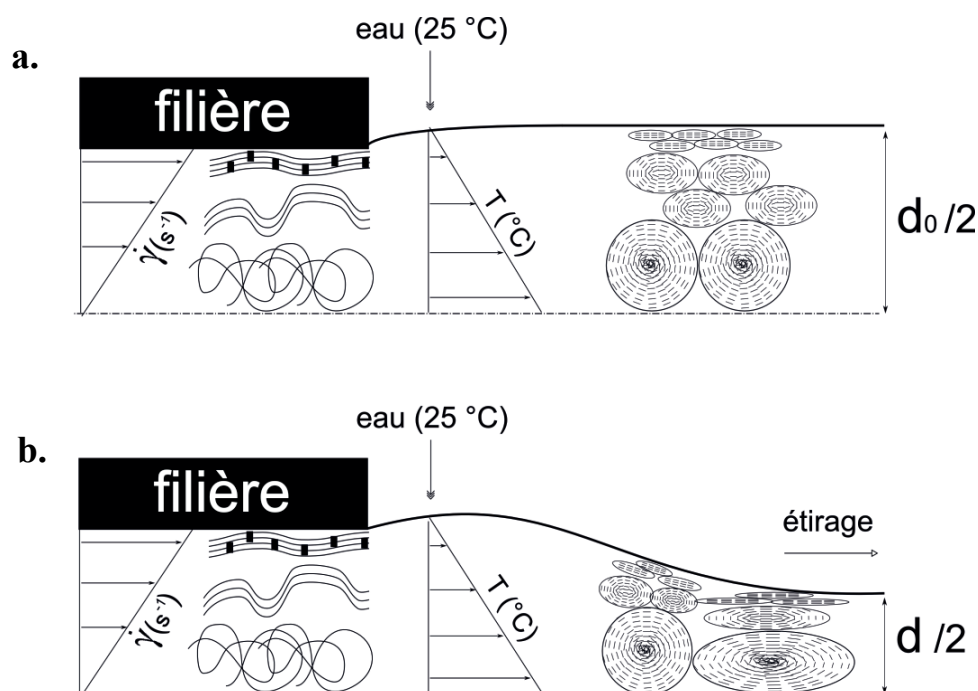


Figure IV.X: Illustration schématique du développement de la structure cœur / peau lors de l'extrusion d'un polymère semi-cristallin refroidi à l'eau **a.** avec ou **b.** sans étirage mécanique. (Inspiré par le modèle de Liedauer (1993))

L'étirage du jonc en sortie de filière est courant à l'échelle industrielle, l'objectif étant d'améliorer les propriétés de résistance mécanique du matériau dans une ou plusieurs directions privilégiées (Buckley 1969). Le principe repose sur l'orientation des chaînes moléculaires dans la ou les directions d'application de la sollicitation mécanique en sortie de l'extrudeuse. Pan (1986, 1987) montre que les lamelles cristallines des sphérolites de iPP s'orientent par rotation dans la direction de l'étirage et que la déformation de la structure sphérolitique s'amorce en surface de l'extrudat et se propage vers les couches internes. L'augmentation du degré de l'orientation moléculaire mesuré par spectroscopie Raman dans les couches de peau des échantillons étirés à différents taux de déformation s'explique par la contribution couplée de 2 sollicitations mécaniques : la sollicitation de cisaillement mécanique à la paroi due à l'écoulement ($R_{\text{orient}} = 2,8$ pour $\tau = 1$) et la sollicitation mécanique d'élongation due à l'étirage mécanique de l'extrudat à la sortie de la filière ($R_{\text{orient}} = 3,5$ pour $\tau = 5$).

IV.5 Conclusion

Nous avons montré que la diffusion Raman, dans une configuration polarisée de la lumière, est sensible à l'orientation moléculaire. Dans le cas du polypropylène isotactique, nous avons utilisé cette propriété pour définir des signatures spectrales Raman propres à l'orientation des macromolécules de la phase cristalline ($R_{\text{orient,c}}$) et amorphe ($R_{\text{orient,am}}$). Les résultats obtenus par spectroscopie Raman ont été comparés à ceux obtenus par la diffraction des rayons X sur films plans (WAXS). Ils présentent une très bonne corrélation. Enfin nous avons mis à profit ces critères Raman pour caractériser la distribution spatiale des lamelles cristallines au sein des sphérolites α et β du iPP ainsi que les structures cœur/peau observées dans les joncs d'extrusion.

CHAPITRE V

Endommagement volumique et diffusion Raman

V.1 Introduction

Dans ce chapitre nous caractérisons l'endommagement volumique qui se développe au sein du polypropylène isotactique, noté iPP, au cours de sa déformation uniaxiale. Nous étudions particulièrement l'influence du processus de craquelage sur le spectre de diffusion Raman. L'objectif est de proposer un critère spectral permettant de quantifier la variation volumique dans ce matériau au cours de sa déformation.

Pour y parvenir, nous déterminons la déformation volumique, notée ε_v , à l'échelle macroscopique par des mesures de VidéoTractionTM. Puis sur les éprouvettes étirées à différentes déformations, nous réalisons des analyses de diffusion Raman. Nous discutons dans quelle mesure le spectre Raman est affecté par le processus de cavitation et nous proposons une signature spectrale susceptible de suivre la déformation volumique dans le iPP. Les résultats obtenus sont comparés et discutés avec ceux obtenus à l'échelle microscopique par radiographie d'absorption des rayons X, et microscopie électronique à balayage et, à l'échelle macroscopique, par VidéoTractionTM.

V.2 Caractérisation macroscopique de l'endommagement volumique

Nous avons vu au paragraphe II.3.1 que le système de pilotage de la déformation VidéoTractionTM, noté VT, permet de déterminer la variation volumique ε_v d'un matériau au cours de sa déformation (G'Sell 2002). Nous réalisons une série d'essais mécaniques de traction uniaxiale sur le iPP à la température de 30 °C et sous une vitesse de déformation vraie de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

La figure V.1.a montre l'évolution de la déformation volumique $\varepsilon_v^{\text{VT}}$ en fonction de la déformation vraie ε_{zz} pendant les phases de chargement (de 0 à 1), de déchargement (de 1 à 2) et de recouvrance pendant trois heures (de 2 à 3) pour une éprouvette déformée en chargement jusqu'à $\varepsilon_{zz} = 0,8$. La courbe met en évidence une augmentation de la déformation volumique (ou dilatation) du matériau lors du chargement. Celle-ci atteint 0,28 pour une déformation vraie en chargement de $\varepsilon_{zz} = 0,8$. Aux faibles déformations, nous remarquons que la dilatation

est faible et qu'elle ne commence à augmenter régulièrement qu'au-delà du seuil de plasticité pour $\varepsilon_{zz} > 0,15$. Elle est principalement liée à l'endommagement du matériau selon un mécanisme de craquelage de la microstructure (Argon 1977, Kramer 1990, Friedrich 1983). Le stade de déchargement est marqué par une diminution de la déformation volumique car elle chute de 0,045 lorsque ε_{zz} passe de 0,8 à 0,71. Cela correspond à une redensification du matériau lors de la décharge. Dans le stade de recouvrance la déformation volumique continue à diminuer jusqu'à une valeur résiduelle, $\varepsilon_{v,r}^{VT}$, de 0,15 correspondant à une déformation vraie résiduelle de $\varepsilon_{zz,r} = 0,54$. La densification cumulée dans le stade de déchargement et celui de la recouvrance est de 0,13. Ceci s'explique par le fait qu'une partie des vides créés lors du chargement se rebouche durant la relaxation du matériau.

Nous réalisons plusieurs essais de traction pour des déformations vraies en charge croissantes, $\varepsilon_{zz} = 0; 0,06; 0,15; 0,3; 0,5; 0,8$, 1 et 1,2. Pour chaque éprouvette étirée nous relevons la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ et la déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}^{VT}$ correspondante. La figure V.1.b présente l'évolution de $\varepsilon_{v,r}^{VT}$ en fonction de $\varepsilon_{zz,r}$. Nous remarquons que la déformation volumique résiduelle est très faible aux petites déformations. A partir de $\varepsilon_{zz,r} = 0,15$ elle augmente quasiment linéairement avec la déformation.

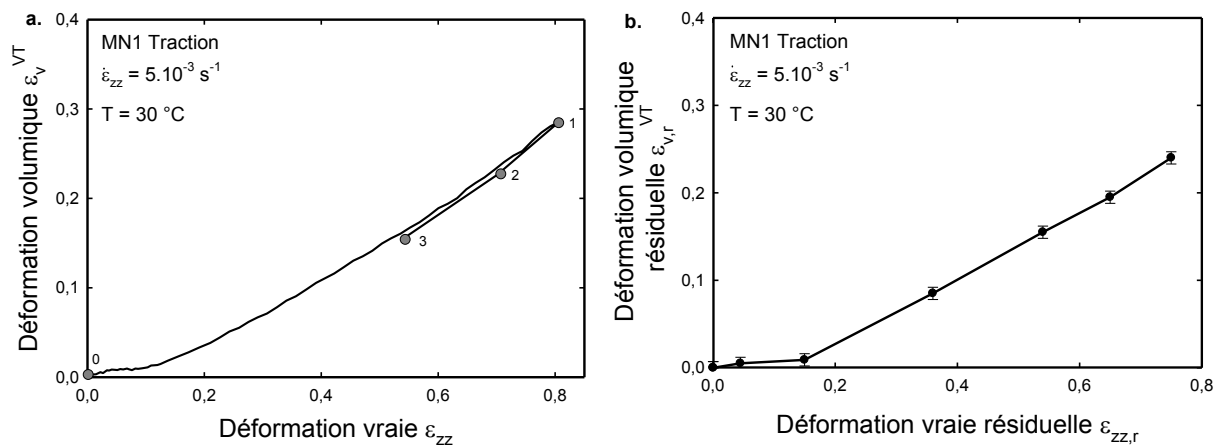


Figure V.1: a. Evolution de la déformation volumique, ε_v^{VT} , obtenue par VideoTractionTM en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP b. Evolution de la déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}^{VT}$ obtenue par VidéoTractionTM en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ du iPP.

V.3 Caractérisation microscopique de l'endommagement volumique

La déformation volumique du iPP est maintenant caractérisée à l'échelle microscopique par la technique de radiographie d'absorption des rayons X, notée radx, et par une procédure d'analyse d'image des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage, notée MEB. Les principes et les conditions expérimentales de ces deux techniques sont détaillés au paragraphe II.3.2. Les analyses sont réalisées de manière *post mortem* sur les éprouvettes déformées précédemment par VidéoTractionTM et les résultats issus des différentes techniques sont comparés à la fin du paragraphe.

V.3.1 Analyse par radiographie d'absorption des rayons X

La figure V.2.a montre la déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}^{\text{radx}}$ en fonction de la position axiale sur l'éprouvette pour quatre états de déformation vraie résiduelle du iPP, $\varepsilon_{zz,r} = 0; 0,15; 0,54$ et $0,75$. Les courbes indiquent une augmentation de la déformation volumique résiduelle dans la partie centrale des éprouvettes avec la déformation. Cette zone de l'éprouvette correspondant à leur Volume Élémentaire Représentatif (VER) où la densité des vides et donc la transmission des rayons X est la plus importante. La déformation volumique résiduelle est nulle pour l'état non déformé, passe à $\varepsilon_{v,r}^{\text{radx}} = 0,19$ lorsque $\varepsilon_{zz,r}$ passe à $0,54$ puis atteint la valeur maximale, $\varepsilon_{v,r}^{\text{radx}} = 0,27$, pour la déformation résiduelle maximale atteinte, $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$. Nous remarquons aussi que la forme des courbes évolue car on observe la croissance et l'élargissement du pic central avec la déformation. Aux faibles déformations, la densité de craquelures est faible et leur nucléation est localisée au centre de l'éprouvette ce qui explique l'apparition d'un pic étroit de faible intensité. Au fur et à mesure de l'étirage, la nucléation et la croissance des craquelures s'intensifient et la déformation se propage vers les bords de l'éprouvette expliquant l'augmentation de la variation de volume et l'élargissement du profil de transmission des rayons X. La figure V.2.b présente l'évolution de la déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}^{\text{radx}}$ en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. Comme nous l'avons vu par les mesures de VidéoTractionTM, la déformation volumique est très faible aux petites déformations puis augmente régulièrement au-delà de $\varepsilon_{zz,r} = 0,15$. La courbe montre que l'augmentation de la déformation volumique tend à s'adoucir après $\varepsilon_{zz,r} = 0,6$.

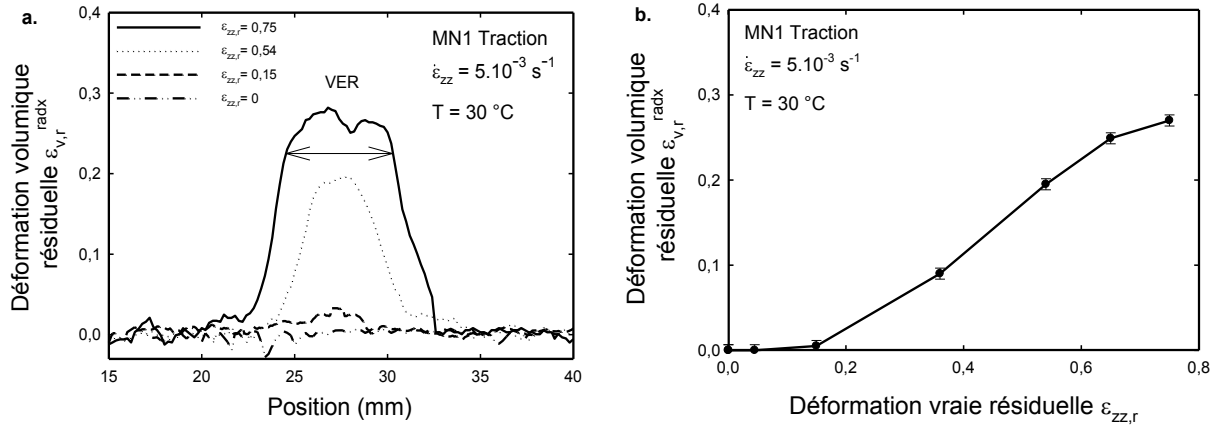


Figure V.2: a. Profils de la déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}^{\text{radx}}$ obtenus par radiographie d'absorption des rayons X sur les éprouvettes de iPP déformées à $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,54$ et $0,75$. b. Evolution de la déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}^{\text{radx}}$ obtenue par radiographie des rayons X en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ du iPP.

V.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les micrographies MEB de la figure V.3.a-e sont obtenues sur le VER des éprouvettes déformées à $\varepsilon_{zz,r} = 0, 0,15, 0,36, 0,54$ et $0,75$. Une procédure d'analyse d'image leur est appliquée afin de remonter à la déformation volumique, notée $\varepsilon_{v,r}^{\text{meb}}$. Comme Addiego (2006) nous définissons la déformation volumique résiduelle due à l'endommagement d'un matériau par la relation suivante (équation [V.1]) :

$$\varepsilon_{v,r} = \ln\left(\frac{V_d}{V_{nd}}\right) \quad [\text{V. 1}]$$

où V_d représente le volume final du matériau qui est la somme de la contribution du volume de matière à l'état non déformé V_{nd} et du volume de vides V_{ca} tel que $V_d = V_{nd} + V_{ca}$. La déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}$ devient alors (équation [V.2]) :

$$\varepsilon_{v,r} = \ln\left(\frac{V_d}{V_d - V_{ca}}\right) = -\ln\left(1 - \frac{V_{ca}}{V_d}\right) \quad [\text{V. 2}]$$

La densité volumique des vides, V_{ca}/V_d , est aussi égale à la densité surfacique des vides S_{ca}/S_d observées sur une micrographie du matériau (Delesse 1848). L'expression de la déformation volumique résiduelle peut ainsi être déterminée par l'analyse des micrographies MEB selon la relation suivante (équation [V.3]):

$$\varepsilon_{v,r}^{\text{meb}} = -\ln\left(1 - \frac{S_{ca}}{S_d}\right) \quad [\text{V. 3}]$$

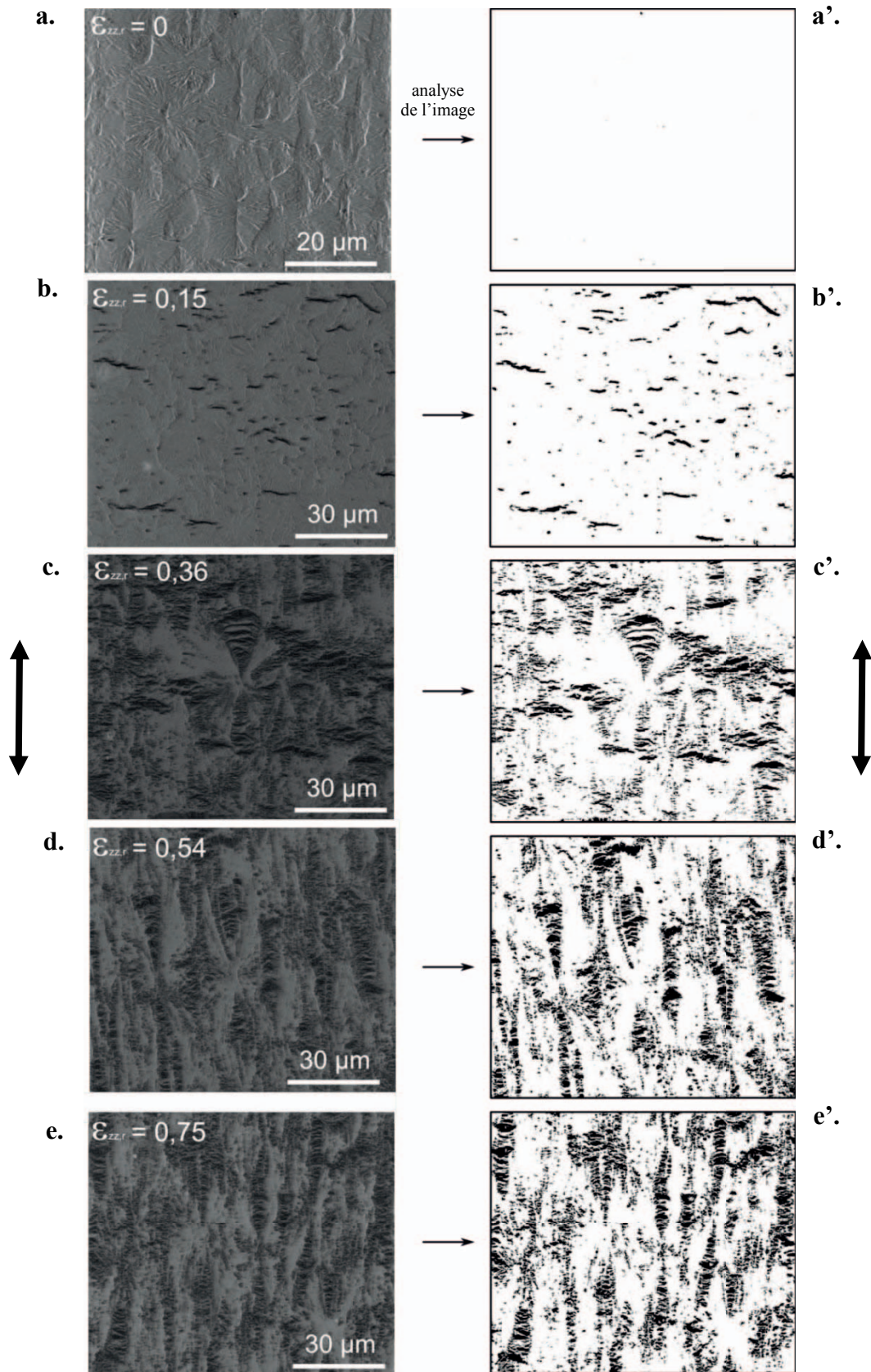


Figure V.3: Micrographies MEB de la morphologie du iPP déformé en traction à différentes déformations résiduelles $\epsilon_{zz,r}$ (a.,b., c., d.,e.) avant et (a.',b.',c.',d.',e.') après binarisation.

Pour déterminer la densité surfacique des cavités S_{ca}/S_d , chaque micrographie MEB est binarisée. La binarisation consiste à définir un niveau seuil du contraste lumineux, compris dans la gamme des niveaux de gris (de 0 à 256), séparant les zones de matière des zones de vides. Le mode de détection en électrons secondaires permet un contraste suffisant entre les régions saines, dont les niveaux de gris sont élevés, et celles endommagées dont les niveaux de gris sont faibles. Nous choisissons comme seuil le niveau de gris 67 car il correspond statistiquement (sur 30 mesures) au niveau de l'interface matière-vide. La figure V.4 explique le protocole de détermination du contraste seuil pour la binarisation des micrographies MEB.

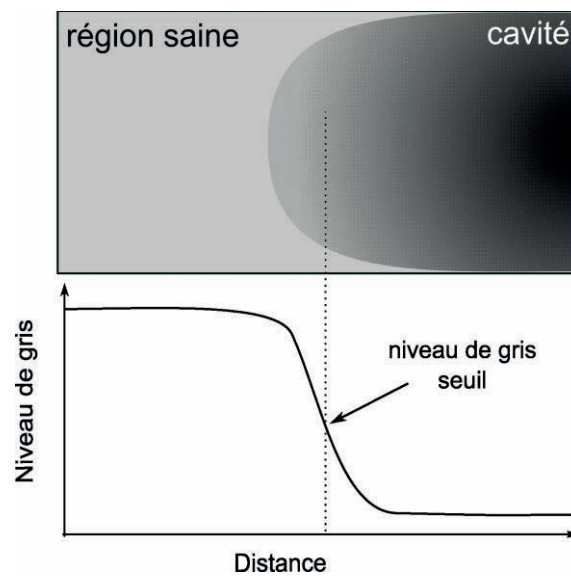


Figure V.4: Détermination expérimentale du niveau de gris seuil pour la binarisation des micrographies MEB.

Les pixels de l'image ayant des niveaux de gris supérieurs au seuil correspondent aux régions saines du matériau. Après la binarisation, ces pixels prennent la valeur 1 et sont blancs. Inversement les pixels dont les niveaux de gris sont inférieurs au seuil sont attribués aux cavités. Ils prennent la valeur 0 et la couleur noire après l'étape de binarisation. La figure V.3 présente le résultat de la procédure de binarisation. Les figures indexées V.3.a'-e' présentent les images obtenues après la procédure de binarisation appliquée sur les micrographies MEB indexées V.3.a-e. Le rapport du nombre de pixels noirs, noté P_{noir} , sur le nombre total de pixels de la micrographie, noté P_{total} , n'est autre que la densité surfacique des cavités S_{ca}/S_d . La déformation volumique résiduelle devient (équation [V.4]) :

$$\varepsilon_{v,r}^{meb} = - \ln \left(1 - \frac{P_{noir}}{P_{total}} \right) \quad [V.4]$$

La déformation volumique telle que nous l'avons définie par l'équation [V.4], doit être encore corrigée par un coefficient qui tient compte de la quantité de matière, sous forme microfibrillaire, à l'intérieur d'une craquelure. La micrographie MEB de la figure V.5, obtenue à fort grandissement sur une craquelure du iPP déformé à $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$, nous le prouve. D'après Friedrich (1983), Schirrer (1995), Luo (2004) et Dasari (2004), les craquelures des polymères sont constituées en moyenne de 60 % de vides et 40 % de matière. Dans notre cas, nous menons une étude statistique sur dix micrographies MEB telles que celle de la figure V.5 et nous confirmons la littérature. Nous trouvons que les craquelures dans le iPP sont constituées en moyenne de 57 % de vides et 43 % de matière. Nous choisissons de corriger la densité surfacique de vides S_{ca}/S_d par le facteur 0,57. La déformation volumique résiduelle devient alors (équation [V.5]) :

$$\varepsilon_{v,r}^{meb} = - \ln \left(1 - \frac{S_{ca}}{S_d} \cdot 0,57 \right) \quad [V.5]$$

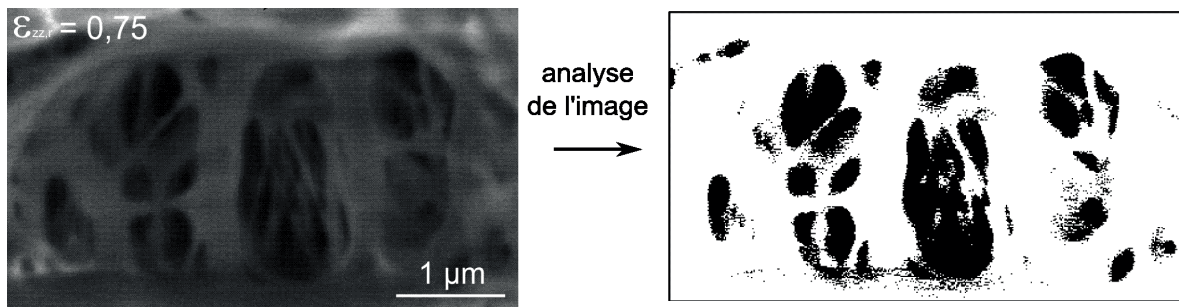


Figure V.5: Détermination de la densité de vides dans une cavité de iPP déformé à $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$ à partir de la binarisation d'une micrographie MEB obtenue à fort grandissement.

La figure V.6 montre l'évolution de la déformation volumique $\varepsilon_{v,r}^{meb}$ déterminée par MEB en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. Comme nous l'avons déjà vu avec les mesures de VidéoTractionTM et de radiographie d'absorption des rayons X, la déformation volumique augmente progressivement avec la déformation. Nous comparons plus en détail les résultats issus de ces techniques dans le paragraphe qui suit.

V.3.3 Comparaison des mesures de l'endommagement volumique

La figure V.7 montre l'évolution de la déformation volumique résiduelle microscopique $\varepsilon_{v,r}^{radx}$ et $\varepsilon_{v,r}^{meb}$ et macroscopique $\varepsilon_{v,r}^{VT}$ en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ du iPP. Nous observons une grande similitude entre la variation de volume obtenue à l'échelle macroscopique et microscopique. Néanmoins les mesures MEB restent

toujours supérieures à celles de la VidéoTractionTM. La radiographie d'absorption des rayons X donne des valeurs intermédiaires. Les mesures vidéométriques et radiographiques n'indiquent aucune variation volumique aux petites déformations pour $\varepsilon_{zz,r} < 0,15$ bien que les micrographies MEB nous montrent des vides dès $\varepsilon_{zz,r} = 0,045$. De plus il semble que le système VidéoTractionTM sous-estime de manière constante la variation volumique du iPP au cours de sa déformation uniaxiale. La radiographie des rayons X et la microscopie MEB montrent que la déformation volumique commence à se stabiliser à partir de $\varepsilon_{zz,r} = 0,6$. Enfin nous notons que l'ensemble des résultats tendent à converger aux fortes déformations.

