HAL
open science

# Approche multi-échelles dans les matériaux polymères : de la caractérisation nanométrique aux effets d'échelles

Thanh Loan Nguyen

## To cite this version:

Thanh Loan Nguyen. Approche multi-échelles dans les matériaux polymères : de la caractérisation nanométrique aux effets d'échelles. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2014. Français. NNT : 2014COMP1951 . tel-01127516

**HAL Id: tel-01127516**

**https://theses.hal.science/tel-01127516v1**

Submitted on 7 Mar 2015

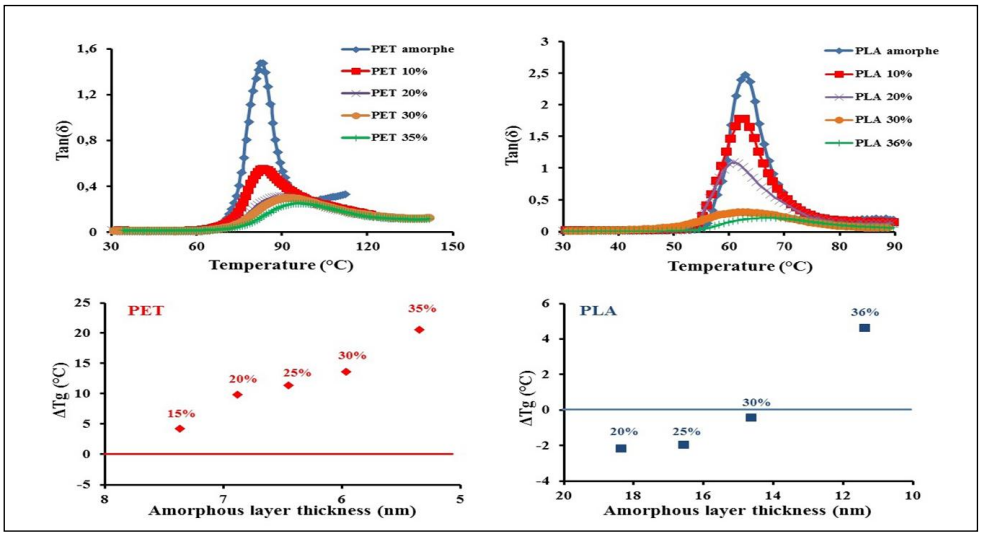
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par **Thanh Loan NGUYEN**

*Approche multi-échelles dans les matériaux polymères : de la caractérisation nanométrique aux effets d'échelles*

# Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC




Soutenue le 17 juin 2014
**Spécialité** : Mécanique avancée

D1951

THÈSE présentée par :

**Thanh Loan NGUYEN**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Technologie de Compiègne**

Champ disciplinaire : Mécanique avancée

# APPROCHE MULTI-ÉCHELLES DANS LES MATÉRIAUX POLYMÈRES : DE LA CARACTÉRISATION NANOMÉTRIQUE AUX EFFETS D'ÉCHELLES

Devant le jury composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| M. Bruno FAYOLLE | MCF, HDR | ENSAM Paris | Rapporteur |
| M. Maxence BIGERELLE | Professeur | Université de Valenciennes | Rapporteur |
| M. Stéphane BENAYOUN | Professeur | Ecole centrale de Lyon | Examinateur |
| Mme. Salima BOUVIER | Professeure | Université de Technologie de Compiègne | Examinateur |
| M. Pierre-Emmanuel MAZERAN | MCF, HDR | Université de Technologie de Compiègne | Examinateur |
| M. Fahmi BEDOUI | MCF | Université de Technologie de Compiègne | Examinateur |

# REMERCIEMENTS

*Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du groupe Mécanique et Morphologie des Surfaces et Interfaces du Laboratoire Roberval (UMR 7337) à l'Université de Technologie de Compiègne.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier mes deux directeurs de thèse, M. Fahmi BEDOUI et M. Pierre-Emmanuel MAZERAN, pour avoir encadré ce travail, ainsi que pour leur patience, leurs encouragements, et leurs nombreux précieux conseils scientifiques qui m'ont permis d'aboutir à la réalisation de ce travail.*

*J'exprime également ma sincère gratitude aux membres de jury :*

*A Monsieur Stéphane BENAYOUN, Professeur de l'Ecole centrale de Lyon, pour avoir accepté de présider mon jury.*

*A Monsieur Maxence BIGERELLE, Professeur de l'Université de Valenciennes et Monsieur Bruno FAYOLLE, Maître de Conférences, ENSAM, Paris, pour avoir accepté d'êtres mes rapporteurs.*

*A Madame Salima BOUVIER, Professeur de l'Université de Technologie de Compiègne, d'avoir accepté d'examiner cette thèse.*

*J'adresse également un grand merci de fond à mes collègues du laboratoire : Pierre Gelineau, Manh Hung HA, Isabelle pour votre aide inconditionnelle, et surtout pour votre bonne humeur qu'ils m'ont apportés.*

*Enfin, je remercie de tout mon cœur ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de ces années.*

# Table de matière

**Table de matière** ..... 3

**Introduction** ..... 1

**Chapitre 1** ..... 3

**Microstructure des polymères semi-cristallins** ..... 3

**1.1. Introduction** ..... 4

**1.2. Structure élémentaire** ..... 4

**1.2.1. Phase cristalline** ..... 4

*1.2.1.1. Microstructure de la phase cristalline* ..... 4

*1.2.1.2. Elasticité de la phase cristalline* ..... 6

**1.2.2. Phase amorphe** ..... 8

*1.2.2.1. Microstructure de la phase amorphe* ..... 8

*1.2.2.2. Comportement de la phase amorphe* ..... 9

**1.3. Mésostructure des polymères semi-cristallins** ..... 10

**1.3.1. Germination** ..... 10

**1.3.2. Croissance lamellaire : Théorie de Lauritzen-Hoffman** ..... 11

**1.3.3. Cinétique de la cristallisation** ..... 13

**1.4. Interaction cristal-amorphe : Effet de confinement de la phase amorphe** ..... 16

**1.5. Conclusion** ..... 19

**Chapitre 2** ..... 20

**Techniques de caractérisation** ..... 20

**2.1. Introduction** ..... 21

**2.2. Caractérisation structurale des polymères** ..... 22

**2.2.1. Détermination du taux de cristallinité** ..... 22

*2.2.1.1. Par densimétrie* ..... 22

*2.2.1.2. Par calorimétrie différentielle à balayage* ..... 24

*2.2.1.3. Par diffraction des rayons X aux grands angles* ..... 25

**2.2.2. Détermination des dimensions des cristallites par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) ..... 25**

**2.2.3. Caractérisation des épaisseurs des lamelles par diffraction des rayons X aux petits angles ..... 27**

**2.3. Caractérisation mécanique ..... 31**

**2.3.1. Comportement élastoplastique quasi-statique par essais de traction ..... 31**

**2.3.2. Mesure du comportement viscoélastique par spectromètre mécanique dynamique ..... 31**

**2.3.3. Mesure des propriétés en extrême surface par nanoindentation ..... 33**

*2.3.3.1. L'essai de dureté ..... 33*

*2.3.3.2. Indentation instrumentée à résolution nanométrique (nanoindentation) ..... 34*

**2.4. Conclusion ..... 41**

**Chapitre 3 ..... 43**

**Caractérisations structurales ..... 43**

**3.1. Introduction ..... 44**

**3.2. Détermination du taux de cristallinité en fonction du temps de recuit ..... 44**

**3.2.1. Mesure du taux de cristallinité par la densimétrie ..... 45**

**3.2.2. Mesure du taux de cristallinité par DSC ..... 46**

**3.2.3. Mesure du taux de cristallinité par la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) ..... 47**

**3.3. Détermination de la fraction des phases amorphes par DSC ..... 52**

**3.4. Analyse par Diffraction des Rayons X (XRD) ..... 55**

**3.4.1. Analyse des dimensions de cristallite par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) ..... 55**

**3.4.2. Analyse de la périodicité amorphe-cristalline par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) ..... 56**

**3.5. Conclusion ..... 69**

**Chapitre 4 ..... 70**

**Caractérisations mécaniques ..... 70**

**4.1. Introduction ..... 71**

**4.2. Essais macroscopiques ..... 71**

**4.2.1. Essais de traction ..... 71**

4.2.2. Essais de DMA ..... 74
4.3. Caractérisation mécanique par nanoindentation ..... 91
4.3.1. Protocole expérimental ..... 91
4.3.2. Détermination des propriétés mécaniques par le modèle EVEPVP ..... 94
4.3.3. Discussion sur les différences observées entre DMA et nanoindentation ..... 102
4.4. Conclusion ..... 107
Chapitre 5 ..... 111
Modélisation micromécanique ..... 111
5.1. Introduction ..... 112
5.2. Principe d'homogénéisation ..... 112
5.3. Modèle de Mori-Tanaka ..... 114
5.4. Modèle de Hashin-Shtrickman ..... 114
5.5. Comparaison du comportement expérimental et du comportement théorique ..... 115
5.5.1. Problème d'anisotropie de la phase cristalline ..... 115
5.5.2. Effet du confinement sur l'approche micromécanique ..... 117
*5.5.2.1. Cas du PET ..... 117*
*5.5.2.2. Cas du PLA ..... 124*
5.6. Conclusions ..... 129
Conclusion générale ..... 129
Perspectives ..... 131
Références ..... 132

# Introduction

Bien que les polymères naturels, tels que le bois, le cuir, le caoutchouc ou les fibres (laine, lin) soient utilisés par l'homme depuis la nuit des temps, la synthèse et l'utilisation des polymères synthétiques n'ont réellement décollé que dans les années 1930-1950. Parallèlement au développement de nouvelles synthèses de polymères, les dernières décennies ont vu l'explosion de l'utilisation des polymères pétrosourcés dans de nombreux secteurs (transport, mobilier, électroménager, emballage, médical…). En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer et présentant des propriétés fonctionnelles intéressantes. Ces matériaux semblent encore promis à évoluer et à étendre leur domaine d'application. Néanmoins, ces polymères sont menacés d'une part par la raréfaction et l'augmentation prévisible des produits issus de la pétrochimie, et d'autre part, par l'augmentation des exigences environnementales (faibles biodégrabilités, difficulté du recyclage…). Ainsi, depuis plusieurs décennies, les polymères pétrosourcés sont petit à petit mis en concurrence avec des polymères agrosourcés issus de la chimie verte actuellement en plein essor.

Bien que les polymères soient très utilisés, leur comportement mécanique reste encore insuffisamment compris alors que leur mise en œuvre, dans des conditions diverses, demande une connaissance approfondie de leur comportement physique. Les aspects – conception, production, propriétés – sont étroitement liés. En particulier, le lien entre fabrication, paramètres microstructuraux et propriétés doit d'être bien connu afin d'optimiser le matériau par rapport à son utilisation. C'est particulièrement le cas des polymères semi-cristallins qui comprennent à la fois une phase amorphe et une phase cristalline. Néanmoins, la caractérisation de leur structure n'est pas facile en raison de la microstructure multi-échelles complexe des polymères semi-cristallins. Le poly(éthylène téréphtalate) – PET et le poly(acide lactique) – PLA sont des polymères très utilisés dans le quotidien, particulièrement dans le secteur de l'emballage, ce qui fait d'eux des polymères semi-cristallins modèles pour l'étude du comportement mécanique et de sa relation avec leur organisation structurelle. La différence dans leur structure macromoléculaire explique la différence de comportements physiques et mécaniques.

Des nombreuses recherches portent sur la cristallisation du PET et PLA et son influence sur la microstructure, et indirectement sur les propriétés physiques et mécaniques. Comme la microstructure des polymères semi-cristallins s'organise de manière différente aux différentes échelles, les analyses physiques et mécaniques doivent être faites à plusieurs échelles pour comprendre les modifications structurelles lors de la cristallisation. Cette microstructure complexe est d'ailleurs conditionnée par les paramètres moléculaires et par les conditions de cristallisation.

Les polymères semi-cristallins peuvent être considérés comme des matériaux composites : à l'échelle mésoscopique on retrouve une structure homogène constituée de sphérolites, et à l'échelle nanométrique, ils ont une structure hétérogène constituée de deux phases : une phase amorphe qui peut être considérée comme la matrice et une phase cristalline qui peut être considérée comme des renforts. L'utilisation de plus en plus fréquente de ce type matériau exige une bonne connaissance de leur loi de comportement. Actuellement, des nombreuses méthodes de modélisation micromécanique sont développées pour avoir une meilleure prédiction du comportement mécanique macroscopique des polymères semi-cristallins. Ces méthodes se basent sur l'homogénéisation des milieux hétérogènes et nécessitent de connaître à l'échelle de la microstructure les propriétés mécaniques des phases constituantes, leurs proportions et les dimensions géométriques de la phase cristalline. Néanmoins, il est difficile de mettre en évidence ces dernieres. Eshelby et al [1973] ont néanmoins mis en évidence les dimensions géométriques de la phase cristalline en supposant qu'elle peut être considérée comme des inclusions sous différentes formes : sphères, sphéroïdes, … avec des variantes de rapport d'aspect. Comme les polymères ont un comportement viscoélastique, la phase amorphe est considéré comme viscoélastique isotrope. La phase cristalline est élastique anisotrope, mais pour être facilement intégrée dans les modèles micromécaniques, elle est considérée comme élastique isotrope.

L'objectif de ce travail est donc de déterminer le comportement mécanique et la structure de deux polymères semi-cristallins (PET, PLA) à différentes échelles, puis à partir de ces données, d'étudier la pertinence des méthodes d'homogénéisation sur la détermination du comportement macroscopique de ces matériaux aux petites déformations. Dans la première partie, nous présenterons une synthèse bibliographique sur la microstructure des polymères semi-cristallins ainsi que sur les matériaux étudiés. Ensuite, les techniques de caractérisation expérimentale utilisées pour étudier le comportement structural, morphologique et mécanique des polymères semi-cristallins seront décrites. Les propriétés structurales, morphologiques (l'épaisseur de phases constituantes) et mécaniques (module d'élasticité) sont étudiées en fonction du taux de cristallinité à différentes échelles. Ces techniques sont non seulement nécessaires pour mettre en évidence expérimentalement leurs lois de comportement mais aussi pour nous permettent de déterminer les données d'entrée pour les calculs de simulation micromécanique. En d'autres termes, elles sont indispensables pour la validation de ces derniers. Enfin dans la dernière partie, nous présenterons les différents modèles micromécaniques utilisés pour approcher le comportement macroscopique des polymères semi-cristallins : le modèle de Mori-Tanaka et le modèle de Hashin-Strickman.

# Chapitre 1

# Microstructure des polymères semi-cristallins

## 1.1. Introduction

L'élaboration de polymères semi-cristallins dont les propriétés fonctionnelles sont optimisées requiert une bonne connaissance de la relation entre leur comportement mécanique et leur microstructure. Cette microstructure est fonction des paramètres moléculaires (masse moléculaire, taux de réticulation) et des conditions de mise en forme et notamment des conditions de cristallisation. Les polymères semi-cristallins présentent des structures différentes aux différentes échelles. A l'échelle macroscopique, un polymère semi-cristallin peut être considéré comme un matériau homogène ou coexiste une ou plusieurs phases amorphes et de lamelles cristallines. Les connaissances détaillées de la structure et des propriétés mécaniques de chacune de ces phases sont nécessaires pour prédire le comportement mécanique macroscopique du matériau. La première partie de ce chapitre va décrire la microstructure, à différentes échelles, des phases constitutives des polymères semi-cristallins. Nous y présenterons notamment les effets de confinement de la phase amorphe générée par la présence des lamelles cristallines pendant la phase de cristallisation. Ensuite, nous allons nous intéresser aux comportements mécaniques des phases cristallines et amorphes des polymères.

## 1.2. Structure élémentaire

Une chaîne de polymère est formée par la répartition d'unités de base appelées monomères. Elle peut être linéaire ou ramifiée. A l'échelle microscopique, l'organisation de différentes manières des chaînes peut former soit un polymère amorphe soit un polymère semi-cristallin. La structure des polymères semi-cristallins est caractérisée par la coexistence de plusieurs phases : une ou plusieurs phases amorphes et une phase cristalline [1] (Figure 1.1).

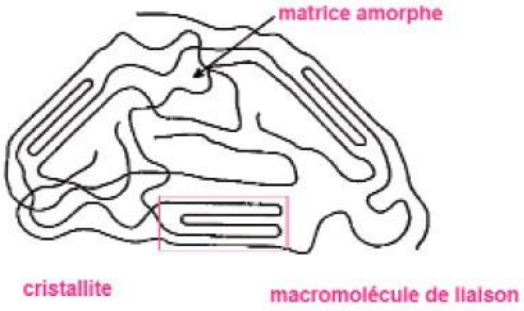



*Figure 1.1: Schéma d'une structure semi-cristalline des polymères [1].*

Leur structure ainsi que leurs caractéristiques sont détaillés ci-dessous.

### 1.2.1. Phase cristalline

#### *1.2.1.1. Microstructure de la phase cristalline*

La structure cristalline peut être considérée comme le résultat de la répétition périodique dans l'espace d'une maille élémentaire ce qui génère des zones ordonnées. Ces zones ordonnées sont constituées par des chaînes alignées parallèlement les unes aux autres (Figure 1.1). L'organisation des zones ordonnées dans un polymère semi-cristallin est observée différemment en fonction des différentes échelles :

- Le réseau cristallin qui est consisté de mailles élémentaires dont les paramètres de maille sont de l'ordre de l'angström. Une maille élémentaire étant un ensemble des segments de chaîne qui s'organisent régulièrement.
- Les lamelles cristallines qui sont des ensembles de chaînes repliées dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
- Les sphérolites sont des agrégats de lamelles sous forme de sphères dont la taille est de l'ordre du micromètre (de 10 à 100 microns).

*Réseau cristallin*

A l'état liquide, les molécules de polymère sont désordonnées sous forme de pelotes. A la température de cristallisation, les chaînes moléculaires se rapprochent les unes des autres en se mettant en parallèles jusqu'à un état d'équilibre où les chaînes moléculaires s'arrangent régulièrement. Cet arrangement forme une zone ordonnée qui peut être définie par un réseau cristallin [2] [3]. Cependant, l'ordre sera très différent dans la direction des chaînes et dans le plan perpendiculaire à celles-ci.

Les réseaux cristallins de polymère les plus rencontrés sont : monoclinique, triclinique, orthorhombique, quadratique et rhomboédrique (trigonal). La figure 1.2 montre la structure cristalline du polyéthylène téréphtalate (PET) donnée par Bunn et al. en 1954 [4]. Les paramètres de la maille triclinique sont les suivants : a = 0,457 nm, b = 0,595 nm, c = 1,075 nm [2] [4].

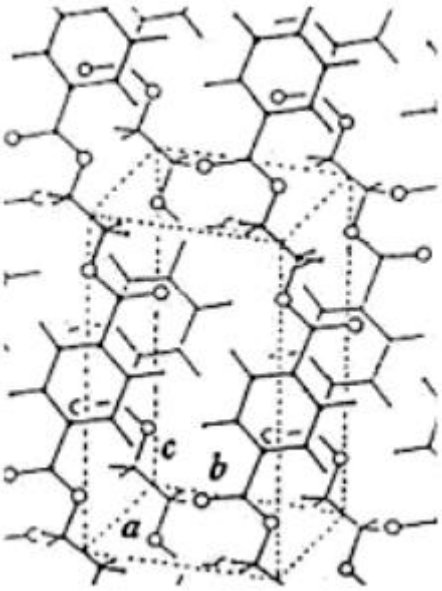



*Figure 1.2: Maille élémentaire triclinique de la phase cristalline du PET [5].*

Un polymère peut exister sous différents réseaux cristallins tel que poly(acide lactique) (PLA) [4] [5] [6] [7] : orthorhombique forme $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$.

Due à la différence entre des liaisons intramoléculaires (van der Walls) et intermoléculaires (covalent), les cristaux polymères sont fortement anisotropes d'un point de vue mécanique. La cohésion dans l'axe $\vec{c}$ est plus grande que celle des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$.

*Les lamelles cristallines*

La structure d'un polymère semi-cristallin est formée de la zone cristalline où les chaînes moléculaires sont ordonnées et de la zone amorphe où les chaînes sont désordonnées (Figure 1.1). Les zones cristallisées sont plus denses que les zones amorphes. Les lamelles ont généralement de 10 à 20 nm d'épaisseur [1] [8], c'est-à-dire une épaisseur bien inférieure à la longueur des chaînes macromoléculaires, qui sont d'environ 10 à 20 µm de longueur [2] [3] (Figure 1.3).

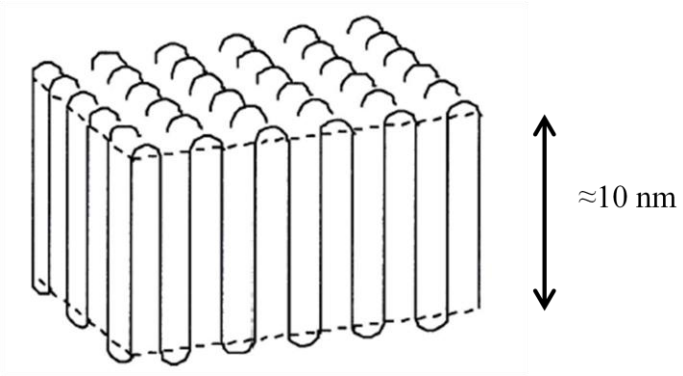



*Figure 1.3: Modèle de repliement des chaînes dans un monocristal [2] [3].*

On peut constater qu'une même chaîne macromoléculaire peut appartenir à la fois à des zones amorphes et à des zones cristallines (Figure 1.1). Elles sont les molécules de liaisons qui assurent la liaison entre les zones cristallines.

On remarque que l'épaisseur des lamelles cristallines ainsi que de la phase amorphe interlamellaire peut être influencée par des conditions de recristallisation : la température de recristallisation et la vitesse de refroidissement.

#### *1.2.1.2. Elasticité de la phase cristalline*

La phase cristalline d'un polymère semi-cristallin a généralement un comportement parfaitement élastique linéaire qui est caractérisé par la loi de Hooke : $\sigma = E\varepsilon$. Le module élastique de la région cristalline est élevé.

La phase cristalline est caractérisée mécaniquement par son tenseur de rigidité $C_{ijkl}$ qui est défini par : $\sigma_{ij} = C_{ijkl}.\varepsilon_{kl}$. Les tenseurs de rigidité des cristallites de plusieurs polymères semi-cristallins ont été déterminés dans de nombreuses études de Ward [9] [10] [11] et Rutledge [12] (Tableau 1.1).

*Tableau 1.1 : Tenseurs de rigidité de la phase cristalline de quelques polymères.*

| Matériau | Tenseur de rigidité |
|---|---|
| PE [13] | $C_{PE}^{c} = \begin{pmatrix} 7.0 & 3.8 & 4.7 & 0 & 0 & 0 \\ 3.8 & 7.0 & 3.8 & 0 & 0 & 0 \\ 4.7 & 3.8 & 81 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.6 \end{pmatrix}$ |
| PP [14] | $C_{PP}^{c} = \begin{pmatrix} 7.78 & 3.91 & 3.72 & 0 & 0.9 & 0 \\ 3.91 & 11.55 & 3.99 & 0 & -0.36 & 0 \\ 3.72 & 3.99 & 42.44 & 0 & -0.57 & -0.12 \\ 0 & 0 & 0 & 4.02 & 0 & 0 \\ 0.9 & -0.36 & -0.57 & 0 & 3.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.12 & 0 & 2.99 \end{pmatrix}$ |
| PET [15] | $C_{PET}^{c} = \begin{pmatrix} 7.70 & 5.46 & 5.07 & 0 & 0 & 0 \\ 5.46 & 7.70 & 5.07 & 0 & 0 & 0 \\ 5.07 & 5.07 & 118 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.62 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.12 \end{pmatrix}$ |
| PLA [11] | $C_{PLA}^{c} = \begin{pmatrix} 13.74 & 6.16 & 6.12 & 0 & 0 & 0 \\ 6.16 & 10.45 & 6.04 & 0 & 0 & 0 \\ 6.12 & 6.04 & 40.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3.4 \end{pmatrix}$ |

Un cristal de polymère est fortement anisotrope au point de vue mécanique [3]. Par exemple dans le cas du polyéthylène [5], la direction $\vec{c}$ est très rigide puisque les chaînes sont reliées par des liaisons covalentes, donc fortes. Par contre, dans les directions orthogonales ($\vec{a}$ ou $\vec{b}$) la rigidité est faible ; elle est due aux liaisons extramoléculaires (van der Waals). En conséquence, le module d'Young mesuré suivant l'axe $\vec{c}$ du PE est très élevé : 240 GPa, il est 100 fois plus faible dans les directions transverses à $\vec{c}$ [16] [17]. Sakurada et al. [17] ont déterminé expérimentalement le module d'élasticité de la région cristalline dans plusieurs polymères orientés. Pour le PET, le module d'élasticité suivant l'axe $\vec{c}$ ($C_{33}$) est égal à 118 GPa [15]. Pour PLA, cette valeur est égale à 40 GPa [11].

### 1.2.2. Phase amorphe

#### *1.2.2.1. Microstructure de la phase amorphe*

Lorsque l'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas atteint, on obtient une structure amorphe. Autrement dit, une phase amorphe est une phase où il y a l'absence d'ordre à longues distances [1] [8]. Elle est souvent représentée à un « plat de spaghettis cuit » (Figure 1.4). La structure amorphe des polymères est liée directement à la flexibilité des chaînes qui est définie par plusieurs termes : la longueur de chaîne, la ramification, l'effet d'encombrement spatial. Elle est particulièrement due à la possibilité de rotation autour des liaisons σ qui sont des liaisons principales dans le squelette des chaînes macromoléculaires [1].

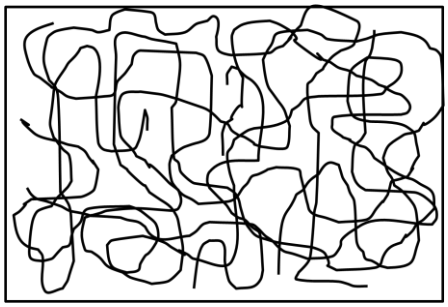


*Figure 1.4: Schéma d'une structure amorphe [1].*

Un polymère amorphe peut être obtenu par un refroidissement très rapide du matériau à partir de l'état fondu (ou liquide), par la présence de ramifications, réticulations ou de groupements de grande taille au sein du monomère empêchant l'organisation périodique de la structure. Aux basses températures, les polymères sont durs et cassants. En revanche, aux hautes températures, ils sont mous et visqueux [1]. Un polymère amorphe est généralement caractérisé physiquement par la température de transition vitreuse ($T_g$). La transition vitreuse a été observée pour la première fois sur des élastomères (caoutchouc naturel) mais très rapidement, elle a été constatée sur l'ensemble des polymères non réticulés, en conséquence les thermoplastiques. La transition vitreuse est un phénomène liée à la possibilité de mouvements de segments de chaînes macromoléculaires au sein de la phase amorphe. Au-dessus de cette température, le polymère amorphe passe du comportement vitreux au comportement caoutchoutique (Figure 1.5). A l'état caoutchoutique, le polymère se caractérise par un module d'élasticité faible. Il correspond à une grande capacité de déformation de manière réversible liée à une plus grande mobilité des chaînes moléculaires. En dessous de la $T_g$, sur le plateau vitreux, les matériaux sont beaucoup plus rigides, peu ductiles voire parfaitement fragiles [2] [3].

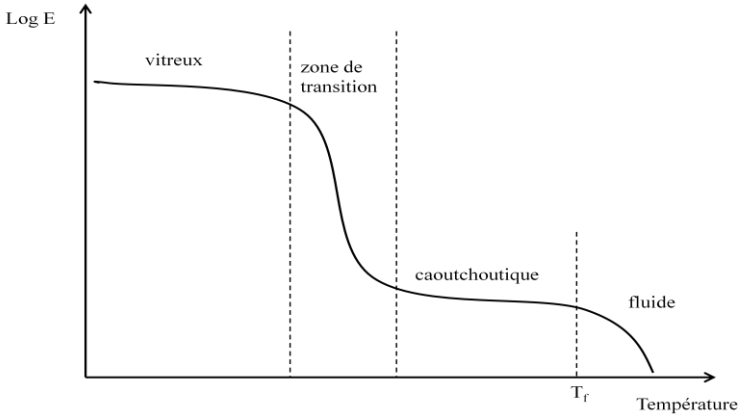



*Figure 1.5: Variation du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température.*

La température de transition vitreuse d'un polymère amorphe dépend de plusieurs paramètres structuraux : la rigidité de la chaîne principale, les groupes latéraux, l'effet de l'isomérie, la masse moléculaire, la réticulation… [1] [2] [3]. Le tableau 1.2 donne la température de transition vitreuse de différents polymères.

*Tableau 1.2 : Température de transition vitreuse de quelques polymères.*

| **Polymères** | **Tg (°C)** |
|---|---|
| Poly méthyle métacrylate (PMMA) | 105 |
| Poly styrène (PS) | 100 |
| Poly vinyle chlorure (PVC) | 87 |
| Poly éthylène téréphtalate (PET) | 79 |
| Poly acide lactique (PLA) | 60 |
| Poly caprolactam (PA6) | 50 |
| Ethylcellulose | 43 |
| Poly vinyle acétate (PVA) | 29 |
| Poly méthyle acrylate (PMA) | 9 |
| Caoutchouc naturel | -72 |

La température de transition vitreuse du PET et PLA est environ égale à 80°C et à 60°C respectivement. Ces matériaux sont donc à l'état vitreux à la température ambiante. Bédoui et al. [18] ont mesuré le module élastique et le coefficient de Poisson de PET purement amorphe par des essais de traction. La valeur du module d'élasticité est égale à 2.6 GPa et celle du coefficient de Poisson est estimée à 0,4.

#### *1.2.2.2. Comportement de la phase amorphe*

*Phase amorphe à l'état caoutchoutique*

Pour les polymères ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante, la phase amorphe a un comportement caoutchoutique à température ambiante. Il s'agit d'une élasticité non linéaire, n'obéissant pas à la loi de Hooke. Ce type de comportement correspond aux longues chaînes amorphes qui peuvent chacunes prendre une

infinité de conformations possibles [1]. La phase amorphe à l'état caoutchoutique est caractérisée par le module de cisaillement au-delà de la $T_g$ [19] qui est défini par la théorie d'élasticité caoutchoutique :

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \tag{1.1}$$

Avec ρ est la masse volumique de la phase amorphe, R est la constante de gaz parfaits et $M_e$ est la masse molaire entre enchevêtrements.

*Phase amorphe à l'état vitreux*

Pour les polymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante, la phase amorphe a un comportement vitreux à la température ambiante : le PET et le PLA par exemple. Aux faibles contraintes, la déformation varie linéairement avec la contrainte. Le comportement est donc élastique linéaire, et la loi de comportement obéit à la loi de Hooke. En-dessous de la Tg, les mouvements des chaînes principales et le glissement des segments sont bloqués. Le module d'élasticité de la phase amorphe est important.

Néanmoins, la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a un comportement mécanique plus complexe dû à l'effet du confinement. En effet, le confinement généré par les lamelles cristallines réduit la mobilité des chaînes macromoléculaires, et augmente donc le module. Les travaux récents de Bédoui et al [20] ont montré l'effet du confinement sur les propriétés mécaniques de la phase amorphe dans PET semi-cristallins. Il a montré que le module de la phase amorphe augmente avec le taux de cristallinité. En effet, en présence de la phase cristalline, les propriétés de la phase amorphe peuvent évoluer.

## 1.3. Mésostructure des polymères semi-cristallins

Sous certaines conditions thermodynamiques, la phase amorphe peut cristalliser. En fonction des conditions thermodynamiques (isotherme/anisotherme), plusieurs microstructures peuvent apparaitre.

La cristallisation est une transition de phase où les molécules initialement désordonnées s'organisent pour former un réseau cristallin. Cette transformation peut se produire soit à l'état fondu, soit à partir d'une solution diluée de polymère. Pour la cristallisation à partir de l'état fondu, les molécules de polymères doivent avoir une mobilité suffisante pour pouvoir s'ordonner. Certains polymères ayant des monomères trop rigides ou peu mobiles ne cristalliseront pas quelles que soient les conditions [3] : les thermodurcissables, les copolymères statistiques 50/50. Par ailleurs, la vitesse de refroidissement ne doit pas être trop élevée pour que les molécules aient suffisamment de temps pour réaliser un édifice cristallin.

Le mécanisme de la cristallisation se divise en deux étapes : germination et croissance lamellaire.

### 1.3.1. Germination

La germination aussi appelée la nucléation consiste à la formation de germes stables de structure cristalline dans le fondu des polymères. La germination est due soit à des

fluctuations thermiques à l'état fondu (germination homogène) soit à la présence d'impuretés et de bords du récipient contenant la solution (germination hétérogène) [16]. La vitesse de la germination est exprimée en nombre de germes formés par unité de volume et de temps.

Un germe est généralement représenté par un parallélépipède rectangulaire défini par son épaisseur l. Ce parallélépipède représente un segment de chaîne de longueur égale à l'épaisseur du cristal (Figure 1.6).

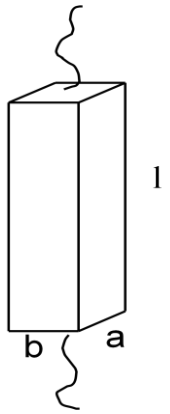



*Figure 1.6: Schéma d'un germe représenté sous forme d'un parallélépipède [16].*

Selon la condition de stabilité thermodynamique d'un cristal lamellaire, son épaisseur critique, $l^*$ , à partir de laquelle le germe peut se développer, peut être définie par :

$$l^* = \frac{2\sigma_e T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} \tag{1.2}$$

Où $\sigma_e$ est l'énergie libre de surface, $\Delta h_f$ est l'enthalpie de fusion par unité de volume, $T_f^0$ est la température de fusion d'un cristal parfait et $\Delta T$ est la différence entre $T_f^0$ et la température d'observation T. $\Delta T$ est aussi appelé surfusion. Au-dessous de cette épaisseur critique, le germe ne peut pas se développer, en revanche, pour qu'un germe grossisse, il faut qu'il ait une taille supérieure à la taille critique.

### 1.3.2. Croissance lamellaire : Théorie de Lauritzen-Hoffman

Lauritzen-Hoffman [16] [21] a développé une description de la croissance cristalline à l'échelle microscopique. En effet, la croissance cristalline s'effectue par le dépôt successif des segments de chaînes sur les surfaces latérales du germe initial. Ce processus peut se faire par complétion d'une couche à partir d'un germe unique grâce au dépôt successif de proche en proche des segments de chaînes ou par le dépôt des germes secondaires qui développent ainsi de suite plusieurs couches (Figure 1.7)

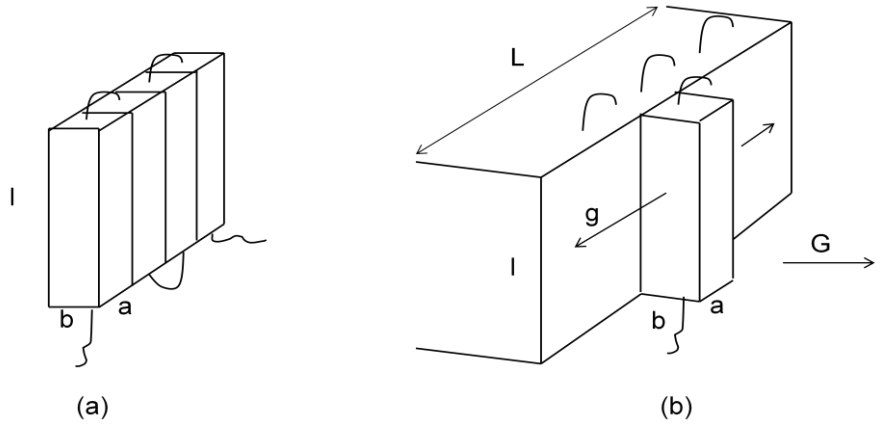



*Figure 1.7: Modèle de la croissance lamellaire par (a) remplissage d'une couche et (b) du dépôt de germe [16].*

La vitesse de croissance des lamelles G aussi appelée la vitesse de croissance radiale des sphérolites est exprimée en fonction de la vitesse i de dépôt des germes et la vitesse g de remplissage d'une couche et en fonction du régime de croissance. Selon Hoffman et ses collaborateurs [21], il y a trois régimes de croissance :

- Régime I : La complétion d'une couche est plus rapidement que le dépôt d'un germe (g >> i). La vitesse de croissance est donc proportionnelle à la vitesse de dépôt des germes secondaires i. Ce régime a lieu aux faibles surfusions, c'est-à-dire aux températures élevées.

- Régime II : Les vitesses i et g sont proches. La complétion d'une couche a donc lieu simultanément avec la germination secondaire. Ce régime se fait aux surfusions intermédiaires.

- Régime III : Pour de fortes surfusions, c'est-à-dire aux températures faibles, la vitesse de création des germes est beaucoup plus élevée que celle de complétion d'une couche (i >> g).

Les différents régimes de croissance sont montrés schématiquement à la figure 1.8 :

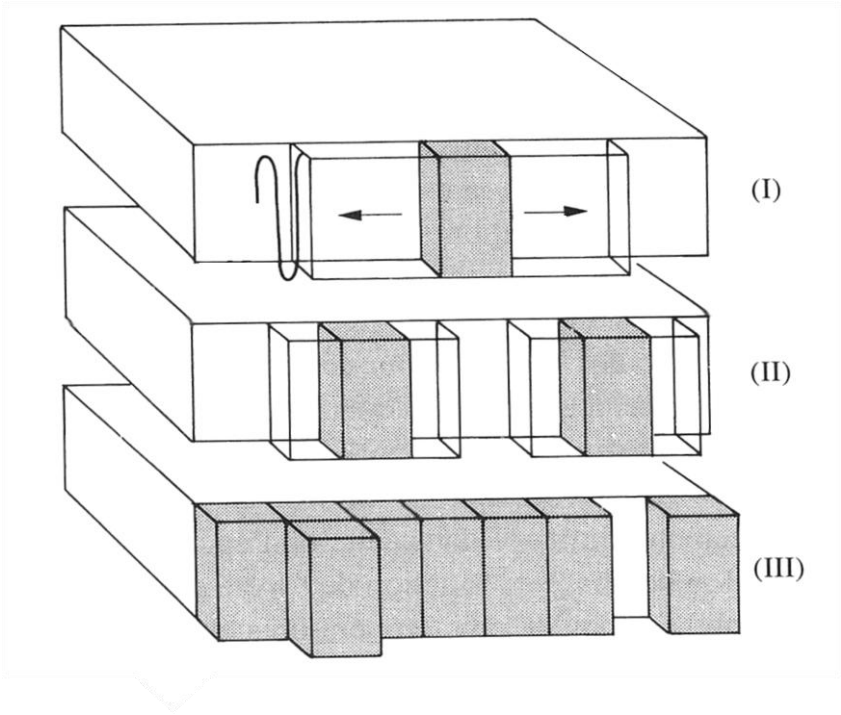



*Figure 1.8: Les trois régimes de croissance cristalline [16].*

La croissance lamellaire est influencée par quelques paramètres moléculaires : la masse molaire, la présence de branchements.