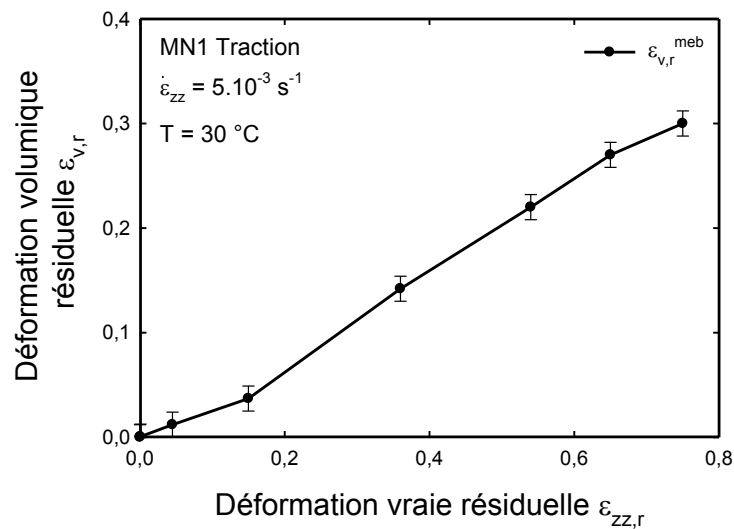


Figure V.6: Evolution de la déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}^{meb}$ obtenue par MEB en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ du iPP.

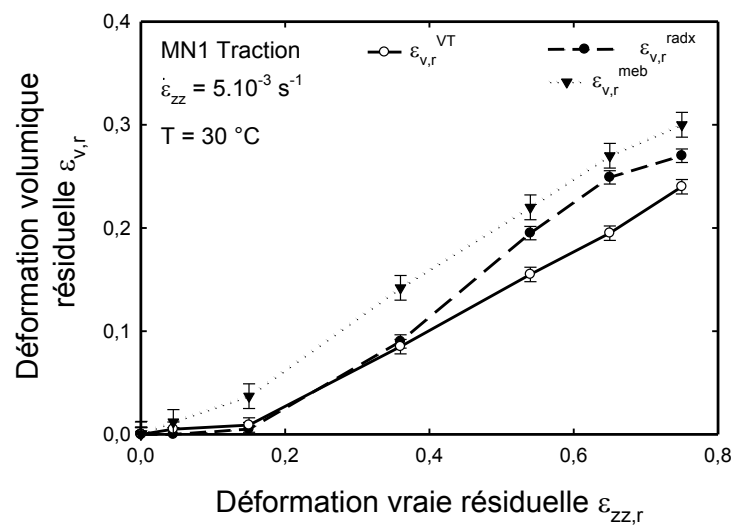


Figure V.7: Evolutions de la déformation volumique résiduelle $\varepsilon_{v,r}$ obtenue par VidéoTractionTM (VT), radiographie d'absorption des rayons X (radx) et MEB (meb) en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ du iPP.

V.4 Analyse par diffusion Raman

Nous avons réalisé des spectres Raman sur le Volume Élémentaire Représentatif (VER), de chaque éprouvette. Pour l'ensemble des mesures nous conservons les conditions d'acquisition données au paragraphe II.3.3. Il est important de souligner que nous n'utilisons pas la polarisation de la lumière car nous souhaitons minimiser l'influence de l'orientation macromoléculaire sur la diffusion Raman. La figure V.8.a présente les spectres enregistrés sur du iPP à l'état non déformé puis déformé à $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$. Nous remarquons une baisse de l'intensité globale du spectre entre un état non déformé et déformé. L'ajustement spectral nous permet, après élimination de la contribution de la fluorescence, de déterminer l'intensité totale de la diffusion Raman. La gamme spectrale choisie est large et s'étend de 750 à 1500 cm^{-1} . Nous noterons par I_0 et $I_{\varepsilon_{zz,r}}$ l'intensité du spectre respectivement pour l'état non déformé et déformé. Nous proposons d'étudier l'évolution du critère spectral R_{cav} , défini par l'équation [V.5], en fonction de la déformation du iPP.

$$R_{\text{cav}} = \frac{I_0 - I_{\varepsilon_{zz,r}}}{I_0} \quad [\text{V.5}]$$

R_{cav} est la variation relative de l'intensité Raman entre l'état non déformé et déformé. La figure V.8.b présente son évolution en fonction de la déformation vraie résiduelle du iPP. R_{cav} augmente quasiment linéairement avec la déformation ce qui correspond à une diminution progressive de l'intensité diffusée par les états de déformation croissants. R_{cav} est maximum et égal à 0,27 pour la déformation maximale atteinte $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$.

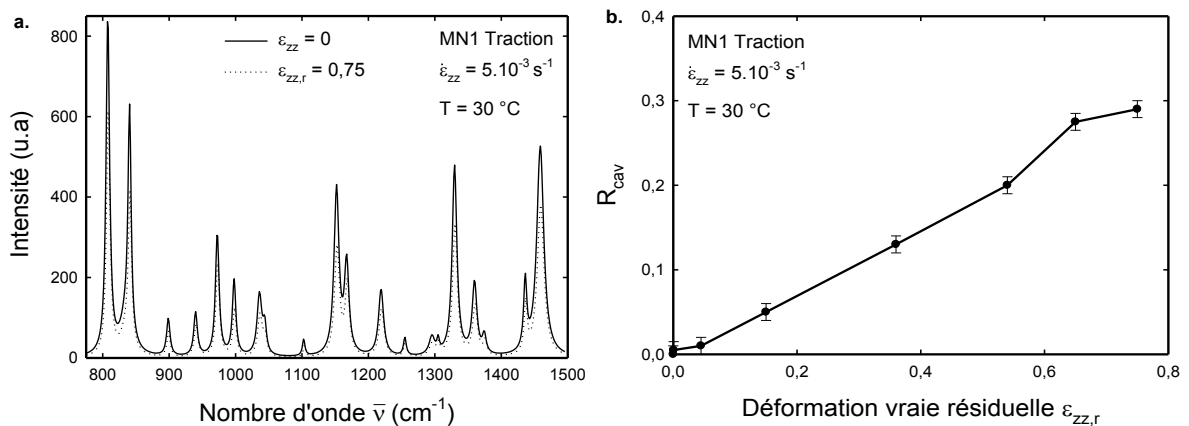


Figure V.8: **a.** Spectres de diffusion Raman enregistrés dans une configuration non polarisée sur le iPP non déformé et déformé à $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$. **b.** Evolution du critère spectral Raman R_{cav} en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$ du iPP.

L'explication de ces observations est directement liée au développement de vides au sein du matériau. Le principe de la diffusion Raman est basé sur l'interaction entre un rayonnement et la matière. Dans le cas où, pour un même volume d'interaction, le volume de matière sondée est plus faible alors la diffusion Raman est elle aussi plus faible. Le schéma qualitatif de la figure V.9 permet de mieux comprendre le phénomène observé. Williams (1995) et Everall (1996) se sont basés sur ce postulat pour montrer qu'il est possible de déterminer avec une grande précision la densité de différents grades de polyéthylène.

La figure V.10 présente la superposition des courbes de la déformation volumique déterminée à l'échelle macroscopique (VidéoTractionTM), microscopique (radiographie des rayons X et MEB), et moléculaire (Raman) en fonction de la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r}$. Toutes montrent une augmentation volumique du matériau. Quel que soit l'état de déformation, les mesures de diffusion Raman sont proches de celles de la microscopie MEB. Ce fait montre que la diffusion Raman est adaptée à la quantification des faibles déformations volumiques du iPP. Malgré ce beau résultat, nous restons prudents. Lopez (2009) qui a récemment étudié la déformation volumique du polystyrène choc (HIPS) par diffusion Raman, montre clairement que le rapport R_{cav} dépend fortement des conditions expérimentales telles que la qualité de la focalisation sur l'échantillon, le choix de l'objectif et la taille du trou confocal. Cela tient au fait que les volumes d'interactions et les volumes analysés peuvent être très différents selon les conditions expérimentales choisies.

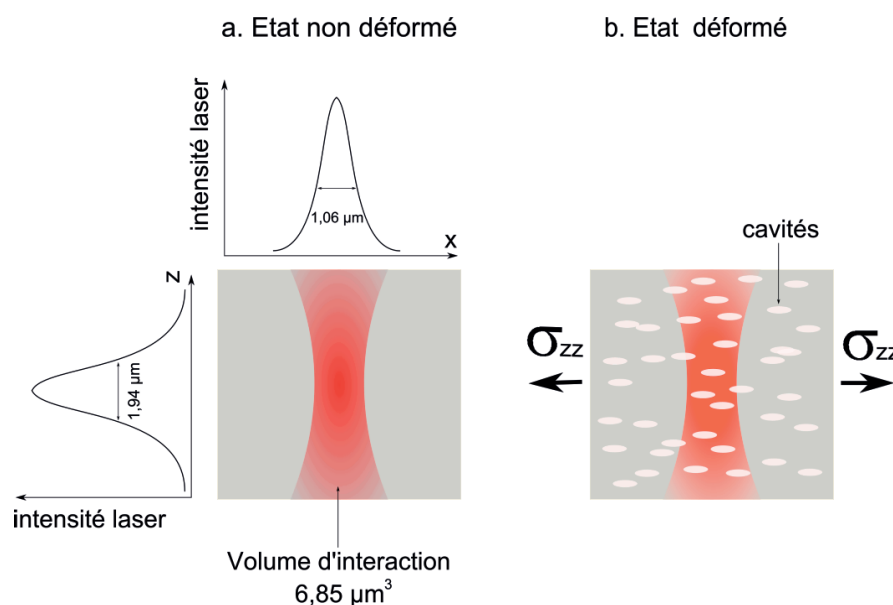


Figure V.9: Représentation schématique du principe de la mesure de la déformation volumique résiduelle par diffusion Raman.

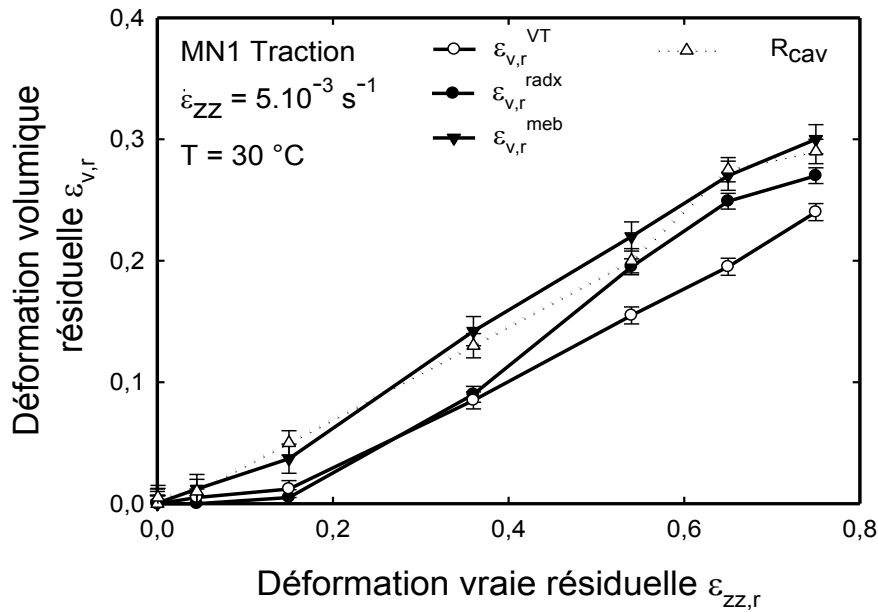


Figure V.10: Comparaison des mesures de déformation volumique résiduelles $\varepsilon_{v,r}$ déterminées par VidéoTractionTM ($\varepsilon_{v,r}^{VT}$), radiographie d'absorption des rayons X ($\varepsilon_{v,r}^{radx}$), MEB ($\varepsilon_{v,r}^{meb}$) et par diffusion Raman (R_{cav})

V.7 Conclusion

Nous avons montré que la diffusion Raman est sensible à la variation de densité dans le polypropylène isotactique. En se basant sur cette observation nous avons déterminé un critère spectral, R_{cav} , permettant de caractériser la déformation volumique due au craquelage microstructural du polypropylène isotactique déformé uniaxialement. Il est corrélé à l'échelle macroscopique avec les mesures de VidéoTractionTM et à l'échelle microscopique avec les analyses de radiographie d'absorption des rayons X et de microscopie électronique à balayage. Néanmoins ce résultat nous invite à la plus grande prudence car il semble que le critère R_{cav} soit valide dans des conditions expérimentales très restrictives.

CHAPITRE VI

Discussion sur la déformation uniaxiale du polypropylène

VI.1 Introduction

Les chapitres III, IV, et V ont permis de définir de manière *post mortem* un ensemble de signatures spectrales Raman propres à différents paramètres microstructuraux du polypropylène isotactique, noté iPP, tels que la cristallinité, l'orientation macromoléculaire et l'endommagement volumique. Le chapitre discute plus en détail de la déformation du iPP en suivant ces signatures en temps réel avec la déformation.

Pour cela, nous utilisons un montage expérimental couplant un spectromètre Raman installé sur une machine de traction pilotée par le dispositif VidéoTractionTM. L'objectif est d'avoir, au cours de l'essai mécanique, une vue globale des mécanismes microscopiques participant à la déformation macroscopique, du stade élastique à la rupture de l'éprouvette. Nous discutons du phénomène de relaxation observé entre un état déformé en chargement et après déchargement, en comparant les mesures *in situ* à celles réalisées *post mortem* aux chapitres précédents. La mise en commun des résultats nous permet de discuter des modèles descriptifs des mécanismes de déformation du iPP (Peterlin 1971, Schultz 1974, Friedrich 1983, Dahoun 1992, Haudin 1995).

VI.2 Suivi *in situ* de la déformation vraie du iPP par diffusion Raman

Nous avons mené des mesures de diffusion Raman en temps réel avec la déformation vraie selon le protocole indiqué au paragraphe II.3.3. La vitesse de déformation vraie et la température sont identiques à celles utilisées pour les analyses *post mortem*, $\dot{\epsilon}_{zz} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $T = 30 \text{ °C}$. Nous avons réalisé deux essais mécaniques, l'un dans une configuration de diffusion Raman non polarisée et l'autre dans la configuration polarisée **P//** où la direction de polarisation reste parallèle à l'axe de traction. Dans le premier cas, l'objectif est de s'affranchir de l'influence de l'orientation macromoléculaire sur la diffusion Raman. Dans le second cas, il s'agit de recueillir une information sur l'orientation des phases amorphe et cristalline du iPP.

VI.2.1 Evolution du taux de cristallinité

La figure VI.1 présente l'évolution de la contrainte vraie σ_{zz} et du taux de cristallinité moyen en masse $\langle X_{cm}^{Ram} \rangle$ déterminé par diffusion Raman, en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP. Nous rappelons que $\langle X_{cm}^{Ram} \rangle$ est obtenu dans une configuration non polarisée de la lumière à partir de la détermination du critère spectral R_c selon la relation suivante (équation [VI.1]):

$$\langle X_{cm}^{Ram} \rangle = 0,83 \cdot R_c + 0,003 \quad [VI.1]$$

Le taux de cristallinité du iPP est de 67 % à l'état non déformé. Il est stable dans le domaine viscoélastique puis chute rapidement dès l'apparition du seuil de plasticité situé à $\varepsilon_{zz} = 0,1$. La diminution de la cristallinité est maximale dans le plateau de déformation plastique pour $\varepsilon_{zz} = 0,5$. Elle s'adoucit au début du durcissement structural puis se stabilise au-delà de $\varepsilon_{zz} = 1,2$. Le taux de cristallinité à la déformation maximale $\varepsilon_{zz} = 1,6$, proche de la rupture, est de 54 %. Entre l'état non déformé et le plus déformé, la perte de cristallinité s'élève à 13 %.

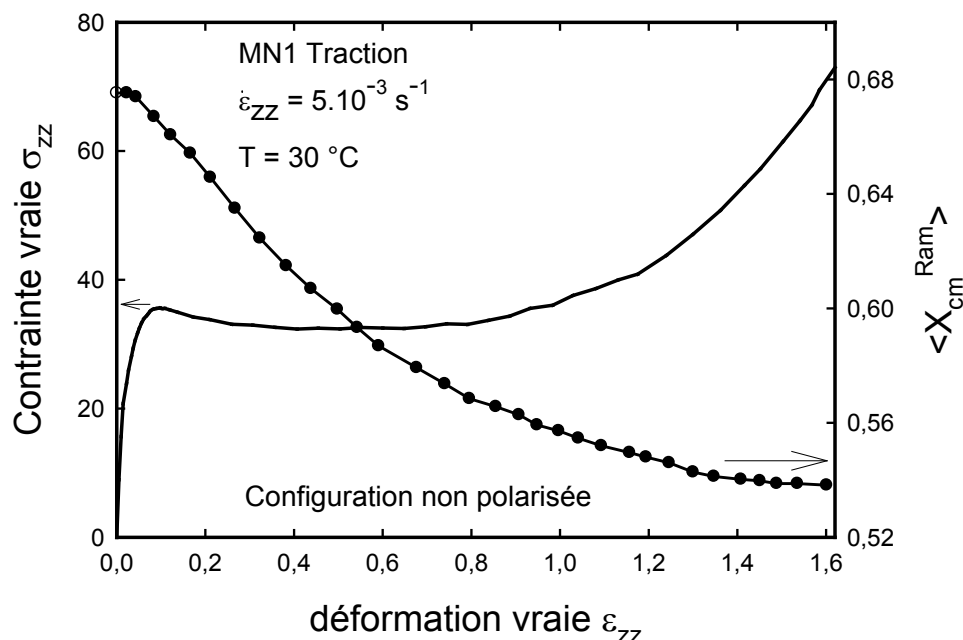


Figure VI.1: Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} et du taux de cristallinité $\langle X_{cm}^{Ram} \rangle$, déterminé par diffusion Raman sur le iPP au cours de sa déformation vraie uniaxiale ε_{zz} .

VI.2.2 Evolution de l'orientation moléculaire de la phase cristalline

La figure VI.2 montre l'évolution de la contrainte vraie σ_{zz} et du critère spectral Raman de l'orientation moléculaire de la phase cristalline $R_{orient,c}$ en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP. Nous rappelons que le critère $R_{orient,c}$ est déterminé dans une configuration polarisée $P//$ et qu'il est corrélé à la fonction d'orientation $f_{c/z}$ de Hermans de l'axe cristallographique c de la maille monoclinique- α du iPP par rapport à l'axe de traction z selon la relation suivante (équation [VI.2]) :

$$f_{c/z} = 0,134 \cdot R_{orient,c} - 0,182 \quad [VI.2]$$

Dans l'état viscoélastique, $R_{orient,c}$ est constant et égal à 1,8. Les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sont distribuées de manière isotrope dans le matériau. A partir du seuil élastique situé à $\varepsilon_{zz} = 0,1$, $R_{orient,c}$ augmente progressivement et marque le début de l'orientation de la phase cristalline. La pente de la courbe passe par un maximum à la déformation vraie $\varepsilon_{zz} = 0,85$. Cela indique que le mécanisme de l'orientation des molécules de la phase cristalline est prépondérant à ce niveau de déformation au-delà duquel le phénomène commence à s'atténuer. A partir de $\varepsilon_{zz} = 1,4$, $R_{orient,c}$ est constant et atteint à une valeur maximale de 6,8. A titre indicatif, cette valeur du critère $R_{orient,c}$ correspond à la valeur $f_{c/z} = 0,73$ de la fonction d'orientation de Hermans $f_{c/z}$. Ce résultat montre que l'orientation des macromolécules de la phase cristalline a atteint son niveau maximum juste avant la rupture.

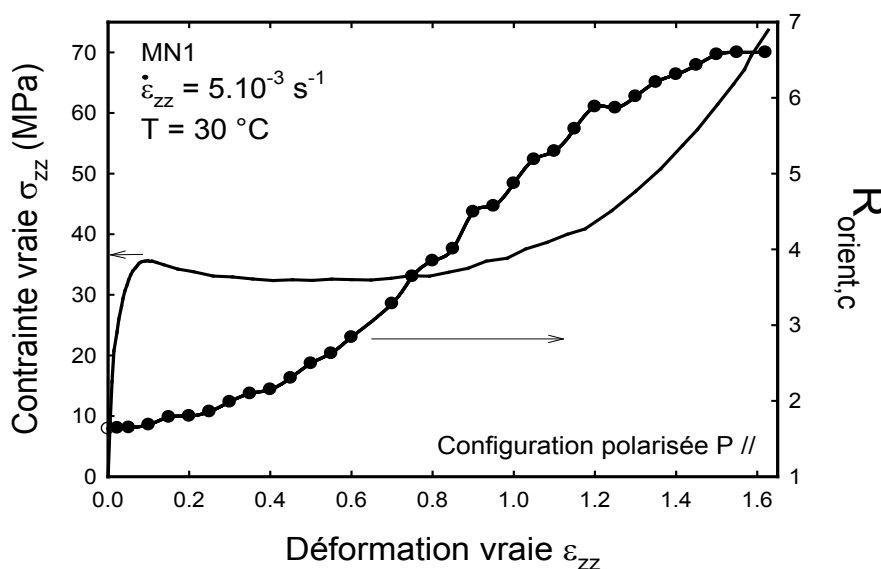


Figure VI.2: Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} et du critère spectral Raman $R_{orient,c}$ enregistrés sur le iPP au cours de sa déformation vraie ε_{zz} .

La figure IV.3 compare les mesures de l'orientation moléculaire réalisées de manière *post mortem* et *in situ* en fonction de la déformation vraie ε_{zz} . Les deux courbes se superposent et permettent de mettre en évidence l'influence de la relaxation sur l'orientation moléculaire de la phase cristalline. Prenons par exemple l'éprouvette qui a été étirée en chargement à la déformation $\varepsilon_{zz} = 1,2$ puis relaxée pendant trois heures pour atteindre la déformation vraie résiduelle $\varepsilon_{zz,r} = 0,75$. Les critères spectraux correspondant à ces déformations sont respectivement $R_{orient,c}(1,2) = 5,9$ et $R_{orient,c}(0,75) = 3,85$. Nous notons par $\Delta\varepsilon_{zz}$ la recouvrance du matériau et par $\Delta R_{orient,c}$ la désorientation. Dans notre exemple, lorsque le matériau recouvre sa déformation de $\Delta\varepsilon_{zz} = -0,45$, les macromolécules de la phase cristalline se désorientent de $\Delta R_{orient,c} = -2,05$.

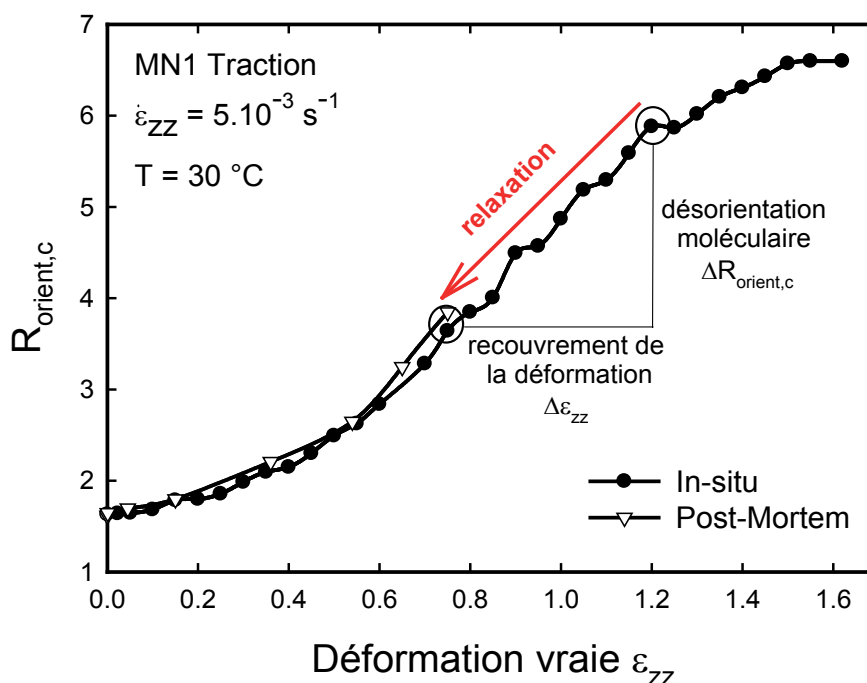


Figure IV.3: Evolutions du critère de l'orientation moléculaire de la phase cristalline $R_{orient,c}$, déterminé de manière post-mortem et in-situ, en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP.

La figure IV.4 reporte la désorientation $\Delta R_{orient,c}$ mesurée par diffusion Raman en fonction du recouvrement de la déformation $\Delta\varepsilon_{zz}$, mesurée par VidéoTractionTM, pour l'ensemble de ses éprouvettes étirées puis analysées après relaxation. Nous notons que la désorientation des molécules de la phase cristalline n'est pas proportionnelle au recouvrement de la déformation. Pour les faibles recouvrements compris entre $\Delta\varepsilon_{zz} = 0$ et $-0,1$, correspondants aux éprouvettes faiblement étirées dans le stade viscoélastique, la désorientation moléculaire est nulle, $\Delta R_{orient} = 0$. En revanche pour les recouvrements plus

importants, attribués aux déformations supérieures à $\varepsilon_{zz} = 0,1$, la désorientation moléculaire de la phase cristalline augmente linéairement avec le recouvrement. Par exemple pour le recouvrement maximal $\Delta\varepsilon_{zz} = -0,45$, la désorientation est maximale, $\Delta R_{\text{orient}} = -2,1$.