### 1.3.3. Cinétique de la cristallisation

Les polymères semi-cristallins peuvent être obtenus par des traitements thermiques : isotherme (cristallisation à partir du fondu à une température donnée) ou non isotherme (vitesse de refroidissement constante et suffisamment lente). Il y a des nombreux traitements thermiques possibles mais ce travail porte seulement sur le recuit (cristallisation isotherme utilisé pour la préparation des échantillons).

Le recuit d'un polymère consiste à maintenir pendant un certain temps le polymère à une température au-dessus de la température de transition vitreuse et en-dessous de la température de fusion. Ceci dans le but de créer des zones ordonnées au sein du matériau. La température de recuit et le temps de maintien sont essentiels pour obtenir différents taux de cristallinité. Si la température de recuit est supérieure à la température de transition vitreuse et inférieure à la température de cristallisation, on parle de cristallisation à l'état surfusion. La figure 1.9 présente la nucléation et la croissance au cours de recuit du poly(L-lactique acide) à 130°C [22]. Le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin dépend de la température et du temps pendant lequel les échantillons amorphes sont recuits.

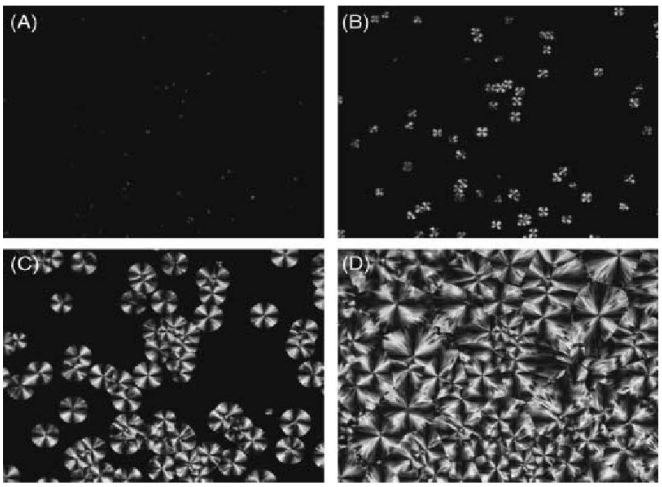



*Figure 1.9: Micrographies optiques de la cristallisation de Poly(L-lactique acide) à 130 °C après (A) 2 min, (B) 4 min, (C) 9 min and (D) 35 min [22].*

La cinétique de la cristallisation isotherme des polymères est souvent étudiée par la loi d'Avrami [23] [24] [25]. Elle est généralement exprimée sous l'équation suivante :

$$X_c = 1 - \exp\left(-kt^n\right) \tag{1.3}$$

dans laquelle $X_c$ est le taux de cristallinité en volume, t est le temps de cristallisation, k est une constante qui dépend de la température, de la géométrie de croissance (homogène ou hétérogène), de la vitesse de croissance et du nombre de germes par unité de volume. La valeur de l'exposant d'Avrami, *n*, qui décrit la dimensionnalité de croissance cristalline, est donné dans le tableau 1.3:

*Tableau 1.3 : Valeurs de l'exposant d'Avrami « n » pour différents types de nucléation et des géométries de croissance [26].*

| Dimensionnalité de la croissance | Nucléation hétérogène | Nucléation homogène |
|---|---|---|
| 3 dimensions | $3 \leq n \leq 4$ | n = 4 |
| 2 dimensions | $2 \leq n \leq 3$ | n = 3 |
| 1 dimension | $1 \leq n \leq 2$ | n = 2 |

Lors de la cristallisation à partir de l'état fondu, les lamelles cristallines s'assemblent radialement pour former des sphérolites (Figure 1.10). Il s'agit en réalité d'une multitude de lamelles dont les deux extrémités sont respectivement au centre et à la surface de la sphère. La taille des sphérolites varie d'un micron à plusieurs millimètres. La taille des sphérolites et sa distribution dépendent forcément des conditions de cristallisation : la température de recuit de polymère, la vitesse de refroidissement,…

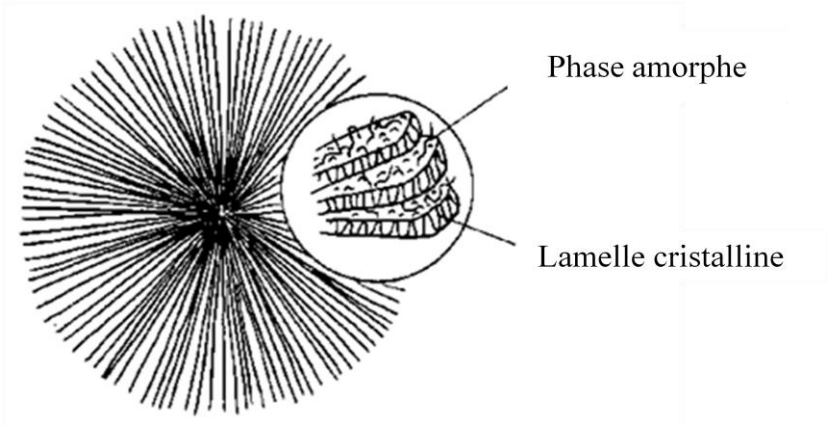



*Figure 1.10: Structure d'un sphérolite [3].*

La croissance des sphérolites à partir de germes est schématisée dans la figure 1.11. Il s'agit d'une croissance radiale des lamelles à partir du noyau. Cette croissance est limitée par le développement des sphérolites voisins.

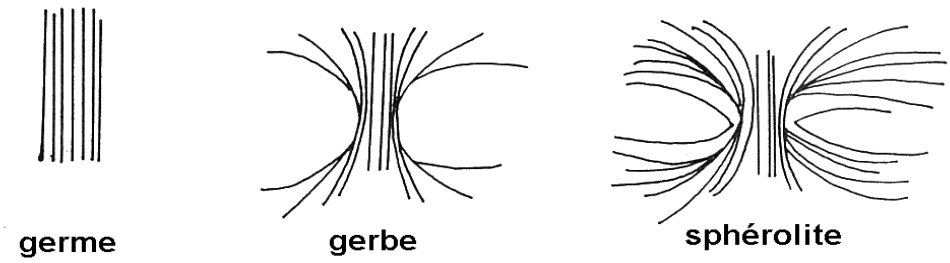



*Figure 1.11: Formation d'un sphérolite à partir d'un germe [1].*

La figure 1.11 montre le développement d'un sphérolite à partir d'un germe qui est constitué par des brins allongés. Ensuite, les brins de ce germe se « referment » sur eux-mêmes pour former une symétrie sphérique et uniforme dans toutes les directions [1]. Néanmoins, dans de nombreux cas, la structure d'un sphérolite est beaucoup plus complexe.

Après le refroidissement du matériau à partir de l'état surfusion, une partie du polymère reste non cristallisé : c'est la phase amorphe. Nous pouvons alors définir le taux de cristallinité qui représente la quantité de zone cristalline contenue dans un polymère.

Le taux de cristallinité $X_m$ en masse est le rapport :

$$X_m = \frac{masse\ de\ phase\ cristalline}{masse\ totale} \tag{1.4}$$

Et le taux de cristallinité en volume $X_v$ est relié avec le taux de cristallinité en masse par l'équation :

$$X_v = \frac{\rho_c}{\rho} X_m \tag{1.5}$$

Avec $\rho_c$ et $\rho$ sont la masse volumique de l'état cristallin et semi-cristallin respectivement.

Une macromolécule ne pouvait jamais être parfaitement ordonnée [1], on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin.

## 1.4. Interaction cristal-amorphe : Effet de confinement de la phase amorphe

Les premières études des polymères semi-cristallins basées sur le modèle de deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline de taille nanométrique dans une ou plusieurs directions. Néanmoins, la phase amorphe dans la structure semi-cristalline est complexe. La région amorphe de la structure semi-cristalline se distribue soit de manière interlamellaire soit de manière intersphérolitique (Figure 1.12) [26]:

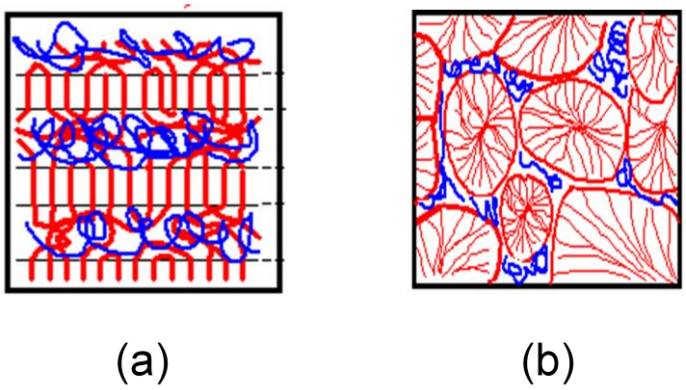



*Figure 1.12: Distribution schématique de la phase amorphe (a) interlamellaire et (b) intersphérolitique [26].*

En effet, il est connu que le découplage entre les phases cristallines et amorphes est en général incomplet, en raison de la longueur des molécules polymères qui est beaucoup plus longue que les dimensions des nanophases, et en raison de contraintes géométriques. Par conséquent, une analyse détaillée doit tenir compte également d'une nanophase intermédiaire qui se trouve à l'interface entre les phases cristallines et amorphes [27]. Patrick et al [3] considère que la région interlamellaire peut être décrite par une phase amorphe mobile qui serait entourée (ou prise en sandwich) par deux couches amorphes rigides adjacentes aux lamelles cristallines (Figure 1.13). Cette phase intermédiaire est non-cristalline et provient de la poursuite de la cristallisation partielle des macromolécules qui traversent la frontière de phases. Elle est généralement nommé la phase amorphe rigide (RAF : rigid amorphous fraction en anglais) car sa mobilité est limitée par rapport à la mobilité de la phase amorphe libre [28] [29] [30] [31]. Elle est moins dense que la phase cristalline et plus dense que la phase amorphe libre.

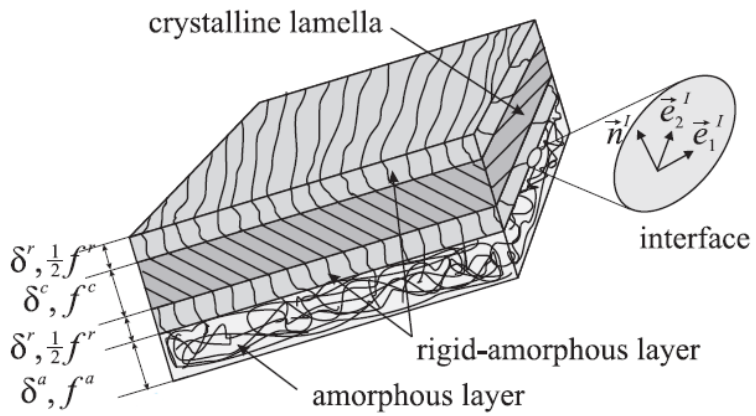



*Figure 1.13: Représentation de la région amorphe interlamellaire [3].*

En effet, au cours de la croissance des sphérolites, la mobilité des chaînes macromoléculaires est réduite en raison des contraintes mécaniques imposées par des cristaux sur les zones amorphes adjacentes [26] [30]. La phase amorphe est donc dite confinée et considérée comme étant rigide. La présence de cette troisième phase va également affecter le comportement de la phase amorphe mobile. Par conséquent, le phénomène de relaxation d'enthalpie diminue avec l'augmentation de la phase amorphe rigide [29] [32] ce qui est exprimé en DSC (Differential Scanning Calorimétry) par la diminution de la chute d'enthalpie à la transition vitreuse. La température de transition vitreuse du polymère semi-cristallin est généralement supérieure à sa valeur de départ avant la cristallisation [20][31]. Le changement de la microstructure et de la fraction de la phase amorphe rigide vont modifier les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins. En effet, le comportement des nanophases est important pour les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et d'autres propriétés macroscopiques.

La première étude expérimentale de mise en évidence de l'existence de la phase amorphe rigide a été rapportée par Menczel et Wunderlich pour plusieurs polymères semi-cristallins [33] [34] [35] [36]. Pour la transition vitreuse de poly(ethylène téréphtalate) (PET), le pic d'hystérésis qui se situe à la transition vitreuse dans les analyses thermiques par DSC (Differential Scanning Calorimetry) disparait progressivement quand la cristallinité augmente. Il a été trouvé que seul la phase amorphe mobile intervient à la transition vitreuse pendant les essais de DSC. Dans le même temps, il a été noté que le changement de capacité thermique $\Delta C_p$ des échantillons de PET de cristallinité élevée était beaucoup plus faible que ce qui pourrait être attendu sur la base de la cristallinité calculée à partir de la chaleur de fusion. On a également observé que ce comportement n'était pas spécifique au PET seul mais il est rencontré chez la plupart des polymères semi-cristallins: la somme du taux de cristallinité calculé à partir de la chaleur de fusion et de la teneur en matière amorphe calculée à partir du $\Delta C_p$ dans la transition vitreuse est très inférieure à 100%. Cette différence a été attribuée à l'existence d'une phase amorphe rigide qui a une faible capacité thermique en raison de la mobilité limitée des chaînes. Néanmoins, chez certains polymères, la présence de la phase amorphe rigide peut provoquer une transition vitreuse séparée [20]. Mais la température à laquelle la phase amorphe rigide perd son comportement de mobilité restreinte est une

question encore débattue. Cette transition pourrait avoir lieu entre la $T_g$ de la phase amorphe non contraint et le point de fusion [27] [37] où se produire en même temps que la fusion [38]. Bédoui et al [20] ont montré que le pic tan(δ) d'un PET semi-cristallin lors des essais de DMA (Dynamic Mechanical Analysis) peut être décomposé en deux pics qui représentent deux phases amorphes : la phase amorphe mobile et la phase amorphe rigide. L'effet du confinement de la phase amorphe en fonction du taux de cristallinité a été montré par le fait que les pics tan(δ) sont décalés vers les hautes températures. La dominance de plus en plus nette du deuxième pic tan(δ) correspondant à la phase amorphe rigide quand le taux de cristallinité augmente et est attribuée à la fraction de la phase amorphe rigide de plus en plus élevée. Les travaux récents d'Androsch [39] ont montré que pour les différents PET recuits, la quantité de RAF est considérée comme une mesure du couplage entre la phase cristalline et la phase amorphe.

Les travaux de Hong et al [30] ont utilisé un modèle à trois phases : phase cristalline, phase amorphe mobile et phase amorphe rigide pour décrire la formation structurale de poly(triméthylène téréphtalate) (PTT) pour différentes conditions de cristallisation. La dépendance de l'épaisseur et de la fraction de chaque phase sur la température de cristallisation ($T_c$) et sur le temps de cristallisation ($t_c$) a été mise en évidence par des analyses de DSC et de SAXS (Small Angle X-Ray Scattering). Il a été trouvé que l'épaisseur et la fraction de la phase amorphe rigide augmentent de façon linéaire avec $T_c$. L'effet de $t_c$ sur la formation de phase amorphe rigide a montré aussi l'augmentation de l'épaisseur et de la fraction de la phase amorphe rigide, mais seulement pour $t_c < 3h$. D'ailleurs, l'élargissement et le décalage du pic tan(δ) ont aussi confirmé la formation de RAF.

Dans les travaux de Cebe et al [37] [40], le polystyrène isotactique (iPS) refroidi à partir de l'état fondu présente la phase amorphe rigide. La formation de RAF a lieu en même temps que la formation des cristaux. Le premier pic endothermique dans la courbe de DSC a été attribué à la relaxation d'enthalpie de la RAF où la RAF se transforme de l'état solide à l'état liquide. Ils ont aussi montré que la stabilité de RAF dépend de la perfection de la phase cristalline. Si le cristal se forme de manière parfaite depuis la cristallisation à haute température, la RAF ne peut être relaxée qu'à haute température. Par conséquent, le pic de relaxation de RAF peut se confondre avec la fusion des cristaux. En revanche, si la cristallisation se fait à une température proche de $T_g$, le cristal n'est pas parfait, la relaxation de RAF a lieu à une température bien séparée de la fusion des cristaux.

La phase amorphe rigide (RAF) a été aussi trouvée dans le PLLA semi-cristallin par les analyses thermiques [28] mais le pourcentage de RAF est très faible. Arnoult et al [28] ont montré que la présence de RAF dans ce cas ne change quasiment pas la fragilité du PLLA et que le couplage entre des phases dans PLLA est faible.

Kolesov et al [41] a trouvé la présence de RAF dans le polyamide-6 semi-cristallin par des mesures de DSC et DMA. La fraction de RAF augmente avec le taux de cristallinité mais seulement avec le taux de cristallinité entre 0 et 20%. De plus, l'effet de la présence de RAF sur les propriétés mécaniques a été montré par les analyses de DMA du module d'élasticité.

## 1.5. Conclusion

Durant ce chapitre, nous avons présenté la microstructure des polymères semi-cristallins à différentes échelles. Les polymères semi-cristallins peuvent être considérés comme hétérogènes avec la phase cristalline comme des nano particules de renfort et la phase amorphe comme la matrice. La phase amorphe est mécaniquement isotrope. En revanche, la phase cristalline est microscopiquement anisotrope. Le développement de la phase cristalline au cours de la cristallisation est également décrit. L'effet du confinement de la phase amorphe dû à la présence de la phase cristalline est pris en compte. Ainsi, les propriétés mécaniques de chaque phase sont généralement abordées. Néanmoins, l'interaction entre ces deux phases et leur effet sur les propriétés mécaniques reste encore méconnue. Pour mettre en évidence cet aspect, il est nécessaire de caractériser structuralement et mécaniquement le polymère semi-cristallin pour voir comment sa microstructure influence ses propriétés mécaniques. Le Chapitre 2 va décrire les techniques de caractérisation structurale et mécanique utilisées dans ce travail pour caractériser à différentes échelles le PET et le PLA semi-cristallins.

# Chapitre 2

# Techniques de caractérisation

## 2.1. Introduction

Les lois de comportement mécanique des polymères semi-cristallins sont particulièrement difficiles à déterminer. En effet, leur comportement est fortement lié à la morphologie microstructurale et aux propriétés des phases amorphes et cristallines et de l'état de confinement de la phase amorphe. La caractérisation du comportement mécanique des polymères se fait généralement à des dimensions supérieures aux dimensions caractéristiques de la microstructure et n'aboutit pas à des lois de comportement suffisamment fines pour prédire convenablement le comportement mécanique du polymère. Ce même constat est amplifié dans le cas des matériaux plastiques où l'apport de charges modifie le comportement mécanique du polymère. Faute de ces connaissances, les pièces mécaniques en polymères sont surdimensionnées ou exclues de choix lors de la conception. Dans ce contexte, la combinaison des approches expérimentales macroscopiques de caractérisation morphologique (diffraction des rayons X par exemple) et mécanique (Essais statiques, dynamiques et nanoindentation) présentent un grand intérêt pour pallier aux difficultés de caractérisation multi-échelles. Avec le développement des nouvelles techniques de caractérisation, l'hétérogénéité des matériaux est de mieux en mieux prise en considération d'un point de vue morphologique. Pour prédire le comportement mécanique de ces matériaux, la seule connaissance de la morphologie n'est pas suffisante. L'effet du confinement sur les propriétés des phases est aussi nécessaire pour avoir des modèles prédictifs fiables.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques expérimentales abordées durant cette thèse qui vont nous permettre de répondre aux besoins suivants :

- Composition du matériau : fraction volumique de chaque phase,
- Morphologie microstructurale : taille et forme des phases constituantes
- Propriétés mécaniques à différentes échelles : macroscopique et locale.

Pour répondre aux attentes spécifiées précédemment, il faut rappeler qu'il existe une large gamme de méthodes qui permettent de caractériser d'une part la microstructure des matériaux semi-cristallins et d'autre part les propriétés mécaniques et ce de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (Figure 2.1).

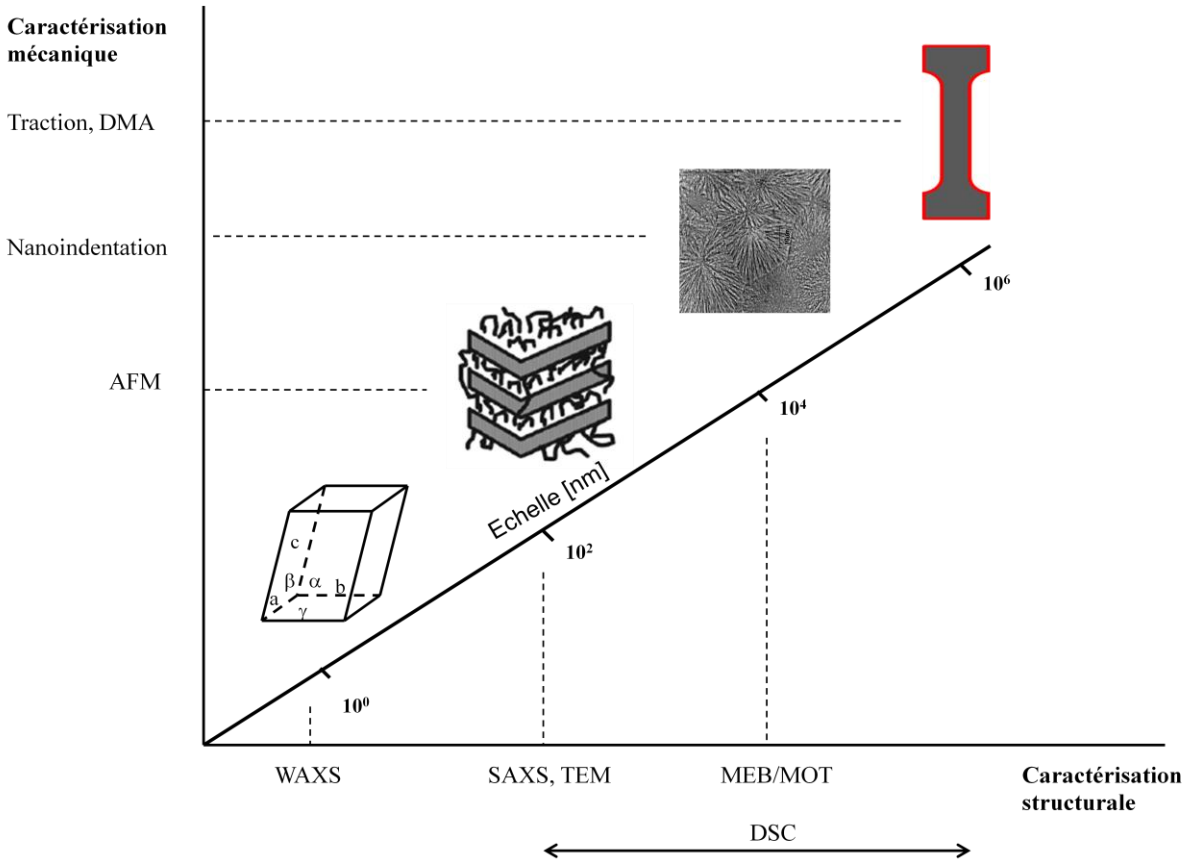



*Figure 2.1 : Techniques de caractérisation structurale et mécaniques à différentes échelles.*

Parmi les techniques les plus utilisées à cette fin on peut citer les méthodes de caractérisation structurale qu'on va utiliser dans ce travail telles que la densimétrie, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS).

Les propriétés mécaniques des matériaux sont aussi mises en évidence à différentes échelles et dans des conditions d'essai variables par des essais mécaniques en traction, en spectromètre mécanique dynamique (DMA) et en nanoindentation (NI).

## 2.2. Caractérisation structurale des polymères

### 2.2.1. Détermination du taux de cristallinité

#### *2.2.1.1. Par densimétrie*

La densimétrie est une méthode utilisée pour déterminer le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin. Cette méthode est basée sur la différence de masse volumique que présentent la phase cristalline ($\rho_c$), et la phase amorphe ($\rho_a$). Elle est souvent utilisée quand les valeurs de $\rho_c$ et $\rho_a$ sont suffisamment éloignées pour obtenir une précision suffisante. Elle consiste dans un premier temps à mesurer la masse volumique d'un polymère semi-cristallin en pesant un échantillon dans l'air puis dans un liquide. Le liquide utilisé dans ces mesures est l'eau distillée. La densité du polymère semi-cristallin est calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_{air}\,\rho_{eau}}{m_{air} - m_{eau}} \tag{2.1}$$

Où $m_{air}$ est la masse de l'échantillon dans l'air

$m_{eau}$ est la masse de l'échantillon dans l'eau

$\rho_{eau}$ est la densité de l'eau à la température de l'essai.

Le taux de cristallinité ($X_m$) en masse est calculé en utilisant la formule ci-dessous :

$$Xm = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \tag{2.2}$$

et en volume comme :

$$Xv = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \tag{2.3}$$

Dans cette thèse, quand on parle du taux de cristallinité, on comprend le taux de cristallinité en volume et on note $X_c$.

Cette technique n'est utilisée que pour le PET car les densités de la phase cristalline et celle de la phase amorphe sont suffisamment éloignées contrairement au PLA. La masse volumique de la phase cristalline et de la phase amorphe du PET est égale à $\rho_c$ = 1,445 g/cm$^3$ et $\rho_a$ = 1,335 g/cm$^3$ respectivement soit une différence de densité de 0,11 g/cm$^3$ [42]. Pour le PLA, les valeurs sont $\rho_c$ = 1,29 g/cm$^3$ pour la masse volumique de la phase cristalline et $\rho_a$ = 1,24 g/cm$^3$ pour la phase amorphe soit une différence de 0,05 g/cm$^3$ [43].

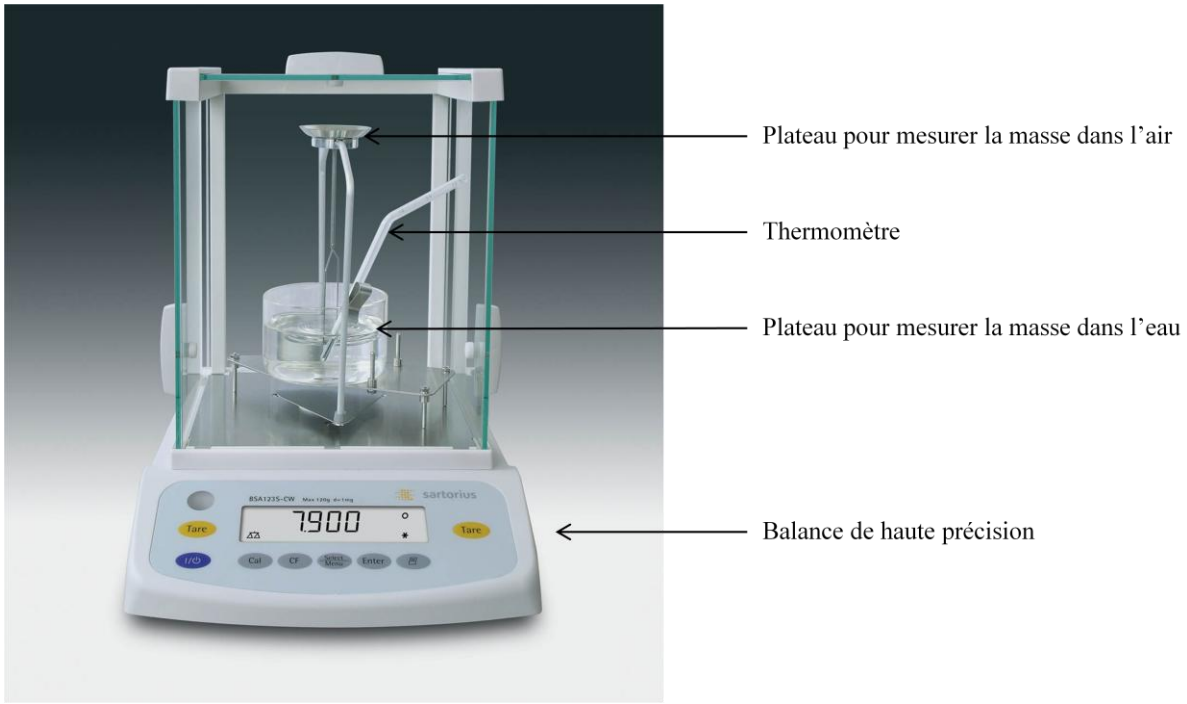



*Figure 2.2 : Dispositif de densimétrie Sartorius YDK01.*

### *2.2.1.2. Par calorimétrie différentielle à balayage*

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry en anglais) est une technique permettant d'étudier les transitions thermiques des matériaux. On peut ainsi détecter la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion (Figure 2.3).

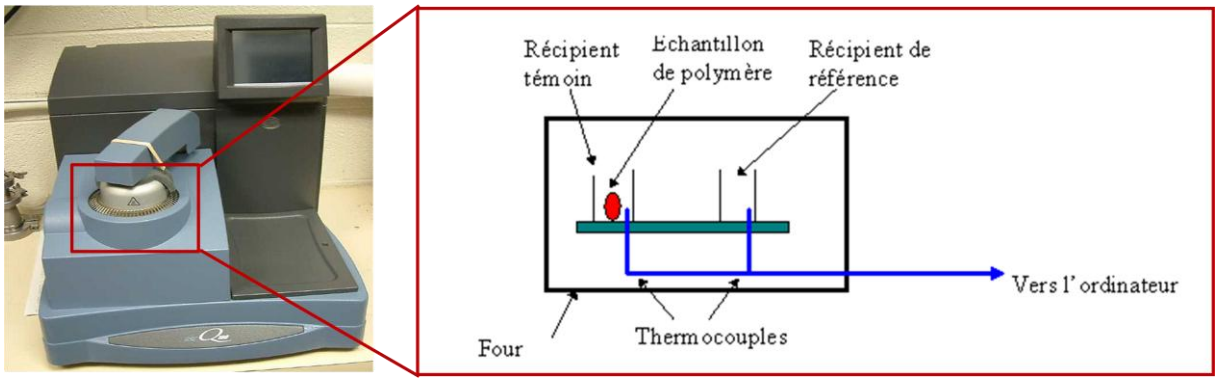



*Figure 2.3 : Schéma d'un DSC.*

La DSC est utilisée pour déterminer le pourcentage de la phase cristalline ainsi que le pourcentage d'amorphe dans le polymère semi-cristallin en se basant sur la mesure de la capacité thermique (pour l'amorphe) à la transition vitreuse, d'enthalpie de fusion et de cristallisation du matériau pour la fraction de la phase cristalline (Figure 2.4).

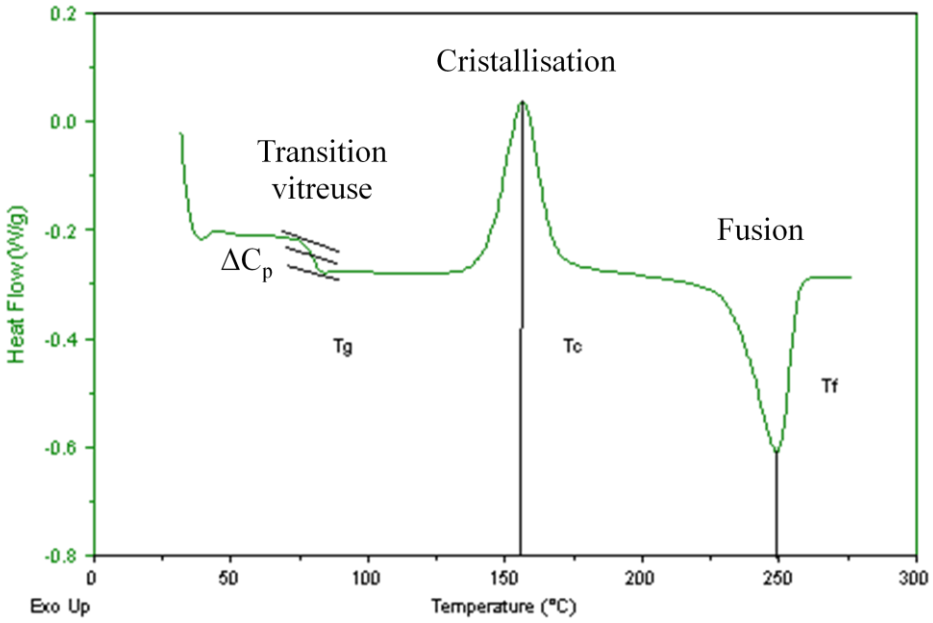



*Figure 2.4 : Courbe DSC de PET.*

La fraction de la phase amorphe est calculée à partir de la différence de capacité thermique ($\Delta C_p$) au cours de la transition vitreuse du polymère semi-cristallin.

$$Xa = \frac{\Delta C_p}{(\Delta C_p)_a} \tag{2.4}$$

Où $(\Delta C_p)_a$ est la variation de capacité thermique du matériau purement amorphe [44]. La valeur de $(\Delta C_p)_a$ de PET et PLA utilisée dans ce calcul est déterminé expérimentalement à travers un essai conduit sur des matériaux amorphes (0,396 J/g.°C et 0,564 J/g.°C respectivement).

Le taux de cristallinité ($Xc$) est déterminé par le mesure de l'enthalpie de cristallisation ($\Delta H_c$) et de l'enthalpie de fusion ($\Delta H_f$) de l'échantillon. L'enthalpie de fusion de l'échantillon purement cristallin appelé aussi la chaleur spécifique de fonte doit être connue. La valeur de l'enthalpie spécifique de fonte ($(\Delta H_f)_{c=1}$) de PET et PLA est de 117 J/g [45] et 93,7 J/g respectivement [46]. Le taux de cristallinité est calculé par :

$$X_m = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(\Delta H_f)_{c=1}} \tag{2.5}$$

***2.2.1.3. Par diffraction des rayons X aux grands angles***

L'analyse d'un diffractogramme X d'un polymère semi-cristallin conduit à la détermination du taux de cristallinité après identification des plans cristallographiques [2] [3] [8]. L'intensité des rayons X d'un échantillon est la superposition des intensités des composants présents dans l'échantillon. La diffraction du matériau est alors la contribution de sa phase cristalline (raies cristallines) et de la phase amorphe (halo amorphe). La mesure du taux de cristallinité est faite par l'évaluation de l'aire relative de ces deux parties. $A_t$ est l'aire totale sous les pics (l'intégrale de l'intensité diffractée) et :

$$A_t = A_c + A_a \tag{2.6}$$

Où $A_c$ et $A_a$ sont la contribution du composant cristallin et du composant amorphe respectivement. Le taux de cristallinité est déterminé comme :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \tag{2.7}$$

**2.2.2. Détermination des dimensions des cristallites par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)**

La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS : Wide Angle X Ray Scattering en anglais) est une technique permettant de caractériser les dimensions des cristallites selon la méthode de Debye-Scherrer [47]. La méthode de Debye-Scherrer consiste à sonder un échantillon cristallin par un faisceau monochromatique de rayons X. La diffraction des rayons X par des plans cristallins obéissent à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} sin\theta \tag{2.8}$$

Où $\lambda$ est la longueur d'onde, $d$ est la distance interréticulaire, soit la distance entre deux plans de la même famille (hkl), $\theta$ est l'angle entre le faisceau incident et les plans (Figure 2.5), $n$ est l'ordre de diffraction (nombre entier).

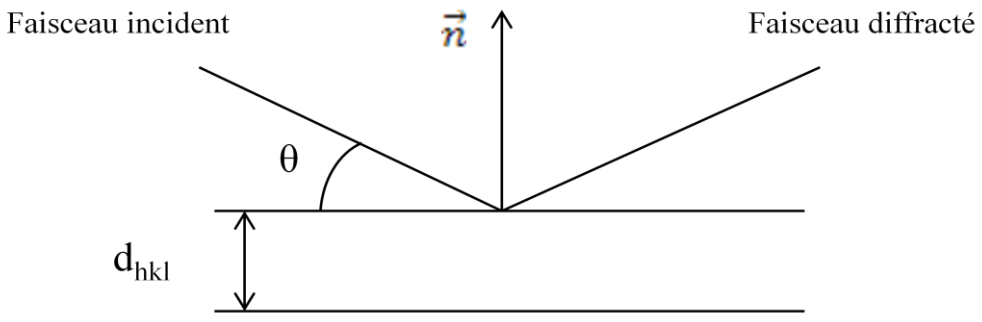



*Figure 2.5 : Représentation de la loi de Bragg.*

Le cristal du PET possède trois plans cristallins qui représentent l'épaisseur, la largeur et la longueur des lamelles. Les plans 010 et $\bar{1}05$ correspondent à la largeur et la longueur de la lamelle cristalline. Selon Dumbleton et Boowles [48], la normale des plans $\bar{1}05$ est la plus proche de la direction c des chaînes. Le plan 100 peut être lié à l'épaisseur de la lamelle cristalline (Figure 2.6) [49]. En analysant les pics de diffraction de ces plans, on peut déterminer la taille moyenne $L_{hkl}$ des cristallites suivant une direction perpendiculaire aux plans diffractant selon l'équation de Debye-Scherrer publiée en 1918 [47] :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \tag{2.9}$$

Où K est la constante de proportionnalité (ou constante de Scherrer) qui vaut 0,9 [2] [50] et β est la largeur à mi-hauteur ou la largeur intégrale de la raie (hkl). Il est nécessaire donc de déconvoluer le diffratogramme pour quantifier le profil de chaque pic cristallin et le profil de la phase amorphe. Le diffractogramme est alors déconvolué par le logiciel ORIGIN [ORIGIN software-2002].

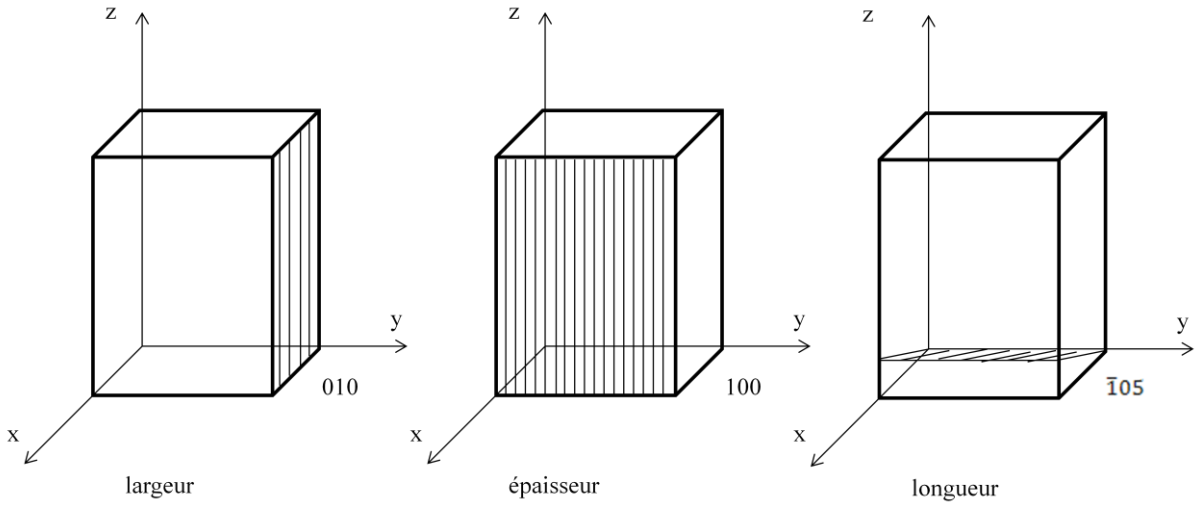



*Figure 2.6: Plans difractés du cristal du PET [49].*

### 2.2.3. Caractérisation des épaisseurs des lamelles par diffraction des rayons X aux petits angles

La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS Small Angle X-ray Scattering en anglais) est une technique qui permet de caractériser la taille et la distribution des lamelles cristallines dans un polymère semi-cristallin. La gamme de taille typique de l'analyse de SAXS est de 10 à 500 Å [2] [3]. Cette technique permet de caractériser la longue période $L_p$ qui est définie par la distance séparant les lamelles cristallines ou les couches amorphes, l'épaisseur de lamelle cristalline ($L_c$) et l'épaisseur de la couche amorphe intercristalline ($L_a$) (Figure 2.7). On a donc $L_p = L_a + L_c$.

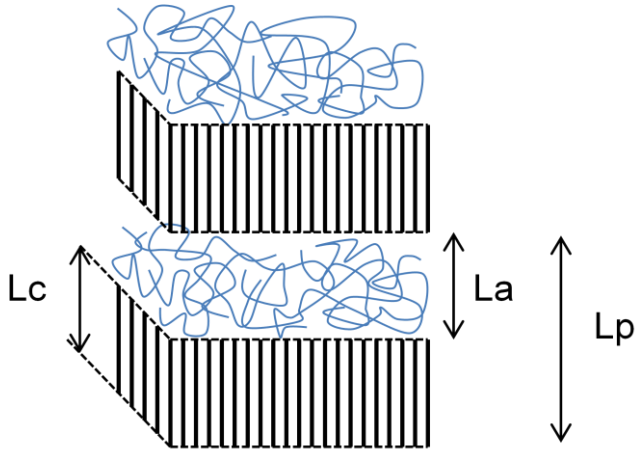



*Figure 2.7: La longue période dans les polymères semi-cristallins.*

Dans cette technique, les photons interagissent de manière élastique avec les nuages électroniques et fournissent des informations sur la fluctuation de densités électroniques liée à la cristallisation partielle du polymère. L'intensité diffusée est collectée en fonction de l'angle de diffusion θ ou en fonction du vecteur de diffusion q défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} sin\theta \tag{2.10}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident. La longue période d'un système à morphologie lamellaire peut être déterminée approximativement à partir de l'intensité maximum selon l'équation :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \tag{2.11}$$

où $q_{max}$ est la valeur du vecteur de diffusion correspondant à l'intensité maximum. Néanmoins, la correction de Lorentz qui consiste à mettre l'intensité corrigée $I_c = I(q).q^2$ en fonction de $q$ est souvent utilisée pour déterminer $q_{max}$ [2] [51] [52] [53] [54]. Elle est illustrée comme dans le cas du PEHD dans la figure 2.8 [55] .

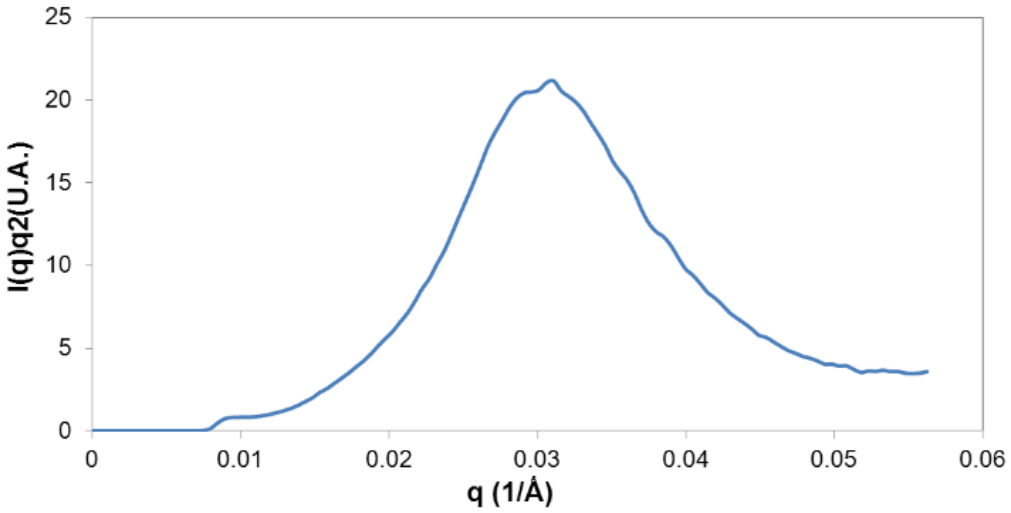



*Figure 2.8 : Correction de Lorentz sur la courbe de diffusion pour un PEHD :* $q_{max} = 0.0309\ \text{Å}^{-1}$ *[55].*

L'épaisseur des lamelles cristallines peut être déterminée indirectement par :

$$L_c = L_p . X_c \tag{2.12}$$

Avec $X_c$ est le taux de cristallinité volumique.

L'épaisseur de la phase amorphe interlamellaire est déduit par :

$$L_a = L_p - L_c \tag{2.13}$$

Pourtant, selon Malhab [55] le fait que la phase amorphe est non seulement localisée entre les lamelles cristallines mais aussi autour des lamelles cristallines et dans les zones intersphérolitiques rend ce calcul des épaisseurs incorrect. On propose donc un calcul direct de ces épaisseurs à partir des courbes de diffusion via la fonction d'auto-corrélation unidimentionnelle γ(r) [52] [56] [57]. Cette fonction d'auto-corrélation s'écrit sous la forme :

$$\gamma(r) = \frac{1}{Q}\int_0^{\propto} I(q)q^2\ \cos(qr)\, dq \tag{2.14}$$

Où $r$ est la distance d'intercorrélation (suivant la direction perpendiculaire au plan des lamelles). La densité d'électrons est mesurée suivant cette direction. $Q$ est l'invariant de diffusion [58] :

$$Q = \int_0^{\propto} I(q)q^2 dq \tag{2.15}$$

On a donc :

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{\propto} I(q)q^2\ \cos(qr)dq}{\int_0^{\propto} I(q)q^2 dq} \tag{2.16}$$

Le calcul de la fonction d'autocorrélation est effectué par un programme écrit dans le logiciel Maple. Le principe de calcul est détaillé dans l'étude de Mendoza [59] et Malhab [55]. Il

nécessite une extrapolation de la courbe de diffusion aux limites de $q = 0$ (aux petits q) et $q = \infty$ (aux grands q).

Cette extrapolation aux grandes valeurs de q (entre $q_g$ et q = ∞) ($I_g$) est réalisée en utilisant une fonction de Porod [2] [56] [58] dont la forme est donnée dans l'équation (2.17) :

$$I_g(q) = \frac{B}{q^2} + \frac{C}{q^4} \tag{2.17}$$

Où $\frac{B}{q^2}$ correspond à l'intensité portée par les zones de transitions entre les zones cristallines et les zones amorphes et doit être enlevé pour toutes les valeurs de q [55] [59]. C représente la constante de Porod.

L'extrapolation aux petites valeurs de q (entre q = 0 et $q_p$) $I_p$ peut se faire avec la loi de Guinier [2] [56] [58] dont la forme est du type :

$$I_p = aq^{\phi} + \frac{B}{q^2} \tag{2.18}$$

Où a et $\phi$ sont des paramètres ajustables.

La fonction d'autocorrélation peut être réécrite :

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{q_p} aq^{\phi+2}\cos(qr)\,dq + \int_{q_p}^{q_g}(I(q)q^2 - B)\cos(qr)\,dq + \int_{q_g}^{\infty}\frac{C}{q^2}\cos(qr)\,dq}{\int_0^{q_p} aq^{\phi+2}dq + \int_{q_p}^{q_g}(I(q)q^2 - B)dq + \int_{q_g}^{\infty}\frac{C}{q^2}dq} \tag{2.19}$$

L'exemple de la fonction d'autocorrélation du PEHD dans la figure 2.7 est illustré comme dans la figure 2.9 [55].

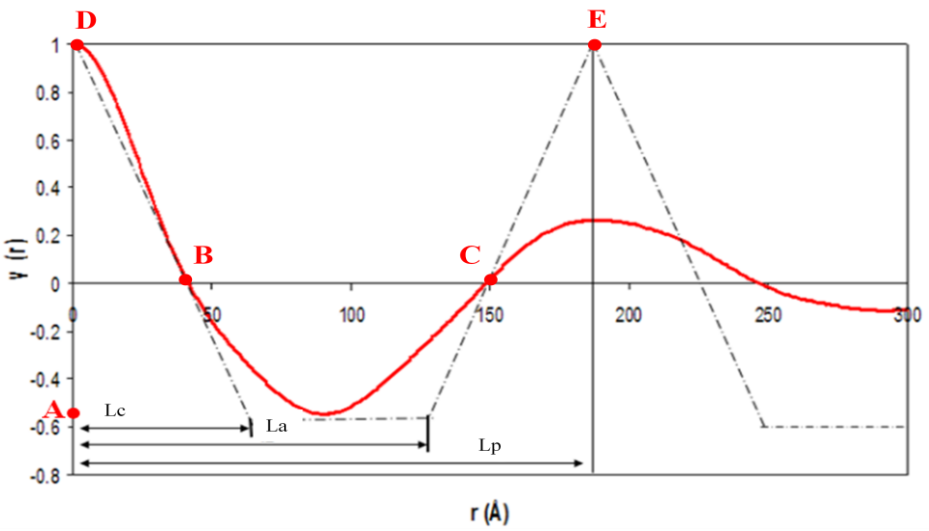



*Figure 2.9: Fonction d'autocorrélation du PEHD de la figure 2.8 [55].*

Finalement, la fonction d'auto-corrélation est interprétée en basant sur une morphologie lamellaire idéale (courbe en pointillé dans la figure 2.9) pour déduire la longue période ($L_p$), les épaisseurs lamellaires ($L_c$) et interlamellaires ($L_a$) [58].

***SAXS en température – résolue***

Du fait qu'un profil SAXS peut présenter une dépendance significative avec la température [60], une étude de morphologie des polymères semi-cristallins en fonction de la température est souhaitable. Cela permettra de suivre l'évolution des caractéristiques morphologiques (longue période, épaisseur lamellaire, épaisseur interlamellaire) en fonction de la température et en fonction du taux de cristallinité.

Sun [57] a étudié la cristallisation à partir de l'état fondu du poly(hexaméthylène téréphtalate) à différentes températures et il a montré que le longue période $L_p$ augmente avec la température. Il a observé que plus la température augmente, plus le maximum de la courbe d'auto-corrélation se décale vers des q petits. Comme il y a une différence des coefficients d'expansion entre la phase cristalline et la phase amorphe, le décalage du pic est considéré comme étant dû au contraste de densité électronique entre ces deux phases à hautes températures.

En admettant que les changements de l'épaisseur lamellaire ou de l'épaisseur de la phase amorphe affecteront la valeur de l'invariant Q [61], l'invariant peut être directement proportionnel à la fraction de cristallinité volumique $\phi_c$ selon la relation suivante [57][61] [62] [63] [64] :

$$Q = \phi_c(1 - \phi_c)\Delta\rho_e{}^2 \tag{2.20}$$

Ici $\Delta\rho_e$ dénote la différence de densité d'électrons de la phase cristalline et de la phase amorphe. L'invariant Q est non seulement relié à la fraction volumique $\phi_c$ mais aussi relié à $\Delta\rho_e$. L'évolution de Q en fonction de la température est traduite par l'évolution de $\phi_c$ et de $\Delta\rho_e$ en fonction de la température. Dans le cas de balayage de température, Duan et al [62] ont trouvé qu'avant la fusion, le changement du taux de cristallinité est relativement faible et son effet sur $\phi_c(1 - \phi_c)$ est donc négligeable. La variation de l'invariant Q est causé principalement par la variation de $\Delta\rho_e$. L'invariant Q est aussi directement proportionnel à l'intensité intégrée du pic de diffusion de la courbe $Iq^2 - q$ [61] [62].

Barnes et al [65] ont réalisé des essais de SAXS en température-résolue sur le polystyrène et ils ont montré qu'à la température ambiante, l'absence de diffusion caractéristique de la microstructure lamellaire est une conséquence de la densité peu différente de la phase cristalline et de la phase amorphe en-dessous de la $T_g$. A partir de la $T_g$, il y a une augmentation drastique de l'intensité diffusée.

Wendorff et Fischer [66] ont étudié la fluctuation thermique de la densité du PMMA, du PC et du PET amorphe et observé que des intensités diffusées augmentent avec une augmentation de la température même au-dessous et au-dessus de la température de la transition vitreuse [60] [65]. Néanmoins, au-dessus de la $T_g$, la dépendance de Q en fonction de la température

est plus importante qu'au-dessous de la $T_g$ [60] [65] [66]. Fougnies et al. [64] ont fait les mêmes essais avec le PEEK et trouvé qu'à partir de la transition vitreuse, l'invariant augmente avec la température de façon plus intense. Cela vient du fait qu'à la $T_g$, il y a une forte variation du coefficient d'expansion thermique de la phase amorphe [60] [64]. En se basant sur ce phénomène, la détermination de la $T_g$ peut être proposée.

## 2.3. Caractérisation mécanique

### 2.3.1. Comportement élastoplastique quasi-statique par essais de traction

L'essai de traction est un essai mécanique très classique qui permet d'obtenir la courbe contrainte en fonction de la déformation et donc de déterminer le comportement mécanique dans sa phase élastique et plastique. En se basant sur cette courbe, on peut alors mesurer les paramètres mécaniques suivants:

- Le module d'élasticité
- La limite d'élasticité
- La limite à la rupture
- L'allongement à la rupture

Dans ce travail, les essais sont arrêtés une fois atteint la contrainte d'écoulement plastique haute. On n'étudie donc que le comportement élastique.

### 2.3.2. Mesure du comportement viscoélastique par spectromètre mécanique dynamique

La spectrométrie mécanique dynamique (DMA Dynamique Mechanical Analysis en anglais) est une technique de mesure permettant d'identifier le comportement viscoélastique d'un matériau. Il permet d'étudier la variation des propriétés mécaniques : module d'élasticité, module de perte, tan (δ), température de transition vitreuse,… en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation.

Dans ce type d'essai, une déformation sinusoïdale est appliquée sur le matériau : $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\omega t)$, la contrainte résultante transmise par celui-ci est également sinusoïdale mais déphasée d'un angle δ : $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)$. A faible déformation imposée, ces tests permettent d'identifier le comportement viscoélastique linéaire. Le module dynamique complexe E* peut alors être mesuré avec les relations suivantes :

$$E^* = E' + iE'' \tag{2.21}$$

Avec :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} cos\delta \tag{2.22}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} sin\delta \tag{2.23}$$

D'où :

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \tag{2.24}$$

$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2} \tag{2.25}$$

E' est appelé module de conservation et représente la partie purement élastique et E'' est le module de perte qui représente la partie purement visqueuse.

Le déphasage entre la contrainte et la déformation permet de connaître le coefficient d'amortissement tan(δ) qui est le rapport entre l'énergie dissipée sous forme de chaleur par rapport à l'énergie élastique conservée.

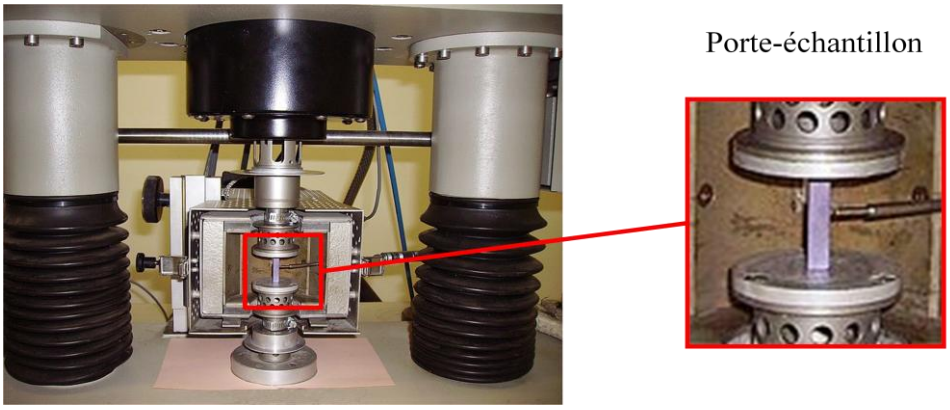



*Figure 2.10: Schéma d'un dispositif de DMA.*

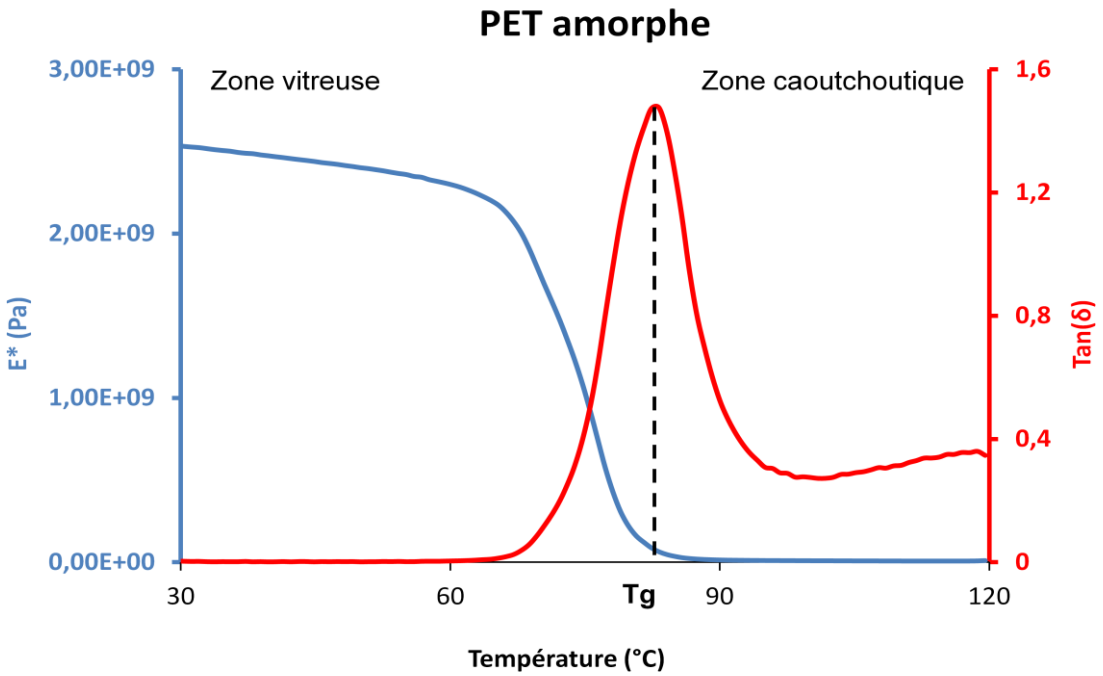



*Figure 2.11 : Courbe de tan(δ) et de module complexe en fonction de la température d'un PET amorphe à 1 Hz.*

Le coefficient d'amortissement atteint son maximum à la température de transition vitreuse ($T_g$) du matériau (Figure 2.11).

Des essais de rampe en température en DMA des polymères semi-cristallins faits à différentes fréquences permettent de suivre l'évolution du module complexe d'élasticité en fonction de la température, de la fréquence et du taux de cristallinité.

### 2.3.3. Mesure des propriétés en extrême surface par nanoindentation

La technique de nanoindentation permet de mesurer les propriétés mécaniques d'un matériau à son extrême surface sur des volumes inférieurs au centième de $\mu m^3$. Son principe général consiste à faire pénétrer un indenteur suffisamment dur et rigide à la surface de l'échantillon et à enregistrer la force et le déplacement de l'indenteur en fonction du temps. Bien que facile à mettre en œuvre, les grandeurs mécaniques issues des essais expérimentaux sont beaucoup plus délicates à calculer.

#### *2.3.3.1. L'essai de dureté*

Les essais de dureté conventionnelle ont été développés à la fin du 19$^{ème}$ siècle pour répondre aux besoins croissants de caractérisation mécanique des produits de la métallurgie. Ils consistent à enfoncer un indenteur de géométrie variable, dans la surface de matériau dont on veut mesurer la dureté, à l'aide d'une charge appliquée prédéterminée (F). Sous l'effet de la charge, l'indenteur va s'enfoncer dans le matériau provoquant une augmentation de l'aire de contact et une diminution de la pression de contact jusqu'à atteindre une valeur trop faible pour poursuivre l'écoulement plastique du matériau. Si le matériau a un comportement plastique, la surface de l'empreinte (A) laissée dans le matériau donne directement accès à l'aire de contact sous charge. La dureté est calculée par le rapport entre la force appliquée F et la surface A :

$$H = \frac{F}{A} \tag{2.26}$$

La dureté est donc définie comme étant la pression moyenne du contact générant un écoulement plastique du matériau. Elle n'est pas une propriété intrinsèque du matériau car elle dépend d'une part de la géométrie de l'indenteur (qui influe sur le champ de pression), et d'autre part du volume de matière sollicité (qui influe sur les mécanismes de déformation). C'est le cas notamment des métaux [67].

L'indenteur peut être de forme pyramidale, sphérique, ou conique. Les géométries les plus utilisées sont l'indenteur Vickers (pyramide à quatre faces utilisé à l'échelle macroscopique), l'indenteur Brinell et l'indenteur Berkovich (indenteur pyramidal à trois faces utilisé en nanoindentation) (Figure 2.12).

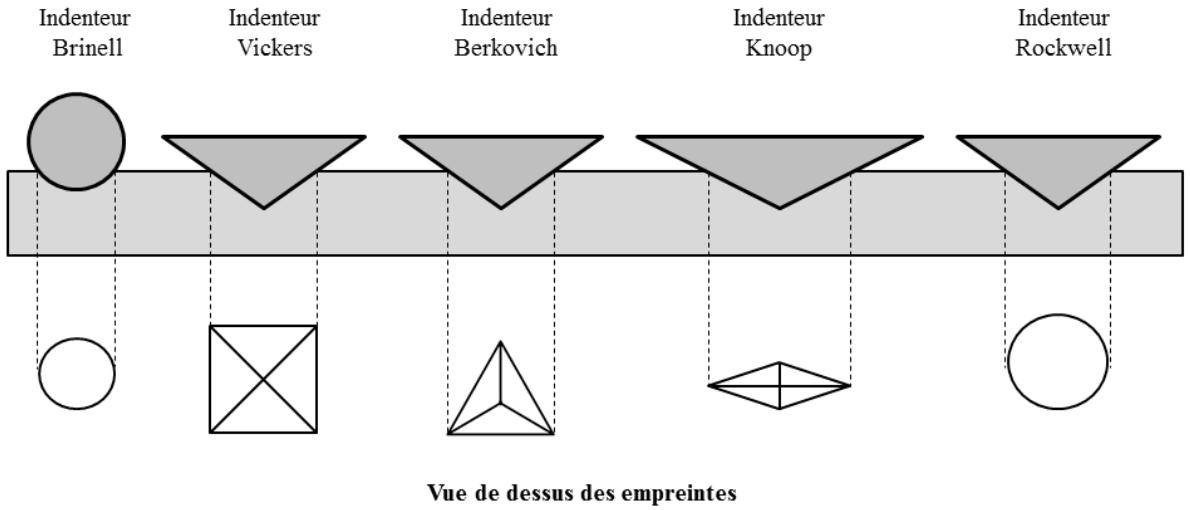



*Figure 2.12 : Les indenteurs utilisés dans les essais de dureté.*

L'essai de dureté traditionnelle ne permet pas de mesurer le module d'élasticité du matériau. Cette limitation a été comblée dans les années 80-90 par le développement des appareils d'indentation instrumentée permettant de mesurer la force et le déplacement au cours de l'essai [68] [69].

#### *2.3.3.2. Indentation instrumentée à résolution nanométrique (nanoindentation)*

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique qui s'est largement imposée au cours des deux dernières décennies en science de matériaux. Elle est largement utilisée dans le domaine de la métallurgie, des polymères et des matériaux biologiques. En comparaison avec d'autres méthodes expérimentales, la nanoindentation présente l'avantage de la simplicité de mise en œuvre, puisqu'elle ne nécessite pas de préparation particulière hormis un bon état de surface, et une mesure en extrême surface ce qui permet de nombreuses applications dans le domaine des traitements de surface et des couches minces. A l'opposé, cette technique présente des difficultés dans le calcul des propriétés mécaniques à partir des données expérimentales.

Les essais de nanoindentation consistent à faire pénétrer un indenteur suffisamment dur et rigide (typiquement une pointe Berkovich en diamant) de manière élastoplastique dans la surface de l'échantillon et à mesurer la force et le déplacement de l'indenteur en fonction du temps afin d'en déduire les propriétés mécaniques du matériau indenté et plus particulièrement la dureté et le module d'élasticité.

Dans un essai traditionnel, l'appareil de nanoindentation va imposer une charge et mesurer le déplacement de l'indenteur dans l'échantillon (encore appelé profondeur d'indentation) au cours d'une phase de charge (force croissante) et de décharge (force décroissante) (Figure 2.13).

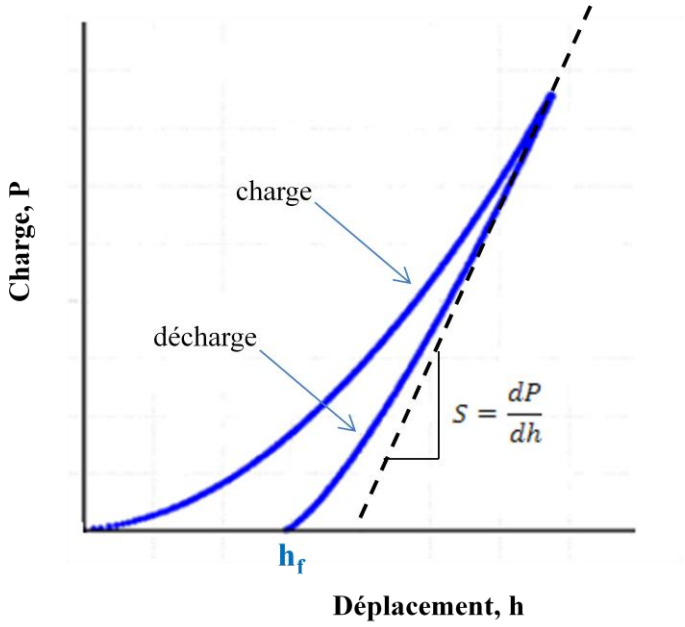



*Figure 2.13 : Représentation schématique de la courbe charge/déplacement obtenue par un essai d'indentation instrumentée.*

Dans le cas d'un matériau élastoplastique, les deux phases de l'essai (charge et décharge) engendrent deux réponses mécaniques : la phase de charge génère un écoulement élastoplastique alors que la phase de décharge permet d'observer le retour élastique du matériau. Les courbes d'indentation (Figure 2.13) permettent donc de discriminer les deux comportements et de déterminer le module d'élasticité E (comportement élastique) et la dureté H (comportement plastique) grâce à l'interprétation de ces courbes expérimentales à partir de différentes méthodes basées sur des concepts théoriques et des approches empiriques.

*Principe de similarité géométrique*

L'analyse des courbes d'indentation réalisées à l'aide d'indenteurs coniques et pyramidaux est basée sur le principe de similarité géométrique. Ces indenteurs ont la particularité géométrique d'engendrer des aires de contact proportionnelles au carré de la profondeur d'indentation [70] ou encore que le rapport $\frac{h}{a}$ entre la pénétration h et le rayon de contact est constant au cours de l'essai (Figure. 2.15). Du coup, le contact est géométriquement similaire quelle que soit la profondeur d'indentation. Si les propriétés mécaniques ne dépendent pas du volume de matière sollicité, la pression de contact est géométriquement similaire ce qui permet d'énoncer le principe de similarité géométrique :

**Quelle que soit la valeur de la pénétration de l'indenteur, les champs de contraintes et de déformations sont géométriquement similaires.**

Autrement dit, le champ de contraintes et de déformations ne dépend pas de la profondeur d'indentation mais seulement de l'angle de l'indenteur.

Cela signifie que l'augmentation de la force ne change pas les champs de contraintes et de pression, mais le volume de matière sollicité (augmentation de l'aire de contact).

Ce principe n'est valide que dans les conditions suivantes :

1) Les propriétés mécaniques ne doivent pas dépendre du volume sollicité ce qui n'est pas le cas sur les matériaux métalliques qui présente une dureté qui varie avec la profondeur d'indentation [67].
2) Dans le cas des matériaux visqueux, la vitesse de déformation, ou plus généralement l'historique de déformation, doit être similaire pour tenir compte des effets retardés de la déformation.

*Déformation et contrainte représentatives*

La comparaison entre un essai de traction et un essai d'indentation est particulièrement délicate en raison de la complexité du champ de contraintes et de déformations et notamment de la forte hétérogénéité de la déformation. Néanmoins, il est possible de relier la dureté H, qui n'est rien d'autre qu'une contrainte d'écoulement plastique lors d'un essai d'indentation, à la contrainte d'écoulement plastique lors d'un essai traction.

Tabor [71] propose les notions de déformation représentative $\varepsilon_r$ et de contrainte représentative $\sigma_r$. Ces deux grandeurs représentent le point de la courbe de traction permettant de relier les grandeurs mécaniques d'un essai d'indentation à celui d'un essai de traction (Figure 2.14).

A partir d'essais réalisés sur des métaux, Tabor propose la relation suivante :

$$\varepsilon_r = 0{,}2\frac{h}{a} = 0{,}2\tan(\beta) \tag{2.27}$$

Où β est l'angle équivalent de l'indenteur. Pour un indenteur Vickers, la déformation équivalente correspond à une déformation en traction de 8% (7% pour un indenteur Berkovich).

L'expression de la contrainte représentative $\sigma_r$ lors d'un essai d'indentation a également été proposée par Tabor [71] :

$$\sigma_r \approx \frac{H}{c} \tag{2.28}$$

Où c est le facteur de contrainte (« constraint factor » en anglais). Le facteur c n'est pas une constante et dépend du rapport $\frac{H}{E}$ [72]. Lorsque le rapport H/E tend vers 0, c est environ égal à 3 [71]. Cette valeur est une bonne approximation lorsque les matériaux peuvent être considérés comme élastoplastiques (avec ou sans écrouissage) et lorsque l'angle de l'indenteur est suffisamment grand, ce qui est généralement le cas dans le cas d'un essai d'indentation.

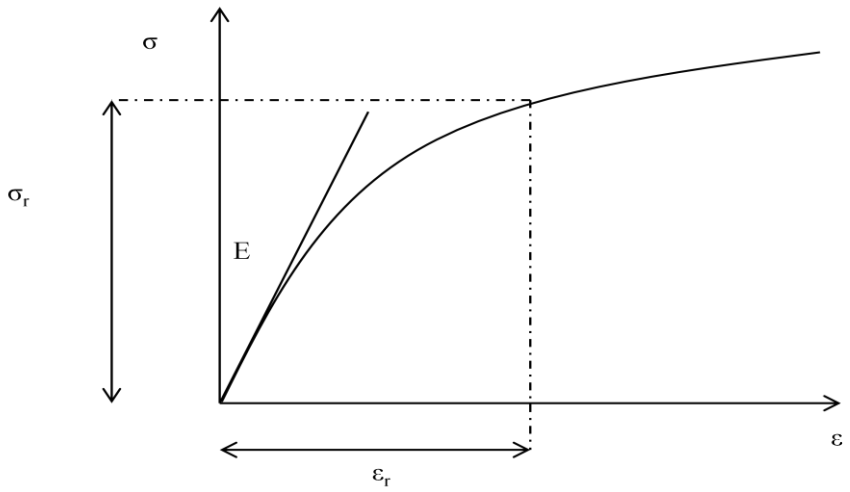



*Figure 2.14 : Définition de contrainte et de déformation représentatives ; $\sigma_r$ et $\varepsilon_r$ correspondant à un point de la courbe de traction du matériau.*

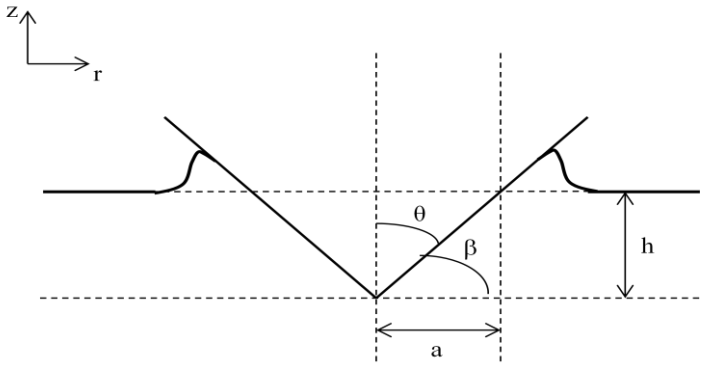



*Figure 2. 15 : Description de l'indenteur conique.*

*Interprétation des courbes d'indentation : La méthode d'Oliver et Pharr*

La méthode d'Oliver et Pharr a été développée en 1992 [73] [74] pour mesurer le module d'élasticité et la dureté d'un matériau à partir d'une courbe d'indentation. Une représentation schématique de la courbe obtenue lors d'un essai d'indentation présentée dans la figure 2.13.

Il y a trois grandeurs importantes caractéristiques de la courbe charge - déplacement : la charge maximum ($P_m$), le déplacement maximum ($h_m$) et la raideur du contact définie par la pente $S = \frac{dP}{dh}$ (Figure 2.13) au début de la courbe de décharge.

La dureté du matériau peut être calculée à partir du rapport entre la charge et l'aire de contact. Les travaux de Sneddon ont montré que la raideur d'un contact S entre un indenteur axisymétrique et un massif élastique était toujours égale à :

$$S = 2.E * \sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{2.29}$$

Quelle que soit la géométrie de l'indenteur (sphère, cône, paraboloïde, poinçon-plan). Autrement dit, la raideur du contact ne dépend que de l'aire de contact et du module

d'élasticité et pas du champ de pression. Ceci permet d'étendre la validité de cette équation, dite équation de Sneddon, au cas des contacts plastiques.

La difficulté réside donc dans le calcul de l'aire de contact et plus exactement du calcul de la pénétration réelle de l'indenteur $h_c$ alors que seule la pénétration apparente h est connue (Figure 2.16).

Les raisonnements utilisés afin de déterminer la dureté, H, et le module d'élasticité, E, est essentiellement une amélioration de la méthode développée de Doener et Nix [68]. Oliver et Pharr montrent que les courbes de décharge ne sont pas parfaitement linéaires mais sont des relations puissances.

$$P = \alpha(h - h_f)^m \tag{2.30}$$

Où α et m sont des constantes [73] [75]. Les valeurs théoriques de m pour une courbe de décharge sur un massif parfaitement élastique dépendent de la géométrie de l'indenteur et donc du champ de contraintes qu'ils génèrent : m=1 pour un poinçon plan, m=2 pour un indenteur conique, m=1,5 pour un indenteur paraboloïde. Expérimentalement, pour un indenteur Berkovich et un contact élastoplastique, Oliver et Pharr ont trouvé que m était proche de 1,5 pour la plupart des matériaux. Ils en déduisent que le retour élastique, et donc le champ de contraintes, obtenu dans le cas d'un indenteur Berkovich sur un massif élastoplastique était proche de celui obtenu dans le cas théorique d'un indenteur paraboloïde sur un massif élastique.

Dans le cas de la pénétration d'un indenteur rigide dans un massif élastique, la pénétration réelle $h_c$ est calculée à partir de la pénétration apparente h selon l'équation proposée par Oliver et Pharr :

$$h_c = h - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \tag{2.31}$$

Où $\epsilon$ est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur. $\epsilon = 0{,}72$ pour un indenteur conique ; $\epsilon = 0{,}75$ pour un indenteur parabolique et $\epsilon = 1$ pour un indenteur plan [76]. Comme les courbes expérimentales de décharge sont proches de celle théoriquement obtenues par un indenteur de type parabolique sur un massif élastique, la valeur $\epsilon = 0{,}75$ est prise comme valeur pour les calculs [75] ce qui permet de calculer $h_c$ à partir des paramètres de la courbe d'indentation.

L'indenteur généralement utilisé en nanoindentation est de type de Berkovich avec un angle entre les arêtes égal à 115,12°. Sa géométrie est équivalente à un cône de demi-angle au sommet (θ) de 70,32°. On peut relier l'aire de contact A à l'enfoncement réelle $h_c$ :

$$A = C\, {h_c}^2 \tag{2.32}$$

Où C est un facteur géométrique dont la valeur théorique est égale à 24,44.