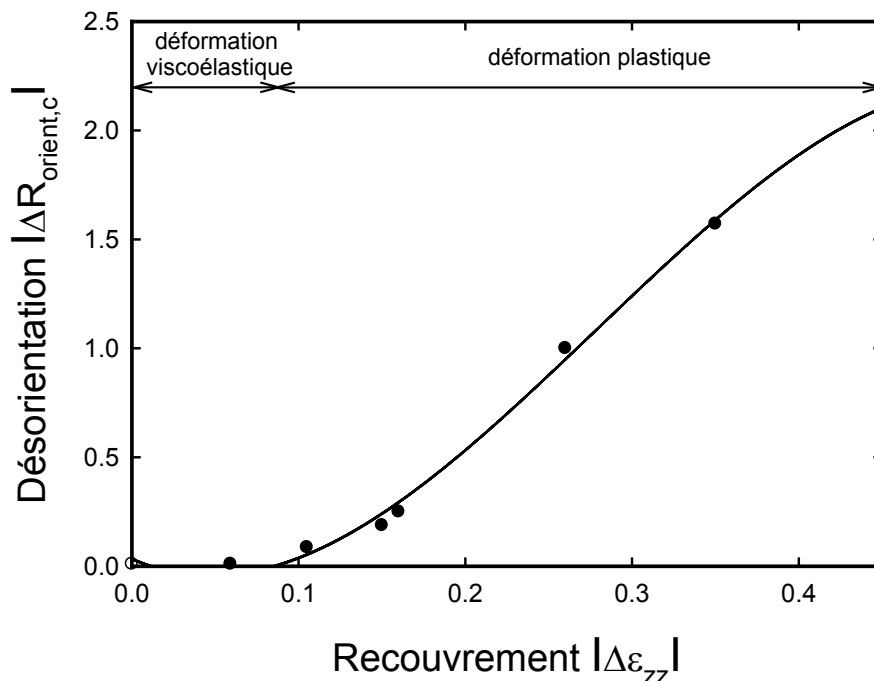


Figure VI.4: Evolution de la désorientation des molécules de la phase cristalline $|\Delta R_{\text{orient},c}|$ du iPP déterminée par diffusion Raman en fonction du recouvrement de sa déformation vraie $|\Delta\varepsilon_{zz}|$, déterminée par VidéoTractionTM.

VI.2.3 Evolution de l'orientation moléculaire de la phase amorphe

La figure VI.5 présente l'évolution de la contrainte vraie σ_{zz} et du critère spectral Raman $R_{\text{orient},am}$ de l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe du iPP au cours de sa déformation vraie ε_{zz} . Nous rappelons que $R_{\text{orient},am}$ est déterminé dans la configuration de polarisation **P//** et que son augmentation indique une orientation des chaînes dans la direction de traction. La figure montre que les macromolécules de la phase amorphe s'orientent fortement dans le stade viscoélastique. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, c'est précisément dans la partie purement élastique que l'orientation est la plus forte. Celle-ci continue à se développer dans le domaine plastique mais elle marque un net fléchissement dès le seuil de plasticité passé pour $\varepsilon_{zz} = 0,1$. Le critère $R_{\text{orient},am}$ se stabilise à la fin du durcissement structural pour $\varepsilon_{zz} = 1,3$ et atteint $R_{\text{orient},am} = 0,12$. Cela indique que l'orientation de la phase amorphe du iPP a atteint son niveau le plus élevé juste avant la rupture.

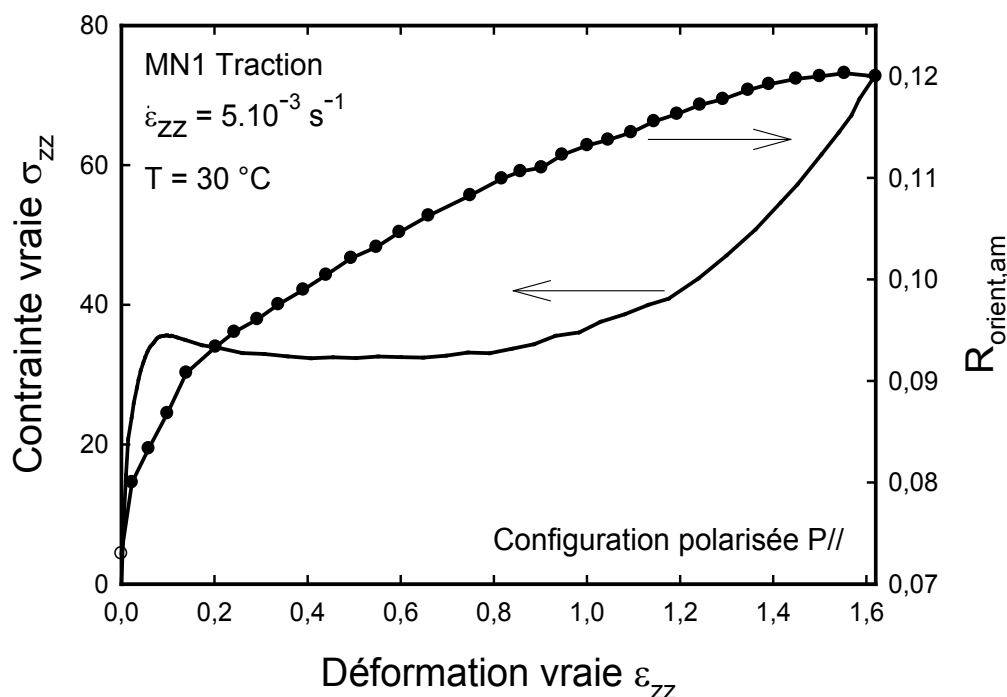


Figure VI.5: Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} et du critère spectral de l'orientation moléculaire de la phase amorphe, $R_{orient,am}$ en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP.

VI.2.4 Distribution locale de la contrainte dans la phase amorphe et cristalline

Le décalage en fréquence de s bandes de diffusion Raman donne une indication sur l'état de contrainte du matériau (Colomban 2002). Le sens du décalage renseigne sur le sens d'application de la contrainte : un décalage vers les nombres d'onde inférieurs correspond à une contrainte d'extension et un décalage vers les nombres d'onde supérieurs à une contrainte de compression. Nous donnons une explication plus détaillée du phénomène au paragraphe I.3.2.

Nous suivons le déplacement relatif, noté δ/ν_0 , des bandes de diffusion de la phase cristalline à 809 cm^{-1} (C-C) (60 %) et 842 cm^{-1} (CH_2) (65 %) et celle de la phase amorphe à 835 cm^{-1} (C-C) en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP. Le déplacement relatif δ/ν_0 se définit comme le rapport de la position de la bande considérée ν sur celle à l'état non déformé ν_0 . La figure VI.6.a montre que la bande à 809 cm^{-1} se déplace vers les nombres d'onde inférieurs avec la déformation. Cela indique que les liaisons C-C du squelette des chaînes de la phase cristalline sont sollicitées localement en extension. La contrainte, inexistante dans le domaine viscoélastique, s'amplifie dès le passage du seuil élastique puis augmente considérablement au cours du durcissement structural à partir de $\varepsilon_{zz} = 1,1$. Le décalage total

pour cette bande est $\Delta\nu = 1,7 \text{ cm}^{-1}$. La bande à 842 cm^{-1} a un comportement diamétralement opposé puisque sa position augmente au cours de la déformation. Cela signifie que les groupements alkyles latéraux CH_2 qu'elle représente au sein des chaînes de la phase cristalline sont soumis à une contrainte locale de compression. Le décalage total pour cette bande est $\Delta\nu = 1,7 \text{ cm}^{-1}$. La figure VI.7 donne une représentation schématique de la distribution locale de contraintes sur les macromolécules de iPP au sein de la phase cristalline. La figure VI.6.b décrit l'évolution de la position relative de la bande à 835 cm^{-1} , attribuée principalement aux liaisons C-C des chaînes de la phase amorphe, en fonction de la déformation vraie. Globalement les liaisons C-C subissent une contrainte locale de traction qui ne se relâche à aucun moment au cours de la déformation. Les liaisons C-C sont fortement sollicitées dans le stade viscoélastique et particulièrement dans la partie purement élastique. La contrainte fléchit une fois le seuil de plasticité passé, progresse sensiblement au cours de la déformation plastique puis s'amplifie à nouveau au cours du durcissement structural. Elle est maximale à l'approche de la rupture.

On note que les liaisons C-C des macromolécules de la phase cristalline et amorphe sont sollicitées dans les deux cas en traction. Cependant leur évolution respective est très différente particulièrement pour les très faibles déformations où la contrainte de traction sur la phase amorphe est élevée et nulle pour la phase cristalline. Ces comportements différents fournissent des informations pertinentes sur l'évolution de la distribution de contraintes locales au sein de la microstructure semi-cristalline en fonction de la déformation. Nous discutons de ce point dans la suite de ce chapitre.

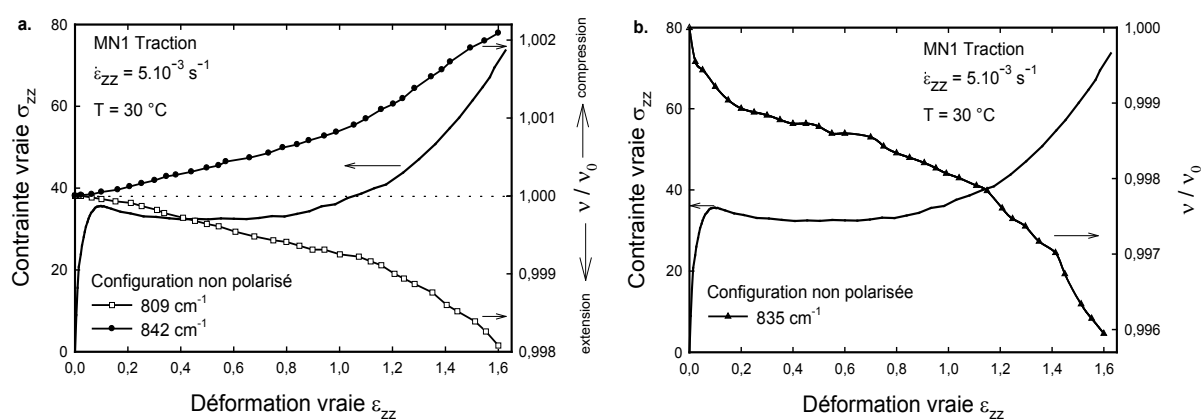


Figure VI.6: a. Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} et de la position normalisée (par rapport à l'état non déformé) des bandes de diffusion Raman à 809 et 842 cm^{-1} en fonction de la déformation vraie ϵ_{zz} du iPP. b. Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} et de la position normalisée (par rapport à l'état non déformé) de la bande de diffusion à 835 cm^{-1} en fonction de la déformation vraie ϵ_{zz} du iPP.

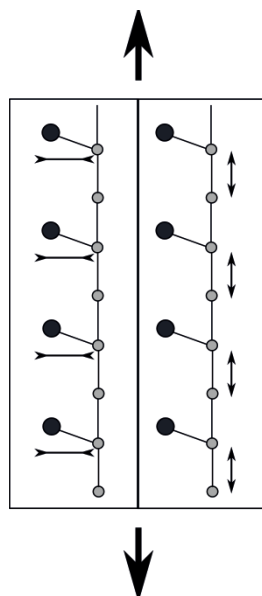


Figure VI.7: Distribution des contraintes locales au sein des liaisons chimiques des macromolécules de la phase cristalline induit par la contrainte macroscopique de traction.

V.2.4 Evolution de la déformation volumique

La figure VI.8 présente l'évolution de la déformation volumique macroscopique (ε_v^{VT}) et microscopique (R_{cav}) déterminées respectivement par VidéoTractionTM et diffusion Raman en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP. Nous y avons ajouté les mesures Raman obtenues de manière post-mortem. La courbe de la déformation volumique macroscopique nous indique que l'endommagement par cavitation débute à près le stade viscoélastique et augmente de manière constante dans le stade de déformation plastique. Nous notons qu'elle se stabilise à 0,38 au début du durcissement structural pour $\varepsilon_{zz} = 1,2$. Ensuite elle diminue légèrement à l'approche de la rupture pour atteindre 0,34 à $\varepsilon_{zz} = 1,6$.

Les mesures de la déformation volumique microscopique par diffusion Raman présentent quant à elles des incertitudes plus élevées que les mesures post-mortem. Bien que la tendance globale de la courbe indique une augmentation volumique, les valeurs sont très différentes de celles issues par la VidéoTractionTM. Ces erreurs sont générées par le protocole expérimental qui nécessite impérativement la conservation de la focalisation sur l'échantillon ce qui n'est pas le cas car les dimensions de l'éprouvette varient avec la déformation. Le dispositif expérimental actuel ne permet pas d'ajuster automatiquement la focalisation du laser sur l'échantillon en fonction de ses variations dimensionnelles (Figure VI.9). Par conséquent l'étude de l'évolution de l'intensité absolue du spectre en fonction de la

déformation, principe sur lequel nous nous sommes basés pour définir un critère spectral R_{cav} de l'endommagement volumique, est difficile. En réalisant une mesure sur un film où la diminution de l'épaisseur au cours de la traction est faible, on a pu minimiser la perte de focalisation. Néanmoins la dispersion de ses résultats nous montre que ce n'est pas suffisant pour décrire quantitativement in-situ la déformation volumique du iPP au cours de sa déformation uniaxiale.

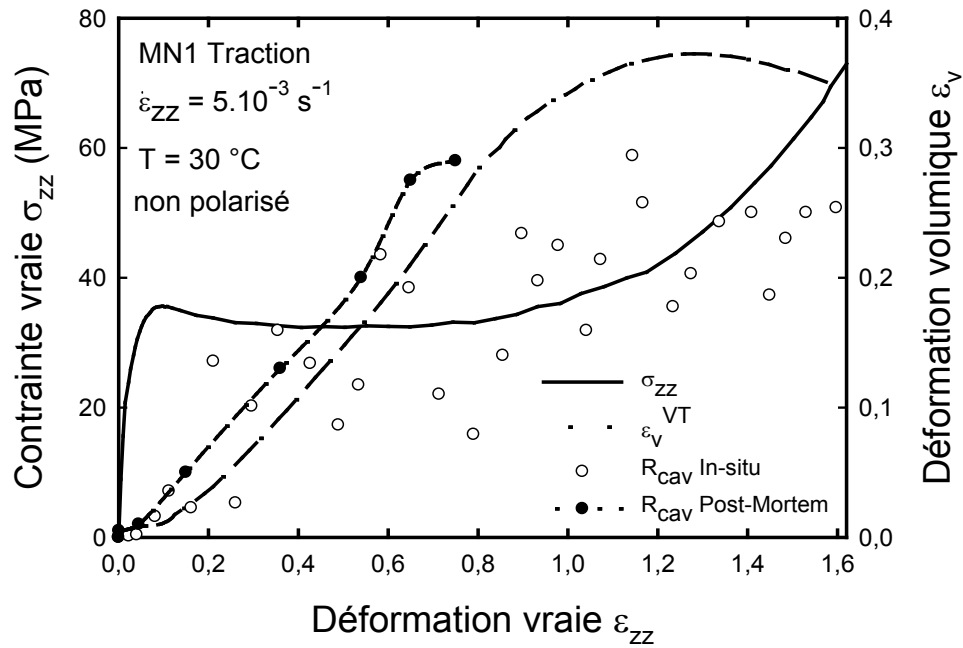


Figure VI.8: Evolution de la contrainte vraie σ_{zz} et de la déformation volumique déterminée par VidéoTractionTM, ε_v^{VT} et par spectroscopie Raman, R_{cav} , en fonction de la déformation vraie ε_{zz} du iPP.

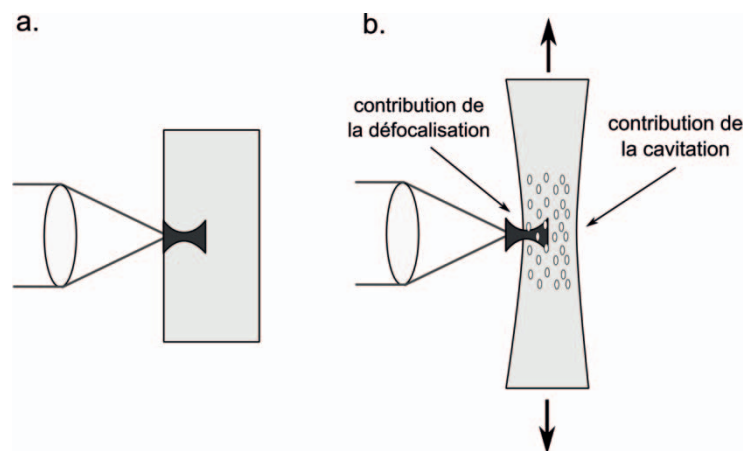


Figure VI.9: Influence des conditions de focalisation sur la mesure de la déformation volumique par diffusion Raman lors d'un essai de traction, **a.** état non déformé et **b.** déformé.

VI.3 Discussion

Les paragraphes précédents ont montré qu'il est possible de collecter de nombreuses informations à partir de plusieurs séries de traction suivies de manière in-situ par diffusion Raman. Nous mettons en commun ces données pour discuter de ses mécanismes microstructuraux mis en jeu lors la déformation du iPP, du stade élastique au stade du durcissement structural en passant par la déformation plastique. Nous nous appuyons sur le tableau des résultats V I.1 et les schémas de la figure V I.10 pour mettre en évidence ces processus microstructuraux.

		Stade de la déformation du iPP ($T = 30\text{ °C}$, $\epsilon_{zz} = 5.10^{-3}\text{ s}^{-1}$)		
critère spectral	Information structurale	Viscoélastique ($0 < \epsilon_{zz} < 0,1$)	Plastique ($0,1 < \epsilon_{zz} < 1,1$)	Durcissement ($1,1 < \epsilon_{zz} < 1,6$)
R_c	taux de cristallinité	67 % constant	67 % \rightarrow 54 % forte diminution	54% constant
$R_{\text{orient,c}}$	Orientation cristalline	1,8 constante	1,8 \rightarrow 6,8 forte augmentation	6,8 constante
$R_{\text{orient,am}}$	Orientation amorphe	0,07 à 0,09 forte augmentation	0,09 à 0,12 faible augmentation	0,12 constante
$v_{809}/v_{809,0}$	Extension liaisons C-C cristallisées	1 constante	1 à 0,999 faible augmentation	0,999 à 0,998 forte augmentation
$v_{842}/v_{842,0}$	Compression liaisons C-H cristallisées	1 constante	1 à 1,001 faible augmentation	1,001 à 1,002 forte augmentation
$v_{835}/v_{835,0}$	Extension liaisons C-C amorphes	1 à 0,999 forte augmentation	0,999 à 0,998 faible augmentation	0,998 à 0,996 forte augmentation
R_{cav} et ϵ_v^{VT}	Déformation volumique	0 constante	0 à 0,38 forte augmentation	0,38 à 0,35 faible diminution

Tableau V I.1: Tableau de résultats issus de la déformation uniaxiale du iPP pilotée macroscopiquement par VidéoTractionTM et suivi microstructuralement par diffusion Raman.

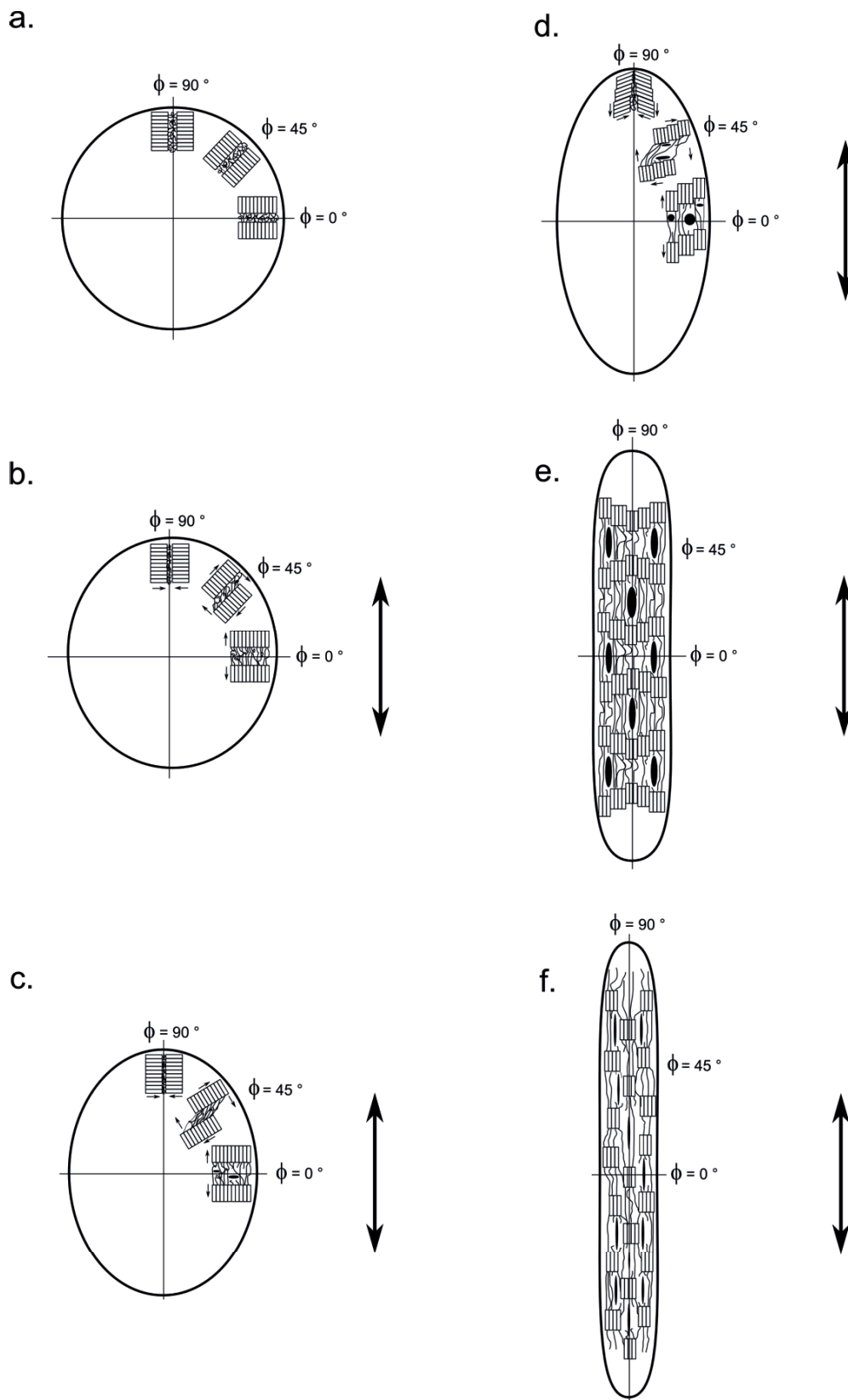


Figure VI.10: Modèle descriptif du processus de déformation uniaxiale du iPP :

- a. état non déformé
- b. état déformé viscoélastiquement
- c.-d. états déformés plastiquement croissants avec le processus de cavitation
- e-f. développement de la structure fibrillaire avec fermeture des cavités

VI.3.1 Stade viscoélastique (Figure VI.10.a-b)

Le stade de déformation initial de polymères semi-cristallins au-dessus de leur température de transition vitreuse est qualifié de viscoélastique car il est la superposition d'un comportement purement élastique et visqueux. A l'échelle macromoléculaire, le premier se traduit par des mouvements intermoléculaires dus à la déformation des liaisons de Van der Waals (Kausch 1978, Bicerano 1996) et / ou à des rotations conformationnelles (Glenz 1971, G'Sell et Dahoun 1994, Verdu 1995). Le second, quant à lui, est dépendant du temps et se caractérise par un phénomène d'écoulement visqueux des chaînes amorphes interlamellaires (Castagnet et al.2000).

Dans le cas du polyéthylène, Schultz (1974) montre que le module élastique parallèlement aux chaînes cristallines est seize à cent fois supérieur au module élastique macroscopique. Par conséquent, il est généralement admis qu'aucune activité de la phase cristalline n'a lieu dans le stade viscoélastique et que la déformation est uniquement accommodée par la phase amorphe, beaucoup plus souple que les lamelles cristallines. Dans le cas du iPP, nos résultats le confirment puisque ce sont bien les macromolécules de la phase amorphe qui s'orientent pour de très faibles déformations comprises entre $\epsilon_{zz} = 0$ et 0,1. C'est aussi dans ce domaine que leurs liaisons C-C de la chaîne principale sont soumises à une forte contrainte locale d'extension. La phase cristalline quant à elle n'est pas encore affectée par la déformation puisque nos résultats indiquent que le taux de cristallinité et l'orientation des macromolécules de la phase cristalline n'évoluent pas. D'ailleurs ces chaînes ne sont pas soumises à une contrainte mécanique locale.

La réponse viscoélastique du iPP conduit à un mécanisme de séparation interlamellaire qui se caractérise par une augmentation de la longue période L_p des lamelles cristallines des zones équatoriales des sphérolites. Elle s'effectue par le désenchevêtrement des pe lotes statistiques, l'alignement des macromolécules dans la direction de la sollicitation et par un rapprochement des chaînes entre-elles (Bartzack 1996, Gaucher-Miri 1995). Ce processus a été constaté par de nombreux auteurs dans le polypropylène ou le polyéthylène par diffraction des rayons X aux petits angles (Balta-Calleja 1970, Kaufman 1973, Butler 1995, Donald 1998, Addiego et al 2006). Ils montrent aussi que la phase amorphe des régions diagonales est soumise à un cisaillement interlamellaire. Les zones polaires sont très peu affectées par le niveau de la déformation même si certains auteurs montrent une diminution de la longue période L_p des lamelles (Butler 1995 et 1998, Donald 1998, Addiego 2006).

Enfin, lorsque l'écoulement visqueux des chaînes amorphes ne peut plus accommoder la contrainte macroscopique et que les molécules liens sont totalement étirées, la déformation plastique débute. L'ensemble de nos résultats indique effectivement qu'à partir du seuil de plasticité, $\varepsilon_{zz} = 0,1$, la microstructure montre un comportement différent. Le taux de cristallinité commence à baisser, la phase cristalline commence à s'orienter et les liaisons chimiques des macromolécules cristallisées subissent de plus en plus la contrainte mécanique locale. À l'inverse c'est justement à partir de ce seuil de plasticité que l'orientation des chaînes de la phase amorphe marque un ralentissement et que la contrainte locale sur les liaisons s'adoucit (Wong 1994, Young 1996, Colomban 2006).

VI.3.2 Stade plastique (Figure VI.10.c-d)

L'apparition du domaine de déformation plastique est généralement relié à l'initiation du mécanisme de glissement cristallographique (mouvement de dislocations) dans les lamelles cristallines (Lin et Argon 1994) et/ou à la nucléation des premières cavités (Friedrich et al., 1983). Ce sont les molécules liens interlamellaires qui, en transmettant la contrainte mécanique aux lamelles cristallines voisines, provoquent l'activation de ces mécanismes. D'ailleurs nous montrons que l'augmentation de la contrainte locale sur les liaisons C-C des chaînes cristallisées se produit à partir de $\varepsilon_{zz} = 0,1$.