Une fois l'aire de contact calculée, la dureté H est donnée par :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \tag{2.33}$$

Pour accéder au module d'élasticité du matériau, Oliver et Pharr utilisent l'équation de Sneddon :

$$S = 2\frac{E_s}{1-\nu_s{}^2}\sqrt{\frac{A}{\pi}} = 2\,E_{eff}\sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{2.34}$$

Pour tenir compte de la non-axisymétrie de l'indenteur Berkovich, l'équation (2.31) doit être corrigée par un facteur β. β est égal à 1,034 dans le cas d'un indenteur à trois faces [77].

$$S = 2\beta E_{eff}\sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{2.35}$$

Avec $E_{eff}$ est le module d'élasticité effectif défini par :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i{}^2}{E_i} \tag{2.36}$$

Le module d'élasticité effectif prend en compte le fait que les déformations élastiques ont lieu dans l'échantillon, de module de Young E et de coefficient de Poisson ν, et dans l'indenteur, de module de Young $E_i$ et le de coefficient de Poisson $\nu_i$.

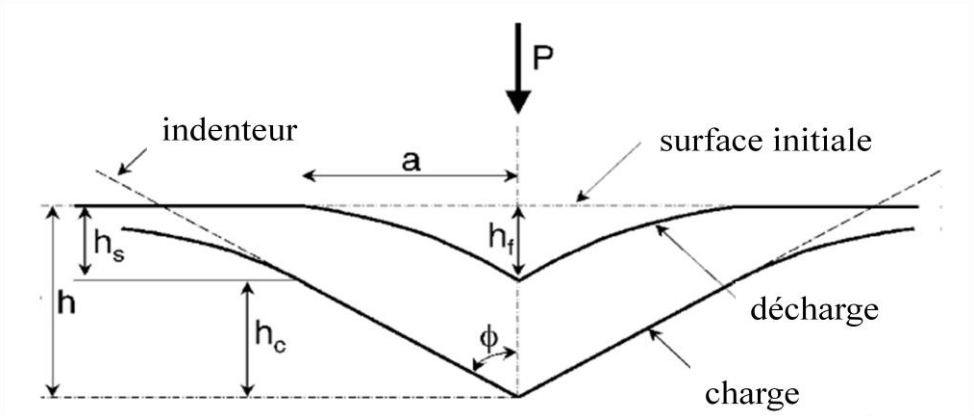



*Figure 2. 16 : Illustration schématique de la déformation dans un contact généré par un indenteur lors d'un essai d'indentation [75].*

*Vitesse de déformation*

Dans le cas des matériaux visqueux, il est important de conserver une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ constante au cours de la phase de charge. En nanoindentation, il est admis que la vitesse de déformation est égale au rapport entre la vitesse de pénétration $\dot{h}$ et la profondeur d'indentation h :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{h} \tag{2.37}$$

Comme la dureté est définie par :

$$F = \frac{H}{C.h^2} \tag{2.38}$$

En dérivant par rapport au temps et en considérant la dureté comme constante, on obtient :

$$\dot{F} = -2\frac{H.\dot{h}}{C.h^3} \tag{2.39}$$

Puis :

$$-\frac{\dot{F}}{2.F} = \frac{\dot{h}}{h} = \dot{\varepsilon} \tag{2.40}$$

Donc, dans un essai de nanoindentation, pour conserver une vitesse de déformation constante, il faut que le rapport entre la vitesse de chargement et la force soit constant. Ceci est obtenu en réalisant des chargements de type exponentiel.

*Indentation des matériaux visqueux*

Dans le cas des matériaux visqueux, il faut également considérer leur comportement viscoélastique et viscoplastique. En reprenant l'approche d'Oliver et Pharr, deux comportements mécaniques (Elastique et plastique) discriminés par deux phases (charge et décharge), il faut que l'essai comprenne quatre phases différentes pour discriminer les quatre comportements. Mazeran et al. [78] [79] proposent d'ajouter au protocole classique d'indentation deux longues phases de maintien de la charge (300 s), l'une après la phase de charge et l'autre après une phase de décharge partielle. Ces deux phases permettent de mettre en évidence le comportement qui dépend du temps à la fois dans les composantes réversible et irréversible, autrement dit le comportement viscoélastique et viscoplastique du matériau.

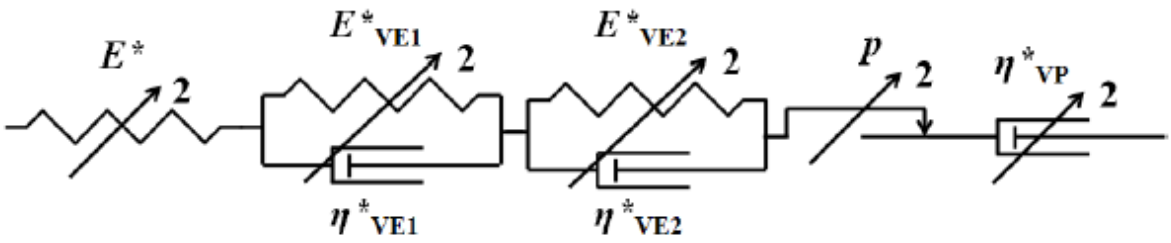



*Figure 2. 17 : Modèle EVEPVP utilisé pour ajuster les courbes expérimentales [78] [79].*

Pour interpréter les courbes expérimentales, ils proposent d'utiliser un modèle Elastique ViscoElastique Plastique ViscoPlastique (EVEPVP) (Figure 2.17). La composante viscoélastique comprend deux éléments de Kelvin-Voigt, et chaque élément a une réponse quadratique entre la force et le déplacement. A partir de ce modèle les courbes d'indentation sont ajustées, puis en calculant l'aire de contact à partir de la méthode d'Oliver and Pharr, les différentes caractéristiques mécaniques du matériau sont calculées.

*Description de la machine*

Dans cette étude, les essais de nanoindentation sont effectués à l'aide d'un Nanoindenteur 'MTS XP' ou d'un indenteur 'Agilent G200' équipé d'une pointe Berkovich en diamant (E = 1141 GPa, ν = 0,07). Le dispositif de nanoindentation est présenté schématiquement dans la figure 2.18 :

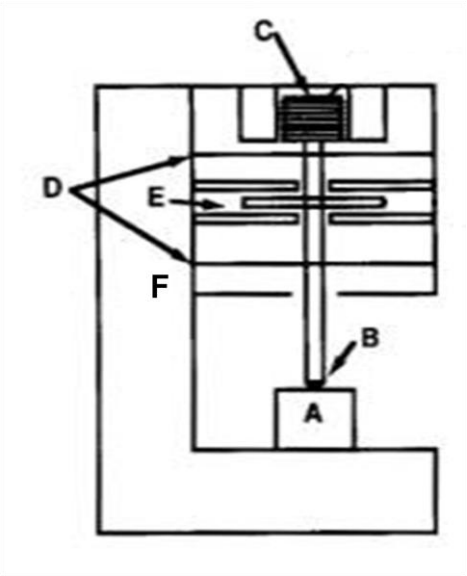



*Figure 2. 18 : Représentation schématique du dispositif de nanoindentation. A – Echantillon; B – Indenteur; C – Bobine; D – Ressorts de rappel ou de maintien; E – Capteur capacitif; F – Bâtit.*

L'application de la charge est effectuée à l'aide d'une bobine C. Le courant à l'intérieur de la bobine induit une force électromagnétique sur un aimant fixé en haut de la colonne et génère une force dans l'axe de la colonne sur l'indenteur B. Les ressorts D guident la colonne et maintiennent la colonne perpendiculaire à la surface de l'échantillon A. Le déplacement de la colonne est mesuré par le capteur capacitif E.

Chaque échantillon est collé sur un support cylindrique. Un objectif de microscope permet de choisir l'endroit sur l'échantillon où vont être réalisés les essais, ainsi que de visualiser les traces d'indentation après les essais.

## 2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des méthodes de caractérisation structurale mécanique des polymères semi-cristallins. L'objectif de ces caractérisations est de mieux comprendre ce qui se passe réellement dans le matériau pendant la cristallisation au niveau de la microstructure et au niveau de comportement mécanique, et si possible, de trouver une relation entre les deux. Le tableau 2.1 synthèse les techniques de caractérisation qu'on utilise dans ce travail ainsi que les informations qu'elles fournissent.

*Tableau 2.1 : Synthèse des techniques de caractérisation structurale et de caractérisation mécanique.*

| Techniques | Informations |
|---|---|
| **Densimétrie, DSC** | **Fraction des phases** |
| **SAXS** | **Taille et distribution lamellaire** |
| **WAXS** | **Dimensions de cristallite** |
| **Traction** | **Module d'élasticité** |
| **DMA** | **Propriétés viscoélastiques** |
| **Nanoindentation** | **Propriétés (visco)élastiques et (visco)plastiques** |

Comme la microstructure et les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins sont fonctions du taux de cristallinité, la détermination du taux de cristallinité est la première tâche à effectuer. La densimétrie et la DSC permettent de déterminer le taux de cristallinité. De plus, nous verrons dans le chapitre 3 que la DSC permet aussi d'affirmer qualitativement et quantitativement l'effet du confinement de la phase amorphe. A l'échelle microscopique où les polymères semi-cristallins présentent une organisation périodique qui est composée par des lamelles cristallines et des zones amorphes interlamellaires, le SAXS est utilisé pour caractériser la longue période, les épaisseurs lamellaires et interlamellaires. En descendant à l'échelle nanométrique, le WAXS permet d'étudier la dimension de cristallite. Parallèlement, les caractérisations mécaniques sont faites de l'échelle structurale à l'échelle locale. Chacune de ces méthodes permet d'étudier des différents aspects sur des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins. La traction permet d'étudier les propriétés élastiques, la DMA permet d'étudier les propriétés viscoélastiques et la nanoindentation permet d'étudier les propriétés viscoélastiques et viscoplastiques en extrême surface. Il faut noter que ces caractérisations sont réalisées dans différentes conditions. Le DMA est une technique de caractérisation dynamique et la nanoindentation est une technique de caractérisation quasi-statique. En DMA, on reste dans le domaine d'élasticité (faible déformation) alors qu'en nanoindentation, nous sommes en présence d'une forte déformation plastique.

Dans les chapitres 3 et 4 nous présenterons et discuterons des résultats obtenus avec ces techniques de caractérisation structurale et mécanique.

# Chapitre 3

# Caractérisations structurales

## 3.1. Introduction

Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins sont liées directement à leur microstructure. Il est donc nécessaire de les caractériser à différentes échelles pour mettre en évidence et comprendre les relations qui lient les propriétés macroscopiques à la microstructure. Les polymères semi-cristallins présentent des structures différentes en fonction de l'échelle d'observation. Nous présenterons dans ce chapitre les résultats de l'analyse microstructurale utilisant des techniques d'investigations multi-échelles. Dans la mesure où un polymère semi-cristallin est constitué de deux phases principales : la phase amorphe et la phase cristalline, il faudra tout d'abord connaître la fraction volumique des phases. La fraction volumique des phases ou taux de cristallinité sera déterminée par différentes techniques : la densimétrie, la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et la Diffraction des Rayons X aux grands angles (WAXS). Ensuite, à l'échelle caractéristique des lamelles, nous allons utiliser la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) pour déterminer les épaisseurs caractéristiques de chacune des phases. Les analyses SAXS seront traitées par la fonction d'auto-corrélation qui nous permettra d'obtenir une observation plus détaillée de la distribution des phases. Les analyses SAXS en fonction de la température permettront également de suivre l'évolution de ces épaisseurs en fonction de la température. Le changement de l'épaisseur de la phase amorphe au voisinage de la transition vitreuse nous permettra d'estimer correctement la valeur de cette transition. Enfin, l'analyse de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) à l'échelle encore plus petite sera effectuée pour déterminer des dimensions de lamelle cristalline. Une comparaison entre SAXS et WAXS sera faite sur l'épaisseur lamellaire afin de confirmer les résultats obtenus.

Dans ce travail, les analyses structurales seront effectuées sur du PET et du PLA ayant différents taux de cristallinité (0 à 30% environ). Le PET est un polymère pétro-sourcé et le PLA est un polymère agro-sourcé. Les monomères des deux polymères présentent des encombrements stériques différents : le PET est encombré spatialement par des noyaux benzyliques et le PLA ne possède pas de groupement latéral. Ceci va jouer un rôle important dans l'organisation des chaînes de polymères et aboutir à une différence dans le comportement physique et mécanique du polymère. Dans cette étude, le PET purement amorphe (ARNITE D401) est fourni par DSM et le PLA purement amorphe (PLI 003) est fourni par NaturePlast. Ils sont injectés sous forme de plaque amorphe de 2mm d'épaisseur. Les polymères amorphes sont ensuite recuits à 110°C pour le PET et 90°C pour le PLA pendant différentes périodes de temps, puis refroidis rapidement à température ambiante pour obtenir des polymères semi-cristallins de différents taux de cristallinité.

## 3.2. Détermination du taux de cristallinité en fonction du temps de recuit

Les taux de cristallinités pour chaque polymère seront déterminés en utilisant différentes techniques : densimétrie, DSC et WAXS. Cependant pour certains polymères la densité des deux phases constituantes sont très proches rendant la technique de densimétrie imprécise (cas du PLA $\rho_c$ = 1.29 g/cm$^3$ ; $\rho_a$ = 1.24 g/cm$^3$ [43]). La technique des rayons X aux grands angles permet une meilleurs estimation du taux de cristallinité [2], cependant pour les faibles taux de cristallinité, il est difficile de déconvoluer les pics relatifs à une phase cristalline. Ces deux

constats nous obligeront à considérer le taux de cristallinité déterminé par la méthode de DSC comme le taux de référence pour les faibles fractions volumiques de la phase cristalline. Pour les fort taux de cristallinité la technique WAXS sera considérée comme plus fiable.

### 3.2.1. Mesure du taux de cristallinité par la densimétrie

La détermination du taux de cristallinité par la densimétrie n'est faite que pour le PET et pas pour le PLA car les densités de la phase amorphe et de la phase cristalline du PLA sont trop voisines pour pouvoir déterminer le taux de cristallinité par cette méthode.

Les échantillons de PET semi-cristallins ont été découpés à partir des plaques précédemment recuites. Une balance de type Sartorius YDK01 a été utilisée pour mesurer la masse de l'échantillon dans l'air et dans l'eau. La température ambiante était comprise entre 15°C à 20°C. Un thermomètre permettant de mesurer la température exacte qui a été utilisé afin d'avoir une mesure précise de la densité de l'eau. Le taux de cristallinité du PET est déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$Xc = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \tag{3.1}$$

Où $\rho_c$ = 1,445 g/cm$^3$ et $\rho_a$ = 1,335 g/cm$^3$ [42].

La figure 3.1 montre l'évolution du taux de cristallinité volumique du PET en fonction de temps lors d'un recuit à 110°C.

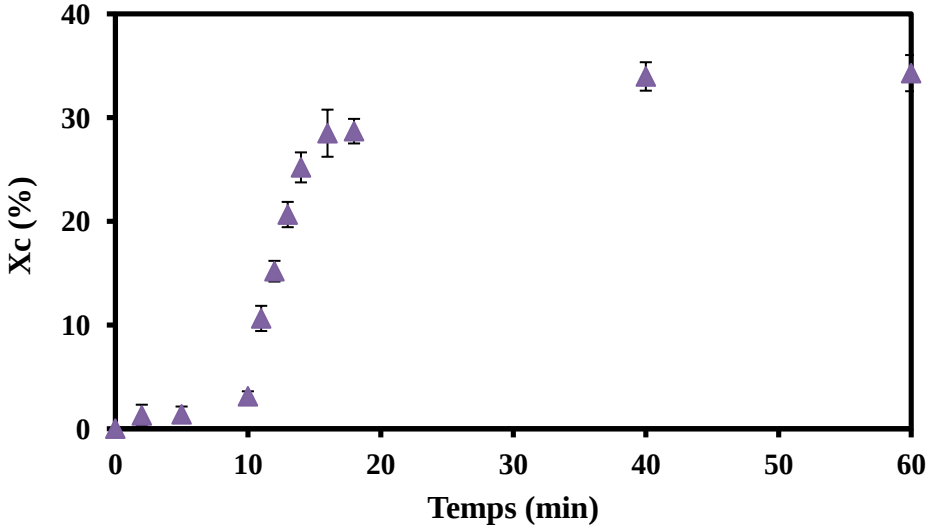



*Figure 3.1 : Evolution du taux de cristallinité du PET par densimétrie en fonction de temps lors d'un recuit à 110°C.*

On remarque que dans les 10 premières minutes de recuit, le taux de cristallinité n'évolue que très peu, il s'agit d'une phase de nucléation. Entre 10 et 16 minutes, il y a une très forte augmentation du taux de cristallinité. La cristallisation durant cette période est très rapide. La vitesse de cristallisation baisse très sensiblement à partir de 16 minutes et n'évolue pas à partir de 40 minutes. En se basant sur cette courbe, des échantillons de PET de cristallinité égale à

10%, 15%, 20%, 25%, 30% et 35% ont été préparés pour les analyses mécaniques et microstructurales.

### 3.2.2. Mesure du taux de cristallinité par DSC

Les taux de cristallinité des échantillons de PET et de PLA semi-cristallins ont été mesurés par DSC. Pour cela on a besoin de connaître l'enthalpie de fusion d'un cristal pur ($(\Delta H_f)_{c=1}$ de PET et de PLA qui sont égales à 117 J/g [45] et 93,7 J/g respectivement [46]). Les essais de DSC sont réalisés sur un appareil de type Q100 de TA Instruments dans l'air avec un refroidissement à l'azote liquide. Les échantillons de faible masse (~ 7mg) sont pesés par une balance de haute précision (0,001 mg). Les polymères sont refroidis à -50°C à la vitesse -10°C/min, puis maintenus à -50°C pendant 5 min et enfin réchauffés à 300°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. L'évolution du taux de cristallinité mesuré en DSC en fonction de temps de recuit est présentée dans la figure 3.2.

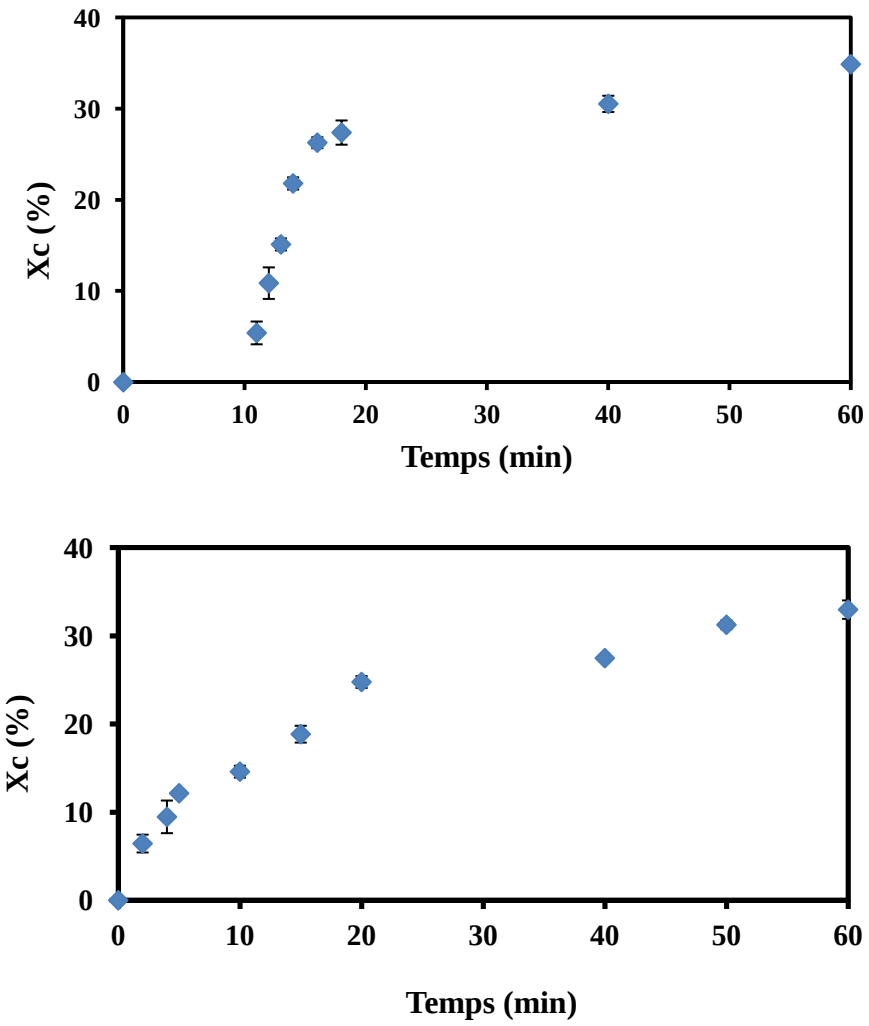



*Figure 3.2 : Evolution du taux de cristallinité par DSC du PET recuit à 110°C (haut) et du PLA recuit à 90°C (bas) en fonction de temps.*

Pour le PET, la courbe est similaire à celle obtenue par densimétrie. Pour le PLA, la vitesse de cristallisation est beaucoup plus constante que pour le PET. On n'observe pas de phase de

nucléation et le taux de cristallinité continue à augmenter après 60 minutes. Ce fait peut être expliqué par la plus grande mobilité des chaînes du PLA par rapport à celles du PET. Les chaînes macromolécules du PLA se replient plus facilement que celles du PET. Cette comparaison doit être nuancée car les recuits ne se font pas aux mêmes températures. 90°C pour le PLA soit 30 degrés au dessus de la $T_g$ et 110°C pour le PET soit 30 degrés au dessus de la $T_g$. A partir de cette courbe, nous préparons des échantillons de PLA avec des taux de cristallinité égaux à 6%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 33% et 36%.

### 3.2.3. Mesure du taux de cristallinité par la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

Le taux de cristallinité du PET et du PLA semi-cristallins peut être déterminé par la diffraction des rayons X aux grands angles. Comme démontré au chapitre 2, le taux de cristallinité est estimé grâce à la détermination des aires des pics cristallins relatifs aux plans de diffraction de la phase cristalline. Les échantillons du PET et du PLA semi-cristallins sont préparés puis le taux de cristallinité est déterminé en utilisant le logiciel Origin [ORIGIN software-2002]. Les résultats obtenus seront comparés à ceux déterminés par DSC et densimétrie.

Les essais WAXS sont réalisés au SYNCHROTRON du laboratoire d'Argonne, Etats-Unis. La source de rayons X a une longueur d'onde de 0,9537 Å.

*Cas du PET*

Les échantillons sélectionnés auparavant en se basant sur les mesures DSC seront étudiés par WAXS à savoir les taux de cristallinité 15%, 20%, 25% et 35%. La figure 3.3 présente les diffractogrammes du PET amorphe et semi-cristallins :

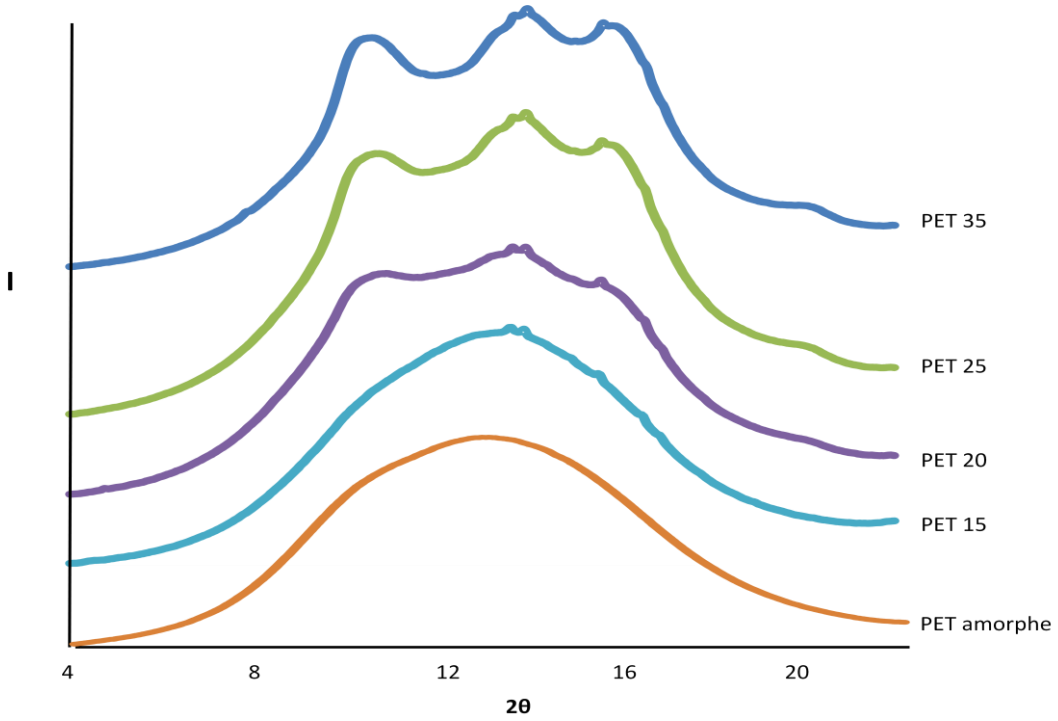



*Figure 3.3 : Diffractogrammes RX d'échantillons de PET à différents taux de cristallinité.*

Pour $X_c \leq 15\%$, les pics de diffraction sont difficiles à interpréter. Pour les taux de cristallinité supérieurs à 15%, les pics de diffraction commencent à être identifiables. Le logiciel ORIGIN permet de déconvoluer le pic du halo amorphe et les pics cristallins. Murthy et al. [80] [81] ont identifié les différents pics correspondants aux différents plans de diffraction du PET. Ils ont montré qu'il est nécessaire d'utiliser plus qu'un pic amorphe pour décrire la réponse de la phase amorphe en rayons X dans le cas du PET. Selon Murthy et al. deux pics du halo amorphe doivent être utilisés car les chaînes amorphes s'organisent suivant l'axe a et b avec deux distances interchaines $d_1$ et $d_2$ différentes (Figure 3.4).

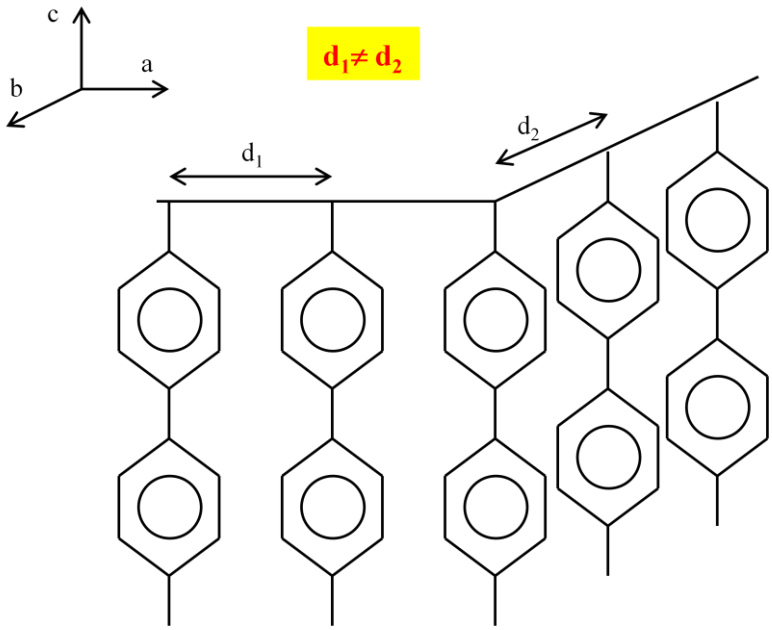



*Figure 3.4 : Organisation spatiale des chaînes amorphes du PET.*

La figure 3.5 présente les pics de diffraction pour le PET à 35% de cristallinité après déconvolution. Le premier et le deuxième pic du halo amorphe correspondent à la distance $d_1$ et $d_2$ respectivement.

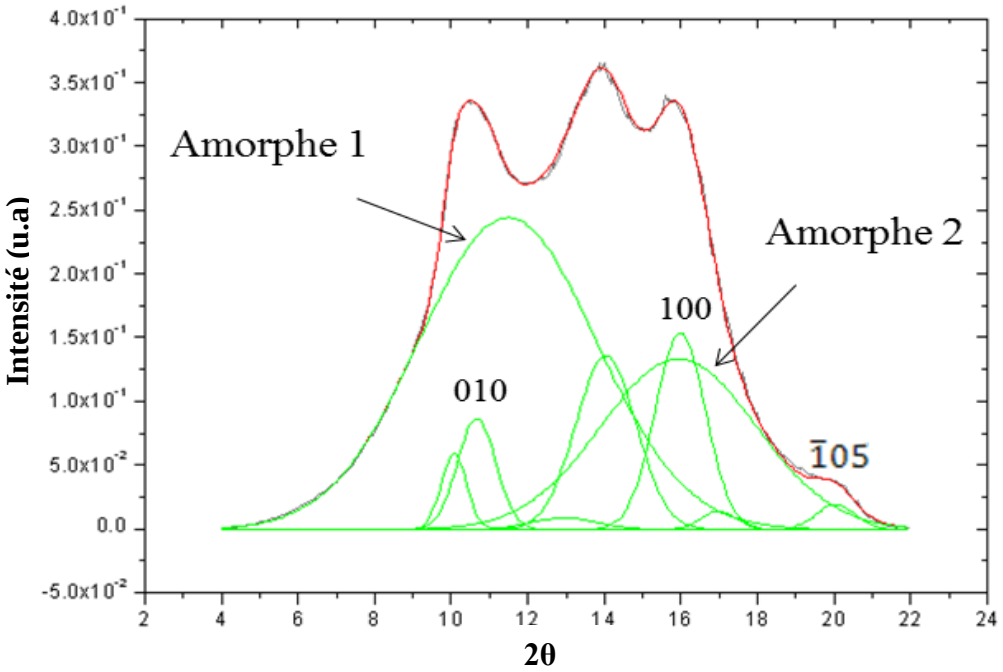



*Figure 3.5 : Analyse du diffractogramme de rayons X d'un échantillon de PET cristallin à 35%.*

Le taux de cristallinité volumique est déterminé par la fraction des aires des pics cristallins et est présenté dans le tableau suivant :

*Tableau 3.1 : Comparaison des taux de cristallinité du PET mesurés en densimétrie, en DSC et en WAXS.*

| Nom d'échantillon | Xc en densimétrie (%) | Xc en DSC (%) | Xc en WAXS (%) |
|---|---|---|---|
| PET 15% | 19.8 | 14.29 | 11.58 |
| PET 20% | 23 | 18.17 | 14.07 |
| PET 25% | 31.59 | 24.4 | 17.28 |
| PET 35% | 35.43 | 33 | 26.18 |

La corrélation entre le taux de cristallinité en DSC et celui en WAXS est représentée dans la figure ci-dessous :

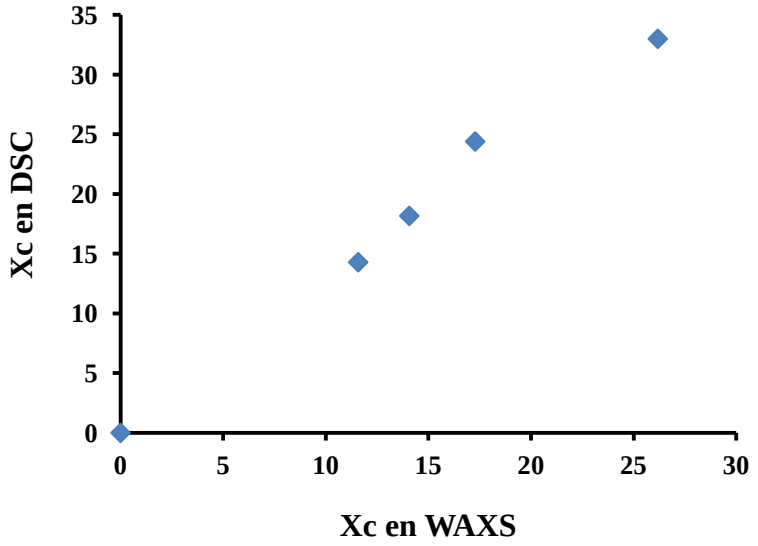



*Figure 3.6 : Comparaison du taux de cristallinité déterminé en DSC et en WAXS pour les PET semi-cristallins.*

*Cas du PLA*

Le taux de cristallinité du PLA semi-cristallin est mesuré par la DSC et par WAXS. En DSC, le taux de cristallinité est égal à environ 30%, 33% et 36%. La figure 3.7 présente les diffractogrammes du PLA amorphe et semi-cristallins :

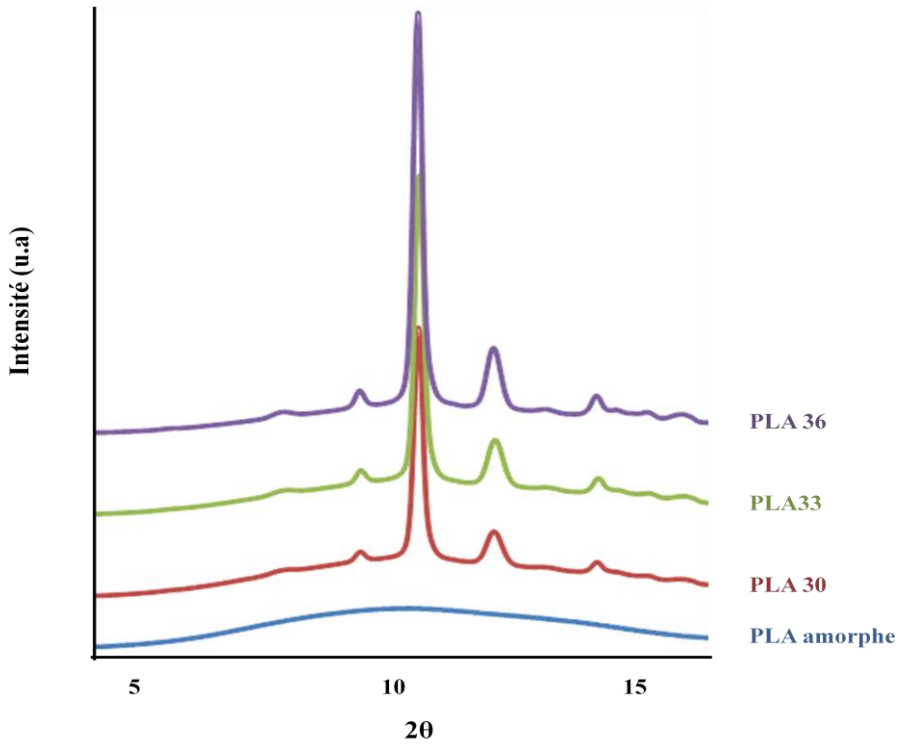



*Figure 3.7: Diffractogrammes RX d'échantillons de PLA à différents taux de cristallinité.*

Le logiciel ORIGIN permet aussi de déconvoluer le pic du halo amorphe et les pics cristallins. Deux pics de halo amorphe sont utilisés pour décrire la réponse de la phase amorphe dans le PLA [31]. La figure 3.8 présente les pics de diffraction pour le PLA 36% de cristallinité après déconvolution.

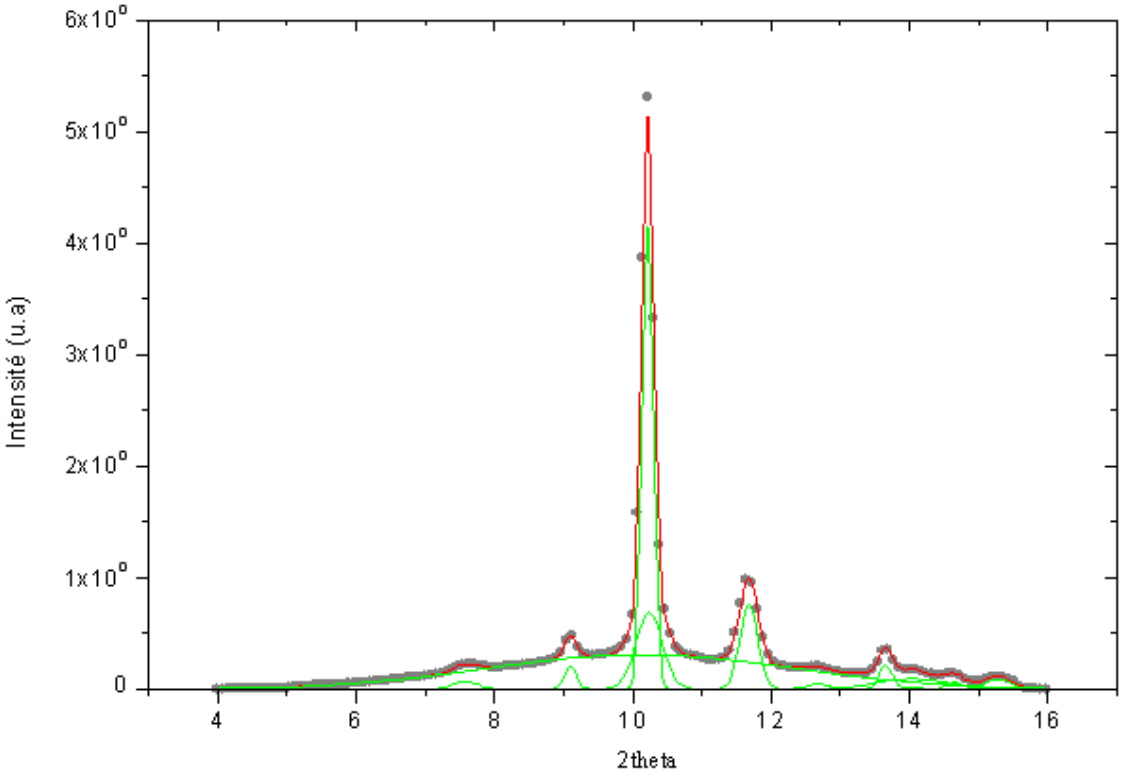



*Figure 3.8 : Analyse du diffractogramme de rayons X d'un échantillon de PLA cristallin à 36%.*

Le taux de cristallinité en DSC et en WAXS du PLA semi-cristallin est résumé dans le tableau puis représenté dans la figure :

*Tableau 3.2 : Comparaison du taux de cristallinité du PLA mesuré en DSC et en WAXS.*

| Nom d'échantillon | Xc en DSC (%) | Xc en WAXS (%) |
|---|---|---|
| PLA 25% | 24.56 | 18.83 |
| PLA 30% | 29 | 28.67 |
| PLA 33% | 33.16 | 35 |
| PLA 36% | 35.93 | 45.92 |

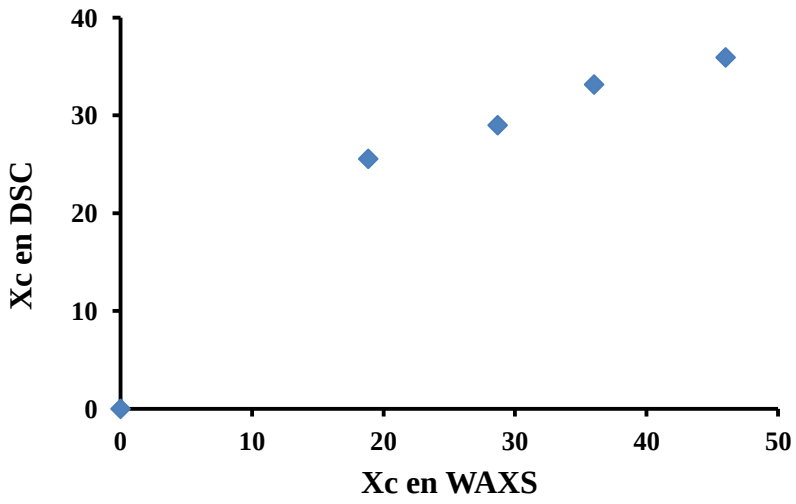



*Figure 3.9 : Comparaison du taux de cristallinité déterminé en DSC et en WAXS pour les PLA semi-cristallins.*

Malgré la valeur du taux de cristallinité déterminée en DSC et celle déterminée par WAXS n'est pas la même, une bonne corrélation est trouvé entre eux dans le cas de PET et PLA. Néanmoins, pour le PET et le PLA semi-cristallin en dessous d'une certaine cristallinité, le diffractogramme de WAXS ne présente pas des pics cristallins, on ne peut donc pas déterminer leur taux de cristallinité par WAXS. Par conséquent, dans ce travail on va utiliser le taux de cristallinité en DSC pour la notation du taux de cristallinité.