Les figures VI.10.c-d mettent en évidence ces deux processus de déformation plastique des lamelles en fonction de leur orientation dans les sphérolites par rapport à la direction d'application de la sollicitation. Dans la région amorphe interlamellaire des zones équatoriales, des microvides apparaissent sous l'action d'un champ de latant (Argon 1977, Kramer 1990, Friedrich 1983, Tijssens 2000, Castagnet 2000). Le site de nucléation de ces microvides est généralement une zone de faible densité moléculaire (Kausch 1978, Rault 2002). Les mesures volumiques de VidéoTractionTM montrent que la déformation volumique débute dès que le stade élastique est passé. L'effort de rappel des molécules liens exerce localement une contrainte de flexion qui provoque leur rupture puis leur fragmentation selon le modèle de Nitta et Takayanagi (1999 et 2000). Notons que ce sont dans les régions diagonales des sphérolites, orientées à 45 degrés par rapport à la direction de traction, que le glissement s'opère. En effet la direction de l'axe c de ces lamelles a une orientation favorable (Cission Critique Résolue la plus faible) à l'activation des systèmes de glissement du iPP. Les chaînes glissent parallèlement les unes par rapport aux autres selon un glissement du type « chain slip » (Haudin 1982, Dahoun 1992, G'Sell et al, 1997, Aboulfaraj et al., 1996,

Dahoun, 2004). En plus de leur glissement, les lamelles des régions diagonales s'orientent par rotation pour avoir la direction des chaînes parallèle à la direction de traction (Schultz 1974). C'est d'ailleurs pourquoi nos résultats montrent que l'orientation des chaînes cristallisées ne commence pas exactement au seuil de plasticité à $\varepsilon_{zz} = 0,1$ mais plus tard pour $\varepsilon_{zz} = 0,2$. Les lamelles des régions polaires quant à elles se rapprochent et finissent par se fragmenter sous l'effet d'une contrainte locale de compression (Takayanagi 1995, Addiego 2006). Une fois fragmentés, les amas cristallins tendent à s'orienter par rotation dans la direction de traction. La conjonction de l'orientation des lamelles diagonales et polaires expliquent pourquoi le mécanisme de l'orientation est maximal au milieu du stade plastique pour $\varepsilon_{zz} = 0,8$. Dès lors la microstructure se transforme en une structure micro-fibrillaire. De plus nous montrons que la phase amorphe accompagne cette transformation puisque ses chaînes continuent progressivement à s'orienter. D'ailleurs l'augmentation progressive de la contrainte locale sur les liaisons chimiques indique que la phase amorphe contribue en partie à la déformation plastique du iPP.

La fragmentation des lamelles est un processus qui endommage la cristallinité du iPP (Peterlin 1971, Meinel 1971, Glenz 1971, Leung 1988, Dahoun 1992, G'Sell 1997). Nous l'avons vérifié en montrant que la proportion de phase cristalline chute de 13 % à partir du seuil de plasticité. Cela s'explique par le dépliement des chaînes cristallisées, situées en bordure de blocs fragmentés, qui migrent vers les régions amorphes. Dans le cas du polyéthylène, Addiego (2006) montre que la destruction de la cristallinité participe, avec la cavitation, à l'augmentation de la déformation volumique du matériau car la densité de la phase cristalline est plus élevée que celle de la phase amorphe.

VI.3.3 Stade de durcissement structural (Figure VI.10.e-f)

Dans notre cas, et dans les conditions expérimentales utilisées pour les essais de traction, le stade de durcissement structural du iPP débute à $\varepsilon_{zz} = 1,1$. Il est défini comme correspondant à la déformation où la contrainte dépasse celle du seuil de plasticité. Dans ce stade, le développement de la structure micro-fibrillaire du stade plastique s'arrête car l'orientation de la phase amorphe et cristalline se stabilise (Peterlin 1970, Samuels 1972, Schultz 1974, Haudin 1995, Dahoun 1992). Nos résultats le confirment.

Le processus de fragmentation s'arrête lui aussi car le taux de cristallinité ne diminue plus à partir de $\varepsilon_{zz} = 1,1$. Les mécanismes de la déformation plastique du iPP sont épuisés et la

microstructure ne peut accommoder la déformation que par l'allongement des liaisons chimiques C-C alignées dans la direction de traction. La force nécessaire pour déplacer la liaison C-C de sa distance d'équilibre (potentiel de Morse) est telle qu'à l'échelle macroscopique la contrainte vraie augmente fortement dans le stade du durcissement. Cela est conforté par nos résultats qui montrent bien l'augmentation de la contrainte locale sur les liaisons C-C de la phase amorphe et cristalline. Latéralement, le matériau est soumis à une contrainte de compression (Fond 2001). La contrainte locale de compression des liaisons chimiques C-H et C-CH₃, en position latérale sur la macromolécule orientée, s'accroît dès le début du stade de durcissement. Cette contrainte de compression latérale explique la redensification du matériau aux très grandes déformations car elle provoque la fermeture des cavités en ellipse (Friedrich 1979).

VI.3.4 Mécanisme de relaxation

Lorsque la contrainte de traction est relâchée, le matériau tend à reprendre ses dimensions initiales. Ce phénomène de recouvrement de la déformation s'explique par la très forte extensibilité des chaînes de la phase amorphe lorsque les polymères semi-cristallins sont sollicités au-dessus de leur température de transition vitreuse (Treloar 1975 et 1976). D'ailleurs nous avons montré par les mesures de VidéoTractionTM que plus le matériau est étiré et plus son recouvrement est important. Nos résultats indiquent que dans le domaine viscoélastique le recouvrement n'est pas accompagné par une désorientation de la phase cristalline alors qu'il lui est quasiment proportionnel dans le domaine plastique. Cette observation indique que les molécules liens tendent, par une force de rappel, à réorienter les amas cristallins dans leur position initiale au sein du sphérolite. Les schémas de la figure VI.11 expliquent le phénomène de la relaxation du iPP. De la même manière une partie des cavités se referme au cours du processus de relaxation (Addiego 2006).

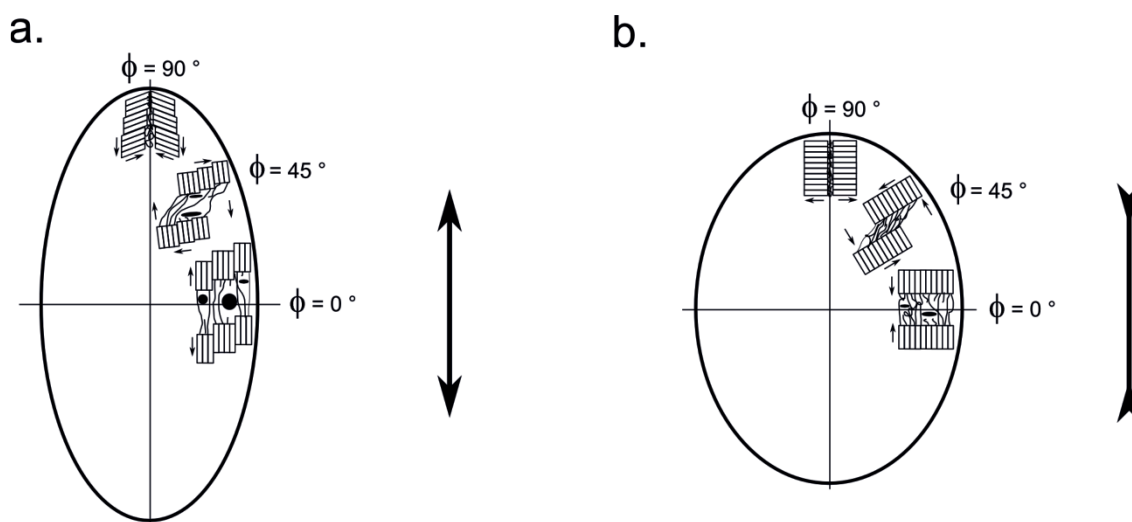


Figure VI.11: Processus de relaxation de la structure sphérolitique du iPP entre un état **a.** de chargement et **b.** de déchargement.

VI.4 Conclusion

Ce dernier chapitre a été l'occasion de mettre à profit l'ensemble des critères spectraux Raman définis dans les chapitres précédents afin de suivre en temps réel la microstructure du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale. Il a permis de discuter des mécanismes microstructuraux qui régissent les différents stades de la déformation de ce matériau.

Nous avons montré que le stade visco-élastique est le domaine où la phase amorphe s'oriente. Au-delà du seuil de plasticité, la contrainte mécanique est transférée par les molécules liées à la phase cristalline qui à son tour s'oriente dans la direction de traction. La fragmentation progressive des lamelles cristallines conduit à la destruction de la cristallinité au profit d'une structure microfibrillaire où les phases amorphe et cristalline sont orientées dans la direction de traction. La déformation volumique débute dans la phase amorphe interlamellaire par la nucléation et la croissance de cavités.

Dans le stade de durcissement plastique, la déformation ne peut être accommodée que par l'extension de liaisons chimiques C-C dans la direction de traction. Enfin nous en comparant les mesures de diffusion Raman réalisées de manière post mortem et in situ, nous montrons que le recouvrement associé au déchargement du matériau s'accompagne dans le stade de la déformation plastique d'une désorientation de la phase cristalline.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Conclusion

Dans cette étude, nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour caractériser plusieurs aspects de la morphologie semi-cristalline du polypropylène isotactique au cours de sa déformation par traction uniaxiale. Nous nous sommes particulièrement intéressés à sa cristallinité, son orientation moléculaire et son endommagement par cavitation et nous avons défini des signatures spectrales Raman pertinentes à leur caractérisation. Les résultats montrent de bonnes corrélations avec ceux obtenus par des techniques expérimentales éprouvées pour la caractérisation des matériaux polymères telles que la microscopie (optique et électronique), la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction des rayons X. Enfin l'ensemble de ces critères ont été mis à profit pour suivre de manière *in situ* la déformation uniaxiale vraie du polypropylène isotactique, du stade de déformation élastique jusqu'à sa rupture.

Cristallinité

Tout d'abord, nous avons distingué dans le spectre de diffusion Raman du polypropylène isotactique les bandes caractéristiques de la phase cristalline et celles de la phase amorphe. Pour cela nous avons suivi en temps réel la fusion et la cristallisation du matériau en utilisant une platine chauffante instrumentée. Les résultats montrent que les bandes de diffusion positionnées à 809 (60 %), 842 (65 %), 973 (100 %) et 998 cm^{-1} (100 %) sont attribuées à la phase cristalline et la bande située à 835 cm^{-1} exclusivement à la phase amorphe. En utilisant l'intensité de ces bandes, nous avons construis un critère spectral, noté R_c , susceptible de caractériser le taux de cristallinité du polypropylène isotactique. Nous le corrigeons et le validons en le comparant au taux de cristallinité moyen en masse obtenu par diffraction des rayons X. Nous montrons que le taux de cristallinité diminue de 13 % au cours de la déformation du polypropylène isotactique. Il passe de 67 % pour l'état non déformé à 54 % pour la déformation avant rupture. La diminution est nulle dans le stade viscoélastique, importante dans le stade de la déformation plastique et à nouveau nulle à l'approche de la rupture. Nous attribuons cette perte de cristallinité à la fragmentation des lamelles et au déploiement des macromolécules les constituants.

Orientation moléculaire

En s'appuyant sur la littérature et sur nos résultats, nous montrons que la diffusion Raman, dans une configuration polarisée de la lumière, est sensible à l'anisotropie moléculaire dans les polymères. Dans le cas du polypropylène isotactique, nous avons utilisé cette propriété pour définir des signatures spectrales Raman propres à l'orientation des macromolécules de la phase cristalline, noté $\mathbf{R}_{\text{orient,c}}$, et amorphe, noté $\mathbf{R}_{\text{orient,am}}$. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman ont été comparés aux fonctions d'orientations de Hermans déterminées par la diffraction des rayons X sur films plan. Ils présentent une très bonne corrélation. Nous montrons lors des essais de déformation *in situ* que l'orientation des chaînes de la phase cristalline a lieu principalement au cours de la déformation plastique et s'explique par la rotation et l'alignement des amas cristallins dans le sens de la déformation. L'orientation des macromolécules de la phase amorphe est prépondérante dans le stade viscoélastique, s'adoucit dans le stade plastique puis s'annule près de la rupture du matériau. Cela correspond à l'alignement des chaînes, initialement sous forme de pelotes statistiques, aux faibles déformations puis au développement progressif d'une structure fibrillaire aux fortes déformations. Nous avons vu que ces critères spectraux de l'orientation macromoléculaire peuvent tout à fait s'appliquer à l'étude de la distribution spatiale des lamelles au sein des sphérolites α et β du polypropylène isotactique ainsi que pour la caractérisation des structures cœur/peau observées dans les joncs d'extrusion.

Endommagement volumique par cavitation

Nous avons montré que la diffusion Raman est sensible à la variation de densité dans le polypropylène isotactique. En se basant sur cette observation nous avons déterminé un critère spectral Raman, \mathbf{R}_{cav} , permettant de caractériser la déformation volumique due à l'endommagement du polypropylène isotactique déformé uniaxialement. Pour les analyses *post mortem* des éprouvettes, le critère est bien corrélé à l'échelle macroscopique avec les mesures de VidéoTractionTM et à l'échelle microscopique avec les analyses de radiographie d'absorption des rayons X et de microscopie électronique à balayage. Nous montrons que l'endommagement volumique se développe progressivement dès le début du stade plastique et correspond à la nucléation et à la coalescence de cavités. Ce résultat est à prendre avec prudence car il semble que sa validité soit très dépendante des conditions expérimentales d'acquisition, notamment du volume de matière sondé. D'ailleurs nous montrons que les résultats issus des essais *in situ* apportent des informations différentes que celles obtenues par des analyses *post mortem* où les conditions de focalisation sont mieux contrôlées.

Perspectives

L'étude par spectroscopie Raman de la déformation du polypropylène isotactique doit être poursuivie. Une étude poussée sur les relations entre la vitesse de déformation, la température, la présence de charges et le développement microstructural est déjà en cours. Il serait aussi particulièrement intéressant de mieux comprendre les mécanismes microstructuraux intervenant lors du processus de relaxation du polypropylène car peu de techniques expérimentales permettent son suivi en temps réel. Pour cela nous proposons de réaliser des cycles de charge et décharge du matériau. De plus les premiers résultats portant sur la détermination par diffusion Raman de l'endommagement volumique sont prometteurs. Néanmoins il serait bon de mieux comprendre et maîtriser l'influence des paramètres de la confocalité sur les résultats. Nous avons mis en évidence l'extrême sensibilité de la focalisation sur la détermination de l'endommagement volumique par diffusion Raman. Cela nous invite à revoir techniquement le couplage du spectromètre Raman avec le dispositif de VidéoTractionTM. L'utilisation d'un système auto-focalisant devrait permettre d'ajuster en temps réel les changements dimensionnels de l'éprouvette au cours de sa déformation. Sur cet aspect une thèse débutera très prochainement au laboratoire LMOPS de Metz et à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Enfin, il serait intéressant d'appliquer à d'autres polymères (semi-cristallins et amorphes) les mêmes protocoles expérimentaux (essais de fusion, essais de polarisation, essais micro-mécaniques) qui nous ont permis de définir les critères spectraux propres au polypropylène isotactique.

Au cours de l'étude nous avons montré qu'il est possible d'adapter les signatures spectrales de l'orientation moléculaire à la caractérisation des structures cœur/peau issues du procédé de mise en forme par extrusion. Dans un contexte de capteurs optiques Raman destinés aux applications industrielles, il serait intéressant d'aller plus loin dans ce travail. Il importerait de valider à nouveau les signatures Raman à l'échelle semi-industrielle en couplant une sonde Raman et une extrudeuse de laboratoire puis en menant des campagnes de mesures sur un site industriel. Il est tout aussi important de s'intéresser à d'autres techniques de transformation des matériaux polymères comme le moulage par injection et le soufflage.

ANNEXE A

Structure du polypropylène

Cette annexe propose des informations bibliographiques générales sur le matériau de l'étude. Elles sont utiles à l'interprétation des résultats. La description structurale du polypropylène doit prendre en compte l'organisation multi-échelle de son architecture. Nous commençons par décrire l'enchaînement moléculaire au sein d'une chaîne macromoléculaire (configuration et conformation). Ensuite nous expliquons les possibles arrangements des macromolécules entre elles pouvant conduire à un système biphasique composé d'une phase amorphe et cristalline. Enfin nous présentons les superstructures cristallines, appelées sphérolites, issues de la cristallisation du polypropylène.

A.1 La configuration et la conformation de la macromolécule de polypropylène

Le polypropylène, noté PP, est obtenu par polymérisation de la molécule du propène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ dont la masse molaire est 42 g/mol. L'ouverture de la double liaison carbone $\text{C}=\text{C}$ permet, par polymérisation en chaîne, la création d'une chaîne macromoléculaire linéaire. Celle-ci est constituée de la répétition de plusieurs unités monomère $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$ dont la figure A.1 donne une représentation plane. L'indice n est le nombre d'unités monomère dans la macromolécule. Il représente le degré de polymérisation qui est variable d'une chaîne à une autre au sein d'une distribution propre à chaque grade de polypropylène préparé.

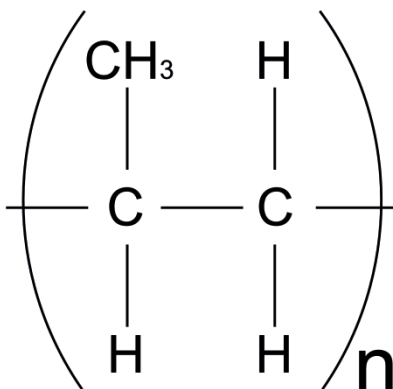


Figure A.1 : Unité monomère du polypropylène.

Les liaisons qui assurent la cohésion interne de ces macromolécules sont des liaisons C-C covalentes. Il s'agit de liaisons fortes de type σ engendrées par la mise en commun d'électrons périphériques entre deux atomes de carbone voisins. L'énergie de la liaison C-C est 347 kJ/mol pour une distance interatomique d'équilibre de 0,154 nm (Wunderlich 1973, Rosen 1982, Brydson 1982, Rodriguez 1982). Dans l'espace, les liaisons C-C forment un tétraèdre. Si on représente la chaîne sous la forme d'un zig-zag planaire (chaîne étendue dans un plan contenant la chaîne carbonée principale), les groupements méthyle, CH_3 , et les atomes d'hydrogène, H, peuvent être positionnés d'un côté ou de l'autre du plan de la chaîne (Wunderlich 1973, Schultz 1974). Les différentes configurations ainsi obtenues, représentées à la figure A.2, constituent les isomères de position (ou stéréoisomères de configuration) du PP. Si les groupements CH_3 sont tous situés du même côté, la configuration est dite isotactique (noté iPP). Si leur disposition est alternée, elle est dite syndiotactique (noté sPP). Enfin, si l'arrangement est aléatoire, il s'agit d'une configuration atactique (noté aPP).

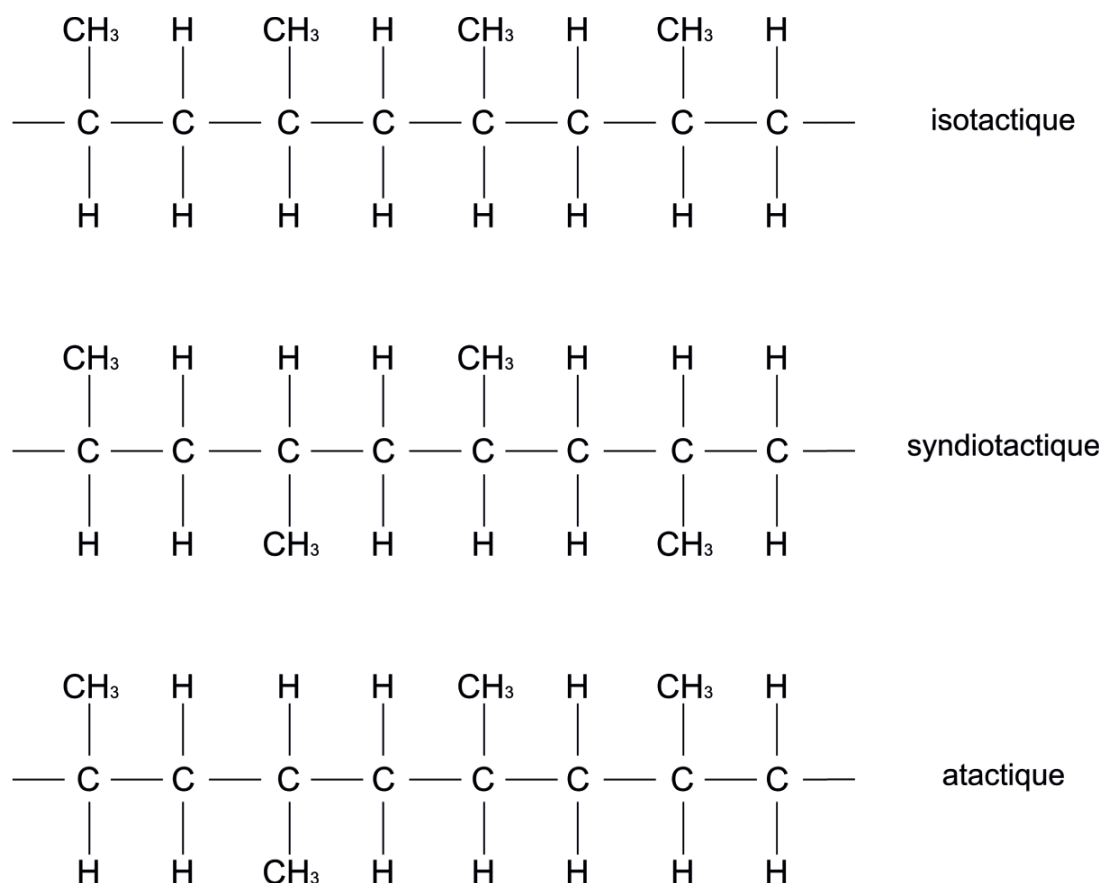


Figure A.2 : Différents isomères de configuration du polypropylène : polypropylène isotactique (iPP), polypropylène syndiotactique (sPP) et polypropylène atactique (aPP).

Du fait de leur régularité stérique, seuls l'iPP et le sPP sont susceptibles de cristalliser. Cela leur confère des propriétés mécaniques supérieures par rapport à l'aPP qui reste toujours amorphe. Depuis la mise au point des catalyseurs stéréospécifiques (Natta 1954), il est possible d'élaborer le polypropylène sous forme exclusivement isotactique. Les chaînes macromoléculaires peuvent changer de géométrie (ou de conformation) grâce à l'aptitude des liaisons covalentes C-C à tourner autour de leur axe, comme cela est représenté à la figure A.3. La conformation effective d'une macromolécule dans un polymère dépend dans une large mesure des interactions à longue distance et de faible amplitude, du type Van der Waals. Ces dernières ont pour effet de restreindre la liberté de rotation des groupements atomiques qui adoptent alors une position spatiale limitant la gêne stérique. La conformation la plus stable est celle correspondant à l'énergie potentielle la plus faible. Dans le cas du iPP, la conformation la plus stable est la forme dite « anti », les formes dites « gauche - » et « gauche + » ayant une énergie potentielle supérieure (Figure A.3). En adoptant la conformation « anti », la chaîne décrit une hélice régulière avec trois monomères par tour d'hélice. On la note $2^*_{3/1}$ (Natta 1956 et 1960, Weill 1978) (Figure A.4).

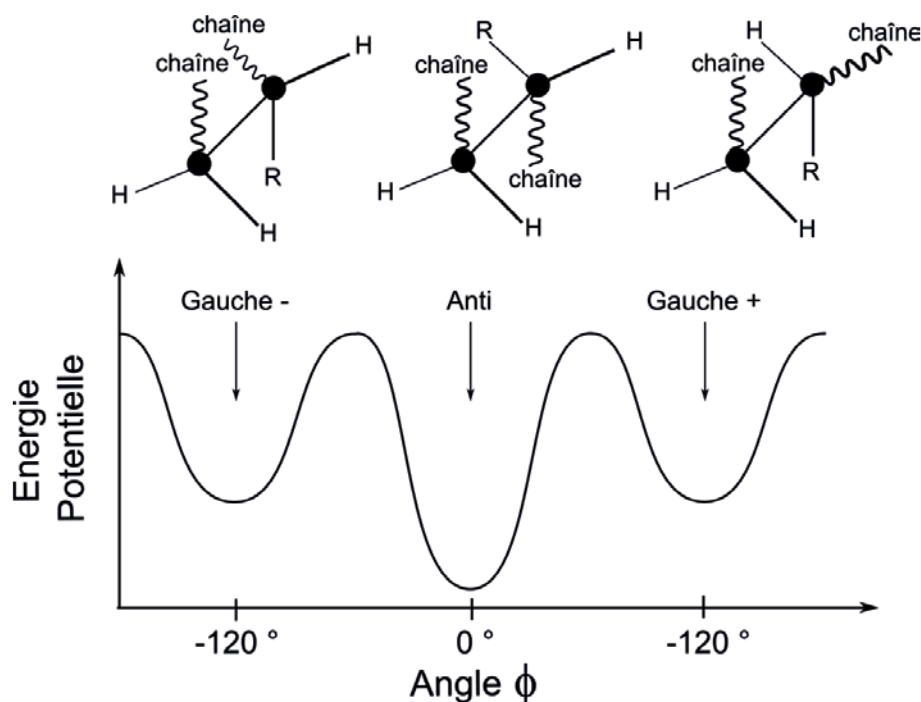


Figure A.3 : Représentations décalées (en perspective) des conformations anti et gauches (+ et -) associées à leur énergie potentielle d'interaction en fonction de l'angle de rotation ϕ autour de la liaison C-C. R est le groupement alkyle CH_3 et H est l'atome d'hydrogène.

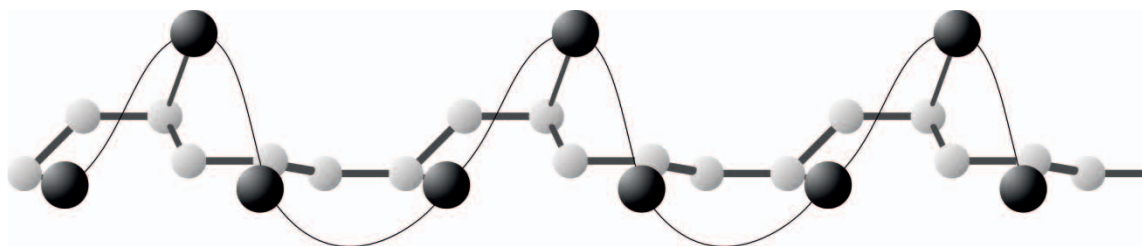


Figure A.4 : Conformation en hélice de la chaîne du polypropylène isotactique.

A.2 La phase amorphe et cristalline du polypropylène isotactique

La phase amorphe se caractérise par l'absence d'ordre moléculaire à grande distance. Les chaînes sont désordonnées et enchevêtrées les unes aux autres. Elles adoptent des géométries irrégulières, non linéaires, en forme de pelotes statistiques (Bueche 1962, De Gennes 1979, Halary 2006) (Figure A.5.a). La géométrie d'équilibre en pelote est régie, non pas seulement par un critère d'énergie minimale, mais également par la tendance de l'entropie de conformation à augmenter. Ce type de structure est caractéristique des polymères à l'état fondu. Lorsque la température diminue, le polymère peut subir deux types d'évolutions. Soit le matériau conserve sa structure désordonnée, amorphe, qu'il avait à haute température, soit il s'organise sous la forme ordonnée d'un cristal.

Dans le premier cas, la masse volumique du matériau augmente au cours du refroidissement grâce à des réajustements conformationnels locaux et à une relaxation volumique favorisant le rapprochement des groupements moléculaires. Toutefois, pour une vitesse de refroidissement finie, il existe une température T_g , appelée transition vitreuse, en dessous de laquelle ces réajustements conformationnels ne s'opèrent plus et la relaxation volumique est considérablement ralentie. La structure est alors figée. Pour le iPP, la température de transition vitreuse est située, suivant les auteurs et la méthode de détermination, entre -10 °C et 20 °C (Alexander 1969, Van Krevelen 1976, Trotignon 1986, Etienne 2002, Combette 2006). Il ne s'agit pas d'une transition thermodynamique et elle ne s'accompagne d'aucune chaleur latente de transformation. La transition vitreuse est de nature cinétique.

Dans le cas où le matériau cristallise, plusieurs portions d'une même macromolécule s'alignent parallèlement à d'autres segments d'autres chaînes (Figure A.5.b). Au sein de ces régions alignées règne un arrangement périodique d'atomes (et de groupements d'atomes) dont la position de chacun est repérée par un motif de répétition appelé maille cristalline. Cette dernière est définie dans l'espace par des vecteurs de base **a**, **b**, **c** comme cela se

rencontre dans les cristaux métalliques. La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interactions de Van der Waals intermoléculaires. Le processus de cristallisation est contrôlé par la thermodynamique et les cinétiques de germination et de croissance (Avrami 1939, Manderlkern 2004, Wunderlich 1973 et 1976, Monasse 1990, Lauritzen 1973). Seule la stéréo-régularité du iPP et du sPP autorise les chaînes à cristalliser car la conformation en hélice $2^*_{3/1}$ qu'elles adoptent leur permet de se rapprocher et de s'aligner régulièrement dans l'espace.

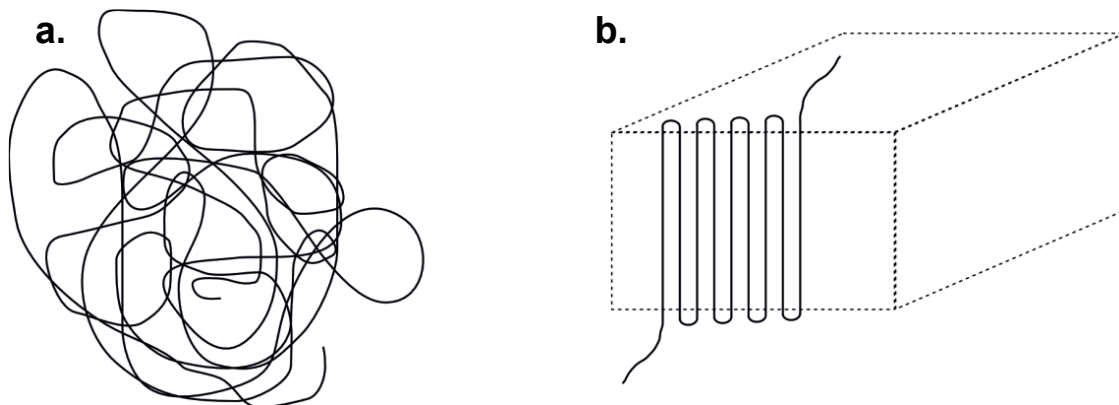


Figure A.5 : Chaîne macromoléculaire sous forme **a.** de pelote statistique et **b.** alignée localement en segments parallèles

A.3 La maille cristalline du polypropylène isotactique

L'arrangement des chaînes en hélice $2^*_{3/1}$ dans le iPP peut donner lieu à quatre types de structures : monoclinique (α), hexagonale (β), triclinique (γ) et smectique (Natta 1956 et 1960, Norton 1985). Cette dernière n'est pas considérée comme un polymorphe cristallin du iPP mais plutôt comme un pseudo-cristal. Nous n'en faisons pas état dans cette annexe. Le tableau A.1 donne les principales caractéristiques cristallographiques des polymorphes cristallins du iPP. Dans la suite, nous insistons plus sur les structures monoclinique α et hexagonale β car ce sont les variétés allotropiques les plus rencontrées dans les pièces issues des procédés classiques de mise en forme du iPP (moulage par injection et extrusion).

La figure A.6.a présente la projection de la structure monoclinique α sur le plan cristallographique $(001)_\alpha$, perpendiculaire à la direction c des chaînes. Il s'agit de la structure cristalline la plus stable du iPP (Natta 1956 et 1960, Turner-Jones 1964, Lovinger 1977). L'axe a n'est pas tout à fait orthogonal à l'axe c des chaînes, l'angle β entre ces deux axes faisant 99,3 degrés. C'est pourquoi le vecteur noté « proj. a » n'est autre que la projection de

l'axe a sur le plan $(001)_\alpha$ égale à $a \cdot \sin\beta$. La structure α est la plus compacte des polymorphes cristallins car les chaînes s'arrangent les unes par rapport aux autres, chacune étant en contact avec trois énantiomorphes et deux isomorphes. Cela permet leur rapprochement optimal et conduit à une densification du cristal, $\rho_\alpha = 0,937 \text{ g/cm}^3$ (Natta 1956). La variété allotropique hexagonale β du iPP est représentée à la figure A.6.b selon la projection de la structure sur le plan basal $(001)_\beta$. Par contraste avec le cas précédent, on note que le sens des hélices est alterné par couches successives.

Phase cristalline	Paramètres (nm)			Angles (degré)			Densité (g.cm^{-3})	Références
	a	b	c	α	β	γ		
Monoclinique α	0,665	2,096	0,65	90	99,33	90	0,937	Natta (1956) Lotz (1986)
Hexagonale β	1,908	1,908	0,649	90	90	120	0,921	Turner-Jones (1964) Lotz (1986)
Triclinique γ	0,654	2,14	0,65	89	100	99	0,94	Morrow (1968) Lotz (1986)
Smectique	0,65	0,65	0,649	90	90	120	0,88	Natta (1960) Lotz (1986)

Tableau A.1 : Données cristallographiques sur les différents polymorphes cristallins du iPP.

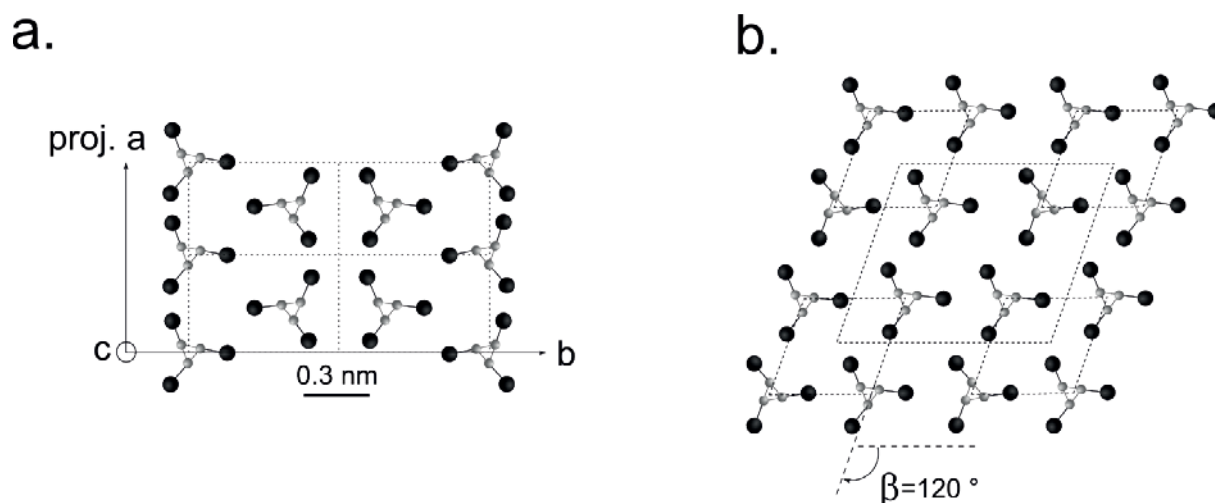


Figure A.6 : **a.** Projection de la structure monoclinique du polypropylène sur le plan $(001)_\alpha$ et **b.** Projection de la structure hexagonale du polypropylène sur le plan de base $(001)_\beta$, d'après Natta et Corradini (1960).

Les conditions d'apparition de la structure hexagonale β sont assez complexes et dépendent de la vitesse de refroidissement, de la nature du polypropylène (masse molaire), des éléments d'addition (agents de nucléation) et des contraintes mécaniques externes. Par exemple Turner-Jones (1964) obtient une faible proportion de la phase β en cristallisation isotherme entre 80 et 90 °C. Elle devient beaucoup plus importante entre 100 et 120 °C. Samuels (1972) a pour sa part déterminé l'influence des agents nucléants sur la cristallisation de la phase β . Enfin, Norton et Keller (1985) ont étudié la phase β au-delà de 142 °C. De toutes les innombrables études portant sur le sujet et dont nous avons donné les principales références, il en ressort que les facteurs favorables à la cristallisation de la phase β sont :

- Un gradient thermique
- Une trempe rapide dans des bains à 110 – 120 °C
- Une température initiale à l'état fondu inférieure à 240 °C
- Un cisaillement à l'état fondu (Lovinger 1977, Samuels 1972, Padden 1959)

La phase β métastable est susceptible de se transformer en phase α stable lors d'un chauffage à haute température 150 °C (Turner-Jones 1964, Samuels 1972, Duffo 1990). A cette température, la phase β fond puis recristallise en phase α . Elle peut aussi se transformer par déformation plastique en traction ou en compression (Seguela 2005). La structure triclinique γ a également été étudiée par plusieurs auteurs (Morrow 1968, Turner-Jones 1964, Lotz et Wittman 1986). Elle est beaucoup plus improbable que les structures précédentes car ses conditions de cristallisation sont sévères (contraintes mécaniques et pression élevées) et incompatibles avec les procédés actuels de mise en forme.

A.4 La structure lamellaire et sphérolitique du polypropylène isotactique

En cristallisant, les régions cristallines, ou cristallites, prennent la forme de lamelles constituées par le repliement multiple de chaînes en segments de longueur voisine. Il s'agit du modèle des lamelles à chaînes repliée, (Basset 1962 et 1963, Breedon 1973, Bailey 1962, Wunderlich 1973, Haudin 1995) qui permet une meilleure description des cristallites que celui des micelles à franges (Wunderlich 1973) (Figure A.5.b). Dans le cas du iPP, la longueur des lamelles est de 1 à 2 μm pour une épaisseur de l'ordre de 10 nm.

La morphologie des polymères semi-cristallins est caractérisée par l'alternance de lamelles cristallines et de couches amorphes. Dans ces dernières se trouvent les extrémités libres de certaines macromolécules ainsi que des boucles de chaînes traversant deux ou

plusieurs lamelles cristallines selon la figure A.7 (Wunderlich 1973, Geil 1973). La longue période L_p caractérise la structure lamellaire et elle est égale à la somme de l'épaisseur de la lamelle L_c et celle de la zone amorphe interlamellaire L_a . Cette dernière dépend étroitement des conditions de cristallisation. L'interface entre la phase amorphe et les lamelles cristallines jouent un rôle important dans le comportement du matériau sous des sollicitations mécaniques faibles car elle contrôle le transfert de contrainte vers la phase cristalline dont le module est plus élevée (Wunderlich 1973, Schultz 1974, Peterlin 1966 et 1971). Cette interface est constituée des segments de chaînes connectant deux ou plusieurs lamelles à la fois et des repliements de chaînes engagées dans la même lamelle.

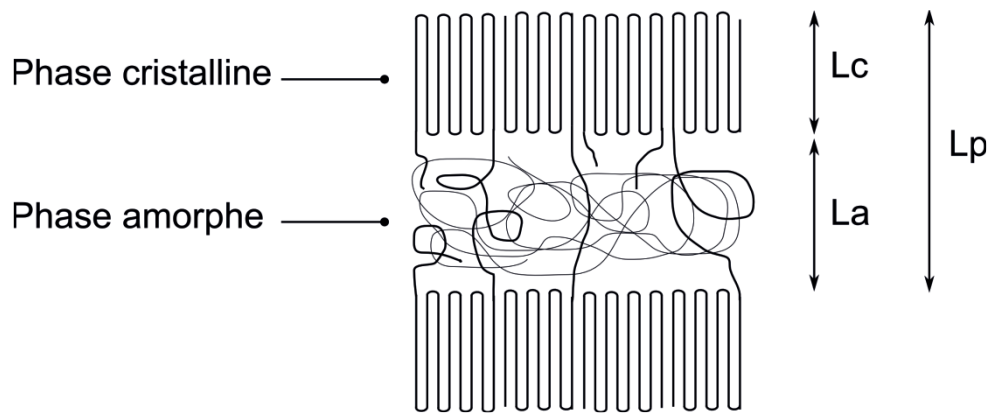


Figure A.7 : Structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin.

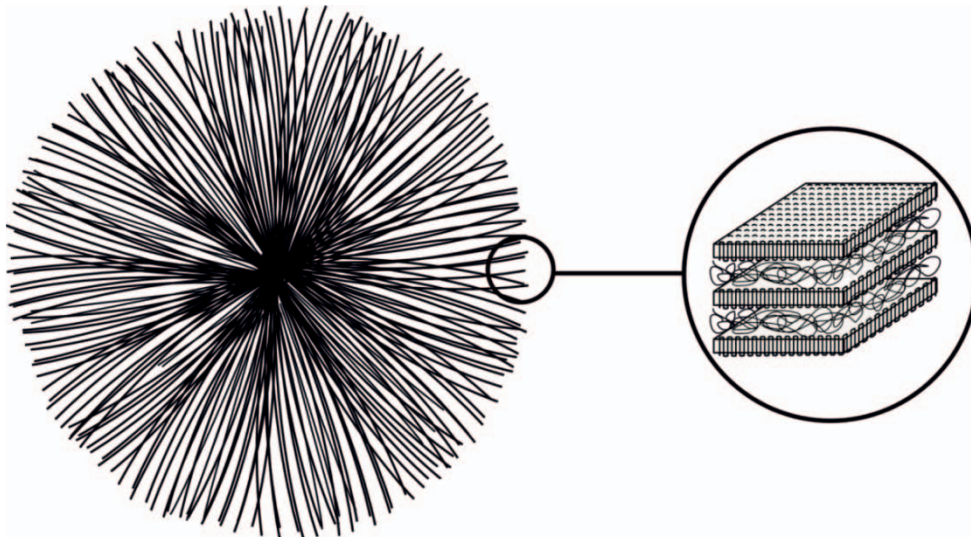


Figure A.8 : Illustration schématisque de la morphologie sphérolitique dans les polymères semi-cristallins.

Lors de la cristallisation, les lamelles s'associent à d'autres pour former une superstructure cristalline de forme sphérique de plusieurs micromètres (Figure A.8). La présence des lamelles cristallines dans les sphérolites des polymères semi-cristallins a été mise en évidence sur le polyéthylène par microscopie électronique en transmission, diffusion des rayons X aux petits angles et par attaque chimique sélective (Keller 1957 et 1964, Geil 1973, Wunderlich 1973, Basset 1981 et 1984, Bailey 1962, Dlugosz 1976). Dans le cas du iPP, les sphérolites sont formés de lamelles le plus souvent radiales qui croissent à partir d'un germe central (Basset 1984, Olley 1989, Norton 1985, Wunderlich 1973, Geil 1973). La taille moyenne d'un sphérolite varie entre 1 et 100 μm . Padden et Keith (1959) ont étudié en détail la formation des sphérolites dans différentes conditions de cristallisation et ils distinguent cinq types de sphérolites de structures différentes qu'ils ont classées en comparant leur biréfringence en microscopie optique polarisée (Tableau A.2).

Type	Maille	Biréfringence	Cristallisation
I	Monoclinique α	faible, positive	$T_c < 135\text{ }^\circ\text{C}$
II	Monoclinique α	faible, négative	$T_c > 139\text{ }^\circ\text{C}$
Mixte	Monoclinique α	nulle	$135 < T_c < 139\text{ }^\circ\text{C}$
III	Hexagonale β	forte, négative	$110 < T_c < 128\text{ }^\circ\text{C}$
IV	Hexagonale β	négative	$128 < T_c < 135\text{ }^\circ\text{C}$

Tableau A.2 : Caractéristiques optiques des différents types de sphérolites de maille monoclinique α et hexagonale β en fonction des conditions thermiques de leur cristallisation.

Norton et Keller (1985) proposent particulièrement deux types de sphérolites suivant la nature cristallographique des lamelles. Ceux qui sont constitués de lamelles à maille monoclinique α ont une croissance multidirectionnelle à partir d'un germe central, tandis que ceux qui contiennent des lamelles hexagonales β croissent en faisceau avec germe unidirectionnel par greffage de lamelles désorientées (Figure A.9). Dans les sphérolites de phase β , les lamelles sont radiales et l'axe des chaînes est tangentiel, ce qui justifie leur biréfringence négative. L'axe **a** est radial et les axes **b** et **c** sont orientés aléatoirement autour de cet axe pour les sphérolites de type III, alors que les lamelles sont torsadées de façon régulière pour les sphérolites de type IV.

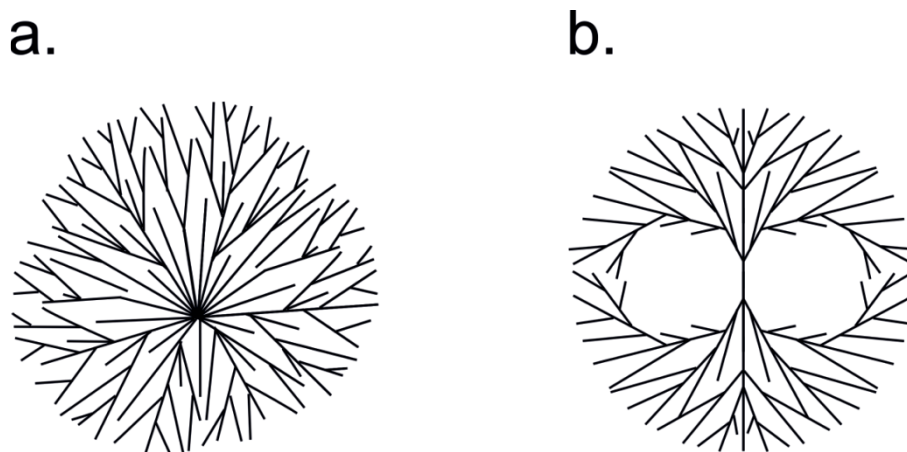


Figure A.9 : Représentation schématique de deux modes de croissance sphérolitique : **a.** croissance multidirectionnelle à partir d'un point central (sphérolite α) et **b.** croissance unidirectionnelle en gerbe depuis un monocristal (sphérolite β) (d'après Norton 1985).

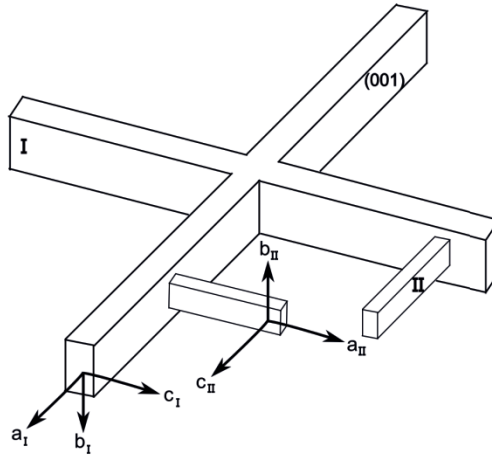
La particularité des sphérolites de la phase α consiste en la présence d'un entrecroisement quasiment orthogonal des lamelles cristallines, formant un arrangement particulier baptisé quadrite (Khoury 1966, Padden 1973, Lotz 1986). Des mesures de diffraction électronique ont permis de montrer que deux lamelles adjacentes vérifient toujours $a_I // c_{II}$, $b_I // b_{II}$, $c_I // a_{II}$. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer ce type de croissance. Nous en retenons trois :

- Khoury (1966), décrit la formation d'une nouvelle branche par croissance épitaxiale sur la surface de repliement serrée (001) d'une lamelle primaire, la lamelle « fille » faisant un angle de $80^{\circ}40'$ avec la lamelle « mère » (Figure A.10.a). Cet auteur montre, que lors de la croissance, les quadrites se transforment en sphérolites, par déformation des côtés qui deviennent soit convexes soit concaves (Figure A.11).

- Padden et Keith (1973) pensent que la formation d'une lamelle « fille » se fait par croissance épitaxiale soit sur un petit cristal de phase γ déposé préalablement, soit sur une face (001) d'une lamelle de phase α . Cette croissance est rendue possible par le fait que les axes a et c de la phase γ sont respectivement parallèles aux axes c et a de la phase α (Figure A.10.b).

- Lotz et Wittman (1986) proposent un modèle reprenant les travaux de Padden et Keith (1973). Ils ont mis en évidence que le branchement se fait par homoépitaxie sur les faces latérales (010).

a.



b.

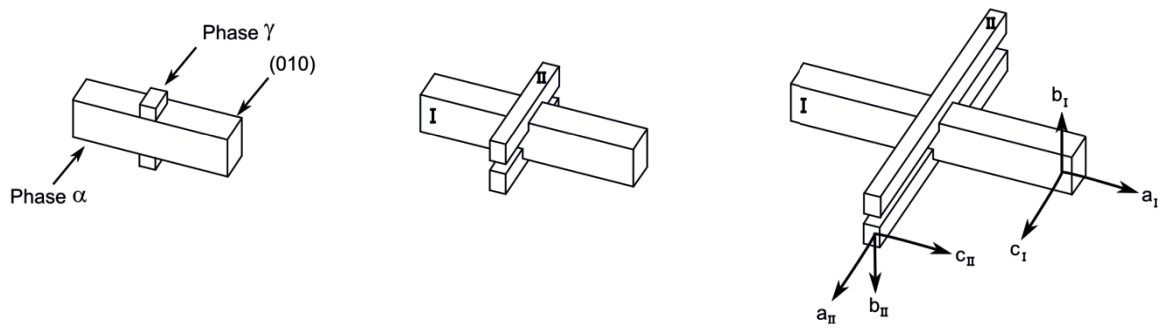


Figure A.10 : Modèles représentant le développement de quadrites dans les cristaux de polypropylène isotactique de structure monoclinique α **a.** d'après Khoury (1966) et **b.** Padden (1973).

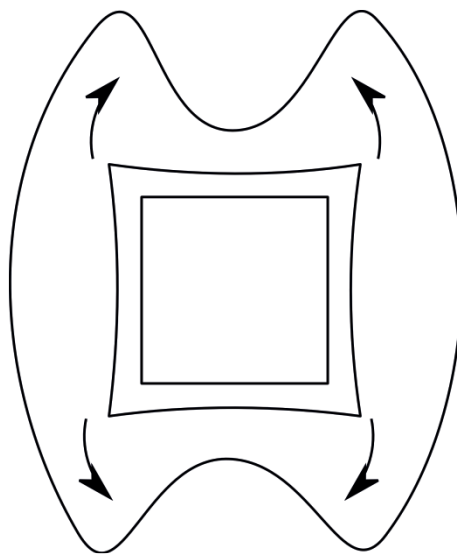


Figure A.11 : Schéma de la transformation de quadrites en sphérolite d'après Khoury (1966).

ANNEXE B

Analyse spectrale PRODESPEC

PROgramme de DEcomposition SPECtrale

Lorsque sur un spectre plusieurs bandes (ou pics) se chevauchent, la mesure de paramètres tels que la position ($\bar{\nu}$), la largeur à mi-hauteur (FWHM), l'intensité absolue (I) ou l'intensité intégrée (I_{int}) de chacune de ces bandes devient complexe. On a recours à la modélisation mathématique du spectre appelée « décomposition spectrale ». Les logiciels de décomposition commerciaux sont nombreux mais ils présentent dans la plupart des cas un désavantage majeur car ils n'intègrent aucune procédure d'automatisation du traitement spectral. Ainsi l'analyse de plusieurs spectres, comme ceux enregistrés lors de cartographies, devient rapidement longue et fastidieuse. Dès le début de mes travaux, j'ai opté pour la mise en place d'un programme permettant une décomposition spectrale automatisée. La procédure de décomposition choisie est basée sur la méthode de décomposition mathématique de Levenberg-Marquardt (Levenberg 1944). La figure B.1 présente l'algorithme utilisé. Il a été programmé sous le langage C++ par l'intermédiaire de la console de programmation MATLAB[®] (Mathworks[®]). La figure B.2 présente un spectre expérimental allant de 700 à 1060 cm^{-1} , enregistré sur le polypropylène isotactique (iPP). Nous allons l'utiliser tout au long de cette annexe pour illustrer les étapes de la décomposition spectrale.

Étape 1 : Définition d'une ligne de base

Les spectres expérimentaux sont souvent la somme de plusieurs contributions: diffusion Rayleigh, émission de fluorescence et diffusion Raman. Il est possible de définir une ligne, appelée ligne de base, permettant de dissocier l'intensité due à la diffusion Rayleigh et à l'émission de fluorescence (halo de fluorescence de basse intensité) de celle de la diffusion Raman (bandes étroites de hautes intensités). Dans notre cas, l'objectif est de ne garder que cette dernière. Le programme génère, de manière itérative, une ligne de base dont l'équation est un polynôme de degré ajustable. Le spectre Raman brut est obtenu par soustraction de l'intensité du spectre expérimental de celle sous la ligne de base. La figure B.3 présente la construction de cette ligne dans le cas du spectre expérimental de la figure B.2.

Étape 2 : Sélection d'un spectre de référence

La seconde étape consiste à définir un spectre modèle constitué de bandes dont le nombre, la position $\bar{\nu}$, l'intensité absolue I et la largeur à mi-hauteur FWHM de chacune correspondent à une solution physiquement possible et approchée de spectres à ajuster. Pour cela l'utilisateur crée un fichier de données contenant l'ensemble de ces informations. Étant donné le caractère fortement moléculaire des composés de cette étude, une description Lorentzienne des bandes de diffusion Raman a été choisie. La figure B.4 présente le spectre Raman de référence, choisi par l'utilisateur, et le spectre Raman brut du iPP, obtenu après élimination de la ligne de base du spectre expérimental.