## 3.3. Détermination de la fraction des phases amorphes par DSC

A partir des essais en DSC, non seulement la fraction de la phase cristalline peut être déterminé mais aussi celle de la phase amorphe. En effet, en se basant sur la courbe de DSC (Figure 3.10), le taux de cristallinité ($Xc$) est déterminé par le mesure de l'enthalpie de cristallisation ($\Delta H_c$), de l'enthalpie de fusion ($\Delta H_f$) de l'échantillon semi-cristallin et de la valeur théorique de l'enthalpie de fusion d'un échantillon purement cristallin $(\Delta H_f)_{c=1}$ (Eq. 2.5). La différence de capacité thermique de la phase amorphe d'un échantillon semi-cristallin $\Delta C_p$ et d'un échantillon purement amorphe $(\Delta C_p)_a$ lors de la transition vitreuse permet de déterminer la fraction de la phase amorphe $Xa$ (Eq 2.4).

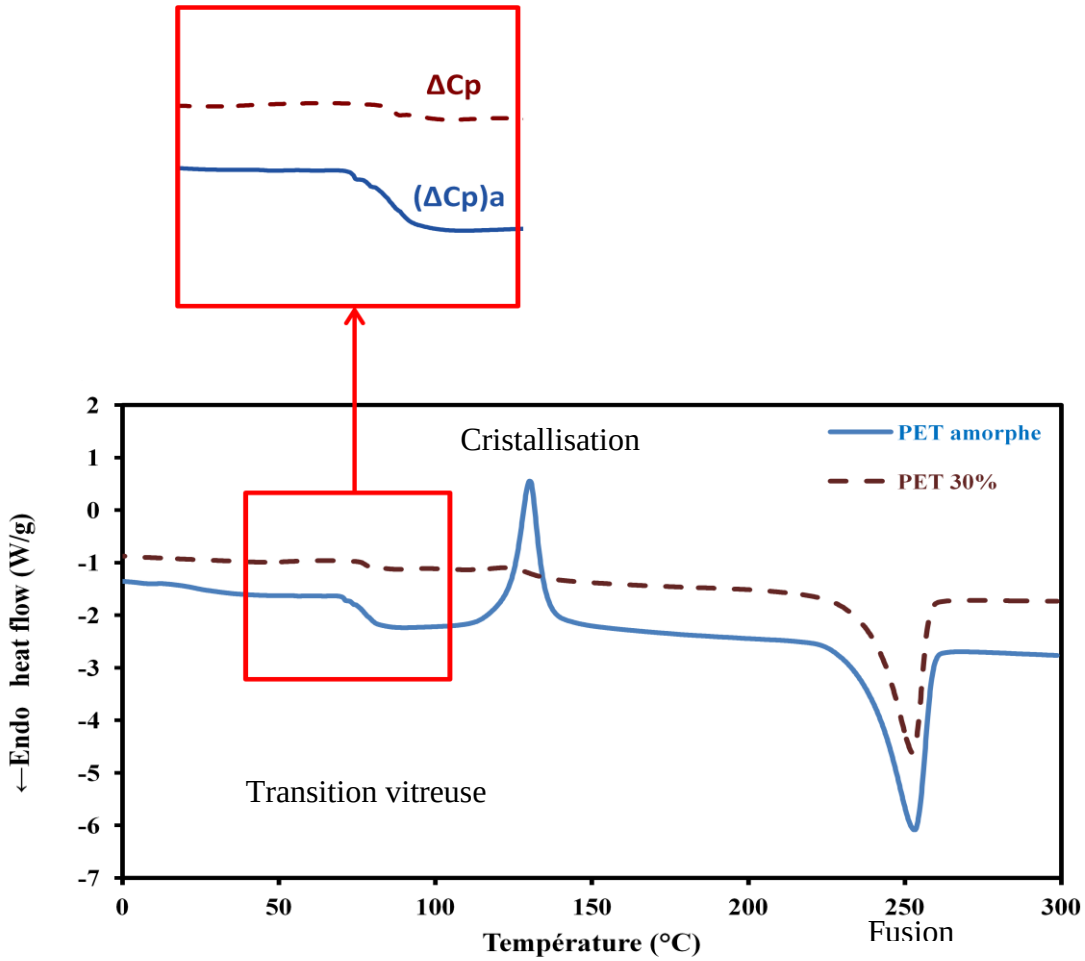



*Figure 3.10 : Courbe de DSC d'un PET amorphe et d'un PET semi-cristallin.*

En considérant le polymère comme matériau bi-phasique composé d'une phase cristalline et d'une phase amorphe, on peut écrire :

$$Xa + Xc = 1 \tag{3.2}$$

La variation de la fraction de la phase amorphe ($X_a$) en fonction du taux de cristallinité ($X_c$) est tracée suivant la droite $X_a + Xc = 1$ . Pour le PLA, jusqu'à 30% du taux de cristallinité, l'évolution de $X_a$ en fonction de $X_c$ suit bien la droite $Xa + Xc = 1$. Ceci montre l'absence d'une troisième phase dans le cas du PLA. Néanmoins, à partir d'une cristallinité de 30%, la courbe s'écarte de la droite $Xa + Xc = 1$. Ce fait peut être interprété par l'apparition de la phase amorphe rigide encore appelée phase amorphe confinée. Pour le PET, la présence de la troisième phase est évidente pour des taux de cristallinité $\geq 10\%$. Le processus de cristallisation semble donc provoquer le confinement de la phase amorphe dans le cas du PET [28] [29] [32]. Le même phénomène se reproduit pour le PLA à partir de 30% (Figure 3.11).

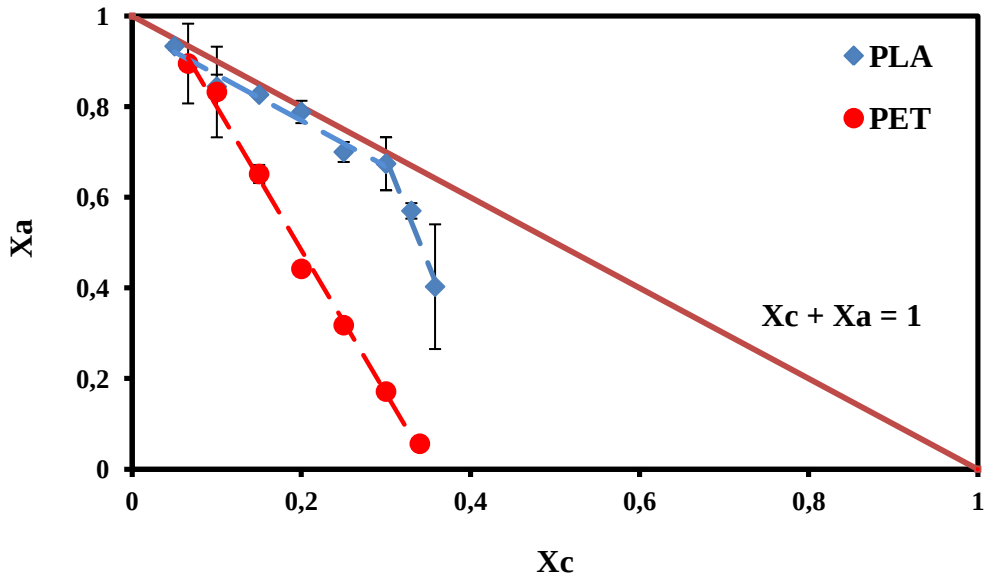



*Figure 3.11 : Evolution de la fraction de la phase amorphe en fonction du taux de cristallinité.*

Le modèle bi-phasique n'est pas toujours valide et dans quelques cas : $Xa + Xc < 1$. Ce fait peut être expliqué par la présence d'une troisième phase appelée phase amorphe rigide évoquée dans la littérature [3] [20] [27] [82] [83]. La fraction de la phase amorphe rigide (RAF) est donnée par :

$$X_{RAF} = 1 - Xa - Xc \tag{3.3}$$

Le tableau 3.3 (a et b) résume la fraction de la phase cristalline ($X_c$) et la fraction de la phase amorphe ($X_a$) ainsi que de la phase amorphe rigide (RAF) pour le PET et le PLA.

*Tableau 3.3 : Fraction des phases de (a) PET et de (b) PLA semi-cristallins.*

*(a)*

| Xc (%) | Xa (%) | RAF (%) |
|---|---|---|
| 6.6 | 89.5 (9.9) | 3.9 |
| 10 | 83 (8.8) | 7 |
| 15 | 64 (10) | 21 |
| 20 | 44 (2) | 36 |
| 25 | 32 (0.4) | 43 |
| 30 | 16 (0.6) | 54 |
| 35 | 6 (0.8) | 59 |

*(b)*

| Xc (%) | Xa (%) | RAF (%) |
|---|---|---|
| 5 | 93 (0.8) | 2 |
| 10 | 84 (2.6) | 6 |
| 15 | 83 (0.6) | 2 |
| 20 | 79 (2.5) | 1 |
| 25 | 70 (2.2) | 5 |
| 30 | 67 (5.9) | 3 |
| 36 | 40 (13.8) | 24 |

* Ecart-type entre parenthèse

La différence entre le comportement physique du PET et du PLA est liée à la nature du monomère. Les chaînes macromoléculaires sont plus flexibles pour le PLA que pour le PET. Le cycle benzénique du PET cause l'encombrement spatial et cela provoque une plus faible mobilité des chaînes macromoléculaires. Donc, les chaînes moléculaires du PLA gardent leur

mobilité même confinées entre des lamelles cristallines, tandis que pour le cas du PET, les chaînes entre des lamelles cristallines perdent une partie de leur mobilité par rapport aux chaines dans la phase amorphe [28].

## 3.4. Analyse par Diffraction des Rayons X (XRD)

### 3.4.1. Analyse des dimensions de cristallite par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

L'analyse microstructurale des polymères semi-cristallins nécessite la caractérisation des dimensions des cristallites. Pour les obtenir, la technique de diffraction des rayons X aux grands angles sera utilisée.

Les diffractogrammes du PET amorphe et semi-cristallins sont présentés dans la figure 3.3. Marco et al. [49] ont trouvé que la diffraction des rayons X aux grands angles est la technique la plus adaptée à la caractérisation structurale du PET. Les diffractogrammes mesurés permettent d'étudier les positions des pics de diffraction que l'on peut utiliser pour calculer la taille de cristallite à partir de l'équation (2.9). Dans le cas du PET, nous déterminerons les distances interréticulaires de trois familles de plan : $(\bar{1}05)$, (010), (100), qui sont communément associées, respectivement à la longueur, la largeur et l'épaisseur des cristallites [49]. Dans ce travail, nous observerons que l'épaisseur est la dimension la plus faible. Nous montrerons que la distance interréticulaire (100) correspond à l'épaisseur de la lamelle.

Des pics du halo amorphe et des pics cristallins sont déconvolués comme dans la figure 3.5. La position des pics analysés sont présentées dans le tableau suivant :

*Tableau 3.4 : Paramètres des pics de diffraction des plans cristallins du PET.*

| Pic | Am-1 | Am-2 | $0\bar{1}1$ | 010 | $\bar{1}11$ | $\bar{1}10$ | 011+ $\bar{1}12$+100 | $\bar{1}03$+ $1\bar{1}1$ | Mix |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2θ | 10,80 | 15,56 | 10,09 | 10,69 | 13,21 | 14,04 | 15,97 | 16,95 | 20,02 |

L'angle de diffraction correspondant aux plans de diffraction est présenté dans le tableau 3.5.

*Tableau 3.5 : Position des pics de diffraction des plans cristallins caractérisant les trois dimensions des cristallites.*

| Plan | Angle de diffraction (2θ) |
|---|---|
| 010 | 10,69 |
| 100 | 15,97 |
| $\bar{1}05$ | 20,02 |

En se basant sur la position des différents pics, il est possible de retrouver les indices des plans diffractant. Les dimensions de la lamelle cristalline sont déduites selon l'équation (2.9) et résumées dans le tableau 3.6.

*Tableau 3.6 : Dimensions des lamelles cristallines en fonction du taux de cristallinité du PET.*

| Taux de cristallinité | Largeur (nm) | Epaisseur (nm) | Longueur (nm) |
|---|---|---|---|
| 20% | 3.04 | 2.83 | 3.87 |
| 25% | 4.00 | 2.97 | 4.12 |
| 35% | 4.18 | 3.21 | 4.20 |

On remarque que l'épaisseur et la longueur des lamelles varient légèrement avec le taux de cristallinité. L'épaisseur de la lamelle cristalline peut être aussi déterminée par la technique de diffraction des rayons X mais aux petits angles.

### 3.4.2. Analyse de la périodicité amorphe-cristalline par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

Si la diffraction des rayons X aux grands angles permet de mettre en évidence la structure cristalline d'un polymère, la diffraction des rayons X aux petits angles permet d'étudier la périodicité microstructurale, plus concrètement la distance entre les cristallites. Dans cette étude, les mesures de SAXS des PET et PLA semi-cristallins ont été effectuées au SOLEIL synchrotron facilities (SWING line) à Paris. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 1140 mm. La source des rayons X est $CuK_{\alpha}$ avec une longueur d'onde égale à 1,54 Å. Les clichés obtenus ont ensuite été traités par le logiciel fit2D.

Comme les polymères semi-cristallins sont organisés microstructurellement sous forme de sphérolites, ils sont isotropes puisque leurs lamelles sont orientées dans toutes les directions. La diffusion se fait dans toutes les directions car chaque lamelle diffuse parallèlement à sa normale. De ce fait, le spectre de diffusion obtenu est sous forme d'un anneau (Figure 3.12) [84].

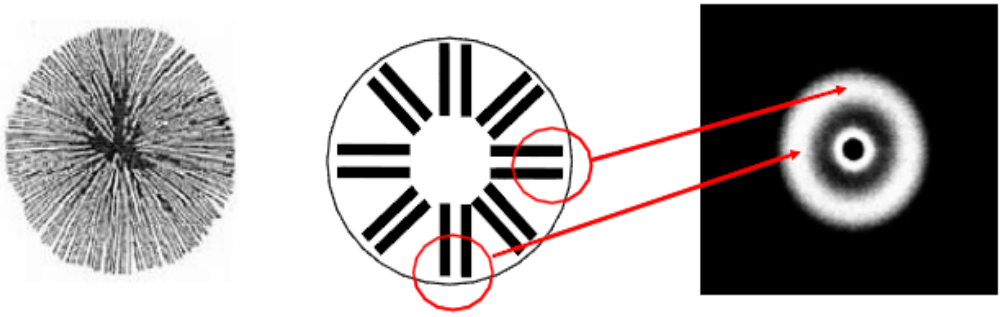


*Figure 3.12 : Schéma d'un sphérolite en représentant sa diffusion des lamelles [84].*

La figure 3.13 montre les clichés de diffusion en SAXS obtenus pour les PET et les PLA amorphes et semi-cristallins.

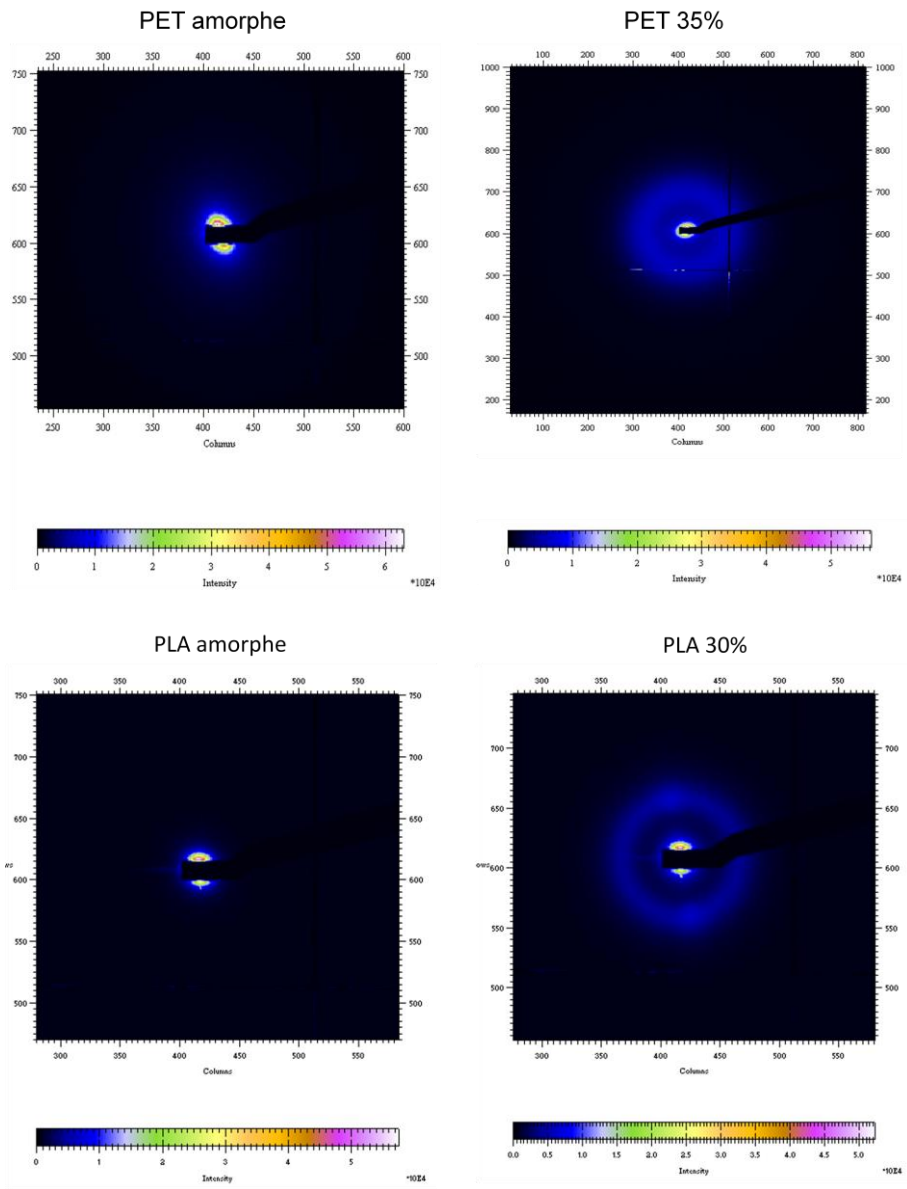



*Figure 3.13 : Cliché de diffusion SAXS du PET amorphe et semi-cristallin 35% (haut) et du PLA amorphe et semi-cristallin 30% (bas).*

L'intensité des clichés est analysée avec le logiciel FIT2D pour extraire des courbes l'intensité vs. q (Figure 3.14) avec q défini par l'équation (2.7) : $q = \frac{4\pi}{\lambda} sin\theta$.

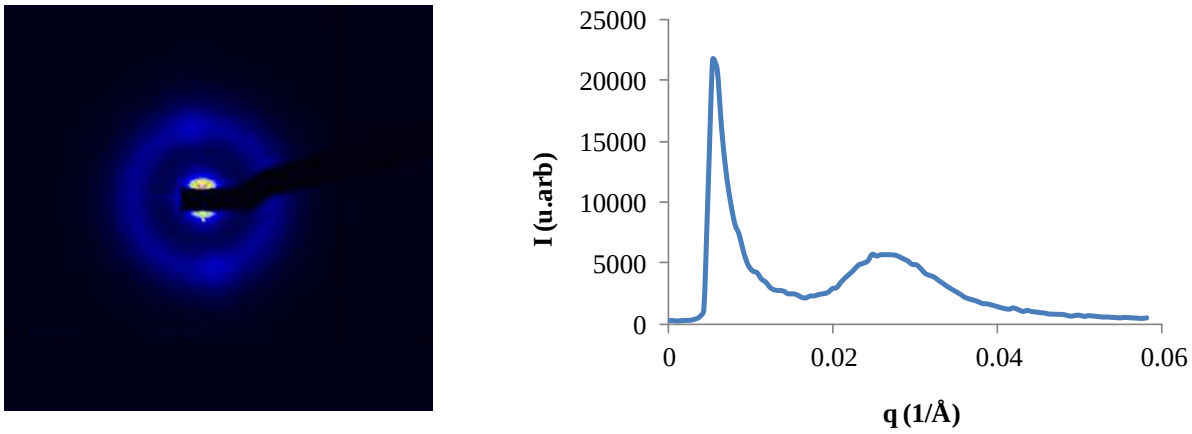



*Figure 3.14 : Cliché et courbe SAXS d'un échantillon de PLA 30%.*

A partir de la courbe de diffusion, l'intensité est corrigée par la correction de Lorentz qui vaut $Ic=I(q)q^2$. La figure 3.15 présente les courbes de diffusion corrigées du PET et du PLA semi-cristallins. $q_{max}$ de diffusion se situe au maximum du pic. La valeur de $q_{max}$ permet de calculer la longue période $L_p$ qui est définie par la distance séparant les lamelles cristallines ou les couches amorphes d'un empilement de lamelles.

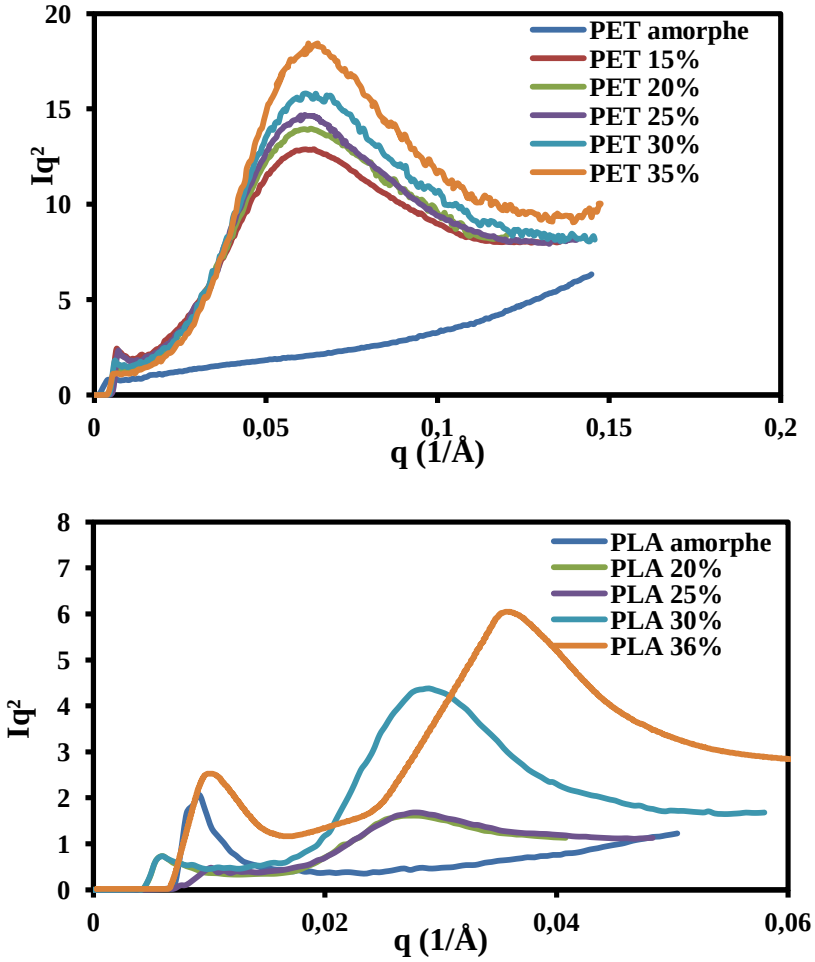



*Figure 3.15 : Courbes de diffusion des PET (haut) et des PLA (bas) amorphes et semi-cristallins.*

La longue période $L_p$, les épaisseurs de lamelle $L_c$ et de la phase amorphe $L_a$ du PET et du PLA semi-cristallins est ensuite calculées selon les équations 2.8, 2.10, 2.11 (Chapitre 2) et présentées dans le tableau 3.7 et 3.8 :

*Tableau 3.7 : Longue période et les épaisseurs des phases de PET.*

| Taux de cristallinité | Lp (nm) | La (nm) | Lc (nm) |
|---|---|---|---|
| 15 | 10,45 | 8,88 | 1,57 |
| 20 | 10,27 | 8,21 | 2,05 |
| 25 | 9,84 | 7,38 | 2,46 |
| 30 | 9,75 | 6,83 | 2,93 |
| 35 | 9,59 | 6,24 | 3,36 |

*Tableau 3.8 : Longue période et les épaisseurs des phases de PLA.*

| Taux de cristallinité | Lp (nm) | La (nm) | Lc (nm) |
|---|---|---|---|
| 20 | 22,95 | 18,36 | 4,59 |
| 25 | 22,08 | 16,56 | 5,52 |
| 30 | 20,90 | 14,63 | 6,27 |
| 36 | 17,55 | 11,23 | 6,31 |

On constate que la longue période et l'épaisseur de la phase amorphe diminuent avec l'augmentation du taux de cristallinité tandis que l'épaisseur de la phase cristalline augmente. Cela peut être expliqué par la croissance et l'épaississement des lamelles cristallines et par ailleurs, l'empilement des chaînes macromoléculaires fait grossir des cristallites eux-mêmes (Figure 3.16). De plus, Chu et al [85] ont suggéré la formation d'un empilement secondaire de lamelles entre les lamelles existantes.

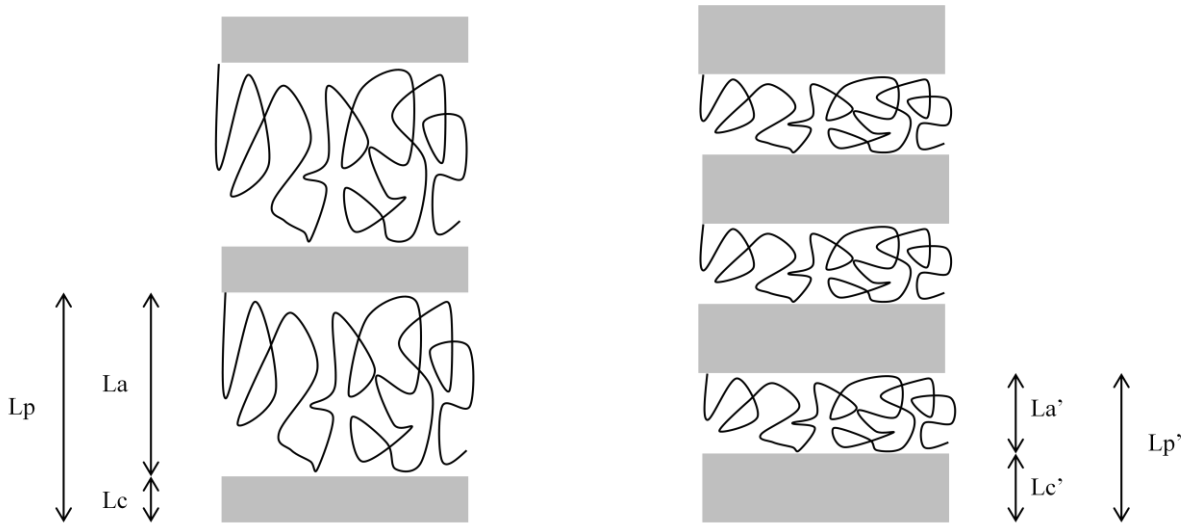



*Figure 3.16 : Illustration schématique du grossissement des cristallites.*

Comme évoqué au chapitre précédent, ce calcul n'est qu'une approximation brute de l'épaisseur de lamelle cristalline. Les épaisseurs lamellaires et interlamellaires peuvent être calculées de manière plus raffinée à partir des courbes de diffusion en calculant la fonction

d'auto-corrélation unidimentionnelle γ(r) définie dans le chapitre 2. La figure 3.17 présente la fonction d'auto-corrélation γ(r) pour le PET 35% et le PLA 36%.

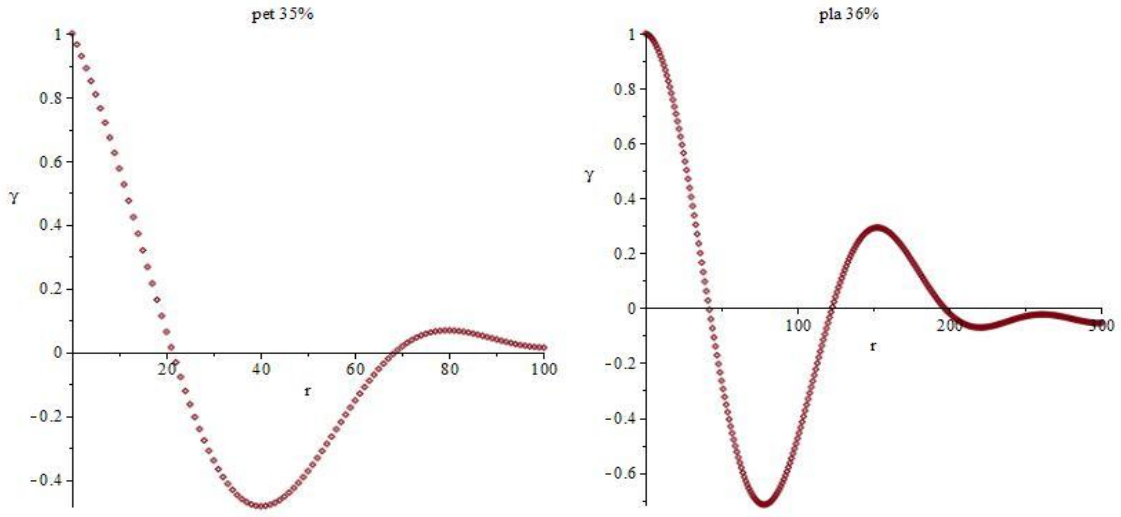



*Figure : 3.17 : Fonction d'auto-corrélation monodimensionnelle de l'intensité diffusée du PET 35% (gauche) et du PLA 36% (droite).*

La détermination de la longue période et les épaisseurs des phases $l_1$, $l_2$ est basée sur une analogie avec une structure idéale (Chapitre 2) en considérant que les distances $l_1$ et $l_2$ correspondent respectivement aux épaisseurs de la phase cristalline $L_c$ et de la phase amorphe $L_a$. Le tableau (3.9) et (3.10) résument $L_p$, $L_a$ et $L_c$ pour le PET et le PLA respectivement.

*Tableau 3.9 : Longue période et épaisseurs des phases de PET déterminées par la fonction d'autocorrélation.*

| Taux de cristallinité | $L_p$ (nm) | $L_a$ (nm) | $L_c$ (nm) |
|---|---|---|---|
| 15 | 8,9 | 7,25 | 2,82 |
| 20 | 8,7 | 7,17 | 2,86 |
| 25 | 8,6 | 7,02 | 3,09 |
| 30 | 8,6 | 6,84 | 3,16 |
| 35 | 8 | 6,43 | 3,31 |

*Tableau 3.10 : Longue période et épaisseurs des phases de PLA déterminées par la fonction d'autocorrélation.*

| Taux de cristallinité | $L_p$ (nm) | $L_a$ (nm) | $L_c$ (nm) |
|---|---|---|---|
| 20 | 23,3 | 16,00 | 6,44 |
| 25 | 20,1 | 14,26 | 7,10 |
| 30 | 18,7 | 12,81 | 7,35 |
| 36 | 15,2 | 10,36 | 7,35 |

Les deux méthodes donnent la longue période et les épaisseurs légèrement différentes mais leurs évolutions en fonction du taux de cristallinité restent similaires, c'est-à-dire que la longue période et l'épaisseur de la phase amorphe diminuent avec l'augmentation du taux de

cristallinité tandis que l'épaisseur de la phase cristalline augmente. L'épaisseur de la phase cristalline du PET déterminée par SAXS est proche de celle déterminée par WAXS. Elles sont aussi du même ordre que celles de la littérature [86] [87] [88] [89]. Quand à la phase amorphe, l'analyse de SAXS a permis d'observer la diminution de cette phase amorphe globale.

***Analyse de SAXS en température-résolue***

Comme le comportement des polymères dépend fortement de la température, une étude de la microstructure en fonction de la température est nécessaire. L'analyse SAXS en température résolue est réalisée en faisant l'essai DSC et l'essai SAXS simultanément pour chaque taux de cristallinité. Cette expérience est effectuée au SYNCHROTRON, Argonne Laboratoire, Etats-Unis. Le PET est chauffé jusqu'à 120°C et le PLA est chauffé jusqu'à 90°C avec la vitesse de 10°/min. Le scan de SAXS est de 3°C/scan pour le PET et 2°C/scan pour le PLA.