Étape 3 : Ajustement des bandes de diffusion Raman

La diminution de l'écart quadratique moyen entre le spectre Raman brut et le spectre de référence est appelée ajustement. Un bon ajustement est obtenu lorsque l'écart quadratique moyen est minimum et d'autres termes lorsque les deux spectres se superposent. Pour y parvenir, l'utilisateur attribue à chaque paramètre spectral ($\bar{\nu}$, I , FWHM) un degré de liberté autour de leur valeur de référence. La minimisation de l'écart quadratique moyen est recherchée automatiquement dans ce domaine de liberté. Cette procédure est primordiale car elle limite l'étendue du domaine de variation des paramètres spectraux lors de l'ajustement diminuant ainsi les erreurs et le temps du traitement mathématique. La figure B.5 présente la superposition du spectre brut et ajusté ainsi que la décomposition bande par bande du spectre de diffusion Raman. Une fois le spectre ajusté, les paramètres spectraux sont enregistrés dans un tableau de résultats pour son exploitation ultérieure.

Étape 4 : Affichage des erreurs et des résultats

Une vigilance particulière doit être apportée à la qualité de la décomposition car l'ajustement mathématique est toujours convergent et donnera une solution même si celle-ci est physiquement improbable voire impossible. Pour contrôler le résultat de la décomposition, la procédure soustrait le spectre Raman brut du spectre ajusté (Figure B.6). L'amplitude de la différence doit être inférieure à l'amplitude du bruit du spectre expérimental. Si ce n'est pas la décomposition spectrale est renouvelée.

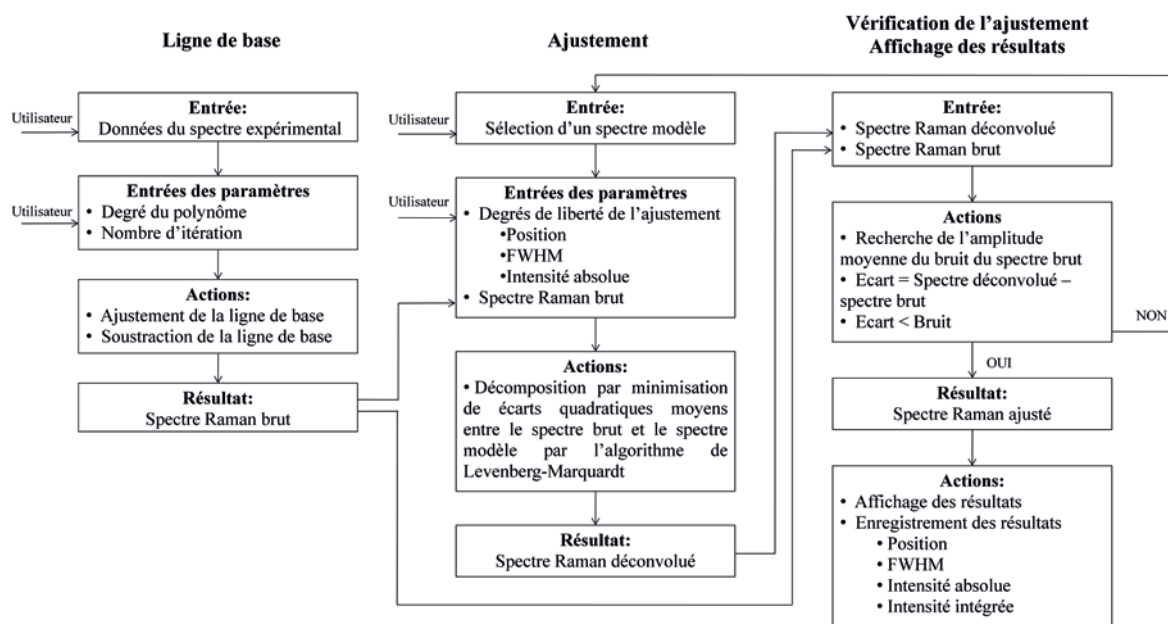


Figure B.1 : Algorithme utilisé pour la décomposition spectrale des spectres expérimentaux.

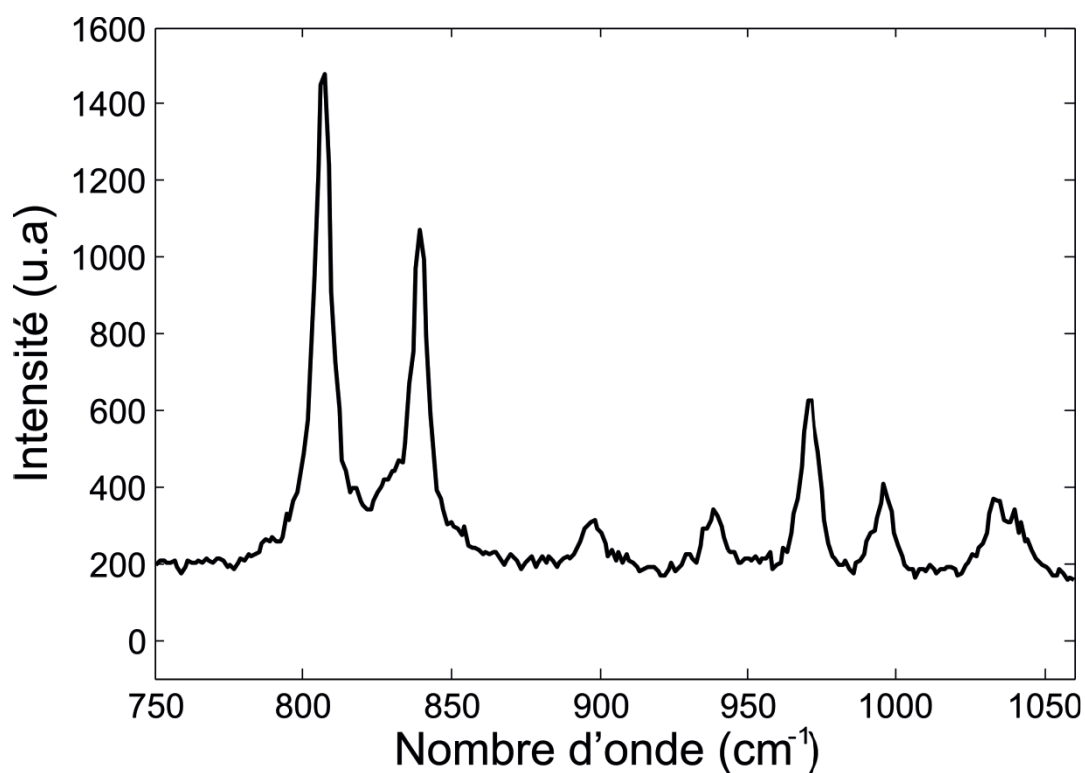


Figure B.2 : Spectre expérimental enregistré sur le polypropylène isotactique allant de 750 à 1060 cm^{-1} .

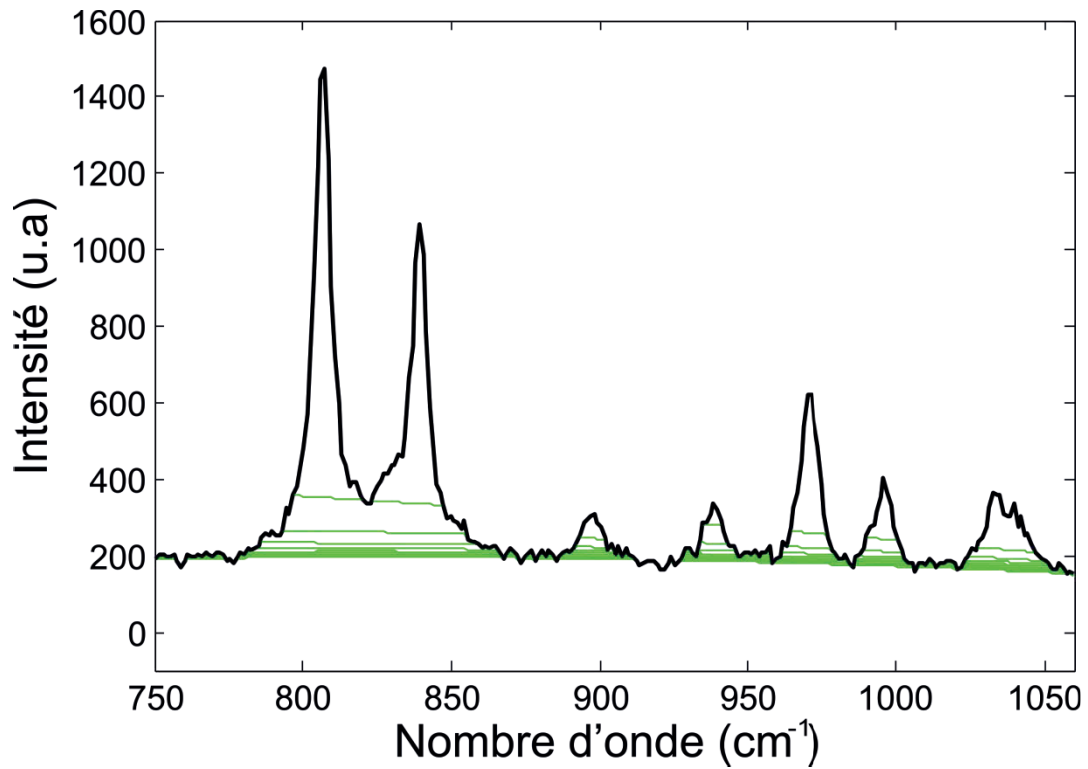


Figure B.3 : Définition de la ligne de base du spectre expérimental par itération successive d'un polynôme de degré ajustable (dans le cas présent, le degré du polynôme est 3).

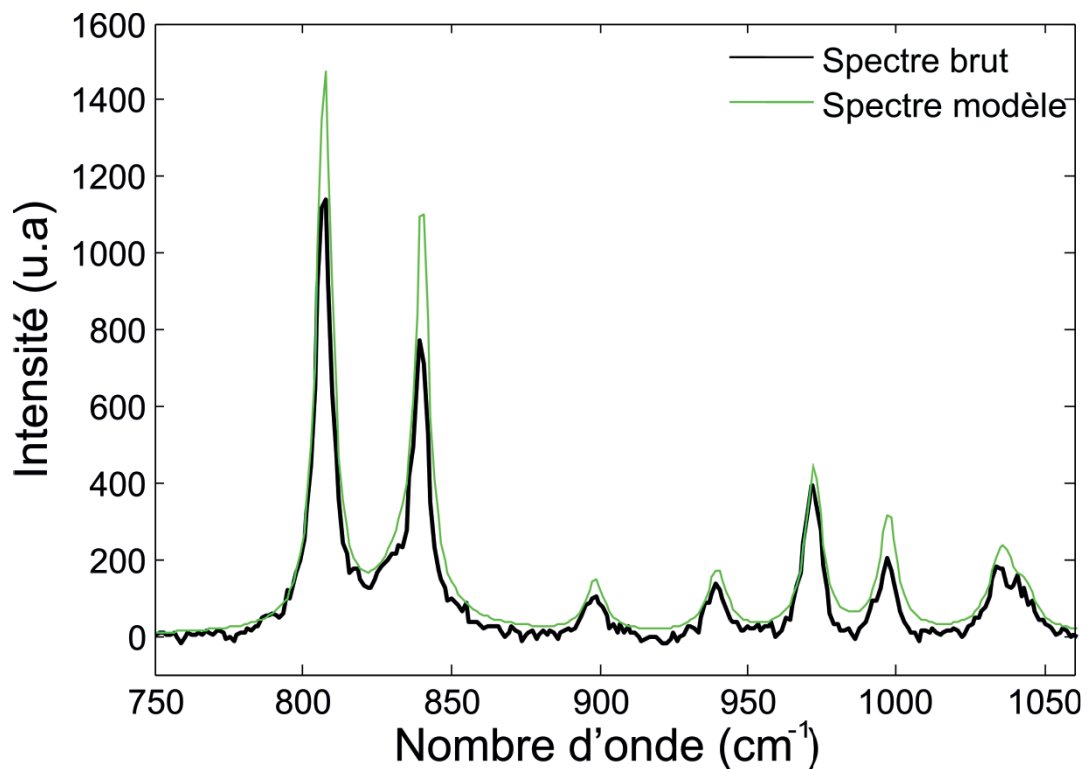


Figure B.4 : Superposition du spectre Raman brut et du spectre de référence.

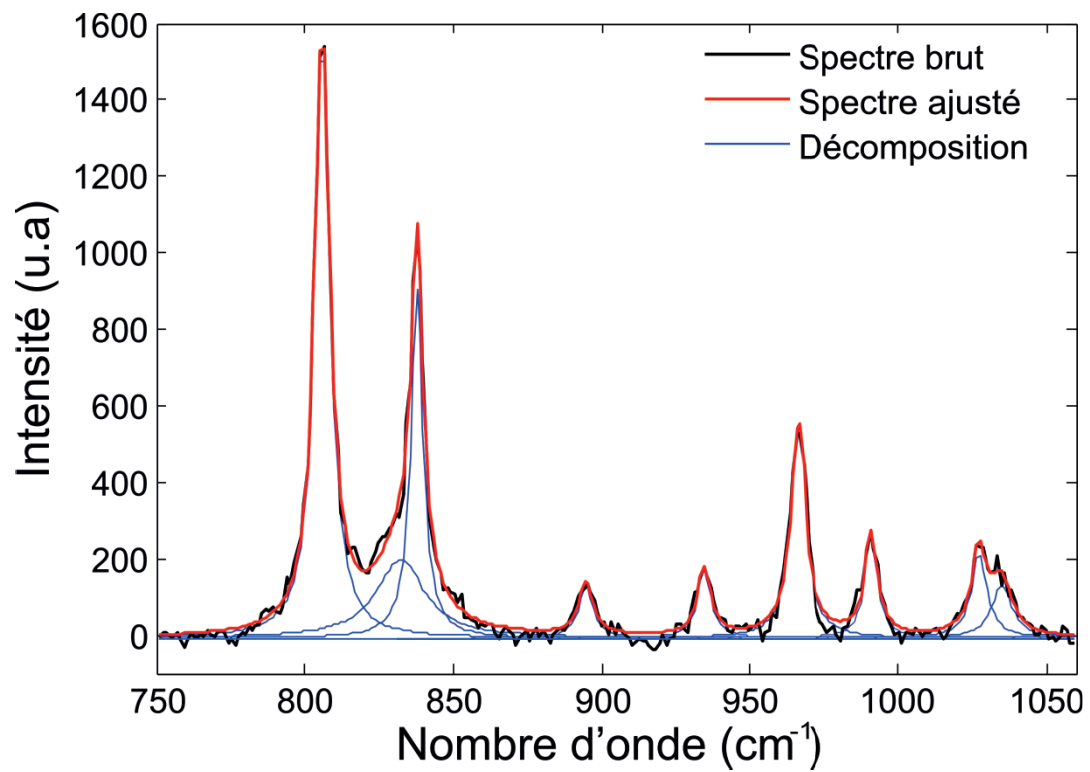


Figure B.5 : Superposition du spectre brut, ajusté et décomposé en bandes élémentaires.

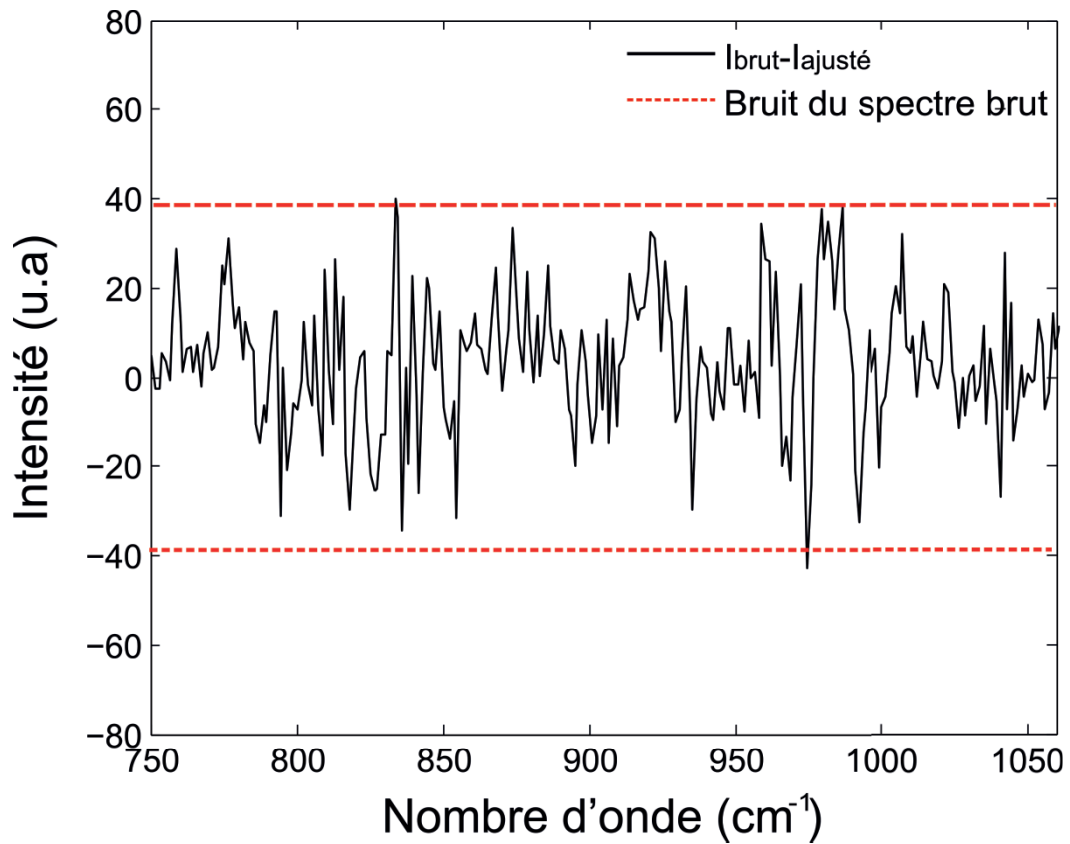


Figure B.6 : Résultat de la soustraction entre le spectre brut et le spectre ajusté.

A

Aboulfaraj M., Ulrich B., Dahoun A., G'Sell C., 1993

“Spherulitic morphology of isotactic polypropylene investigated by scanning electron microscopy”

Polymer, **34**, (1993), 4817-4825

Adar F., Geiger R., Noonan J., 1997

“Raman spectroscopy for process / quality control”

Applied Spectroscopy Review, **32**, (1997), 45-101

Addiego F., 2006

“Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage ”

Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et Ingénierie des Matériaux, Nancy, (2006)

Addink E.J., Beintema J., 1961

“Polymorphism of crystalline polypropylene”

Polymer, **2**, (1961), 185-193

Agassant J.F., Avenas P., Sergent J.Ph., Vergnes B., Vincent M., 1996

“La Mise en Forme des Matières Plastiques”

Lavoisier TEC & DOC, 3^{ème} Edition, Paris, (1996)

Agassant J.F., Haudin J.M., 2000

“Mise en Forme des Polymères Thermoplastiques”

Dans Matériaux Industriels, Matériaux Polymères

Dunod, Carrega M., Paris, (2000)

Alexander L.E., 1969

“X-Ray Diffraction Method in Polymer Science”

John Wiley & Sons, New York, (1969)

Alig I., Fisher D., Lellinger D., Steinhoff B., 2005

“Combination of NIR, Raman, ultrasonic and dielectric spectroscopy for in-line monitoring of the extrusion process”

Macromolecular Symposia, **230**, (2005), 51-58

Allan P., Bevis M., 1980

“Deformation process in thin melt-cast films of high-density polyethylene: 2. Deformation process in the non-equatorial regions of spherulites”

Philosophical Magazine, **41 A**, (1980), 555-572

Allison S.W., Ward I.M., 1967

“The cold-drawing of polyethylene terephthalate”

British Journal of Applied Physics, **18**, (1967), 1151-1164

Andrews J.M., Ward I.M., 1970

“The cold-drawing of high-density polyethylene”
Journal of Materials Science, **5**, (1970), 41-47

Argon A.S., Andrews R.D., Godrick J.A., Whitney W.W., 1968

“Plastic deformation bands in glassy PS”
Journal of Applied Polymer Science, **39**, (1968), 1899-1906

Argon A.S., Hannoosh J.G., 1977

“Initiation of crazes in polystyrene”
Philosophical Magazine, **36**, (1977), 1195-1216

Arridge R.G.C, 1975

“Mechanics of Polymers”
Clarendon Press, Oxford, (1975)

Arruebarrena de Baez M., Hendra P.J., Judkins M., 1995

“The Raman spectra of oriented isotactic polypropylene”
Spectrochimica Acta, **51 A**, (1995), 2117-2124

Avrami M., 1939

“Kinetics of phase change: I. General Theory”
Journal of Chemical Physics, **7**, (1939), 1103

B

Baeten V., Dardenne P., 2002

“Spectroscopy: developments in instrumentation and analysis”
Grasas y Aceitas, **53**, (2002), 45-63

Bailey G.W., 1962

“Electron microscope studies on polyethylene and polypropylene”
Journal of Polymer Science, **62**, (1962), 241-249

Bailey R.T., Hyde A.J., Kim J.J., 1974

“The Raman spectra of uniaxially oriented isotactic polypropylene”
Spectrochimica Acta, **30 A**, (1974), 91-98

Baldwin K.J., Batchelder D.N., 2001

“Confocal Raman microspectroscopy through a planar interface”
Applied Spectroscopy, **55**, (2001), 517-524

Balta-Calleja F.J., Peterlin A., 1970

“Plastic deformation of polypropylene: VI. Mechanisms and properties”
Journal of Macromolecular Science – Physics, **4 B**, (1970), 519-540

Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhaye M., Dhamelincourt P., Fillaux F., 1999

“Spectrométrie Raman”
Technique de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation, **9**, (1999), 1-31

Barnes S.E., Brown E.C., Sibley M.G., Edwards H.G.M., Scowen I.J., Coates P.D., 2005
“Vibrational spectroscopic and ultrasound analysis for in-process characterization of high-density polyethylene / polypropylene blends during melt extrusion”
Applied Spectroscopy, **59**, (2005), 611-619

Bartczak Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E., 1996
“On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers”
Polymer, **37**, (1996), 2113-2123

Basset D.C., Keller A., 1962
“On the habit of polyethylene crystals”
Philosophical Magazine, **7**, (1962), 1553-1584

Basset D.C., Frank F.C., Keller A., 1963
“Some new habit features in crystals of long chain compounds. Part 3: direct observation on unflattened monolayer polyethylene crystals”
Philosophical Magazine, **8**, (1963), 1739-1751

Basset D.C., Frank F.C., Keller A., 1963
“Some new habit features in crystals of long chain compounds. Part 4: the fold surface geometry of monolayer polyethylene crystals and its relevance to fold packing and crystal growth”
Philosophical Magazine, **8**, (1963), 1753-1787

Basset D.C., Hodge A.M., 1981
“On the morphology of melt-crystallized polyethylene: 1. Lamellar profiles”
Proc. Royal Society of London, **377 A**, (1981), 25-37

Basset D.C., Olley R.H., 1984
“On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites”
Polymer, **25**, (1984), 935-943

Batchelder D.N., Bloor D., 1979
“Strain dependence of the vibrational modes of a diacetylene crystal”
Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, **17**, (1979), 569-581

Batchelder D.N., 1988
“Multichannel Raman spectroscopy with a cooled CCD imaging detector”
European Spectroscopic News, **80**, (1988), 28-34

Bai S.L., Wang M., 2003
“Plastic damage mechanisms of polypropylene: polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends under cyclic tension”
Polymer, **44**, (2003), 6537-6547

Beckett D.R., Chalmers J.M., Mackenzie M.W., Willis H.A., Edwards H.G.M., Lees J.S., Long D.A., 1985
“The far-infrared spectra of crystalline isotactic polypropylene polymorphs”
European Polymer Journal, **21**, (1985), 849-852

Boyer R.F., 1973

“The Anelastic Spectra of Amorphous and Semi-Crystalline Organic Polymers”
In Relationship between Structure and Mechanical Behavior
American Society for Metals, Ohio, 277-368, (1973)

Boyer R.F., 1975

“Glassy transitions in semi-crystalline polymers”
Journal of Polymer Science, **50**, (1975), 189-242

Bower D.I., 1972

“Investigation of molecular orientation distributions by polarized Raman scattering and polarized fluorescence”
Journal of Polymer Science, **10**, (1972), 2135-2153

Bower D.I., 1981

“Orientation distribution functions for uniaxially oriented polymers”
Journal of Polymer Science, **19**, (1981), 93-107

Bower D.I., 1982

“Orientation distribution functions for biaxially oriented polymers”
Polymer, **23**, (1982), 1251-1255

Bowden P.B., Young R.J., 1974

“Review: Deformation mechanisms in crystalline polymers”
Journal of Materials Science, Letters, **9**, (1974), 2034-2051

Bowley H.J., Biggin I.S., Gerrard D.L., 1985

“Time Resolved Vibrational Spectroscopy”
Springer-Verlag, Berlin, (1985)

Breedon J.E., Jackson J.F., Marcinkowski M.J., Taylor M.E., 1973

“Scanning electron microscopy observation of polyethylene spherulites”
Journal of Materials Science, Letters, **8**, (1973), 143-145

Brookes A., Dyke J.M., Hendra P.J., Strawn A., 1997

“The investigation of polymerization reaction in-situ using FT Raman spectroscopy”
Spectrochimica Acta, **53 A**, (1997), 2303-2311

Brookes A., Dyke J.M., Hendra P.J., Meehan S., 1997

“The FT-Raman spectroscopic study of polymers at temperatures in excess of 200 °C”
Spectrochimica Acta, **53 A**, (1997), 2313-2321

Brough I., Haward R.N., Healey G., Wood A., 2004

“Scanning electron micrographs of high density polyethylene fracture surfaces”
Polymer, **45**, (2004), 3115-3123

Brydson J.A., 1982

“Plastics Materials”
Butterworth, 4th Edition, London, (1982)

Buckley A., Long H.A., 1969

“The extrusion of polymers below their melting temperatures by the application of high pressures”

Polymer Engineering and Science, **9**, (1969), 115-120

Bucknall C., 1977

“Toughened Plastics”

Applied Science Publishers, London, (1977)

Bueche F., 1962

“Physical Properties of Polymers”

John Wiley & Sons, New York, (1962)

Bunsell A.R., Hearle J.W.S., Hunter R.D., 1971

“An apparatus for fatigue-testing of fibres”

Journal of Physics, **4 E**, (1971), 868-872

Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J., 1998

“Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 2. Cold drawing of linear polyethylene”

Polymer, **39**, (1998), 39-52

C

Cambon L.D., Ramonja J.L., luu D.V., 1987

“Etude du polypropylène isotactique par effet Raman-laser: déformation par étirage uniaxial”