La figure 3.18 présente la correction de Lorentz des courbes de diffusion de SAXS $I(q).q^2$ d'un PET cristallisé 33% et d'un PLA cristallisé 36% à différentes températures :

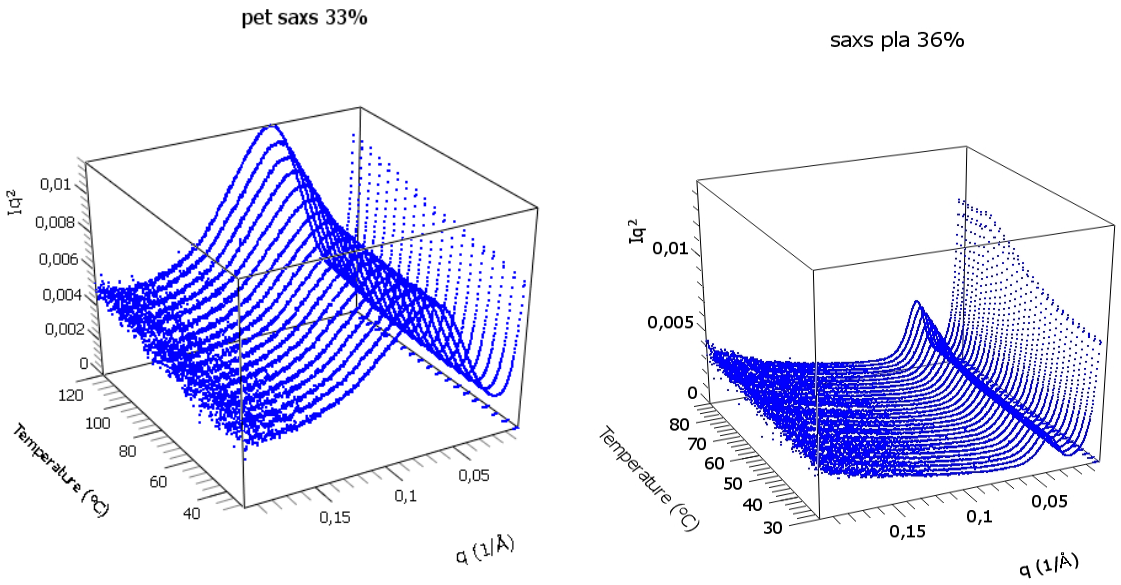



*Figure 3.18 : Courbes de diffusion SAXS du PET cristallisé 33% (gauche) et du PLA cristallisé 36% (droite) à différentes températures.*

La figure 3.18 montre que l'intensité du pic reste quasi constante jusqu'à une certaine température avant d'augmenter de manière monotone. Le comportement physique du matériau change de façon importante aux alentours de la température de transition vitreuse [60] [65] [66]. Les courbes de diffusion des PET et PLA à différentes cristallinités à température ambiante sont présentées dans la figure ci-dessous :

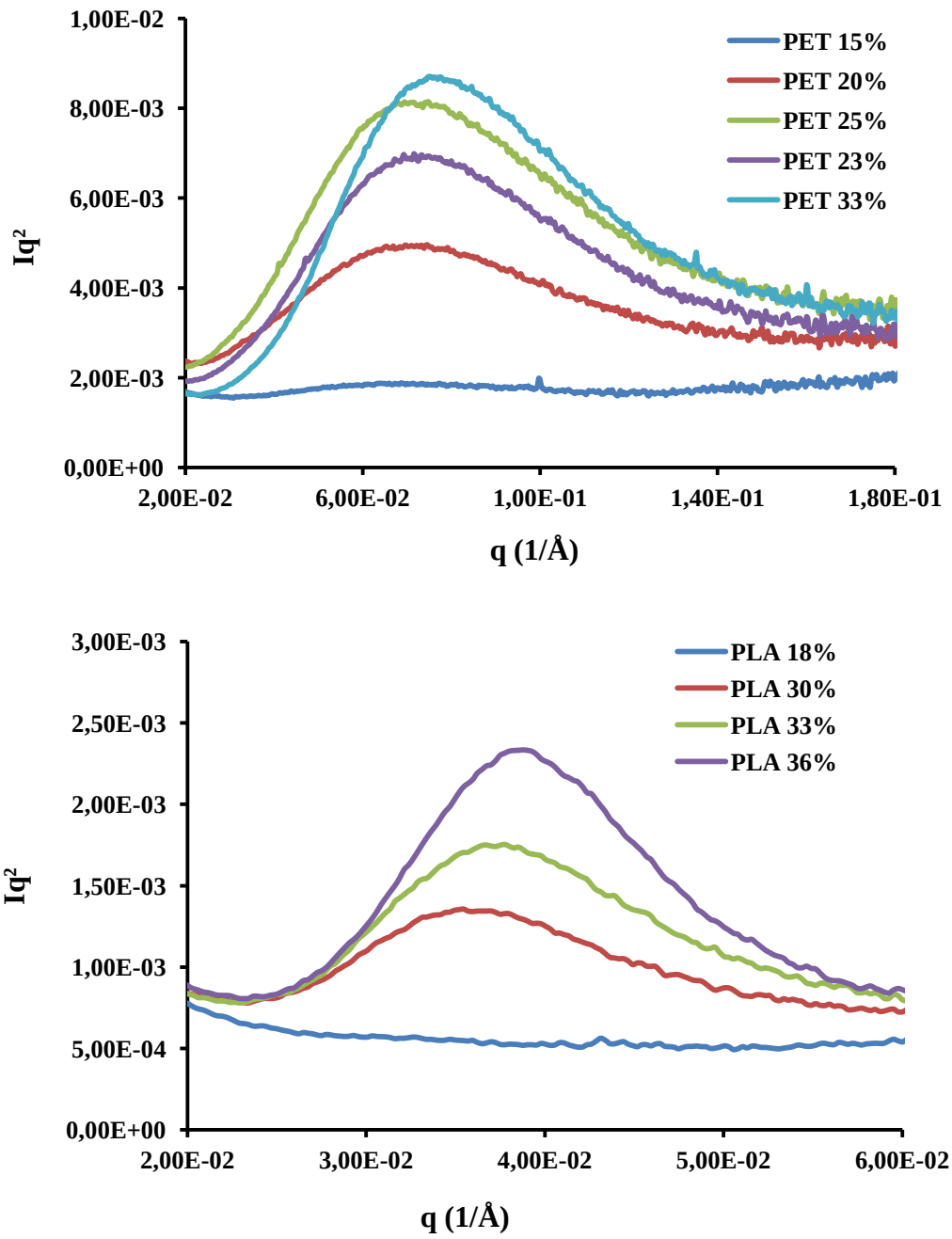
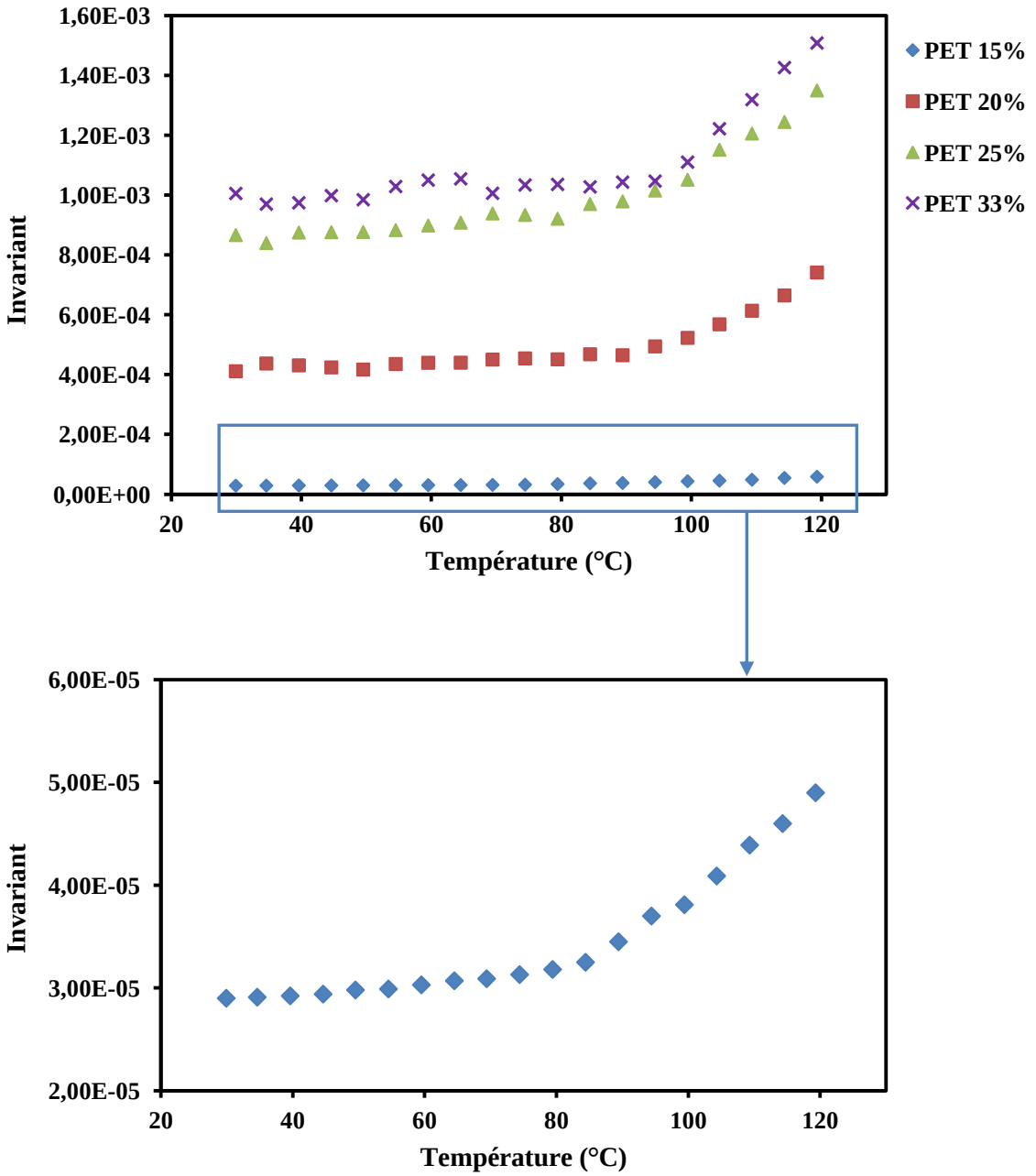



*Figure 3.19 : Courbes de diffusion de PET et PLA semi-cristallins à température ambiante.*

L'invariant Q des matériaux semi-cristallins défini par l'équation $Q = \int_0^{\propto} I(q)q^2 dq$ est calculé par des extrapolations des courbes Iq² en fonction de q et est présenté dans la figure 3.20 :


1,60E-03
1,40E-03
1,20E-03
1,00E-03
8,00E-04
6,00E-04
4,00E-04
2,00E-04
0,00E+00
Invariant
20
40
60
80
100
120
Température (°C)
PET 15%
PET 20%
PET 25%
PET 33%
6,00E-05
5,00E-05
4,00E-05
3,00E-05
2,00E-05
Invariant
20
40
60
80
100
120
Température (°C)

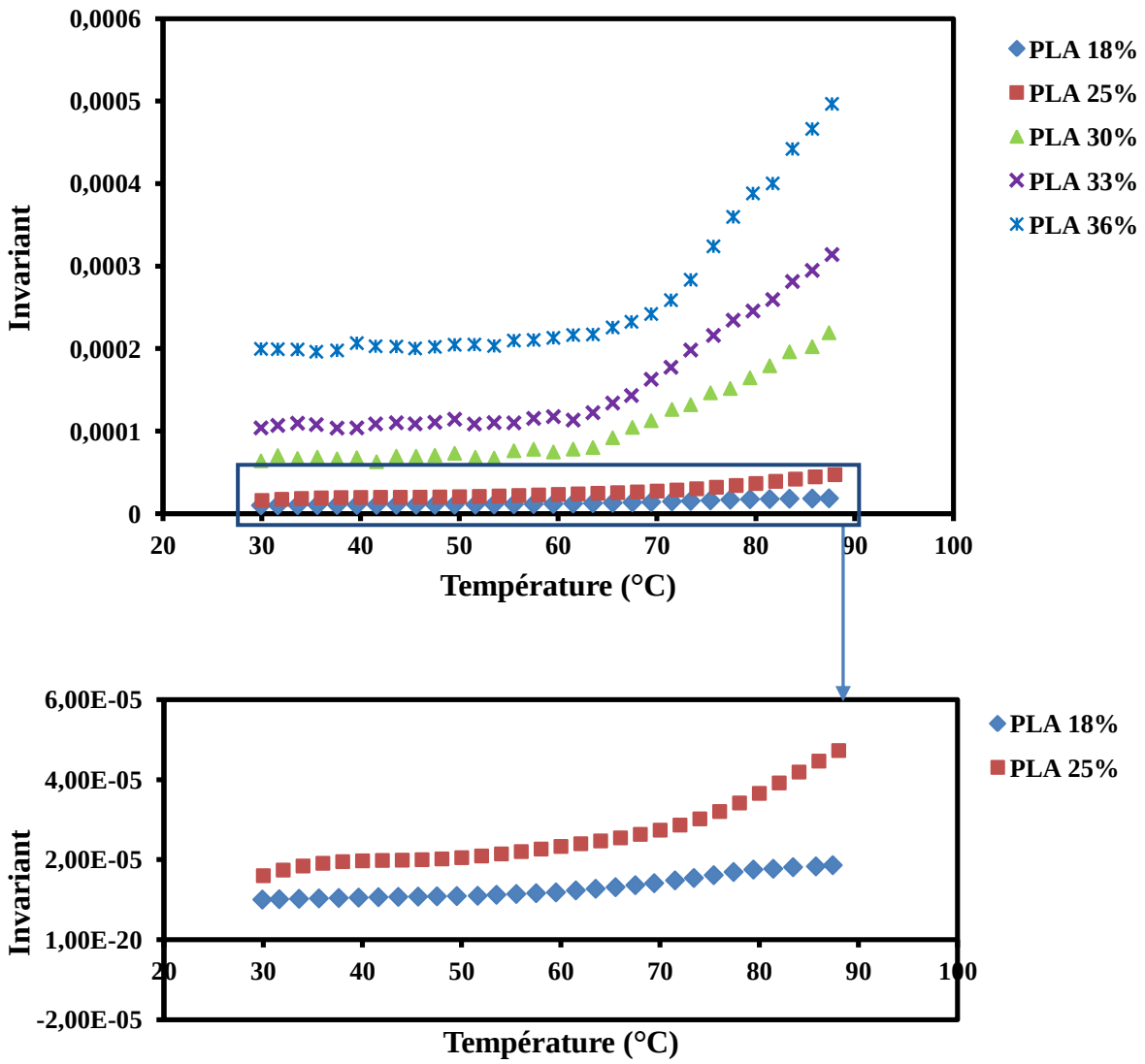



*Figure 3.20 : Invariant Q du PET (en haut) et du PLA semi-cristallin (en bas) en fonction de la température.*

Comme indiqué dans le chapitre 2, pour le modèle à deux phases : cristalline-amorphe avec la fraction volumique $\phi_c$, l'invariant Q est lié à la différence de densité d'électrons de la phase cristalline et de la phase amorphe $\Delta\rho_e$ par l'expression : $Q = \phi_c(1-\phi_c)\Delta\rho_e{}^2$. La variation de l'invariant Q est, si le taux de cristallinité reste constant, due à la différence de densité d'électrons $\Delta\rho_e$. La variation de pente du contraste de densité d'électrons, résultat de l'expansion différentielle des deux phases (amorphe et cristalline) [60], peut alors être interprétée comme la signature du passage par une transition vitreuse. Barnes et al. [65] ont montré que le coefficient d'expansion thermique de la phase cristalline change plus lentement quand on traverse la Tg que celui de la phase amorphe. Néanmoins, l'invariant Q est non seulement relié à $\Delta\rho_e$ mais aussi relié à la fraction volumique $\phi_c$. En fait, grâce à des essais de WAXS simultanément avec les essais SAXS, le taux de cristallinité peut être suivi plus

correctement en fonction de la température. Un contrôle du taux de cristallinité des échantillons est réalisé avant et après des analyses SAXS.

**Contrôle du taux de cristallinité avant et après des analyses SAXS**

Pendant les analyses SAXS en température résolue, des échantillons de PET sont chauffés jusqu'à 120°C et des échantillons de PLA sont chauffés jusqu'à 90°C. Des analyses WAXS du PET à la température ambiante (30°C) et à 120°C permettent d'évaluer le changement du taux de cristallinité avant et après l'analyse SAXS. La figure 3.21 montre les diffractogrammes WAXS d'un PET 35% à 30°C et à 120°C.

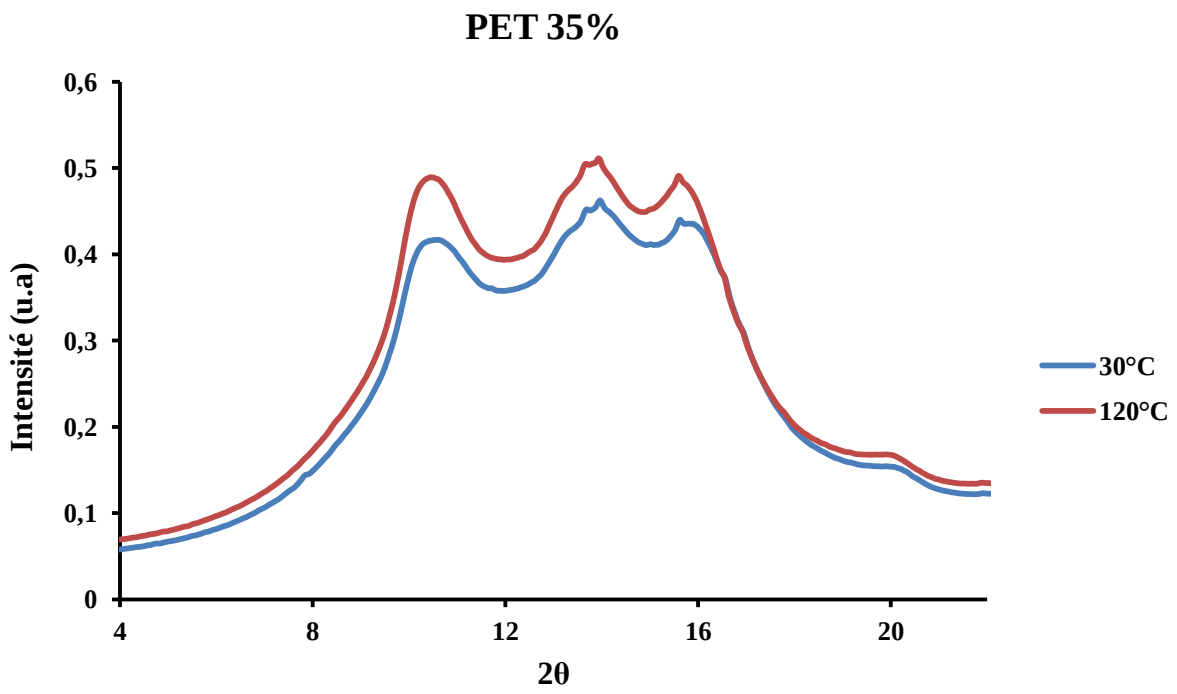



*Figure 3.21: Diffractogrammes RX de l'échantillon PET 35 à 30°C et à 120°C.*

Le taux de cristallinité en WAXS des échantillons PET semi-cristallins à 30°C et à 120°C est présenté dans le tableau suivant :

*Tableau 3.11 : Contrôle du taux de cristallinité du PET avant et après l'analyse SAXS.*

| Nom d'échantillon | Xc en WAXS à 30°C (%) | Xc en WAXS à 120°C (%) |
|---|---|---|
| PET 15% | 11.58 | 12.95 |
| PET 20% | 14.07 | 14,53 |
| PET 25% | 17.28 | 17.35 |
| PET 33% | 26.18 | 27.28 |

On observe que le taux de cristallinité du PET avant et après les analyses SAXS ne change pas. Pour le PLA, des analyses WAXS à 30°C et 90°C permettent aussi d'évaluer le changement du taux de cristallinité. La figure 3.22 montre les diffractogrammes WAXS d'un PLA 36% à 30°C et à 90°C.

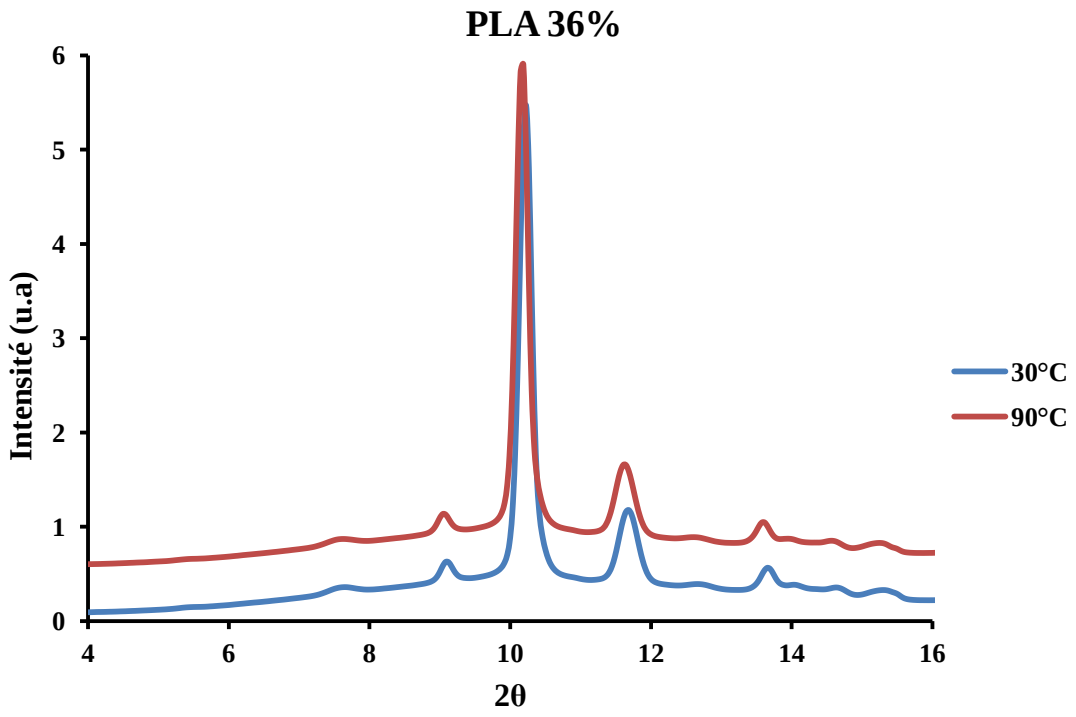



*Figure 3.22: Diffractogrammes RX de l'échantillon PLA 36% de cristallinité à 30°C et à 90°C.*

Les taux de cristallinité en WAXS des échantillons de PLA semi-cristallins à 30°C et à 90°C sont présentés dans le tableau suivant :

*Tableau 3.12 : Contrôle du taux de cristallinité du PLA avant et après l'analyse SAXS.*

| Echantillon | Xc en WAXS à 30°C (%) | Xc en WAXS à 90°C (%) |
|---|---|---|
| PLA 25% | 18.83 | 20.5 |
| PLA 30% | 28.67 | 28.96 |
| PLA 33% | 35.00 | 34.82 |
| PLA 36% | 45.92 | 45.73 |

On observe que, comme dans le cas du PET, le taux de cristallinité du PLA avant et après les analyses de SAXS ne change quasiment pas.

Donc pendant la rampe de température, le taux de cristallinité (mesuré WAXS) des PET et PLA semi-cristallins n'a pas changé au cours de l'essai de SAXS. Par conséquent, le changement du produit $\phi_c(1-\phi_c)$ peut être négligé devant le changement de ${\Delta\rho_e}^2$. En effet selon Duan et al [62], avant la fusion, l'effet de changement du taux de cristallinité sur $\phi_c(1-\phi_c)$ peut être négligé. Jonas et al [87] ont montré que le taux de cristallinité du PET ne change qu'à proximité de la température de fusion. Donc, la variation de l'invariant Q est relié principalement à la variation de $\Delta\rho_e$.

Grâce à un traitement mathématique, le point de transition de la courbe Q en fonction de la température peut être associé à la température de transition vitreuse. Il est déterminé et présenté dans le tableau 3.13 a pour le PET et 3.13 b et le PLA :

*Tableau 3.13 : Température de transition vitreuse en fonction du taux de cristallinité du (a) PET et du (b) PLA.*

(a)

| Taux de cristallinité du PET(%) | Tg (°C) |
|---|---|
| 15 | 84,4 |
| 20 | 94,4 |
| 25 | 94,4 |
| 33 | 99,4 |

(b)

| Taux de cristallinité du PLA (%) | Tg (°C) |
|---|---|
| 18 | 59,5 |
| 25 | 60 |
| 30 | 61,5 |
| 33 | 67,5 |
| 36 | 71,5 |

En considérant que la température de transition vitreuse ($T_g$) du PET amorphe et du PLA amorphe est de 83°C et 63°C respectivement, une courbe de $T_g$ en fonction de la cristallinité peut être reconstruite :

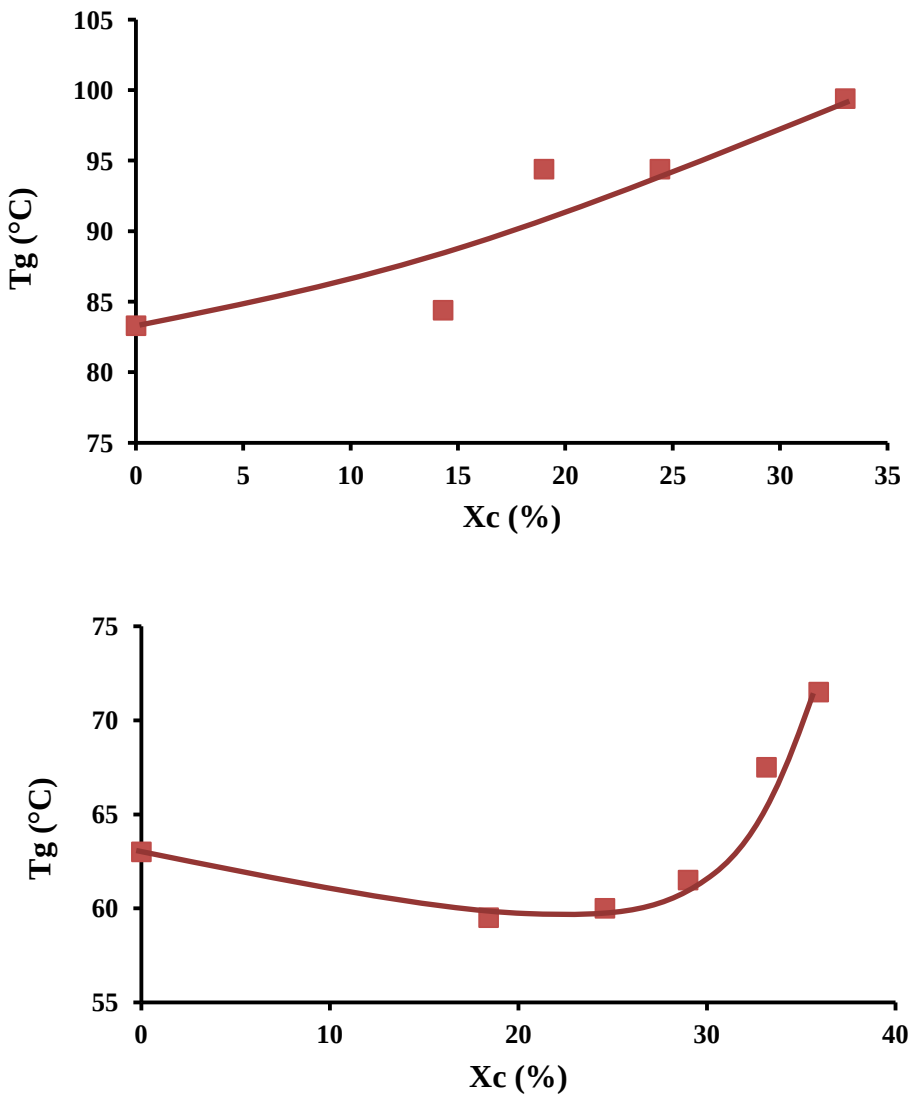



*Figure 3.23 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de cristallinité pour le PET (haut) et pour le PLA (bas).*

La figure 3.23 nous donne des idées sur la variation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de cristallinité. Pour le PET, la présence de la phase cristalline fait augmenter sa température de transition vitreuse de manière monotone et quasi linéaire. Par contre, pour le PLA, pour des taux de cristallinité inférieurs à 30%, la présence de la phase cristalline fait légèrement diminuer la température de transition vitreuse. Au-delà de 30%, la $T_g$ augmente de manière très sensible avec le taux de cristallinité. Cela signifie que le comportement physique du PLA n'est affecté qu'à partir d'une haute cristallinité (30%). Une corrélation est trouvée avec les résultats en DSC. En DSC, le comportement du PET est affecté dès les faibles cristallinités et le comportement du PLA reste inchangé jusqu'à 30% du taux de cristallinité. Néanmoins, les résultats de SAXS ne permettent pas d'examiner directement l'effet de confinement comme dans le cas de DSC. Ils ne permettent que de le lier au comportement physique global du matériau.

La variation de la $T_g$ avec le taux de cristallinité et l'interprétation seront élucidées par des essais mécaniques détaillés dans le chapitre suivant. La relation entre la microstructure et les propriétés physiques et mécaniques sera abordée.

## 3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, le taux de cristallinité des PET semi-cristallins est mesuré par différentes méthodes : la densimétrie, la DSC et la WAXS. Le taux de cristallinité de quelques échantillons PET est présenté dans le tableau suivant :

| Nom d'échantillon | $X_c$ en densimétrie (%) | $X_c$ en DSC (%) | $X_c$ en WAXS (%) |
|---|---|---|---|
| PET 15% | 19.8 | 14.29 | 11.58 |
| PET 20% | 23 | 18.17 | 14.07 |
| PET 25% | 31.59 | 24.4 | 17.28 |
| PET 35% | 35.43 | 33 | 26.18 |

Une corrélation du taux de cristallinité en ces trois techniques est trouvée. Pour le PLA, le taux de cristallinité n'est déterminé que par la DSC et la WAXS (Tableau)

| Nom d'échantillon | $X_c$ en DSC (%) | $X_c$ en WAXS (%) |
|---|---|---|
| PLA 25% | 25.56 | 18.83 |
| PLA 30% | 29 | 28.67 |
| PLA 33% | 33.16 | 35 |
| PLA 36% | 35.93 | 45.92 |

De même, le taux de cristallinité en DSC est trouvé corrélé avec celui en WAXS. Comme il y a une bonne corrélation entre le taux de cristallinité en DSC et celui en WAXS, la notation du taux de cristallinité qu'on utilise dans cette thèse est le taux de cristallinité en DSC. Ensuite, les analyses microstructurales ont été réalisées pour mettre en évidence l'effet de la présence de la phase cristalline sur les propriétés physiques des PET et PLA semi-cristallins. La phase amorphe rigide a été produite pendant la cristallisation. Néanmoins, dans le cas de PET, la phase amorphe rigide apparait dès les faible taux de cristallinité, par contre, pour le PLA, la phase amorphe rigide n'apparait qu'à partir de hauts taux de cristallinité. La différence entre leur comportement est liée directement à la présence de groupement d'encombrement stérique. La flexibilité plus grande des chaînes de PLA permet à celles-ci de s'étirer plus facilement que des chaînes de PET. Cette analyse est aussi faite à différentes échelles pour que le comportement des matériaux soit mieux élucidé. Les mesures en WAXS et en SAXS permettent d'analyser la taille des cristallites ainsi que les dimensions périodiques des phases. On a trouvé que l'épaisseur des lamelles cristallines de PET déterminée par WAXS est assez proche de celle déterminée par SAXS (Tableau).

| Taux de cristallinité du PET (%) | $L_c$ en WAXS (nm) | $L_c$ en SAXS (nm) |
|---|---|---|
| 20 | 2.83 | 2.05 |
| 25 | 2.97 | 2.46 |
| 35 | 3.21 | 3.36 |

Les analyses de SAXS en température résolue ont permis d'estimer la température de transition vitreuse car le taux de cristallinité n'a pas été changé au cours de l'essai. Pour le PET, la température de transition vitreuse augmente successivement avec le taux de cristallinité. Pour le PLA, elle augmente à partir des hauts taux de cristallinité. Dans le chapitre suivant, les analyses mécaniques seront effectuées et comparées à la microstructure.

# Chapitre 4

# Caractérisations mécaniques

## 4.1. Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques statiques et dynamiques du PET et du PLA semi-cristallins seront étudiées en utilisant plusieurs méthodes de caractérisation. Les essais de traction permettent d'évaluer le module d'élasticité macroscopique quasi-statique. Dans ce cas, l'évolution du module d'élasticité en fonction du taux de cristallinité sera mise en évidence. Les essais de DMA sont des essais dynamiques qui permettent de relever le module complexe macroscopique du matériau. De plus, ils permettent également d'élucider l'effet de confinement provoqué par la cristallisation sur les propriétés viscoélastiques des phases amorphes. En analysant les courbes de facteur de perte tan(δ), on peut identifier les différentes phases amorphes et quantifier leurs propriétés mécaniques. Ces résultats combinés avec les propriétés mécaniques connues de la phase cristalline seront utilisés comme des données d'entrée dans les modèles micromécaniques qui servent à la prédiction du comportement mécanique macroscopique des matériaux. Cette approche sera réalisée dans le chapitre 5. En se basant sur l'évolution des propriétés mécaniques de la phase amorphe en fonction de la fréquence pour différents taux de cristallinité, une pseudo courbe maitresse du module d'élasticité en fonction de la fréquence sera établie pour différents taux de cristallinité de référence : c'est la superposition temps-cristallinité. La caractéristique de la superposition (facteur $\log a_X$) sera déterminée. Enfin, les essais de nanoindentation permettent de détailler les propriétés mécaniques par une approche et des conditions différentes et complémentaires. En effet, les essais de nanoindentation permettent d'étudier le comportement viscoélastique et viscoplastique sur l'extrême surface en présence d'une forte déformation plastique en compression. Dans ces travaux, on cherchera s'il est possible d'établir une corrélation entre des propriétés mécaniques déterminées par ces différentes techniques et la microstructure déterminée au chapitre 3.

## 4.2. Essais macroscopiques

### 4.2.1. Essais de traction

Les essais de traction permettent d'évaluer le module d'élasticité macroscopique quasi-statique en fonction du taux de cristallinité. Les essais de traction uniaxiale ont été faits sur une machine MTS munie d'une cellule de force de 5 kN. La vitesse de traction est égale à 1 mm/min et le nombre de points mesurés est de 10 points/seconde. Les essais sont arrêtés une fois atteint le point de striction. Dans ces expériences, les essais ne vont pas jusqu'à la rupture car on ne s'intéresse qu'à l'élasticité. La vitesse de déformation est donc de $6{,}17.10^{-4}$ $s^{-1}$. La déformation est mesurée en utilisant un extensomètre.

Les courbes contrainte – déformation obtenues pour le PET et le PLA amorphes sont présentées ci-dessous :

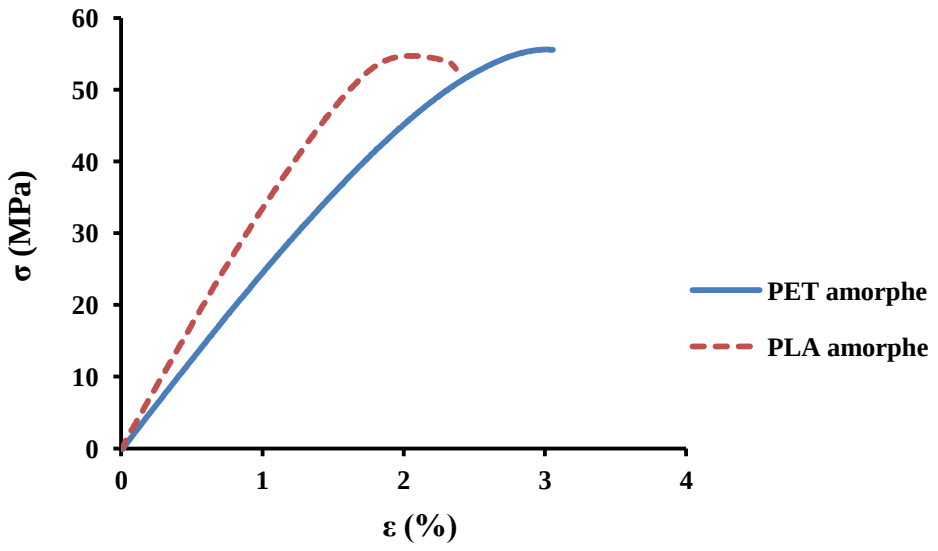



*Figure 4. 1 : Courbe contrainte-déformation du PET et du PLA amorphe.*

En se basant sur les courbes de contrainte déformation obtenues, le module d'élasticité a été calculé pour le PET et le PLA semi-cristallins. Le tableau 4.1 synthèse le module d'élasticité du PET et du PLA semi-cristallins. Ces résultats sont représentés dans la figure 4.2 :

*Tableau 4.1 : Module d'élasticité du PET et du PLA en fonction du taux de cristallinité (Entre parenthèse écart-type sur 3 essais)*

| $X_c$ PET | $E_{PET}$ (GPa) |
|---|---|
| 0 | 2.41 (0.03) |
| 10.63 (1.21) | 2.47 (0.02) |
| 15.18 (1) | 2.81 (0.06) |
| 20.65 (1.22) | 2.99 (0.06) |
| 25.2 (1.45) | 3.19 (0.01) |
| 28.69 (1.37) | 3.32 (0.03) |
| 34.3 (1.74) | 3.55 (0.04) |

| $X_c$ PLA | $E_{PLA}$ (GPa) |
|---|---|
| 0 | 3.39 (0.13) |
| 5.43 (1.01) | 3.55 (0.1) |
| 9.46 (1.85) | 3.57 (0.12) |
| 14.59 (0.67) | 3.68 (0.05) |
| 18.84 (0.95) | 4.07 (0.02) |
| 24.76 (0.67) | 4.27 (0.16) |
| 31.25 (0.5) | 4.55 (0.4) |

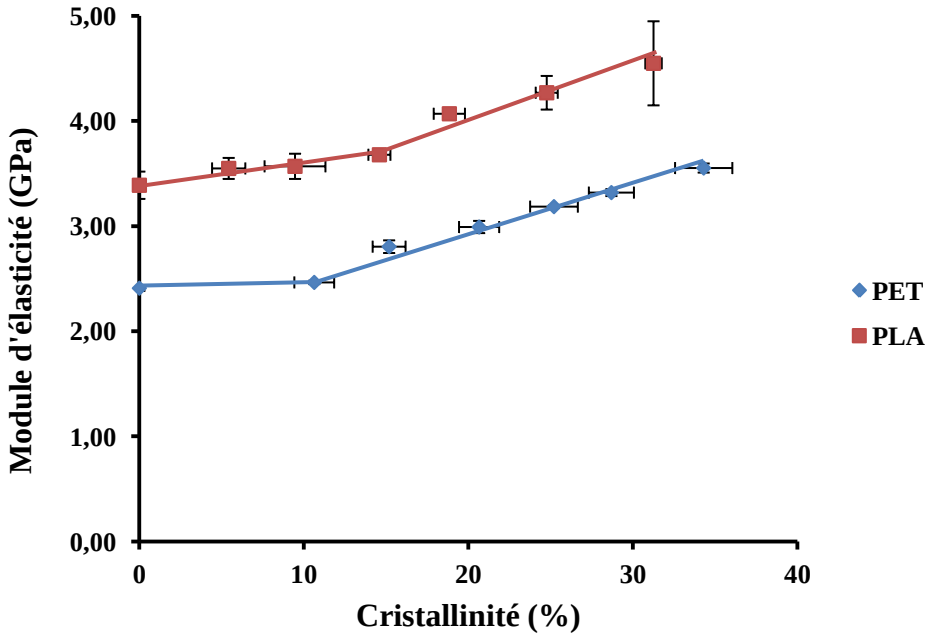



*Figure 4. 2: Module d'élasticité du PET et du PLA semi-cristallins en fonction du taux de cristallinité.*

Le module d'élasticité des polymères augmente de manière monotone avec le taux de cristallinité. Le module d'élasticité du PET augmente de 2,4 GPa pour l'amorphe à 3,55 GPa pour le taux de cristallinité le plus élevé (35%). Le module d'élasticité du PLA augmente de 3,4 GPa pour l'amorphe à 4,6 GPa pour le PLA 30%. Les lamelles cristallines jouent le rôle de renfort dans une matrice amorphe. En première approche, on pourrait suggérer qu'une simple loi des mélanges pourrait être utilisée. Le module de chaque phase (phase cristalline, phase amorphe) et sa fraction volumique $(X_c, X_a)$ peuvent être utilisés. En se basant sur la loi des mélanges, le module d'élasticité (module de traction) peut s'écrire de la façon suivant [90] : $E_{composite} = X_c E_c + X_a E_a$. Cette hypothèse mènerait à une évolution linéaire du module en fonction du taux de cristallinité $X_c$. Ce qu'on constate expérimentalement est que l'évolution suit deux régimes avec deux pentes différentes. Le changement de pente que l'on observe autour de 10% de cristallinité pour le PET et 15% pour le PLA ne peut pas être expliqué par une simple loi des mélanges. En effet, il apparait d'après ces résultats expérimentaux que la description microstructurale ignorée par la loi des mélanges ainsi que la distribution des phases (rapport de forme de la phase cristalline, etc…) ainsi que les évolutions des propriétés mécaniques des deux phases (effet de la cristallisation sur les propriétés de la phase amorphe) pourraient être à l'origine d'un écart prédiction/valeur expérimentale. Le modèle de deux phases n'est plus valable dans ce cas ce qui suggérerait le modèle de trois phases. Cet effet peut être justifié par l'existence de deux types de phases amorphes, une phase amorphe libre et une phase amorphe rigide résultant du confinement lors de la recristallisation [3] [20] [26] [28] [30][31]. Les essais de DMA vont nous permettre d'en connaitre un peu plus sur le comportement de la phase amorphe.