Journal of Raman Spectroscopy, **18**, (1987), 129-132

Cangemi L., Elkoun S., G'Sell C., Meinon Y., 2004

“Volume strain changes of plasticized poly(vinylidene fluoride) during tensile and creep test”

Journal of Applied Polymer Science, **91**, (2004), 1784-1791

Castagnet S., 1998

“Comportement mécanique du PVDF: compétition entre cavitation et écoulement visqueux”

Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Science des Matériaux, Poitiers, (1998)

Castagnet S., Gacougnolle J.L., Dang P., 2000

“Correlation between macroscopical viscoelastic behavior and micromechanisms in strained α -polyvinylidene fluoride (PVDF)”

Materials Science and Engineering, **276 A**, (2000), 152-159

Cessna L.C., 1974

“Dilatometric studies of polymers undergoing high and low rate tensile deformation”

Polymer Engineering and Science, **14**, (1974), 696-701

Clarkson J., Mason S.M., Williams K.P.J., 1991

“Bulk radical homo-polymerisation studies of commercial acrylate monomers using near infrared Fourier-transform Raman spectroscopy”

Spectrochimica Acta, **47 A**, (1991), 1345-1351

Chalmers J.M., 2002

“Handbook of Vibrational Spectroscopy”
John Wiley & Sons, New York, (2002)

Chase D.B., 1987

“Fourier Transform Raman spectroscopy”
Mikrochim. Acta, **81**, (1987), 696-701

Chase D.B., 2002

“Fourier Transform Near-Infrared Raman spectroscopy”
In Handbook of Vibrational Spectroscopy
Wiley, Chalmers J.C., Griffith P.R., Chichester, (2002)

Cherry B.W., Hin T.S., 1981

“Stress whitening in polyethylene”
Polymer, **22**, (1981), 1610-1612

Citra M.J., Chase D.B., Ikeda R.M., Gardner K.H., 1995

“Molecular orientation of high-density polyethylene fibers characterized by polarized Raman spectroscopy”
Macromolecules, **28**, (1995), 4007-4012

Coates P.D., 2001

“Polymer Processing: In-Process Measurements”
In Encyclopedia of Materials, Science and Technology
Pergamon Press, New York, (2001)

Coates P.D., Barnes S.E., Sibley M.G., Brown E.C., Edwards H.G.M., Scowen I.J., 2003

“In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion”
Polymer, **4**, (2003), 5937-5949

Colomban P., Badot J.C., 1992

“Frequency Dependent Conductivity, Microwave Dielectric Relaxation and Proton Dynamic”
In Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices
Cambridge University Press, Colomban P., Cambridge, (1992)

Colomban P., Gruger A., Novak A., Regis A., 1994

“Infrared and Raman study of polyaniline. Part I: hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts”
Journal of Molecular Structure, **317**, (1994), 261-271

Colomban P., Corset J., 1999

“Special issue on Raman micro-spectrometry and materials science”
Journal of Raman Spectroscopy, **30**, (1999)

Colomban P., 2000

“Stress- and nanostructures-imaging of ceramic fibers and abradable thermal barrier coatings by Raman microspectrometry: state of the art and perspectives”
Ceramic Engineering & Science Proceeding, **21**, (2000), 143

Colomban P., 2002

“Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes”
Techniques de l'Ingénieur-Recherche, **5**, (2002), 1-13

Colomban P., 2002

“Analysis of strain and stress in ceramic, polymer and metals matrix composites by Raman”
Advanced Engineering Materials, **4**, (2002), 535-542

Colomban P., Herrera Ramirez J.M., Paquin R., Marcellan A., Bunsell A., 2006

“Micro-Raman study of the fatigue and fracture behavior of single PA66 fibres: comparison with single PET and PP fibres”
Engineering Fracture Mechanics, **73**, (2006), 2463-2475

Colomban P., 2009

“Nanomechanics of advanced polymer fibres”
Composites Science and Technology, **69**, (2009), 1437-1441

Colomban P., Gouadec G., 2009

“Raman and IR micro-analysis of high performance polymer fibres tested in traction and compression”
Composites Science and Technology, **69**, (2009), 10-16

Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., 1974

“Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”
Academic Press, 2nd Edition, New York, (1974)

Combette P., Ernoult I., 2006

“Physiques des Polymères: Structure, Fabrication et Emploi ”
Hermann, Collection Enseignement des Sciences, Paris, (2006)

Corneliussen R., Peterlin A., 1967

“The influence of temperature on the plastic deformation of polyethylene”
Die Makromolekulare Chemie, **105**, (1967), 193-203

Coumans W.J., Heikens D., 1980

“Dilatometer for use in tensile tests”
Polymer, **21**, (1980), 957-961

Cowking A., Rider J.G., Hay I.L., Keller A., 1968

“A study on the orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture. Part 1: The effect of applied stress on the molecular and textural orientation”
Journal of Materials Science, **3**, (1968), 646-654

D

Dahoun A., 1992

“Comportement plastique et textures de déformation dans les polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple”

Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et Génie des Matériaux, Nancy, (1992)

Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B., 1966

“Raman effect in zinc oxide”

Physical Review, **142**, (1966), 570-574

Dasari A., Misra R.D.K., 2004

“Microscopic aspects of surface deformation and fracture of high density polyethylene”

Materials Science and Engineering, **367 A**, (2004), 248-260

Luo W.B., Yang T.Q., Wang X.Y., 2004

“Time-dependante craze zone growth at a crack tip in polymer solids”

Polymer, **45**, (2004), 3519-3525

De Gennes P.G., 1979

“Scaling Concepts in Polymer Physics”

Cornell University Press Ithaca, New York, (1979)

Delesse A., 1848

“Procédé mécanique : pour déterminer la composition des roches”

Annales des Mines, **13**, (1848), 379-388

Delin M., Rychwalski R.W., Kubat J., Kubat M.J., Bertilsson H., Klason C., 1994

“Volume changes during flow of solid polymers”

Journal of Non-Crystalline Solids, **172**, (1994), 779-785

Derouault J., Hendra P.J., Cudby M.E.A., Willis H.A., 1972

“Measurement of molecular orientation within bulk polymeric samples using anisotropic Raman scattering”

Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1972), 1187-1188

Dlugosz J., Fraser G.V., Grubb D., Keller A., Oddel J.A., 1976

“Study of crystallization and isothermal thickening in polyethylene using SAXD, low frequency Raman spectroscopy and electron microscope”

Polymer, **17**, (1976), 471-480

Döll W., 1983

“Optical interference measurement and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones”

In Advances in Polymer Science, Crazing in Polymers 52/53

Springer-Verlag, Kausch H.H., Berlin-Heidelberg, 105-108, (1983)

Dollish F.R., Fateley W.G., Bentley F.F., 1974

“Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds”

Wiley-Interscience, New York, (1974)

Duffo P., 1990

“Etude théorique et expérimentale du procédé de fabrication de films minces de polypropylène par extrusion bi-étirage”

Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Science des Matériaux, Valbonne, (1990)

Duplay C., Monasse B., Haudin J.M., Costa J.L. 2000

“Shear-induced crystallization of polypropylene: Influence of molecular weight”

Journal of Material Science, **35**, (2000), 6093-6103

Duplay C., 2001

“Influence de la structure moléculaire sur la cinétique de cristallisation de polypropylènes en écoulement de cisaillement”

Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Science des Matériaux, Paris, (2001)

Duran R., McKenna G.B., 1990

“A torsional dilatometer for volume change measurements on deformed glasses: instrument description and measurements on equilibrated glasses”

Journal of Rheology, **34**, (1990), 813-839

E

Edwards H.G.M., Johnson A.F., Lewis I.R., 1993

“Applications of Raman spectroscopy to the study of polymers and polymerization process”

Journal of Raman Spectroscopy Review, **24**, (1993), 475-483

Ellis G., Marco C., Gomez M., 2004

“Highly resolved transmission infrared microscopy in polymer science”

Infrared Physics & Technology, **45**, (2004), 349-364

Ellis G., Gomez M., Marco C., 2004

“Mapping the crystalline morphology of isotactic polypropylene by infrared microscopy”

The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy, **5**, (2004), 1-12

Escaig B., Lefebvre J.M., 1978

“Thermodynamic and kinetic analysis of non-elastic deformation in polymeric glasses”

Revue de Physique Appliquée, **13**, (1978), 285-292

Escaig B., 1982

“Kinetics and Thermodynamics of Plastic Flow in Polymeric Glasses”

Dans Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Material

Les Editions de Physique, Escaig B. et G'Sell C., Les Ulis, 187-225, (1982)

Etienne S., David L., 2002

“Introduction à la Physique des Polymères”

Dunod, Collection Sciences Sup, Paris, (2002)

Everall N.J., Davies K., Owen H., Pelletier M.J., Slater J., 1996

“Density mapping in poly(ethylene terephthalate) using a fiber-coupled Raman microprobe and partial least-squares calibration”

Applied Spectroscopy, **50**, (1996), 388-393

Everall N.J., 2000

“Modeling and measuring the effect of refraction on the depth resolution of confocal Raman microscopy”

Applied Spectroscopy, **54**, (2000), 773-782

F

Farrow G., 1961

“The measurement of crystallinity in polypropylene fibres by X-ray diffraction”

Polymer, **2**, (1961), 409

Fawcett V., Long D.A., 1976

“Vibrational Spectroscopy of Macromolecules”

In Chemical Society Specialist Periodical reports N° 29, Molecular Spectroscopy

Chemical Society, Long D.A., Barrow R.F., Millen D.J., London, (1976)

Ferraro J.R., Nakamoto K., 1994

“Introductory Raman Spectroscopy”

Academic Press, Boston, (1994)

Fischer D., 2003

“In-Situ Spectroscopy of Monomer and Polymer Synthesis”

Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, (2003)

Fond C., G'Sell C., 2002

“Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés”

Mécanique et Industries, **3**, (2002), 431-438

François P., Gaucher V., Séguéla R., 1994

“Local-scale analysis of the longitudinal strains in strongly necking materials by means of video-controlled extensometry”

Journal of Physics: Condensed Matter, **6**, (1994), 8959-8968

Frank F.C., Read W.T., 1950

“Multiplication processes for slow moving dislocations”

Physical Review, **79**, (1950), 722-723

Frank F.C., Keller A., O'connor A., 1958

“Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity”

Philosophical Magazine, **3**, (1958), 64-74

Fraser G.V., Hendra P.J., Watson D.S, Gall M.J., Willis H.A., Cudby M.E.A., 1973

“The vibrational spectrum of polypropylene”

Spectrochimica Acta, **29 A**, (1973), 1525-1533

Friedrich K., 1983

“Crazes and Shear Bands in Semi-Crystalline Thermoplastic”

In Advances in Polymer Science, Crazing in Polymers 52/53

Springer-Verlag, Kausch H.H., Berlin-Heidelberg, 225-274, (1983)

Fujiyama M., Wakino T., Kawasaki Y., 1988

“Structure of skin layer in injection-molded polypropylene”
Journal of Applied Polymer Science, **35**, (1988), 29-49

Fulcher K.V., Brown D.S., Wetton R.E., 1972

“Morphological changes during the melting of bulk-crystallized polymers”
Journal of Polymer Science, **38 C**, (1972), 315-325

Furukawa T., White W.B., 1980

“Vibrational spectra and glass structure”
Journal of Non-Crystalline Solids, **38**, (1980), 39

G

Galiotis C., Young R.J., Yeung P.H.J., Batchelder D.N., 1984

“The study of model polydiacethylene / epoxy composites”
Journal of Materials Science, **19**, (1984), 3640-3648

Galiotis C., 1993

“Laser Raman spectroscopy, a new stress / strain measurement technique for the remote and on-line non-destructive inspection of reinforced polymer composites”
Materials Technology, **8**, (1993), 203-209

Garcia-Lopez D., Merino J.C., Pastor J.M., 2005

“Polarized confocal Raman microspectroscopy studies of chain orientation on injected polypropylene / montmorillonite nanocomposites”
Journal of Applied Polymer Science, **96**, (2005), 2377-2382

Gaucher-Miri V., 1995

“Etude de la plasticité des polyéthylènes en traction uniaxiale”
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, (1995)

Gaucher-Miri V., Séguéla R., 1997

“Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated processes”
Macromolecules, **30**, (1997), 1158-1167

Geil P.H., 1973

“Polymer Single Crystals”
Robert E. Krieger Publishing Co., 2nd Edition, New York, (1973)

Gent A.N., Madan S., 1989

“Plastic yielding of partially crystalline polymers”
Journal of Polymer Science – Polymer Physics, **27 B**, (1989), 1529-1542

Gerrard D.L., Maddams W.F., 1986

“Polymer characterization by Raman spectroscopy”
Applied Spectroscopy Reviews, **22**, (1986), 251-334

Glenz W., Peterlin A., 1971

“Infrared studies of drawn polyethylene. Part 1: changes in orientation and conformation of highly drawn linear polyethylene”

In Plastic Deformation of Polymers

Marcel Dekker, Peterlin A., New York (1971)

Gloaguen J.M., Lefebvre J.M., 2001

“Plastic deformation behaviour of thermoplastics / clay nanocomposites”

Polymer, **42**, (2001), 5841-5847

Godara A., Raabe D., Van Puyvelde P., Moldenaers P., 2006

“Influence of flow on the global crystallization kinetics of iso-tactic polypropylene”

Polymer Testing, **25**, (2006), 460-469

Goldstein M., Seeley M.E., Willis H.A., Zichy V.J.I., 1973

“The far-infrared spectrum ($400-10\text{ cm}^{-1}$) of isotactic polypropylene”

Polymer, **14**, (1973), 530-534

Gouadec G., Kalin S., Colomban P., 1998

“Raman extensometry study of NLM 202 and Hi-Nicalon SiC fibres”

Composites, **29 B**, (1998), 251-260

Gouadec G., 2001

“Analyse (micro)mécanique et (nano)structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman”

Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, Sciences de la Matière, Rennes, (2001)

Gouadec G., Colomban P., 2007

“Raman spectroscopy of nanomaterials: how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties”

Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **53**, (2007), 1-56

Goudemand N., 2004

“Speckle interferometry 3D -3D: optical device for measuring complex structure”

International Conference on Experimental Mechanics ICEM 12, Bari, Italy, 29 August-2 September, (2004)

Grasselli J.G., Bulkin B.J., 1991

“Analytical Raman Spectroscopy”

Wiley, New York, (1991)

G'Sell C., Jonas J.J., 1979

“Détermination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate”

Journal of Materials Science, **14**, (1979), 583-591

G'Sell C., Aly-Hellah N.A., Jonas J.J., 1983

“Effect of stress triaxiality on neck propagation during the tensile stretching of polymers solids”

Journal of Materials Science, **18**, (1983), 1731

G'Sell C., 1986

“Plastic deformation of glassy polymers: constitutive equations and macromolecular mechanisms”

Dans Strength of Metals and Alloys, **3**, 1946-1982

Pergamon Press, McQueen H.J., Oxford, (1986)

G'Sell C., 1988

“Instabilités de déformation pendant l'étirage de polymères solides”

Revue de Physique et Application, **23**, (1988), 1085-1101

G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A., Souahi A., 1992

“Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point”

Journal of Materials Science, **27**, (1992), 5031-5039

G'Sell C., Dahoun A., 1994

“Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation”

Materials Science and Engineering, **175 A**, (1994), 183-199

G'Sell C., Dahoun A., Favier V. Hiver J.M., Philippe M.J., Canova G.R., 1997

“Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation”

Polymer Engineering and Science, **37**, (1997), 1702-1711

G'Sell C., Hiver J.M., 2001

“Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes”

Brevet français, Institut National Polytechnique de Lorraine, 23 avril 2001, N° 010542100

G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A., 2002

“Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking”

International Journal of Solids and Structures, **39**, (2002), 3857-3872

Gulari E., McKeigne K., Ng K.Y.S., 1984

“Raman and FTIR spectroscopy of polymerization: bulk polymerization of methyl methacrylate and styrene”

Macromolecules, **17**, (1984), 1822

H

Halary J.L., Lauprêtre F., 2006

“De la Macromolécule au Matériau Polymère: Synthèse et Propriétés des Chaînes”

Edition Belin, Collection Echelles, Paris, (2006)

Halary J.L., Lauprêtre F., Monnerie L., 2008

“Mécanique des Matériaux Polymères”

Edition Belin, Collection Echelles, Paris, (2008)

Haudin J.M., 1982

“Plastic Deformation of Semi-Crystalline Materials”

In Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials

Les Editions de Physique, Escaig B. and G'Sell C., Les Ullis, 291-311, (1982)

Haudin J.M., 1995

“Structure et Morphologie des Polymères Semi-Cristallins”

Dans Introduction à la Mécanique des Polymères

Institut National Polytechnique de Lorraine, G'Sell C., Haudin J.M., Nancy, 97-115, (1995)

Haudin J.M., G'Sell C., 1995

“Mécanismes Microscopiques de Déformation des Polymères Semi-Cristallins”

Dans Introduction à la Mécanique des Polymères

Institut National Polytechnique de Lorraine, G'Sell C., Haudin J.M., Nancy, 251-273, (1995)

Hay I.L., 1965

“Polymer deformation in terms of spherulites”

Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymer Band, **204**, (1965), 43-74

Hay I.L., Keller A., 1966

“A study on the orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture. Part 1: the molecular orientation on heat relaxation”

Journal of Materials Science, **1**, (1966), 41-51

Hay I.L., Keller A., 1967

“A study on the orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture. Part 2: correlation of the molecular orientation with that of the textural elements”

Journal of Materials Science, **2**, (1967), 538-558

Hay I.L., Keller A., 1980

“Production and Measurement of Orientation”

In Method of Experimental Physics, Part C: Physical Properties of Polymers

Academic Press, Fava R.A., New York, (1980)

Heikens D., Sjoerdsma S.D., Coumans W.J., 1981

“A mathematical relation between volume strain, elongational strain and stress in homogeneous deformation”

Journal of Materials Science, **16**, (1981), 429-432

Hendra P.J., Gilson T.R., 1970

“Laser Raman Spectroscopy”

Wiley, London, (1970)

Hendra P.J., Maddams W.F., 1996

“Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopies in the Study of Polymer Orientation”
In Polymer Spectroscopy
John Wiley & Sons, Fawcett A.H., Chichester, (1996)

Hermans P. H., Hermans J. J., Vermaas D., Weidinger A., 1946

“Deformation mechanism of cellulose gels. II. Course of crystallite orientation compared to that required by Kratky's theory”
Journal of Polymer Science, **1**, (1946), 393 - 406

Hermans P.H., Weidinger A., 1961

“On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-ray diffraction”
Makromolekulare Chemie, **50**, (1961), 98

Herrera Ramirez J.M., 2004

“Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques”
Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Science et Génie des Matériaux, Paris, (2004)

Herrera Ramirez J.M., Colomban P., Bunsell A., 2004

“Micro-Raman study of the fatigue fracture and tensile behavior of polyamide (PA66) fibres”
Journal of Raman Spectroscopy, **35**, (2004), 1063-1072

Hinton T., Rider J.G., Simpson L.H., 1974

“Chain and fibrillar slip in oriented polyethylene”
Journal of Materials Science, **9**, (1974), 1331-1336

Hirschfeld T., Chase B., 1986

“FT Raman spectroscopy: development and justification”
Applied Spectroscopy, **40**, (1986), 133-137

I

Inamura I., Ochiai H., Yamamura H., 1974

“Effects of swelling and annealing on the viscoelastic behavior of the melt-crystallized and solution-crystallized polypropylene”
Journal of Polymer Science, **12**, (1974), 2267-2280

Ize-Iyamu M.I., 1984

“Raman study of chain deformation in polypropylene”
Polymer Bulletin, **12**, (1984), 487-490

J

Jarrigeon M., Chabert B., Chatain D., Lacabanne C., Nemoz G., 1980

“Multiple transitions in isotactic polypropylene around and above the glass transition”
Journal of Macromolecular Science, **17**, (1980), 1-24

Jay F., 1996

“Etude de la cristallisation de polypropylènes en écoulement – Application à la modélisation du procédé d’extrusion de films a plat – Propriétés mécaniques résultantes”

Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Paris, (1996)

Jeanromain J.M., 2005

“Détermination de la variation volumique au cours de la déformation plastique des polymères amorphes sollicités en traction uniaxiale”

Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et Génie des Matériaux, Nancy, (2005)

Jourdan C., Cavaille J.Y., Perez J., 1989

“Mechanical relaxations in polypropylene: a new experimental and theoretical approach”

Journal of Polymer Science, **27**, (1989), 2361-2384

K

Kausch H.H., 1978

“Polymer Fracture”

Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1978)

Kantz M.R., Newman J.R., Stigale F.H., 1972

“The skin-core morphology and structure-property relationships in injection-molded polypropylene”

Journal of Applied Polymer Science, **16**, (1972), 1249-1260

Keith H.D., Padden F.D., Walter N.M., Wycoff H.W., 1959

“Evidence for a second crystal form of polypropylene”

Journal of Applied Physics, **30**, (1959), 1485

Keller A., 1957

“A note on single crystals in polymers: evidence for a fold chain configuration”

Philosophical Magazine, **2**, (1957), 1171-1175

Keller A., Sawada S., 1964

“On the interior morphology of bulk polyethylene”

Macromoleculare Chemie, **74**, (1964), 190-220

Keller A., Pope D.P., 1971

“Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene”

Journal of Materials Science, **6**, (1971), 453-478

Kelly W.E., Groves G.W., 1970

“Crystallography and Crystal Defects”

Longman, London, (1970)

Khafagy R.M., 2006

“In situ FT-Raman spectroscopic study of the conformational changes occurring in isotactic polypropylene during its melting and crystallization processes”

Journal of Polymer Science, Polymer Physics, **44 B**, (2006), 2173-2182

Khoury., 1966

“The spherulitic crystallization of isotactic polypropylene from solution: on the evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors”
Journal of Research, **70**, (1966), 29-61

Koenig J.L., 1971

“Raman scattering of synthetic polymers, a review”
Applied Spectroscopy Reviews, **4**, (1971), 233-306

Kohlrausch K.W.F., 1931

“Der Smekal-Raman-Effekt”
Springer-Verlag, Berlin, (1931)

Koningstein J.A., 1972

“Introduction to the Theory of the Raman Effects”
Reidel, Dordrecht, (1972)

Koscher E., Fulchiron R., 2002

“Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics”
Polymer, **43**, (2002), 6931-6942

Kramer E.J., 1983

“Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing”
In Advances in Polymer Science, Crazing in Polymers 52/53
Springer-Verlag, Kausch H.H., Berlin-Heidelberg, 1-56, (1983)

Kramer E.J., Berger L.L., 1990

“Craze Growth and Fracture”
In Advances in Polymer Science, Crazing in Polymers 91/92
Springer-Verlag, Kausch H.H., Berlin-Heidelberg, 1-68, (1990)

Kressler J., Schäfer R., Thomann R., 1998

“Imaging of semicrystalline polymers and polymer blends by FT-IR microspectroscopy”
Applied Spectroscopy, **52**, (1998), 1269-1273

Krishnan R.S., 1971

“Historical Introduction”
In The Raman Effect
Marcel Dekker, Anderson A., New York, (1971)

Kumaraswamy G., Issaian A.M., Kornfield J.A., 1999

“Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene Part 1. Correspondence between in situ rheo optic and ex situ structure determination”
Macromolecules, **32**, (1999), 7537-7547

Kumaraswamy G., Verma R.K., Issaian A.M., Wang P., Kornfield J.A., Yeh F., Hsiao B.S., Olley R.H., 2000

“Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene Part 2. Analysis of the formation of the oriented skin”
Polymer, **41**, (2000), 8931-8940

L

Labour T., Gauthier C., Séguéla R., Vigier G., Bomal Y., Orange G. 2001

“Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation”

Polymer, **42**, (2001), 7127-7135

Lagattu F., Brillaud J., Lafarie-Frenot M.C., 2004

“High strain gradient measurements by using digital image correlation technique”

Materials Characterization, **53**, (2004), 17-28

Landsberg G.S., Mandelstam L., 1928

“Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen”

Naturwissenschaften, **16**, (1928), 557

Lauritzen J.I., Hoffman J.D., 1973

“Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystal to large undercoolings”

Journal of Applied Physics, **44**, (1973), 4340-4352

Levenberg K., 1944

“A method for the solution of certain non linear problems in least squares”

Quarterly of Applied Mathematics, **2**, (1944), 164-168

Liedauer S., Eder G., Janeschitz-Kriegl H., Jershow P., Geymayer W. Ingolic E., 1993

“On the kinetics of shear induced crystallization in polypropylene”

International Polymer Processing, **8**, (1993), 236

Liedauer S., Eder G., Janeschitz-Kriegl H., 1995

“On the limitations of shear induced crystallization in polypropylene melts”

International Polymer Processing, **10**, (1995), 243

Lin L., Argon A.S., 1994

“Structure and plastic deformation of polyethylene”

Journal of Materials Science, **29**, (1994), 294-323

Liu T., Harrison I.R., 1988

“Effect of draw rate on the stress – strain behavior of polymers”

Polymer, **29**, (1988), 233-240

Loader J., 1970

“Basic Laser Raman Spectroscopy”

Heyden, London, (1970)

Long D.A., 1971

“Raman Spectroscopy”

In The Characterization of Chemical Purity, Organic Compounds

Butterworths, Staveley L.A.K., London, (1971)

Long D.A., 1977

“Raman Spectroscopy”
McGraw-Hill, New York, (1977)

Lopez N., 2009

“Etude de l’endommagement volumique du polystyrène choc (HIPS) par diffusion Raman”
Stage de Master Recherche, Institut Jean Lamour, Science et Ingénierie des Matériaux,
Nancy, (2009)

Loridant S., Lucazeau G., LeBihan T., 2002

“A high pressure Raman and X-ray diffraction study of the Perovskite SrCeO_3 ”
Journal of Physics and Chemistry of Solids, **63**, (2002), 1983

Lotz B., Wittman J.C., 1986

“The molecular origin of lamellar branching in the α -monoclinic form of isotactic polypropylene”
Journal of Polymer Science, Polymer Physics, **24 B**, (1986), 1541-1558

Lovinger A.J., Chua J.O., Gryte C.G., 1977

“Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient”
Journal of Polymer Science, **15**, (1977), 641-656

Lyons J.S., Liu J., Sutton M.A., 1996

“High-temperature deformation measurements using digital image correlation”
Experimental Mechanics, **36**, (1996), 64-70

Luu D.V., Cambon L.D., Lafont R., 1980

“Orientation des phases par étirage dans le polyéthylène: étude par effet Raman”
Journal of Raman Spectroscopy, **9**, (1980), 176-180

Luu D.V., Cambon L.D., Lapeyre C., 1980

“Caractérisation des phases dans le polyéthylène par effet Raman”
Journal of Raman Spectroscopy, **9**, (1980), 172-175

M

Mallon P.J., McCammond D., Benham P.P., 1972

“Strain ratio and volume change during tension and compression creep of thermoplastics”
Polymer Engineering and Science, **12**, (1972), 420-424

Mandelkern L., 2004

“Crystallization of Polymers: Kinetics and Mechanisms”
Cambridge University Press, 2nd Edition, Cambridge, (2004)

Marcellan A., 2003

“Microstructures, micromécanismes et comportement à la rupture de fibres PA66”
Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sciences et Génie des Matériaux, Paris, (2003)

Marcellan A., Colomban P., Bunsell A., 2004

“(Nano)structure, skin/core and tension behavior of polyamide fibres”
Journal of Raman Spectroscopy, **35**, (2004), 308-315

Martin J., Bourson P., Dahoun A., Hiver J.M., 2009

“The β -spherulite morphology of isotactic polypropylene investigated by Raman spectroscopy”
Applied Spectroscopy, Acceptée, En cours de révision, (2009)

Martin J., Margueron S., Fontana M., Cochez M., Bourson P., 2009

“Molecular orientation heterogeneity in polypropylene injection-molded parts by Raman spectroscopy”
Polymer Engineering and Science, Acceptée, En cours d'édition, (2009)

Martin J., Bourson P., Hiver J.M., Dahoun A., 2009

“Etude de l'influence des paramètres d'extrusion sur la morphologie du polypropylène isotactique par spectroscopie Raman”
Matériaux et Techniques, Acceptée, En cours d'édition, (2009)

Mathieu J.P., 1973

“Advances in Raman Spectroscopy”
Heyden, London, (1973)

McCrum N.G., Read B.E., Williams G., 1967

“Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids”
Wiley, London, (1967)

Meddad A., Fisa B., 1996

“Stress-strain behavior and tensile dilatometry of glass bead-filled polypropylene and polyamide 6”
Journal of Applied Polymer Science, **64**, (1996), 653-665

Meinel G., Peterlin A., 1971

“Plastic deformation of polyethylene II. Change of mechanical properties during drawing”
Journal of Polymer Science, **2 A**, (1971), 67-83

Mermet A., Duval E., Etienne S., G'Sell C., 1996

“Effect of a plastic deformation on the nanostructure of polycarbonate: study by low-frequency Raman scattering”
Polymer, **37**, (1996), 615-623

Mitra V.K., Risen W.M., Baughman R.H., 1977

“A laser Raman study of the stress dependence of vibrational frequencies of a monocrystalline polydiacetylene”
Journal of Chemical Physics, **66**, (1977), 2731

Michielsen S., 2001

“Application of Raman Spectroscopy to Organic Fibers and Films”
In Handbook of Raman Spectroscopy
Marcel Dekker, Lewis I.R., Edwards H.G.M., New York, (2001)

Monasse B., 1990

“Les théories de la cristallisation des polymères”
Annales de Chimie Sciences des Matériaux, **15**, (1990), 173-220

Morrow D.R., Newman B.A., 1968

“Crystallization of low-molecular-weight polypropylene fractions”
Journal of Applied Physics, **39**, (1968), 4944

N

Naqui S.I., Robinson I.M., 1993

“Review tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites”
Journal of Materials Science, **28**, (1993), 1421-1429

Natta G., Pino P., Mazzanti G., 1954

United States Patent, 26 November 1963, N° 3.112.300

Natta G., Corradini P., Cesari M., 1956

“Sulla struttura cristallina del polipropilene isotattico”
Atti. Accad. Naz. Lincei., **21**, (1956), 365-374

Natta G., Corradini P., 1960

“Structure and properties of isotactic polypropylene”
Nuovo Cimento, **1**, (1960), 40-51

Nitta K.H., Takayanagi M., 1999

“Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene”
Journal of Polymer Science, **37 B**, (1999), 357-368

Nitta K.H., Takayanagi M., 2000

“Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of lamellar cluster model”
Journal of Polymer Science, **38 B**, (2000), 1037-1044

Norme ASTM, 1989

Norme ASTM D4092-89a “Standard definitions and descriptions of terms relating dynamic mechanical measurements on plastics”, (1989)

Norton D.R., Keller A., 1985

“The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene”
Polymer, **26**, (1985), 704-716

Novak A., 1974

“Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data”
In Structure and Bonding, Large Molecules
Springer, Dunitz J.D., New York, 1974

O

Odell J.A., Grubb D.T., Keller A., 1978

“A new route to high modulus polyethylene by lamellar structures nucleated onto fibrous substrates with general implications for crystallization behaviour”

Polymer, **19**, (1978), 617-626

Olley R.H., Hodge A.M., Basset D.C., 1979

“A permanganic etchant for polyolefins”

Journal of Polymer Science, **17**, (1979), 627-643

Olley R.H., Basset D.C., 1982

“An improved permanganic etchant for polyolefins”

Polymer, **23**, (1982), 1707-1710

Olley R.H., Basset D.C., 1989

“On the development of polypropylene spherulites”

Polymer, **30**, (1989), 399-409

P

Padden F.J., Keith H.D., 1959

“Spherulitic crystallization in polypropylene”

Journal of Applied Physics, **30**, (1959), 1479-1484

Padden F.J., Keith H.D., 1973

“Spherulitic crystallization in polypropylene”

Journal of Applied Physics, **44**, (1973), 1217-1230

Painter P.C., Coleman M.M., Koenig J.L., 1982

“The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to Polymeric Materials”

Wiley, New York, (1982)

Pampillo C.A., Davis L.A., 1971

“Volume change during deformation and pressure dependence of yield stress”

Journal of Applied Physics, **42**, (1971), 4674-4679

Pan S.J., Brown H.R., Hiltner A., Baer E., 1986

“Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part I: Orientation mechanism and structural hierarchy”

Polymer Engineering and Science, **26**, (1986), 997-1006

Pan S.J., Tang H.I., Hiltner A., Baer E., 1987

“Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part II: Morphology and properties”

Polymer Engineering and Science, **27**, (1987), 869-875

Parker S.F., Williams K.P.J., Hendra P.J., Turner A.J., 1988

“Fourier-transform Raman spectroscopy using a bench-top FT-IT spectrometer”

Applied Spectroscopy, **42**, (1988), 796-800

Parson E., Boyce M.C., Parks D.M., 2004

“An experimental investigation of the large-strain tensile behavior of neat and rubber-toughened polycarbonate”

Polymer, **45**, (2004), 2665-2684

Paupert J., Dahoun A., G'Sell C., Hiver J.M., 2004

“Caractérisation du comportement plastique en traction uniaxiale des polypropylènes chocs”

Journées de la Matière Condensée, 9^{ème} Edition, Septembre 2004

Pelletier M.J., 1999

“Analytical Applications of Raman Spectroscopy”

Blackwell Science, Malden, (1999)

Penn L., Milanovitch F., 1979

“Raman spectroscopy of Kevlar 49 fibre”

Polymer, **20**, (1979), 31-36

Perez J., 1992

“Physique et Mécanique des Polymères Amorphes”

Lavoisier, Collection Technique et Documentation, Paris, (1992)

Peterlin A., 1966

“Mechanism for lamellar branching in isotactic polypropylene”

Journal of Polymer Science, **15 C**, (1966), 427-443

Peterlin A., Balta-Calleja F.J., 1970

“Diffraction studies of plastically deformed polyethylene – IV. Branched polyethylene”

Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, **242**, (1970), 1093-1102

Peterlin A., 1971

“Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene”

Journal of Materials Science, **6**, (1971), 490-508

Petermann J., Gleiter H., 1973

“Plastic deformation of polyethylene crystal by dislocation motion”

Journal of Materials Science, **8**, (1973), 673-675

Petermann J., Schultz J.M., 1978

“Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene”

Journal of Materials Science, **13**, (1978), 50-54

Petermann J., Karbach A., Feit K., 1987

“Ultradrawing of spring polypropylene films”

Polymer Bulletin, **18**, (1987), 355-360

Peterson J.M., 1966

“Thermal initiation of screw dislocations in polymer crystal platelets”

Journal of Applied Physics, **37**, (1966), 4047-4050

Peterson J.M., 1968

“Peierls stress for screw dislocations in polyethylene”
Journal of Applied Physics, **39**, (1968), 4920-4929

Pixa R., Le Dû V., Wippler C., 1988

“Dilatometric study of deformation induced volume increase and recovery in rigid PVC”
Colloid and Polymer Science, **266**, (1988), 913-920

Placzek G., 1931

“Ramaneffekt und Molekülbau”
In Molekülstruktur
Verlag S. Hirzel, Debye P., Leipzig, (1931)

Ponçot M., 2009

“Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques”
Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et Génie des Matériaux, Nancy, (2009)

Powel P.C., 1983

“Engineering with Polymers”
Chapman & Hall, New York, (1983)

Prasad K., Grubb D.T., 1989

“Direct observation of taut tie molecules in high-strength polyethylene fiber by raman spectroscopy”
Journal of Polymer Science, **27 B**, (1989), 381-403

Purvis J., Bower D.I., Ward I.M., 1973

“Molecular orientation in PET studied by polarized Raman scattering”
Polymer, **14**, (1973), 398-400

Purvis J., Bower D.I., 1974

“A study of molecular orientation in poly(methyl methacrylate) by means of laser Raman-spectroscopy”
Polymer, **10**, (1974), 645-654

Purvis J., Bower D.I., 1976

“Molecular orientation in poly(ethylene terephthalate) by means of laser Raman-spectroscopy”
Journal of Polymer Science, **14**, (1976), 1461-1484

Q

Quatravaux T., Elkoun S., G'Sell C., Cangemi L., Meïnon Y., 2002

“Experimental characterization of the volume strain of poly(vinylidene fluoride) in the region of homogeneous plastic deformation”
Journal of Polymer Science, **40**, (2002), 2516-2522

R

Raman C.V., Krishnan K.S., 1928

“A new type of secondary radiation”
Nature, **121**, (1928), 501-502

Ramsteiner F., 1996

“Fluid dilatometer to measure the volume change of polymeric materials during tensile tests”
Polymer Testing, **15**, (1996), 401-405

Ran S., Fang D., Sics I., Toki S., Hsiao S., Chu B., 2003

“Combined techniques of Raman spectroscopy and synchrotron two-dimensional x-ray diffraction in-situ study of anisotropic system: example of polymer fibers under deformation”
Review of Scientific Instruments, **74**, (2003), 3087-3092

Rault J., 2002

“Les Polymères Solides”
Edition CEPADUES, Toulouse, (2002)

Reed-Hill R.E., 1973

“Physical Metallurgy Principle”
Van Norstrand D., 2nd Edition, New York, (1973)

Rodriguez F., 1982

“Principles of Polymer Systems”
Mc Graw-Hill Chemical Engineering Serie, Washington, (1982)

Rodriguez-Cabello J.C., Merino J.C., Pastor J.M., 1996

“Rheo-optical Raman study of chain deformation in uniaxially stretched bulk isotactic polypropylene”
Journal of Raman Spectroscopy, **27**, (1996), 463-467

Rosen S.L., 1982

“Fundamental Principles of Polymeric Materials”
John Wiley & Sons, New York, (1982)

Ruland W., 1961

“X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering”
Acta Crystallographica, **14**, (1961), 1180

Runt J., Harrison I.R., 1980

“Thermal Analysis of Polymers”
In Methods of Experimental Physics, Volume 16-Part B: Polymer Crystal Structure and Morphology
Academic Press, Fava R.A., New York, (1980)

S

Samuels R.J., 1964

“Morphology of deformed polypropylene. Quantitative relations by combined x-ray, optical, and sonic methods”

Journal of Polymer Science, **3**, (1964), 1741-1763

Samuels R.J., 1971

“Quantitative Structural Characterization of the Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene”

In Plastic Deformation of Polymers

Marcel Dekker, Peterlin A., New York, 241-299, (1971)

Samuels R.J., Yee R.Y. 1972

“Characterization of the structure and organization of β -form crystals in type III and type IV isotactic polypropylene spherulites”

Journal of Polymer Science, **10 A**, (1972), 385-432

Samuels R.J., 1974

“Structured Polymer Properties: The Identification, Interpretation, and Application of Crystalline Polymer Structure”

John Wiley & Sons, New York, (1974)

Satija S.K., Wang C.H., 1978

“Polarized Raman scattering studies of chain orientation in hydrostatically extruded polypropylene”

Journal of Chemical Physics, **69**, (1978), 2739-2744

Séguéla R., Gaucher-Miri V., Elkoun S., 1998

“Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers, Part 1: homogeneous crystal slip and molecular mobility”

Journal of Materials Science, **33**, (1998), 1273-1279

Séguéla R., 2005

“On the strain-induced crystalline phase changes in semi-crystalline polymers: mechanisms and incidence on the mechanical properties”

Polymer Reviews, **45**, (2005), 263 - 287

Schirrer R., 1995

“Les Craquelures dans les Polymères”

Dans Introduction à la Mécanique des Polymères

Institut National Polytechnique de Lorraine, G'Sell C., Haudin J.M., Nancy, 395-411, (1995)

Schrader B., 1973

“Chemical applications of Raman spectroscopy”

Angewandte Chemie, **12**, (1973), 884

Schrader B., Meiers W., 1974

“Raman and Infrared Atlas of Organic Compounds”

Verlag Chemie, Weinheim, (1974)

Schrader B., 2002

“FT Raman Spectroscopy”

In Handbook of Vibrational Spectroscopy

Wiley, Chalmers J.C., Griffith P.R., Chichester, (2002)

Schultz J., 1974

“Polymer Materials Science”

Printice-Hall, Englewood Cliffs, (1974)

Shadrake L.G., Guiu F., 1976

“Dislocation in polyethylene crystals: lines energies and deformation modes”

Philosophical Magazine, **34**, (1976), 565-581

Shadrake L.G., Guiu F., 1979

“Elastic line energies and line tensions of dislocations in polyethylene crystals”

Philosophical Magazine, **39**, (1979), 785-796

Shepherd I.W., 1977

“Raman Polarization Techniques in the Study of Macromolecules”

In Advances in Infrared and Raman Spectroscopy

Heyden & Sons, Hester R.E., Clark R.J.H., London, (1977)

Sherwood P.M.A., 1972

“Vibrational Spectroscopy of Solids”

Cambridge University Press, Cambridge, (1972)

Siesler H.W., Holland-Moritz K.M., 1980

“IR and Raman Spectroscopy of Polymers”

Marcel Dekker, New York, (1980)

Siesler H.W., 1984

“Rheo-optical Fourier-transform infrared spectroscopy: vibrational spectra and mechanical properties of polymers”

Advanced in Polymer Science, **65**, (1984), 1-77

Sinien L., Lin Y., Xiaoguang Z., Zongneng Q., 1992

“Microdamage and interfacial adhesion in glass bead-filled high-density polyethylene”

Journal of Materials Science, **27**, (1992), 4633-4638

Slangen P., Corn S., Gautier B., Jenny P., 2004

“Phase shifting Speckle interferometry and digital image correlation: comparison of their application to mechanical measurements”

International Conference on Experimental Mechanics ICEM 12, Bari, Italy, 29 August – 2 September, (2004)

Smigielski P., 2001

“Interférométrie de Speckle”

Techniques de l'Ingénieur, Mesures Mécaniques et Dimensionnelles, **R6 331**, (2001), 1-10

Snyder R.G., Schachtschneider J.H., 1964

“Valence force calculation of the vibrational spectre of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes”
Spectrochimica Acta, **20**, (1964), 853-869

Stein R.S., 1956

“The x-ray diffraction, birefringence, and infrared dichroïsm of stretched polyethylene”
Journal of Polymer Science, **21**, (1956), 381-396

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**, (1958), 327–334

Szymanski H.A., 1970

“Raman Spectroscopy, Theory and Practice”
Plenum Press, 2nd Edition, New York, (1970)

T

Tadokoro H., Kobayashi M., Ukita M., Yasufuku K., Murahashi S., 1965

“Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. V. Isotactic polypropylene and its deuteroderivatives”
The Journal of Chemical Physics, **42**, (1965), 1432-1447

Tanaka M., Young R.J., 2005

“Molecular orientation distributions in the crystalline and amorphous regions of uniaxially oriented isotactic polypropylene films determined by polarized Raman spectroscopy”
Journal of Macromolecular Science, **44 B**, (2005), 967-991

Tanaka M., Young R.J., 2006

“Review - Polarized Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers”
Journal of Materials Science, **41**, (2006), 963-991

Tancrez J.P., 1994

“Contribution à l'étude de la fragilité de composites polypropylène-fibres de verres courtes moulés par injection”
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Science des Matériaux, Lille, (1994)

Tijssen M.G.A., Van der Giessen E., Sluysa L.J., 2000

“Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing”
International Journal of Solids and Structures, **37**, (2000), 7307-7327

Tobin M.C., 1971

“Laser Raman Spectroscopy”
In Chemical Analysis
Wiley-Interscience, Elving P.J, Kolthoff I.M., New York, (1971)

Trotignon J.P., Verdu J., Piperaud M., Dobraczinski A., 1986
“Précis de Matières Plastiques”
AFNOR, Nathan, (1986)

Treloar L.R.G., 1975
“The Physics of Rubber Elasticity”
Clarendon, 3rd Edition, Oxford, (1975)

Turner-Jones A., Aizlewood J.M., Beckett D.R., 1964
“Cristalline forms of isotactic polypropylene”
Die Makromolekulare Chemie, **75**, (1964), 134-158

Turrell G., 1972
“Infrared and Raman Spectra of Crystals”
Academic Press, New York, (1972)

V

Van Krevelen D.W., 1976
“Properties of Polymers”
Elsevier, 2nd Edition, Amsterdam, (1976)

Vargaftik N.B., Filipov L.P., Tarzimanov A.A., Totskii E.E., 1994
“Handbook of Thermal Conductivity of Liquids and Gases”
CRC Press Inc, Boca Raton, (1994)

Viana J.C., Cunha A.M., Billon N., 2002
“The thermomechanical environment and the mechanical properties of injection moldings”
Polymer, **43**, (2002), 4185-4196

Vincent P.I., 1960
“The necking and cold-drawing of rigid plastics”
Polymer, **1**, (1960), 7-19

W

Wang X., Michielsen S., 2001
“Isotactic polypropylene morphology-Raman spectra correlations”
Journal of Applied Polymer Science, **82**, (2001), 1330-1338

Wang Y., Na B., Fu Q., Men Y., 2004
“Shear induced shish-kebab structure in PP and its blends with LLDPE »
Polymer, **45**, (2004), 207-215

Wada Y., Hotta Y., Suzuki R., 1972
“Glass transition and relaxation in the amorphous phase of isotactic polypropylene”
Journal of Polymer Science, **23**, (1972), 583-592

Ward I.M., 1971

“The Yield Behavior of Polymers”
In Mechanical Properties of Solid Polymers
Wiley-Interscience, Ward I.M., London, 270-329, (1971)

Ward I.M., 1985

“Determination of Molecular Orientation by Spectroscopic Techniques”
In Advances in Polymer Science,
Springer-Verlag, Kausch H.H., Zachmann H.G., Berlin, (1985)

Ward I.M., Coates P.D., Dumoulin M.M., 2000

“Solid Phase Processing of Polymers”
Hanser Gardner, Cincinnati, (2000)

Wattrisse B., Chrysochoos A., Muracciole J.M., Némoz-Gaillard M., 2001

“Analysis of strain localization during tensile tests by digital image correlation”
Experimental Mechanics, **41**, (2001), 29-39

Weill G., 1978

“Structure Conformationnelle”
Dans Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires : 1. Physico-Chimie Des polymères
G.F.P, Strasbourg, (1978)

White H.M., Basset D.C., 1997

“On variable nucleation geometry and segregation in isotactic polypropylene”
Polymer, **38**, (1997), 5515-5520

Whitney W., Andrews D., 1967

“Yielding of glassy polymers: volume effects”
Journal of Polymer Science, **16 C**, (1967), 2981-2990

Wilchinsky Z.W., 1964

“Orientation in crystalline polymers related to deformation”
Polymer, **5**, (1964), 271-281

Williams K.P.J., Gerrard D.L., 1985

“Use of 752.5 and 799.3 nm laser excitation in Raman spectroscopy”
Optics and Laser Technology, **17**, (1985), 245-248

Williams K.P.J., Mason S.M., 1990

“Future directions for Fourier-transform Raman spectroscopy in industrial analysis”
Spectrochimica Acta, **46 A**, (1990), 187-196

Williams K.P.J., Pitt G.D., Batchelder D.N., Kip B.J., 1994

“Confocal Raman microspectroscopy using a stigmatic spectrograph and CCD detector”
Applied Spectroscopy, **48**, (1994), 232-235

Williams K.P.J., Everall N.J., 1995

“Use of micro Raman spectroscopy for the quantitative determination of polyethylene density using partial least-squares calibration”

Journal of Raman Spectroscopy, **26**, (1995), 427-433

Witke K., Buge H.G., Brzezinka K.W., Kimmer W., 1982

“Ramanspektroskopische Umsatzbestimmung während der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid”

Acta Polymerica, **34**, (1982), 627-630

Wlochowicz A., Eder M., 1984

“Distribution of lamella thicknesses in isothermally crystallized polypropylene and polyethylene by DSC”

Polymer, **25**, (1984), 1268-1270

Wool R.P., Bretzlaff R.S., Li B.Y., Wang C.H., Boyd R.H., 1986

“Infrared and Raman spectroscopy of stressed polyethylene”

Journal of Polymer Science, **24 B**, (1986), 1039-1066

Wong W.F., Young R.J., 1994

“Analysis of the deformation of gel-spun polyethylene fibres using Raman spectroscopy”

Journal of Materials Science, **29**, (1994), 510-519

Wunderlich B., 1973

“Macromolecular Physics vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defect”

Academic Press, New York, (1973)

Wunderlich B., 1976

“Macromolecular Physics vol. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing”

Academic Press, New York, (1976)

Wunderlich B., 1980

“Macromolecular Physics vol. 3: Crystal Melting”

Academic Press, New York, (1980)

X

Xue G., 1997

“Fourier-transform Raman spectroscopy and its application for the analysis of polymeric materials”

Progress in Polymer Science, **22**, (1997), 313-406

Y

Young R.J., Bowden P.B., Ritchie J.M., Rider J.G., 1973

“Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene”

Journal of Materials Science, **8**, (1973), 23-26

Young R.J., Bowden P.B., 1973

“The structure of high-density polyethylene with single crystal texture”
Journal of Materials Science, **8**, (1973), 1177-1184

Young R.J., 1974

“A dislocation model for yield in polyethylene”
Philosophical Magazine, **30**, (1974), 85-94

Young R.J., 1991

“Characterization of Interfaces in Polymers and Composites using Raman Spectroscopy”
In Polymer Surfaces and Interfaces II
John Wiley & Sons, Feast W.J., Monro H.S., Richards R.W., Chichester, (1991)

Young R.J., 1994

“Raman Spectroscopy and Mechanical Properties”
In Characterization of Solid Polymers, New Techniques and Developments
Chapman & Hall, Spells S.J., London, (1994)

Young R.J., 1996

“Deformation Studies of Polymers using Raman Spectroscopy”
In Polymer Spectroscopy,
John Wiley & Sons, Fawcett A.H., Chichester, (1996)

Young R.J., Eichhorn S.J., 2007

“Deformation mechanisms in polymer fibres and nanocomposites”
Polymer, **48**, (2007), 2-18

Z

Zerbi G., Piseri L., 1968

“Dispersion curves and frequency distribution of isotactic polypropylene”
Journal of Chemical Physics, **49**, (1968), 3840

Zhang C., Hu H., Wang D., Yan S., Han C.C., 2005

“In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene”
Polymer, **46**, (2005), 8157-8161

Zhenkun L., Wei Q., Yilan K., Liu G., Hai Y., 2008

“Stress transfer of single fiber/microdroplet tensile test studied by micro-Raman spectroscopy”
Composites, **39 A**, (2008), 113-118

Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale

Dans cette étude, on se propose d'utiliser la spectroscopie Raman comme une méthode optique rapide et non-destructive pour la caractérisation microstructurale des matériaux polymères. L'objectif du travail est de fournir un ensemble de signatures spectrales Raman, dans le domaine des moyennes fréquences (150 à 3000 cm^{-1}), adaptée au suivi de la cristallinité, de l'orientation macromoléculaire et de l'endommagement volumique du polypropylène isotactique soumis à une sollicitation mécanique de traction uniaxiale. La pertinence des signatures spectrales sous-entend la mise en œuvre de corrélations avec d'autres techniques expérimentales éprouvées telles que les microscopies optique et électronique, la calorimétrie et la diffraction des rayons X.

La première partie de l'étude porte sur la recherche et la validation de ces signatures spectrales. En particulier, l'influence de la cristallinité sur la diffusion Raman est menée expérimentalement par le suivi in-situ de la fusion et de la cristallisation du polypropylène. Nous en dégageons principalement les bandes de diffusion Raman attribuées à la phase amorphe ($\bar{\nu} = 835 \text{ cm}^{-1}$) et cristalline ($\bar{\nu} = 809, 841, 973 \text{ et } 998 \text{ cm}^{-1}$). A partir de ces mesures nous définissons un critère spectral, \mathbf{R}_c , susceptible de suivre l'évolution du taux de cristallinité avec la déformation du polypropylène isotactique. De plus nous montrons que dans une configuration de polarisation particulière, certaines bandes de diffusion Raman sont affectées par l'orientation des macromolécules de la phase cristalline ($\bar{\nu} = 973 \text{ et } 998 \text{ cm}^{-1}$) et amorphe ($\bar{\nu} = 835 \text{ cm}^{-1}$). Nous en déduisons deux critères Raman, $\mathbf{R}_{\text{orient,c}}$ et $\mathbf{R}_{\text{orient,am}}$, respectivement aptes à décrire l'orientation des chaînes de la phase cristalline et amorphe du polypropylène. Enfin, nous montrons que l'intensité Raman est sensible à la densité de matière sondée et nous utilisons cette propriété sous la forme du critère spectral \mathbf{R}_{cav} pour déterminer la déformation volumique du polypropylène induite par le processus d'endommagement par cavitation. La seconde partie de l'étude s'appuie sur l'ensemble de ces signatures spectrales afin de suivre en temps réel la déformation du polypropylène. Pour cela nous utilisons un dispositif expérimental couplant le système de pilotage de la déformation VidéoTractionTM et un spectromètre Raman portatif. Les résultats permettent d'avoir avec un minimum d'essais mécaniques, une vue globale des mécanismes de la déformation uniaxiale du polypropylène isotactique, de la déformation viscoélastique au stade du durcissement structural en passant par la déformation plastique.