### 4.2.2. Essais de DMA

Les essais de DMA permettent de décrire le comportement macroscopique en fonction de la fréquence et de la température. Il est aussi possible, à partir de la réponse macroscopique d'extraire la signature de l'état mécanique des phases constituantes du matériau. Dans notre cas, ce sera celui de la phase amorphe. Les essais DMA ont été réalisés en mode de traction-compression (Figure 4.3).

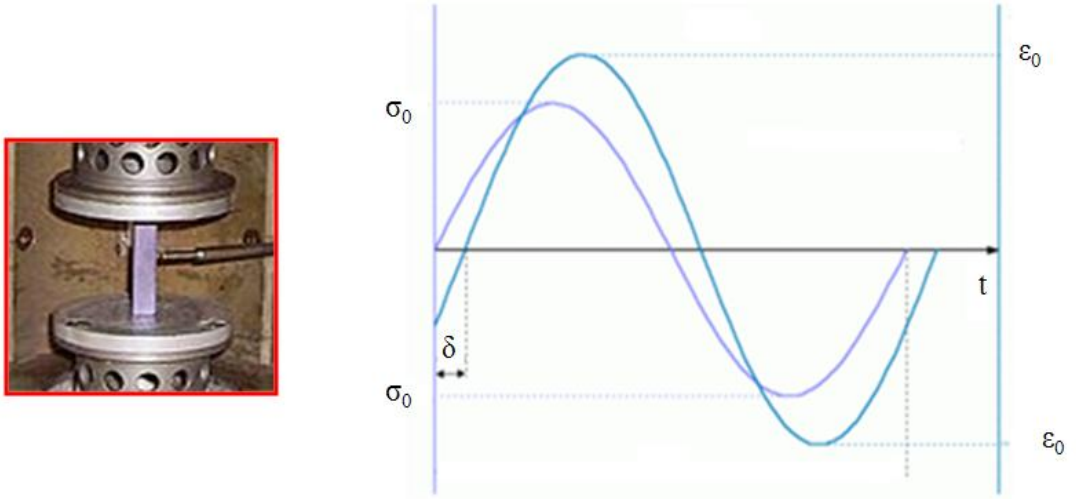



*Figure 4. 3: Mode traction-compression lors d'un essai de DMA.*

Les éprouvettes rectangulaires ont été découpées à partir de plaques des polymères. Leurs dimensions sont de 6 mm en largeur, 2 mm en épaisseur et d'environ 20 mm en longueur. Les mesures ont été effectuées en balayant la fréquence de 0,1 à 80 Hz avec une rampe de température allant de la température ambiante à 120°C pour PET et à 90°C pour PLA. La vitesse de chauffe est de 3°C/min.

En effet, la transition de l'état rigide à l'état mobile de la phase amorphe peut être liée au maximum de la tan(δ) en fonction de la température [91] [92]. Si on considère que le comportement mécanique des lamelles cristallines est purement élastique, la viscosité sera attribuée à la phase amorphe [93] [94]. L'augmentation du taux de cristallinité va alors contribuer à modifier le comportement mécanique macroscopique. Ceci se traduit par une décroissance de la hauteur du pic tan(δ) en fonction de la température. La figure 4.4 présente les courbes tan(δ) en fonction de la température pour le PET et le PLA et pour différents taux de cristallinité.

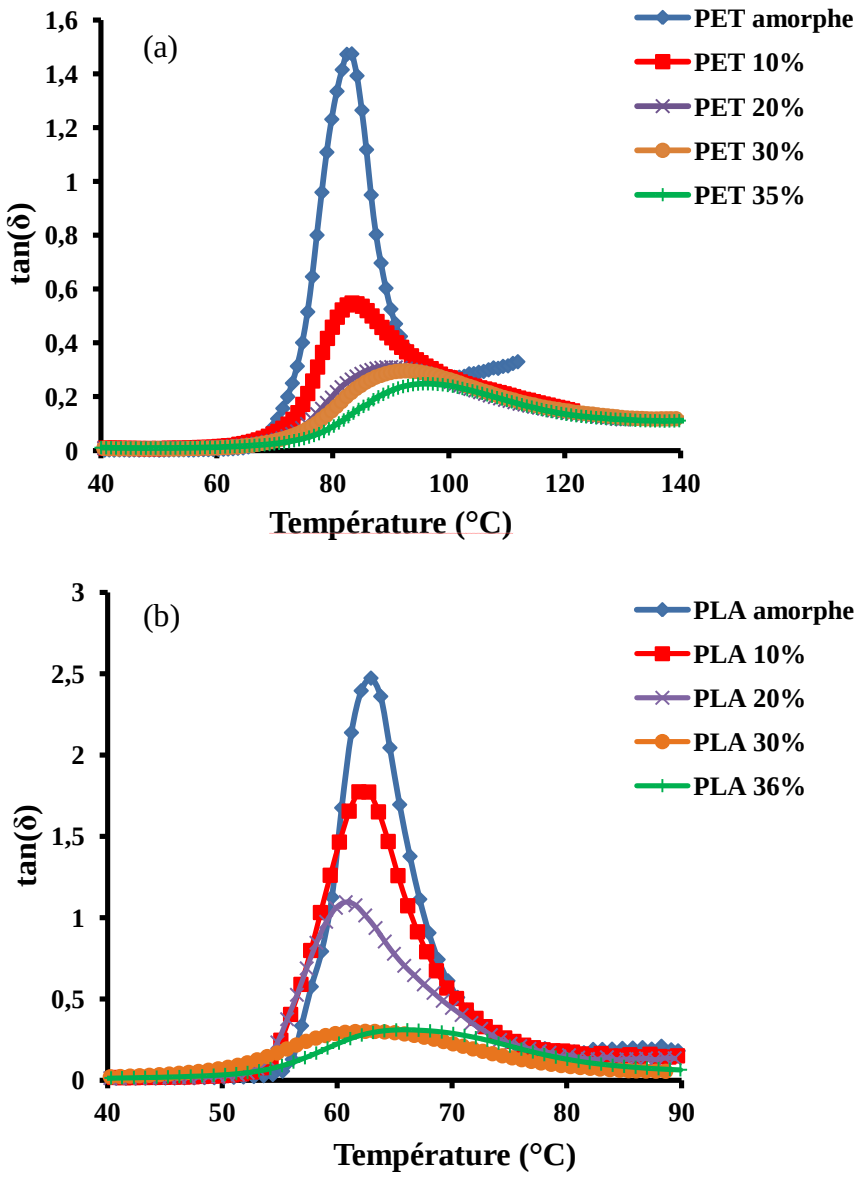



*Figure 4. 4: Courbes du facteur de perte (tan(δ)) en fonction de la température de (a) PET et de (b) PLA à 1 Hz pour différents taux de cristallinité.*

La réduction de la hauteur du maximum de pic tan(δ) peut être interprétée par la diminution de viscosité engendrée par une augmentation du taux de cristallinité. En effet, la cristallinité engendre une restriction de mobilité de la phase amorphe. En considérant qu'à 1 Hz, la température au sommet du pic correspond à la température de transition vitreuse du matériau, le fait que les pics de tan(δ) du PET se décalent vers les hautes températures montre une augmentation de la température de la transition vitreuse. Ce phénomène est observé pour le PET à cristallinité moyenne et élevée ($X_c \geq 15\%$). En revanche, pour le PLA de faibles et moyennes cristallinité ($X_c < 30\%$), les pics de tan(δ) se décalent légèrement vers les basses températures mais à partir de $X_c = 30\%$, le pic commence à se décaler vers les hautes températures.

En prenant en compte le résultat de DSC présenté dans le chapitre précédent, le pic de la transition vitreuse peut être considéré comme une convolution de deux pics pouvant être attribué à la coexistence de deux phases amorphes différentes : la phase amorphe mobile et la phase amorphe confinée. Ces deux phases amorphes ont toujours la même composition chimique mais ont des propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes (densité, masse molaire entre enchevêtrements, transition vitreuse par exemple). Pour les polymères semi-cristallins, cet aspect a été discuté dans la littérature [29] [32] [95] [96] [97] [98]. Pendant le recuit, une cristallisation isotherme s'initie, les lamelles cristallines commencent à croitre au sein de la phase amorphe. La présence des lamelles engendre une restriction géométrique de la zone amorphe et diminue ainsi sa mobilité [28].

Pour le PLA, la combinaison des données expérimentales DSC avec celle de DMA suggérerait la non présence d'une deuxième phase amorphe, hormis pour le fort taux de cristallinité [28]. Donc la présence d'un double pic ne serait constatée dans le cas de PLA que pour les échantillons les plus cristallisés ($X_c \geq 33\%$).

Le logiciel ORIGIN [Origin-software, 2002] est utilisé pour déconvoluer le pic de tan(δ).

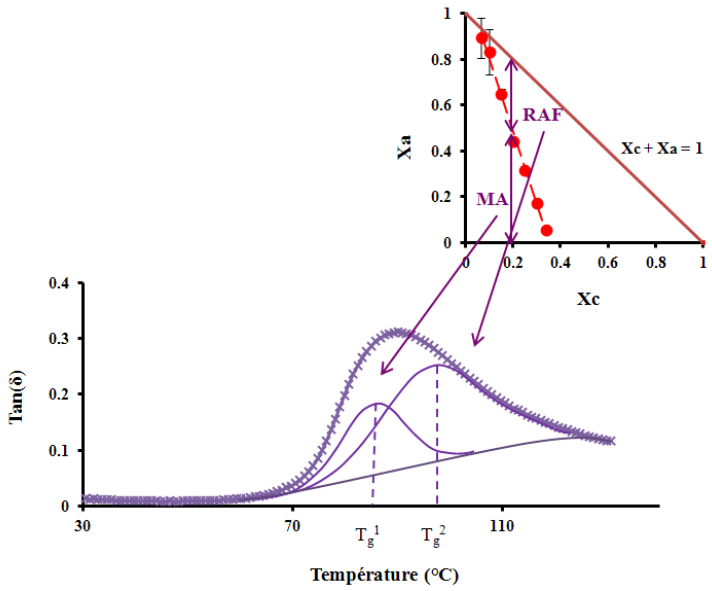



*Figure 4. 5: Déconvolution du pic tan(δ) d'un PET 20% à 1 Hz (bas) sous la correspondance avec les résultats DSC (haut).*

La figure 4.5 montre la déconvolution de pic de tan(δ) de PET semi-cristallin (20%). Pour cela, une ligne de base de forme polynominale d'ordre 4 a été choisie. Deux pics de formes gaussiennes ont été considérés pour la déconvolution. Le centre des pics correspondra à la valeur de la température de transition (température de transition vitreuse pour la fréquence égale à 1 Hz). En se basant sur les résultats de la DSC, la présence d'un deuxième pic dans la courbe de tan(δ) sera prise en compte pour $X_c \geq 15\%$ pour le PET et $X_c \geq 33\%$ pour le PLA. Pour le PET, le tableau 4.2 résume les résultats trouvés.

*Tableau 4.2 : Température de transition vitreuse de la phase amorphe mobile et de la phase amorphe confinée de PET semi-cristallins.*

| % | $T_g^1$ | $\Delta T_g^1$ | $T_g^2$ | $\Delta T_g^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 83 | 0 | - | - |
| 10.63 (1.21) | 83 | 0 | - | - |
| 15.18 (1) | 83 | 0 | 92 | 9 |
| 20.65 (1.22) | 85.5 | 2.5 | 99 | 16 |
| 25.2 (1.45) | 86.5 | 3.5 | 102 | 19 |
| 28.69 (1.37) | 87 | 4 | 102 | 19 |
| 34.3 (1.74) | 94 | 11 | 108 | 25 |

Même si la courbe tan(δ) en fonction de la température pourrait être déconvoluée en plusieurs pics refletant la coexistance de plusieurs phases amorphes, dans ce travail et dans un objectif de simplification, on choisi de travailler avec l'hypothèse de deux phases amorphes : une mobile et l'autre confinée [3] [20] [28] [30] [31].

La loi de Fox [99] [100] permet de déterminer la température de transition vitreuse des mélanges des polymères ou des copolymères statistiques. Dans ce travail, en se basant sur la loi de Fox, une phase amorphe moyenne peut être considérée comme le mélange de la phase amorphe mobile et de la phase amorphe confinée avec des propriétés intermédiaires. Sa température de transition vitreuse est calculée selon la relation :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{A_1}{T_g^1} + \frac{A_2}{T_g^2} \tag{4.1}$$

Où $A_1$, $A_2$ représentent les fractions massiques des différentes phases. Dans notre cas, $A_1$ et $A_2$ seront calculées à partir de l'aire de pic de tan(δ) de la phase amorphe mobile et de la phase amorphe confinée. Le tableau 4.3 synthèse la température de transition vitreuse de PET et de PLA semi-cristallins pour des différents taux de cristallinité. La courbe de l'évolution de la $T_g$ en fonction du taux de cristallinité est illustrée dans la figure 4.6.

*Table 4.3 a : Température de transition vitreuse de PET semi-cristallins pour différents taux de cristallinité.*

| $X_c$ | $T_g$ | $\Delta T_g$ |
|---|---|---|
| 0 | 83 | 0 |
| 10.63 (1.21) | 83 | 0 |
| 15.18 (1) | 87.5 | 4.5 |
| 20.65 (1.22) | 93 | 10 |
| 25.2 (1.45) | 95 | 12 |
| 28.69 (1.37) | 97 | 14 |
| 34.3 (1.74) | 104 | 21 |

*Table 4.3 b : Température de transition vitreuse de PLA semi-cristallins pour différents taux de cristallinité.*

| $X_c$ | $T_g$ | $\Delta T_g$ |
|---|---|---|
| 0 | 63 | 0 |
| 5.43 (1.01) | 62 | 0 |
| 9.46 (1.85) | 62 | -1 |
| 14.59 (0.67) | 61 | -2 |
| 18.84 (0.95) | 61 | -2 |
| 24.76 (0.67) | 61 | -2 |
| 31.25 (0.5) | 62.5 | -0.5 |
| 32.97 (1.05) | 66 | 3 |
| 35.8 (1.94) | 67.5 | 4.5 |

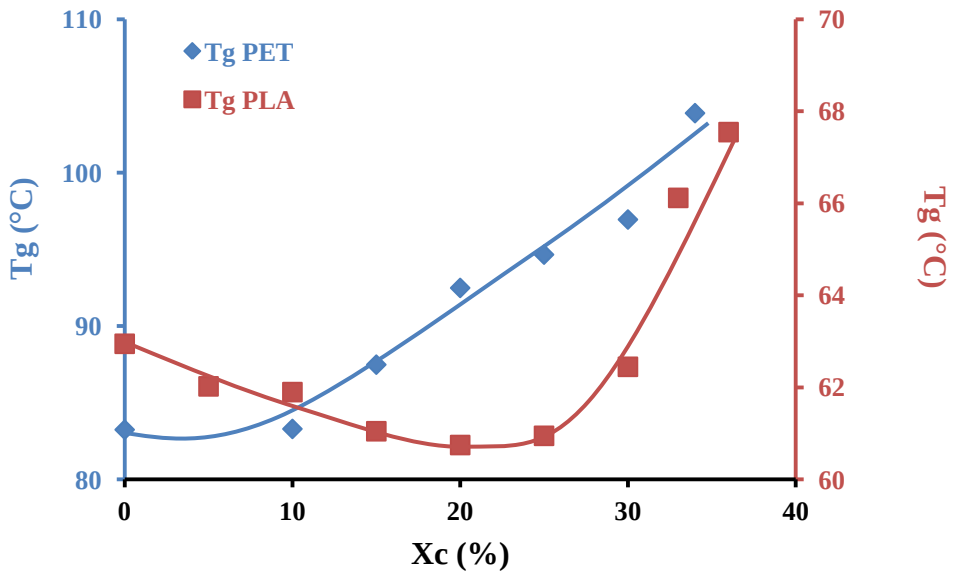



*Figure 4. 6: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de cristallinité de PET et PLA.*

Les essais de DMA ont été aussi réalisés sous balayage de fréquence dans la gamme [0,1 – 80 Hz]. Les températures de transition des différentes phases ainsi que la température de transition moyenne pour les PET et les PLA amorphes et semi-cristallins ont été déterminées. Les résultats sont présentés dans les figures 4.7 et 4.8.

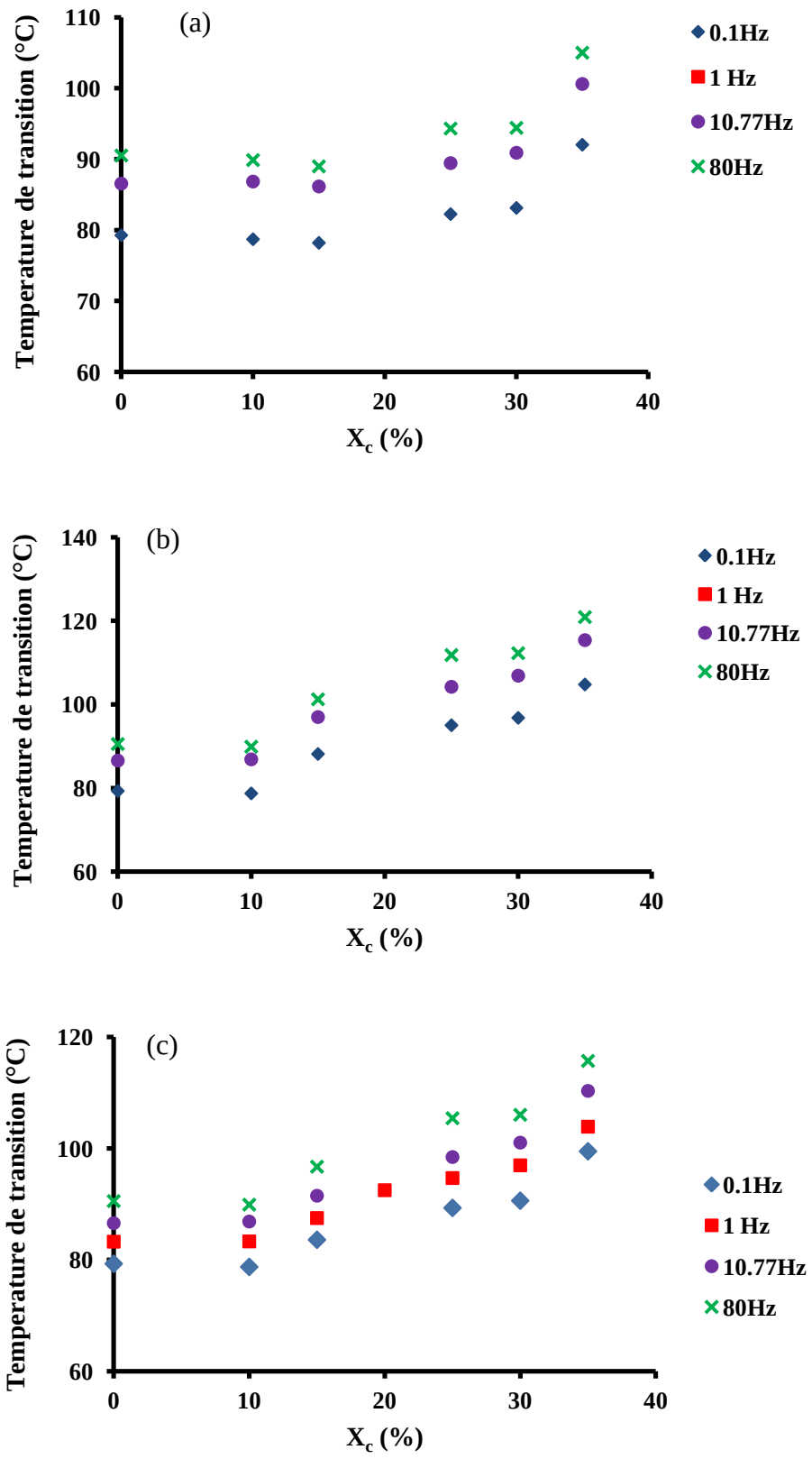



*Figure 4. 7: Evolution de la température de transition de la phase amorphe mobile (a), de la phase amorphe rigide (b) et de la phase amorphe moyenne (c) de PET semi-cristallins en fonction du taux de cristallinité à différentes fréquences de solliciation.*

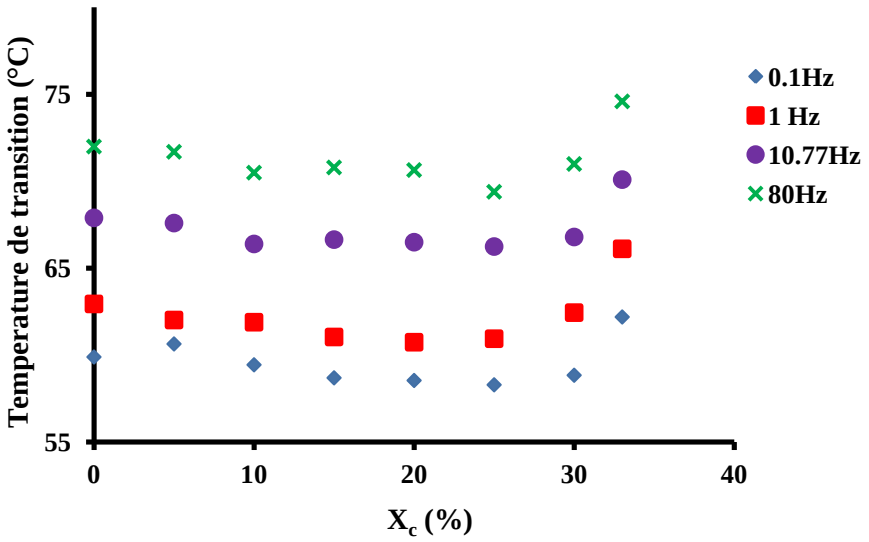



*Figure 4. 8: Evolution de la température de transition de la phase amorphe de PLA semi-cristallins en fonction du taux de cristallinité à différentes fréquences de sollicitation.*

Dans le cas du PET et pour les différentes fréquences, le taux de cristallinité n'a pas d'effet sur la $T_g^1$ sauf pour le taux de cristallinité le plus élevé ($X_c \geq 25\%$). Pour $X_c \leq 15\%$ le pic de tan(δ) ne subit pas de décalage, par conséquent on considère que $T_g^1 = T_g^2 = T_g^{ref}$. Dans les essais de DSC, une phase amorphe avec une mobilité restreinte est mise en évidence aux moyennes et hautes cristallinités. Pour le PLA, il n'y a pas de deuxième pic de tan(δ). Par contre, la température de transition diminue légèrement pour les faibles et moyennes cristallinités ($X_c \leq 30\%$). Par contre, pour la haute cristallinité ($X_c > 30\%$), le pic de tan(δ) se décale vers les hautes températures confirmant aussi les résultats de DSC.

La présence de deux phases amorphes avec deux températures de transition peut être interprétée par deux phases identiques chimiquement mais différentes physiquement et mécaniquement. La différence du comportement mécanique est liée à la restriction en mobilité [30] [31]. Une méthodologie de quantification mécanique présentée par Bédoui et Guigon [20] est appliquée pour quantifier les propriétés mécaniques de chaque phase amorphe (Figure 4.9).

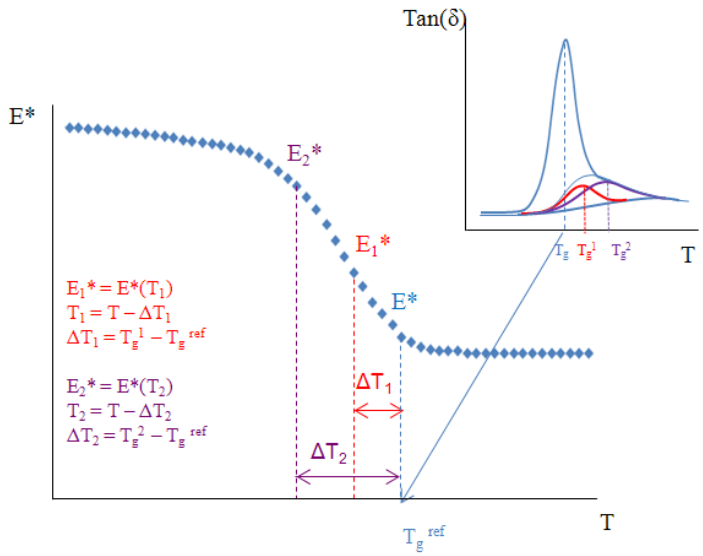



*Figure 4. 9: Principe de calcul de propriétés mécaniques des phases amorphes.*

A 1 Hz, pour le PET, la $T_g$ de l'échantillon purement amorphe est considérée comme la température de transition vitreuse de référence ($T_g^{ref} = 83°C$). Pendant la cristallisation, la température de transition vitreuse d'une phase amorphe (mobile ou rigide) est décalée d'un gradient ΔT par rapport à la $T_g^{ref}$. Ce gradient défini par ($T_g - T_g^{ref}$) est résumé dans le tableau 4.2 pour les phases amorphes mobile et rigide. Il peut être déterminé pour toutes les fréquences. Donc, à une température T, la phase amorphe des polymères semi-cristallins va se comporter comme le polymère purement amorphe équivalent testé à une température (T – ΔT). Par exemple, à 90°C et à 1 Hz, la phase amorphe mobile des échantillons semi-cristallins va se comporter comme le polymère purement amorphe équivalent à :

- 90°C pour le PET 10%
- 90°C pour le PET 15%
- 88°C pour le PET 20%
- 87°C pour le PET 25%
- 86°C pour le PET 30%
- 79°C pour le PET 35%

Alors qu'à 90°C et à 1Hz, la phase amorphe rigide des échantillons semi-cristallins va se comporter comme le polymère purement amorphe équivalent à :

- 90°C pour le PET 10%
- 81°C pour le PET 15%
- 74°C pour le PET 20%
- 71,4°C pour le PET 25%
- 71°C pour le PET 30%
- 65°C pour le PET 35%

Le module complexe des différentes phases amorphes du PET à différents taux de cristallinité est déterminé à 90°C pour les fréquences dans la gamme (0,1 Hz - 80 Hz) et est présenté dans la figure 4.10:

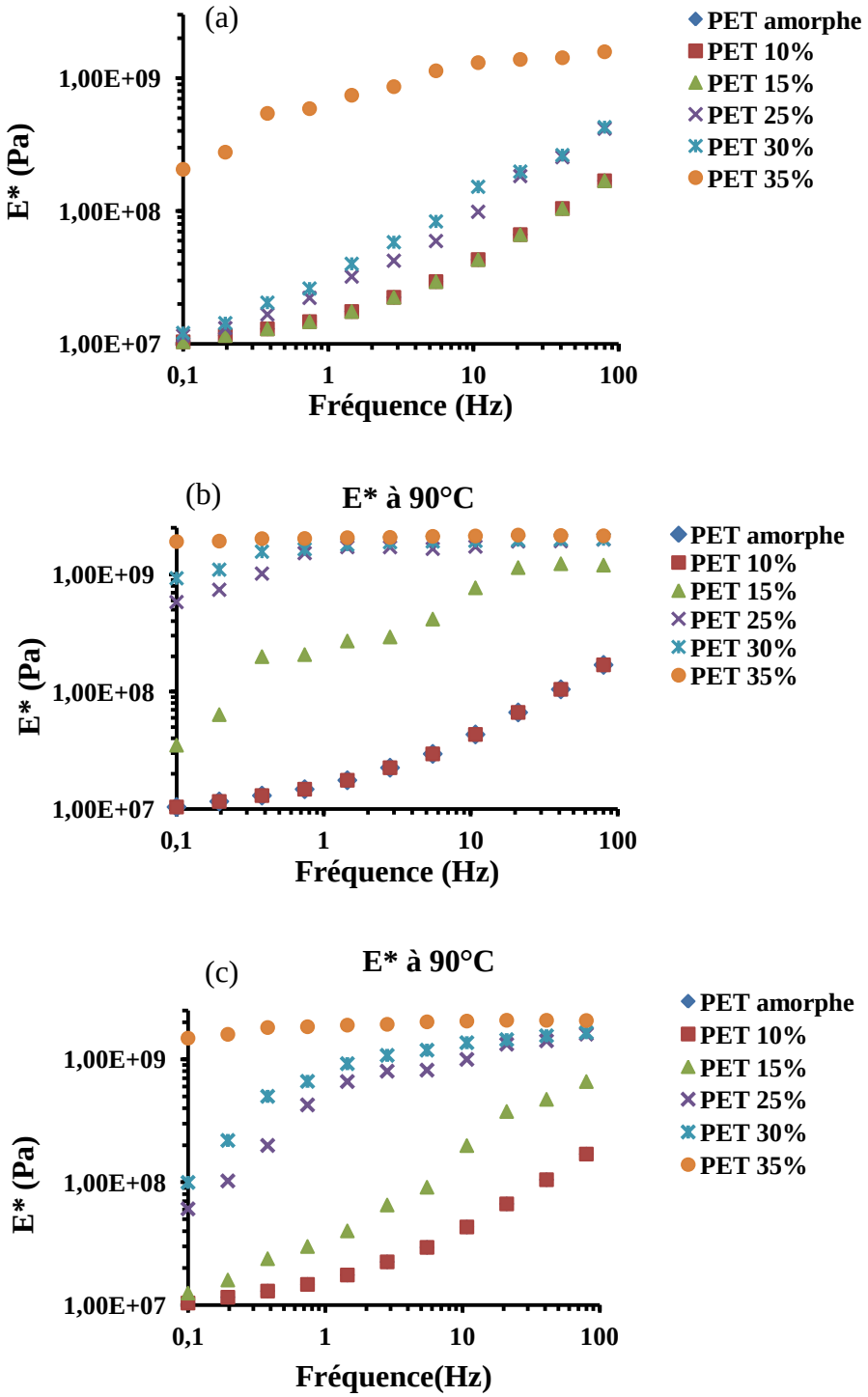



*Figure 4. 10: Quantification des propriétés mécaniques (module complexe E*) de la phase amorphe mobile (a), de la phase amorphe confinée (b) et de la phase amorphe moyenne (c) des PET semi-cristallins à 90°C.*

Les propriétés mécaniques de chaque phase amorphe sont déterminées non seulement à l'état caoutchoutique mais aussi à l'état vitreux. A 70°C, le module complexe des différentes phases amorphes du PET à différents taux de cristallinité pour les fréquences dans la gamme (0,1 Hz - 80 Hz) et présenté dans la figure 4.11.

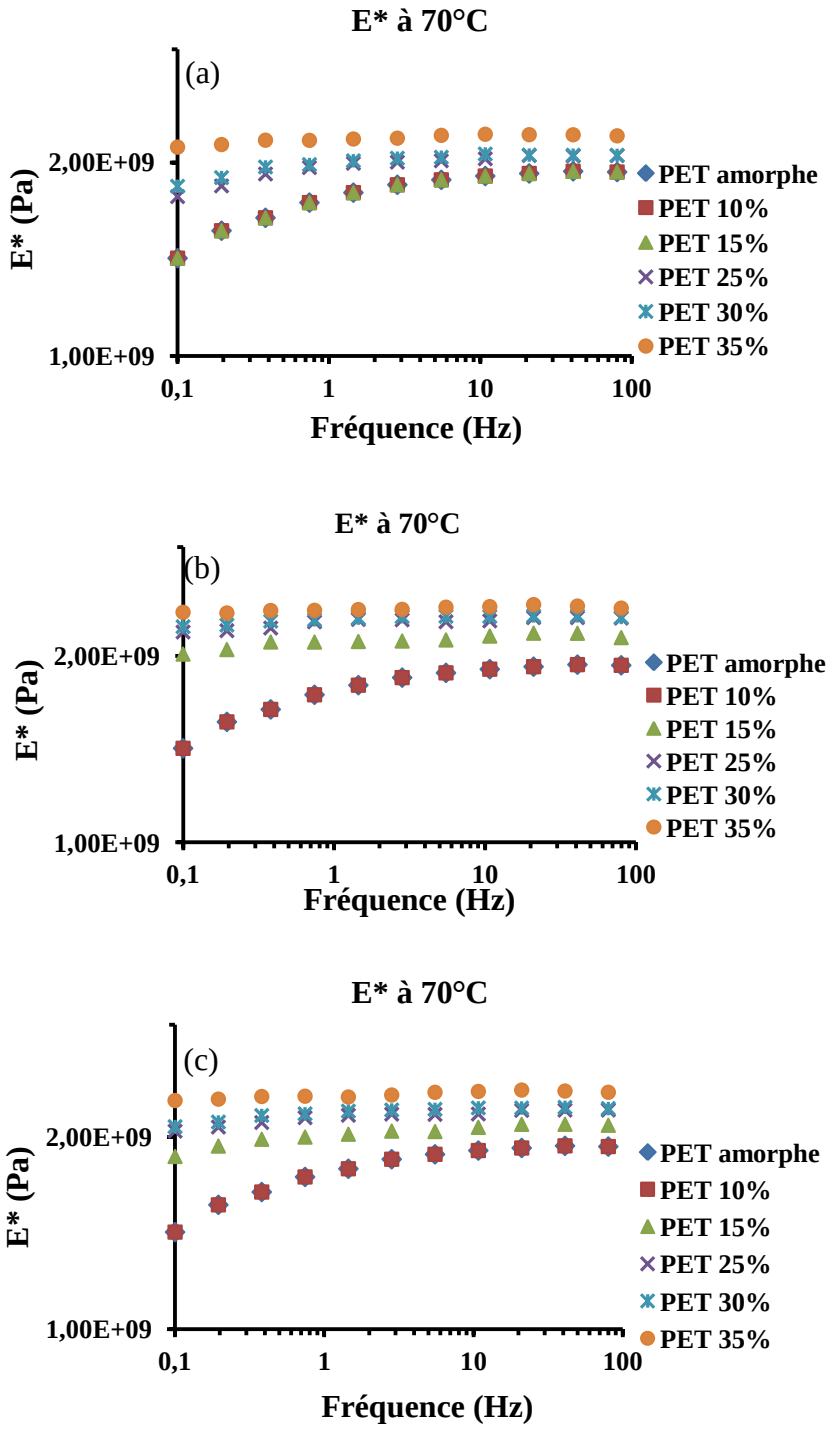



*Figure 4. 11: Quantification des propriétés mécaniques (module complexe E*) de la phase amorphe mobile (a), de la phase amorphe confinée (b) et de la phase amorphe moyenne (c) des PET semi-cristallins à 70°C.*

Les propriétés mécaniques de la phase amorphe mobile restent constantes jusqu'à 15% du taux de cristallinité. Ensuite, la phase amorphe mobile est aussi affectée par la croissance sphérolitique. Plus le taux de cristallinité augmente, plus la phase amorphe devient rigide. La phase amorphe mobile de l'échantillon PET 35% présente un module complexe beaucoup plus élevé que les autres. Quand à la phase amorphe rigide, son module complexe ne varie qu'à partir de 10% du taux de cristallinité.

Le comportement viscoélastique des échantillons de PET amorphe et PET semi-cristallins à 90°C et 70°C est déterminé expérimentalement par les essais de DMA avec un balayage en fréquence de 0.1 Hz à 80Hz (Figure 4.12).

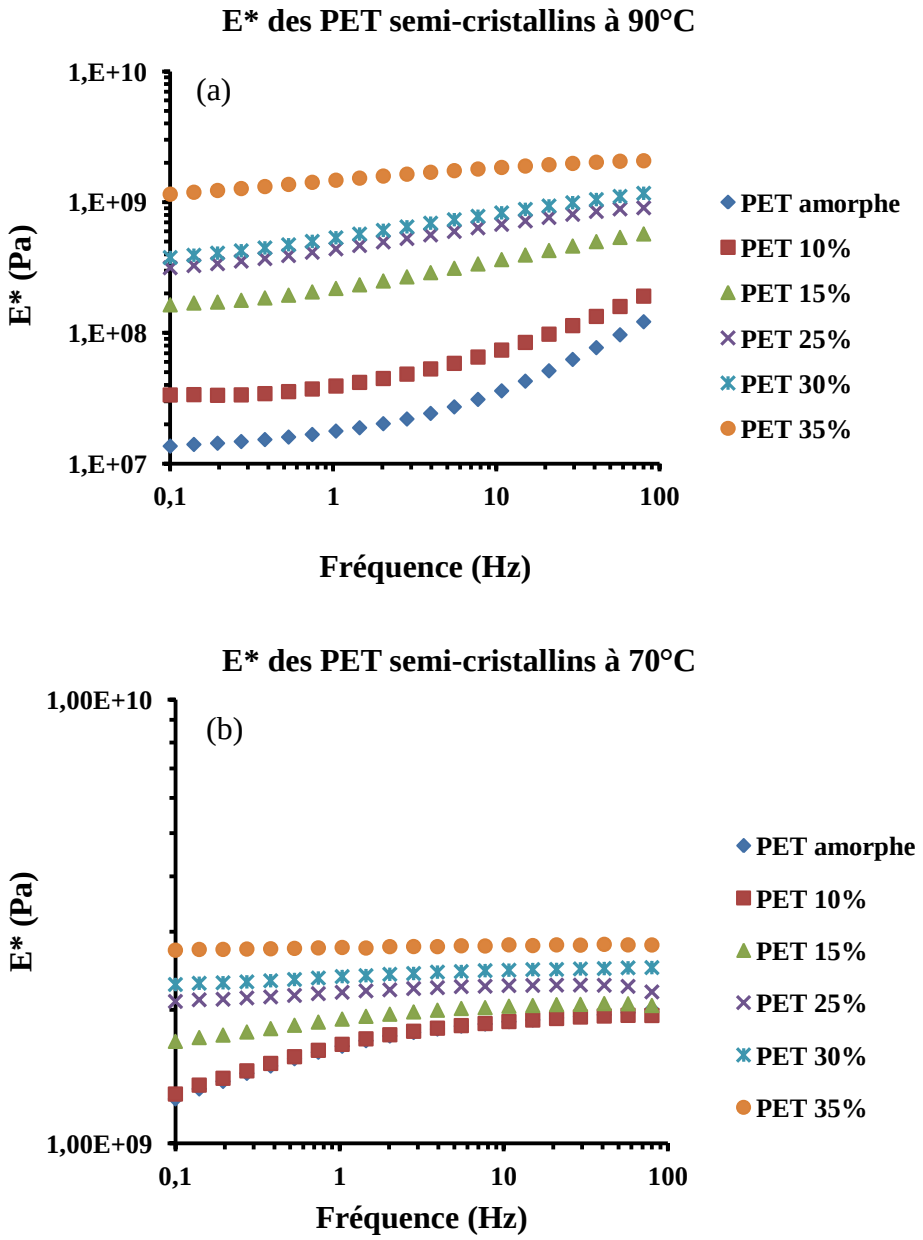



*Figure 4. 12: Modules complexes de PET amorphe et semi-cristallins à 90°C (a) et à 70°C (b).*

La phase amorphe dans le PET semi-cristallin est à l'état caoutchoutique à 90°C et à l'état vitreux à 70°C. On remarque que le module viscoélastique complexe de PET semi-cristallin augmente de façon monotone avec le taux de cristallinité et avec la fréquence.

Pour le PLA, la même méthodologie est appliquée. Dans ce cas pour déterminer les propriétés mécaniques de la phase amorphe, la température de transition vitreuse de PLA amorphe à 1 Hz est prise comme la $T_g^{ref}$ ($T_g^{ref} = 63°C$). Le gradient de la température de transition est défini par ΔT avec ($\Delta T = T_g - T_g^{ref}$) (Tableau 4.3b). Donc, à une fréquence donnée et à une température T, la phase amorphe des échantillons semi-cristallins a un comportement mécanique équivalent au polymère amorphe à une température (T – ΔT). A 70°C, cette phase amorphe des échantillons semi-cristallins va se comporter comme le polymère 100% amorphe testé à :

- 71°C pour le PLA 5%
- 71°C pour le PLA 10%
- 72°C pour le PLA 15%
- 72°C pour le PLA 20%
- 72°C pour le PLA 25%
- 70,5°C pour le PLA 30%
- 67°C pour le PLA 33%
- 65°C pour le PLA 36%

Les propriétés mécaniques de la phase amorphe du PLA testé à 50°C et 70°C ont été calculées pour toutes les fréquences (0,1 Hz – 80 Hz) et présentées dans la figure 4.13:

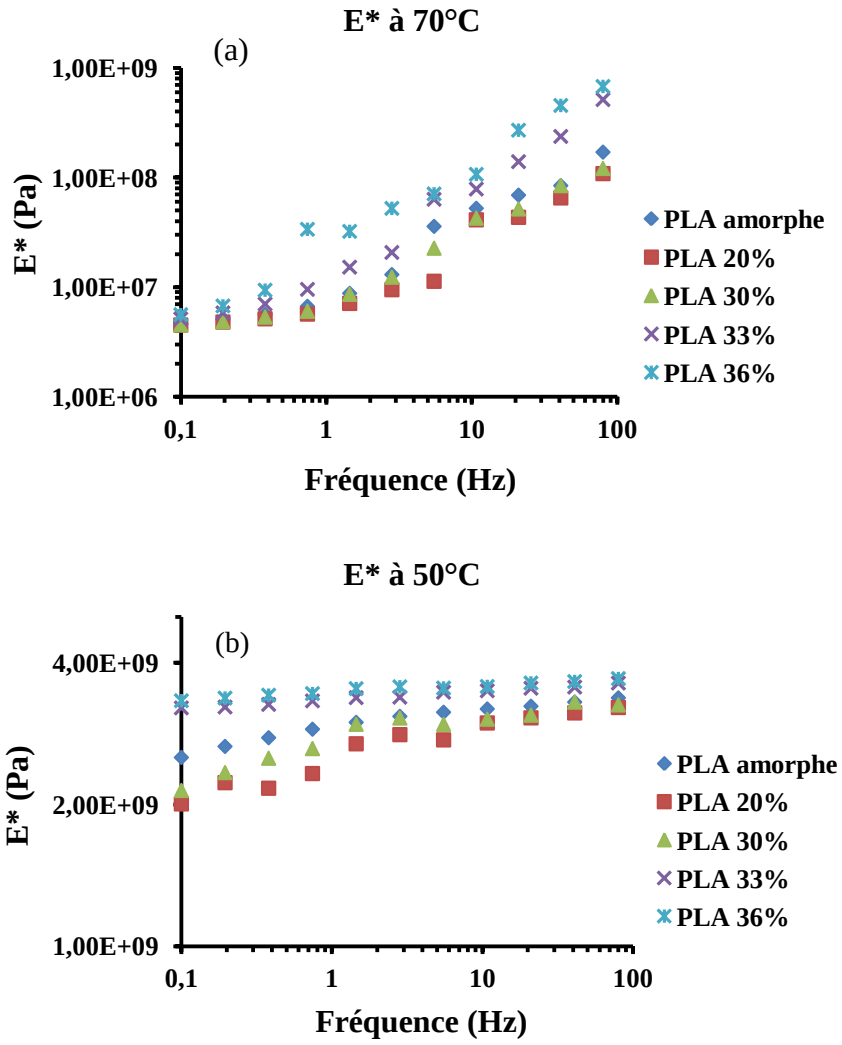
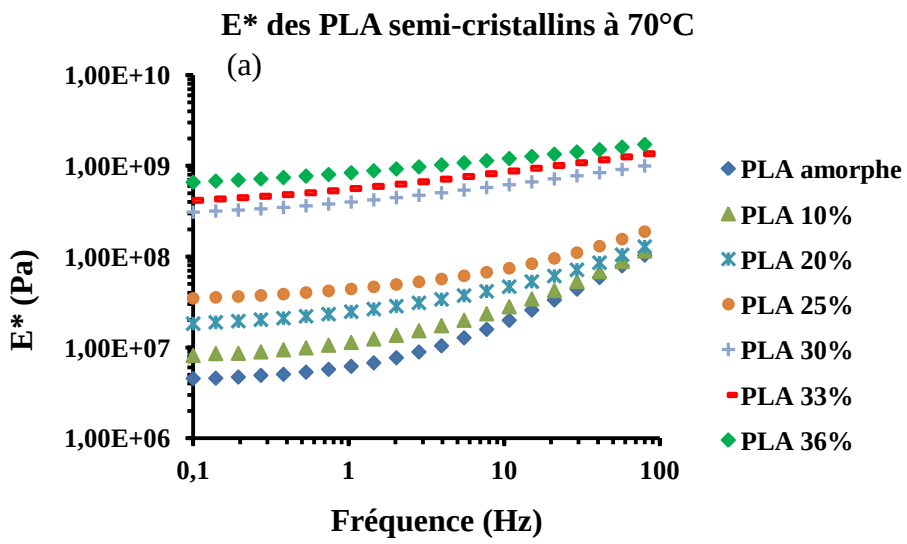



*Figure 4. 13: Quantification des propriétés mécaniques (module complexe E*) de la phase amorphe des PLA semi-cristallins à 70°C (a) et à 50°C (b).*

A cause de changements de la $T_g$ en fonction de $X_c$ de PLA, le module complexe de la phase amorphe des échantillon de $X_c \leq 30\%$ diminue légèrement et n'augmente que pour PLA 33% et PLA 36%.

Le comportement viscoélastique des échantillons de PLA amorphe et PLA semi-cristallins à 70°C est déterminé expérimentalement par les essais de DMA en balayant la fréquence de 0.1 Hz à 80Hz (Figure 4.14).



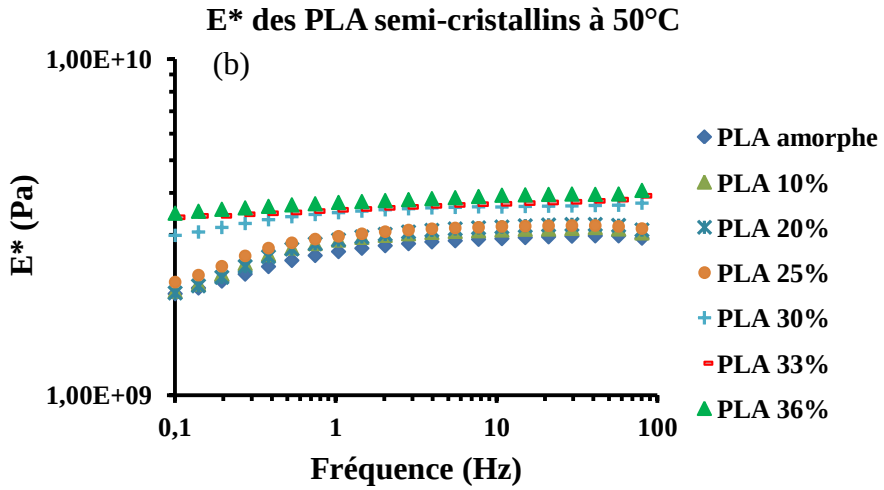




*Figure 4. 14: Module complexe de PLA amorphe et semi-cristallins à 70°C (a) et à 50°C (b).*

On observe que le module viscoélastique complexe de PLA semi-cristallin augmente de façon monotone avec le taux de cristallinité mais à partir de $X_c$ = 30%, il y a un saut de module. Ce fait peut être interprété par la présence de l'effet de confinement des PLA à très hautes cristallinités.

Les essais de DMA montrent l'effet de la cristallisation sur le comportement viscoélastique des polymères étudiés. Pour le PET, la présence de deux pics de tan(δ) est attribuée à la coexistence de deux phases amorphes qui ont deux comportements physiques et mécaniques distincts. En effet, la cristallisation du PET a été étudiée dans plusieurs études précédentes [20] [54] [101]. Au début de la cristallisation (faible pourcentage de cristallinité), la présence de la phase cristalline n'affecte pas la mobilité des chaînes amorphes. A des forts taux de cristallinité, les lamelles contribuent donc à la limitation de la mobilité des chaînes amorphes [101]. Cette limiation affecte la distance inter-chaîne et les modes de relaxation des segments dans les chaînes moléculaires [101] [102].

La quantification des propriétés mécaniques des phases amorphes permet de mettre en évidence l'effet de cristallinité sur le comportement mécanique de la phase amorphe. Particulièrement pour le cas de PET, une deuxième phase amorphe a été mise en évidence et ses propriétés mécaniques ont été quantifiées. Ces résultats peuvent être utilisés comme des données d'entrée dans les modèles micromécaniques qui seront abordés dans le chapitre suivant. Ils sont également récapitulés à la fin de ce chapitre.

Comme le module complexe de la phase amorphe moyenne à une température donnée augmente en fonction du taux de cristallinité, il est intéressant de reconstruire une courbe maitresse E* en fonction de la fréquence en se basant sur le principe de superposition temps-température. Néanmoins, l'effet de la cristallisation sur l'évolution du module complexe est l'inverse de l'effet de la température, par conséquent, on construira une superposition temps-cristallinité. L'objectif est d'obtenir des caractéristiques générales de la superposition temps-cristallinité et de vérifier sa raisonnabilité. Cette superposition est étudiée pour la phase amorphe du PET de différents taux de cristallinité à 90°C. En décalant la courbe E* vs. fréquence pour chaque échantillon par le facteur de translation $\log a_X$, une courbe maitresse peut être obtenue. Cette superposition est aussi faite pour des taux de cristallinité de référence différents. La figure 4.15 présente la courbe maitresse module complexe en fonction de la fréquence à 90°C pour la phase amorphe moyenne du PET à différents taux de cristallinité de référence. La caractéristique de la superposition ($\log a_X$) pour ces cas est présenté aussi dans la figure 4.15.

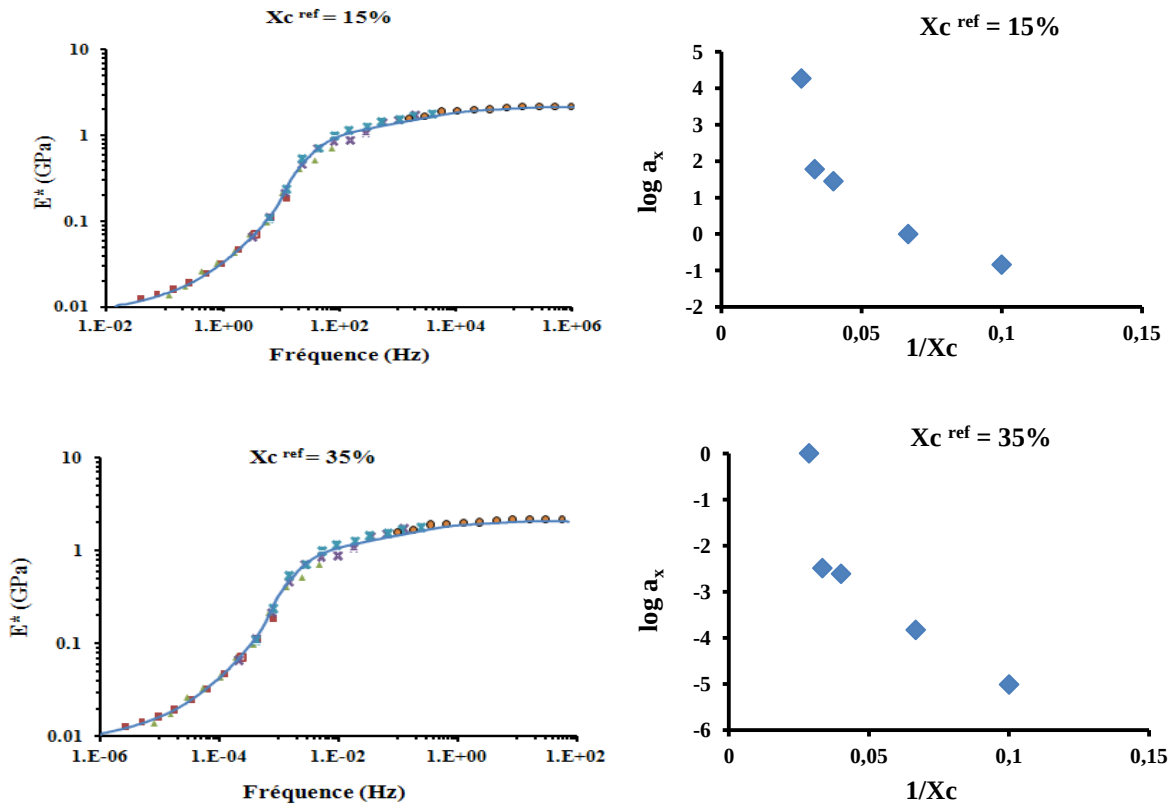



*Figure 4. 15: Courbe maitresse module complexe en fonction de la fréquence à 90°C et facteur $\log a_X$ en fonction de $1/X_c$ pour la phase amorphe du PET à différents taux de cristallinité de référence (15% en haut et 35% en bas) et à une température de 90°C.*

On remarque que $\log a_X$ en fonction de $1/X_c$ peut suivre une droite hormis pour le cas de $X_c$ = 35%. En effet, pour le PET 35%, la cristallisation secondaire intervient et la superposition n'est plus valide.

La superposition temps-cristallinité est aussi étudiée sur les propriétés viscoélastiques de la phase amorphe des PET à différents taux de cristallinité à 70°C. Les courbes sont présentées dans la figure 4.16. Le même phénomène est remarqué.

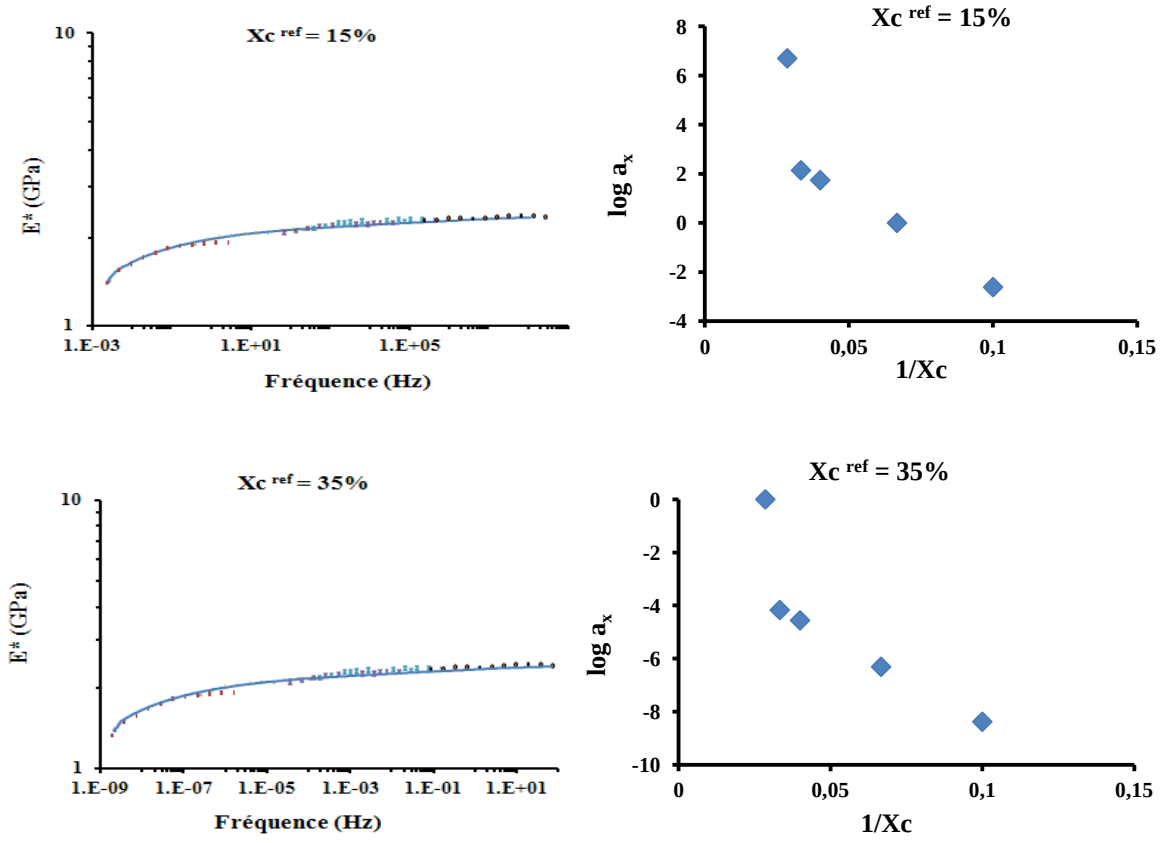



*Figure 4. 16: Courbes maitresse module complexe en fonction de la fréquence à 70°C et facteur $\log a_X$ en fonction de $1/X_c$ pour la phase amorphe de PET à différents taux de cristallinité de référence et à une température 70°C.*

D'ici, on peut conclure que la superposition n'est valide que pour $X_c \leq 30\%$. Pour $X_c$ = 35%, elle n'est plus applicable à cause de la cristallisation secondaire.

La superposition de temps cristallinité est aussi effectuée pour la phase amorphe de PLA semi-cristallin à 70°C et 50°C malgré que son module complexe n'augmente pas toujours avec le taux de cristallinité (Figure 4.17 et 4.18).

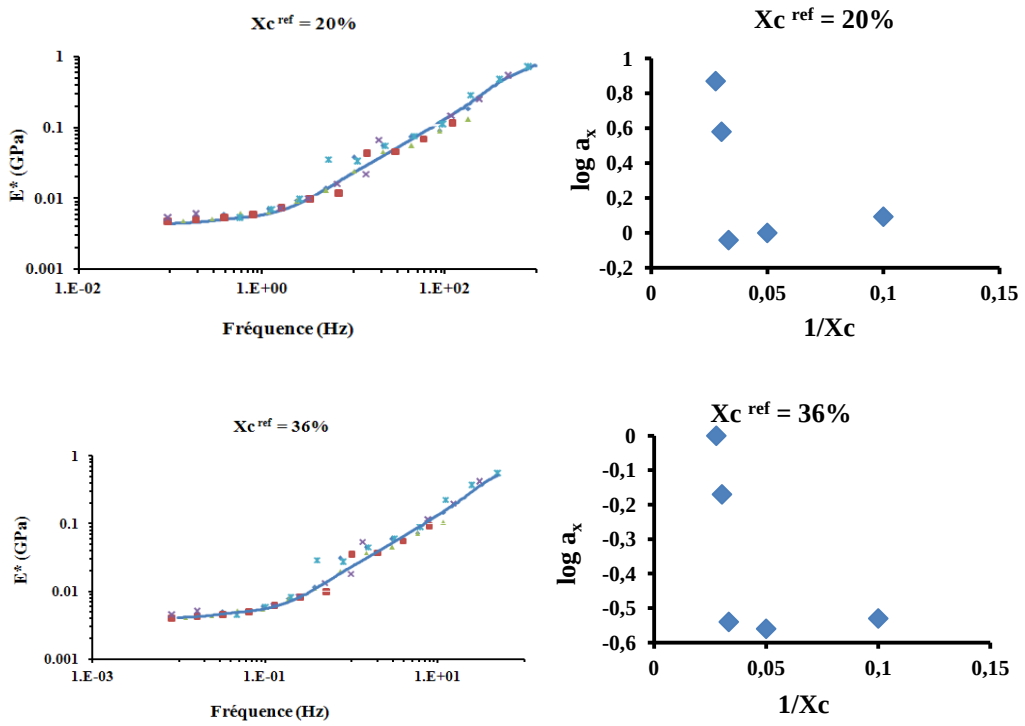



*Figure 4. 17: Courbe maitresse module complexe en fonction de la fréquence à 70°C et facteur $log\ a_X$ en fonction de $1/X_c$ pour la phase amorphe de PLA à différents taux de cristallinité de référence.*

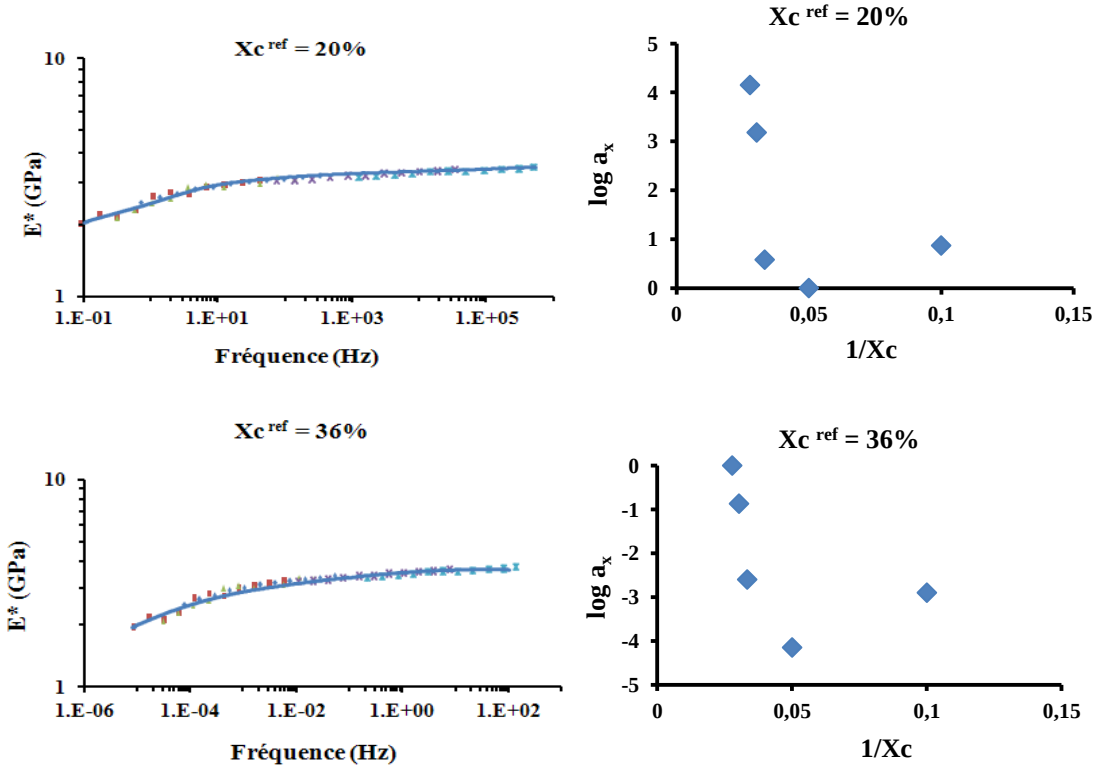



*Figure 4. 18: Courbe maitresse module complexe en fonction de la fréquence à 50°C et facteur $log\ a_X$ en fonction de $1/X_c$ pour la phase amorphe de PLA à différents taux de cristallinité de référence.*

Dans le cas du PLA, on trouve que l'équivalence temps cristallinité est valable pour le $X_c \geq 30\%$. Pour le PLA < 30%, le module complexe n'augmente pas toujours avec le taux de cristallinité, donc l'équivalence temps cristallinité ne peut pas être appliquée.

Par la technique de DMA, les propriétés viscoélastiques dynamiques macroscopiques des phases amorphes des polymères semi-cristallins sont étudiées. Par la suite, les essais de nanoindentation permettent d'étudier les propriétés mécaniques par une approche différente et complémentaire.

## 4.3. Caractérisation mécanique par nanoindentation

Dans ce chapitre, nous utilisons la technique de nanoindentation pour caractériser le comportement mécanique en extrême surface et dans les conditions particulières de l'essai d'indentation (contraintes triaxiales essentiellement de compression, forte pression hydrostatique et déformation plastique). L'originalité de notre approche est de déterminer le comportement visqueux du matériau et plus particulièrement le comportement visco-élastique grâce à une méthode développée au sein du laboratoire.

### 4.3.1. Protocole expérimental

Afin de mettre en évidence le comportement viscoélastique des PET et des PLA semi-cristallins, les essais de nanoindentation ont été réalisés en utilisant les conditions opératoires suivantes : enfoncement jusqu'à 5 µm à vitesse de déformation constante égale à $0.05s^{-1}$, plateau de maintien de la charge de 300s, décharge partielle à 50% de la force maximale et nouveau plateau de maintien de la charge de 300s. La figure 4.19 donne les courbes force et enfoncement en fonction du temps.

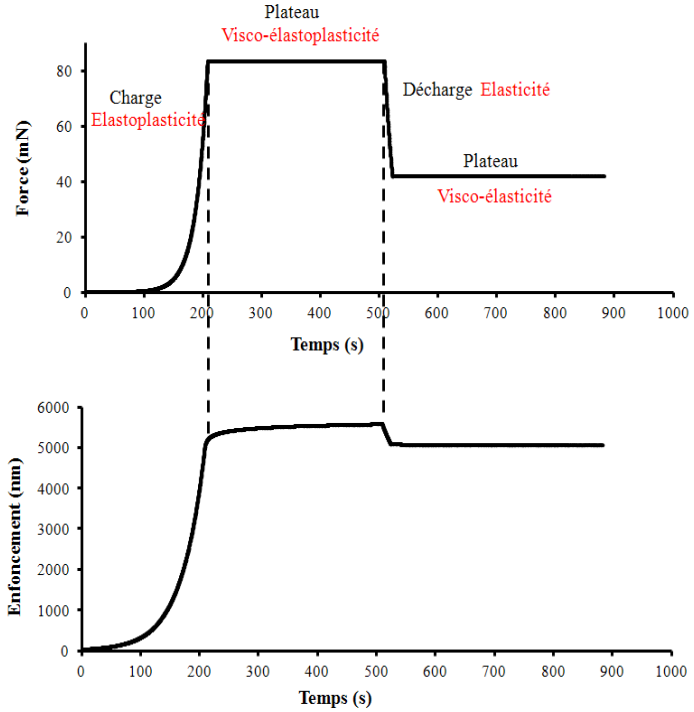



*Figure 4. 19: Force appliquée (haut) et enfoncement en fonction de temps (bas) lors d'un essai d'indentation sur du PET amorphe.*

On remarque que pendant le premier plateau de maintien de la charge, l'indenteur continue à s'enfoncer dans le matériau. Cet enfoncement est appelé enfoncement secondaire et permet de caractériser la réponse visqueuse du matériau. Les deux plateaux de maintien après charge et décharge permettent de faire la différences entre le comportement visqueux réversible et irréversible et donc la viscoélasticité et la viscoplasticité. Pour caractériser les grandeurs mécaniques caractérisant le comportement visqueux, les courbes expérimentales sont ajustées par un modèle mécanique. Dans notre cas, nous utilisons le modèle Elastique ViscoElastique (avec deux éléments de Kelvin-Voigt) Plastique ViscoPlastique (EVEPVP) proposé par Mazeran et al. [79] pour ajuster les courbes expérimentales. Ce modèle a été décrit dans la figure 2.17 du Chapitre 2 et il donne un bon ajustement des courbes expérimentales réalisés sur trois polymères amorphes (PC, PMMA, PS) [78] [79].

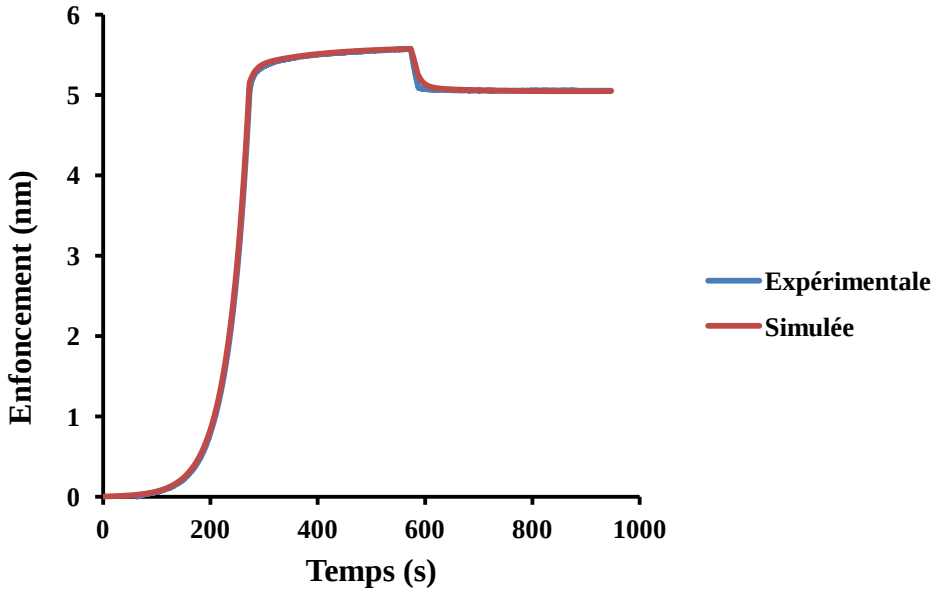



*Figure 4. 20: Ajustement de la courbe expérimentale enfoncement en fonction de temps d'un échantillon de PET 35% par le modèle EVEPVP.*

L'enfoncement secondaire peut être décomposé en deux parties : la première partie correspond à un enfoncement d'environ 300nm caractérisée par une constante de temps de l'ordre de la trentaine de seconde. La deuxième partie correspond à un enfoncement d'environ 300 nm mais est caractérisé par une constante de temps beaucoup plus grande. Le fait d'avoir deux constantes de temps n'est pas compatible avec un simple fluage mais est compatible avec un comportement viscoélastique caractérisé par deux constantes de temps. Les deux enfoncements correspondent donc à l'ensemble de l'enfoncement viscoélastique et viscoplastique. Par ailleurs, on constate bien lors du plateau de maintien qui suit un retour élastique de la matière qui dépend du temps (zoom de la figure 4.21). On constate également que l'ajustement de la courbe de décharge est beaucoup moins bon que celui de la courbe de charge contrairement à ce qui avait été obtenu par Mazeran sur un échantillon de PC amorphe [79] ce qui permet de montrer que le modèle EVEPVP n'est pas parfaitement adapté pour cet échantillon.

**Cas du PET**

Les essais d'indentation sont menés sur des échantillon PET amorphe et semi-cristallins (15%, 25% et 35%). Les courbes expérimentales de l'enfoncement en fonction du temps sont présentées ci-dessous :

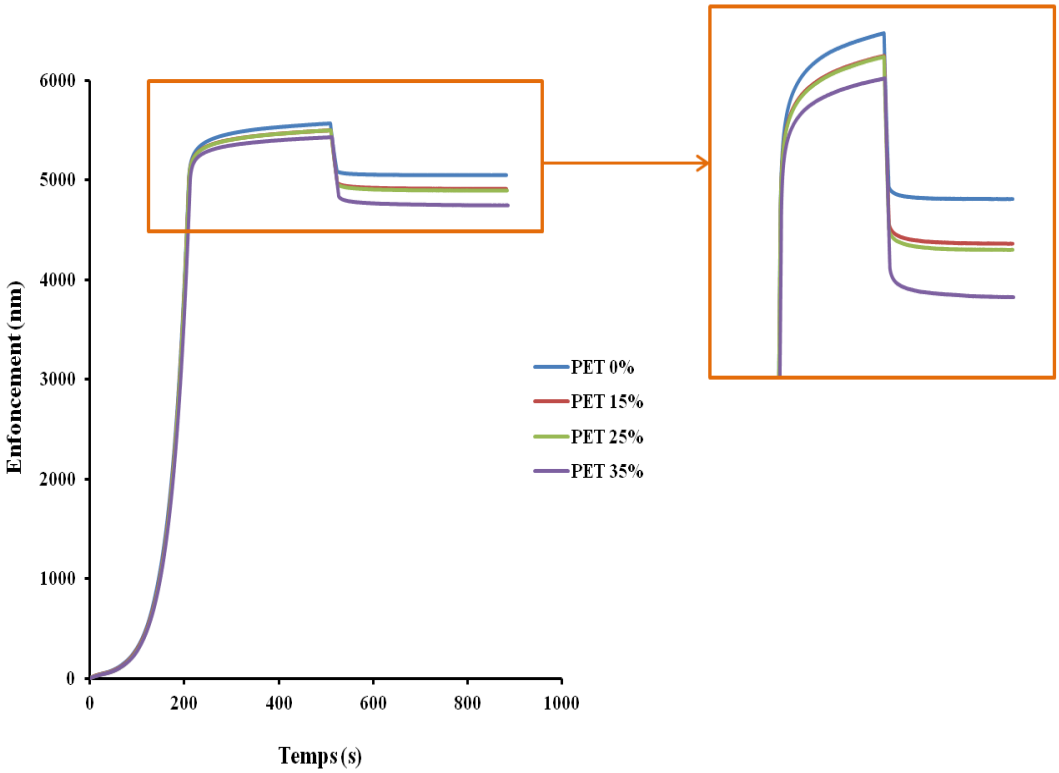



*Figure 4. 21: Courbes enfoncement en fonction de temps dans le cas du PET.*

**Cas du PLA**

Les essais d'indentation sont réalisés sur des PLA amorphe et semi-cristallins (15%, 25% et 36%). Les courbes expérimentales de l'enfoncement en fonction du temps sont présentées ci-dessous :

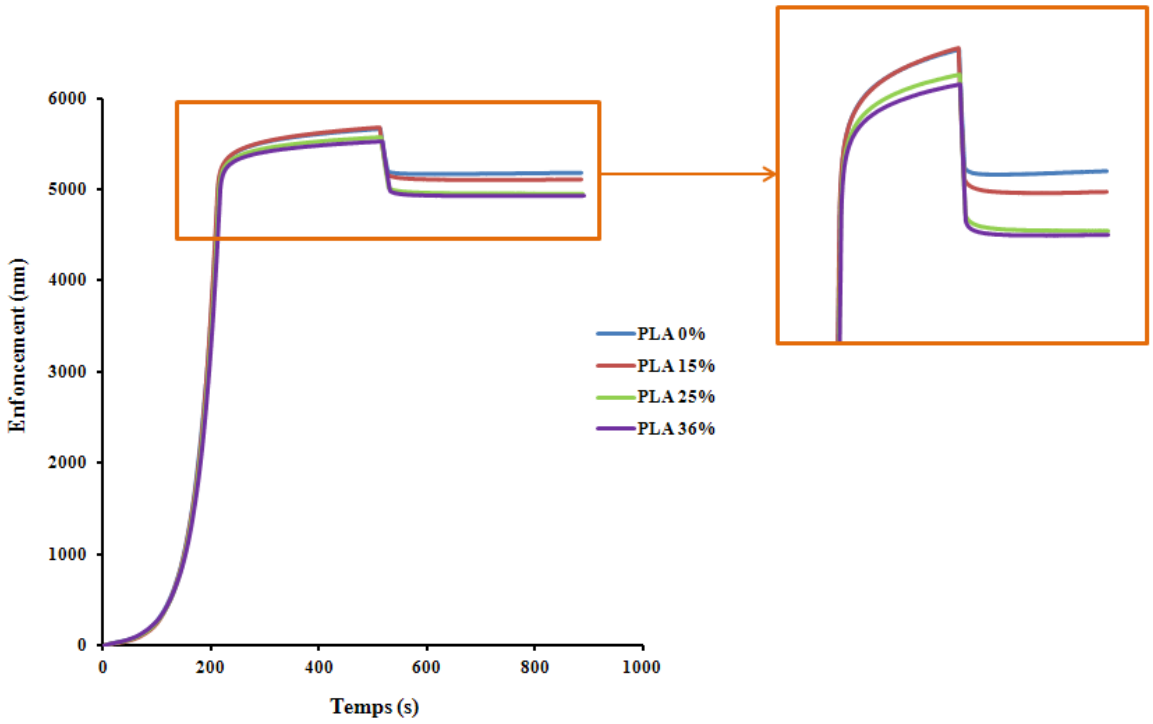



*Figure 4. 22: Courbes enfoncement en fonction de temps dans le cas du PLA.*

### 4.3.2. Détermination des propriétés mécaniques par le modèle EVEPVP

Pour déterminer le module d'élasticité, il est nécessaire de connaitre l'aire de contact. Nous reprenons la méthode proposée par Olivier et Pharr qui nécessite la connaissance de la profondeur d'indentation, de la charge et de la raideur du contact (voir chapitre 2). La raideur du contact est alors calculée en prenant la pente de la courbe de décharge entre 90 et 95% de la charge maximale (Figure 4.23) pour éviter les problèmes de non linéarié du début de la courbe de décharge observée sur les matériaux visqueux (effet de « nose ») [103].

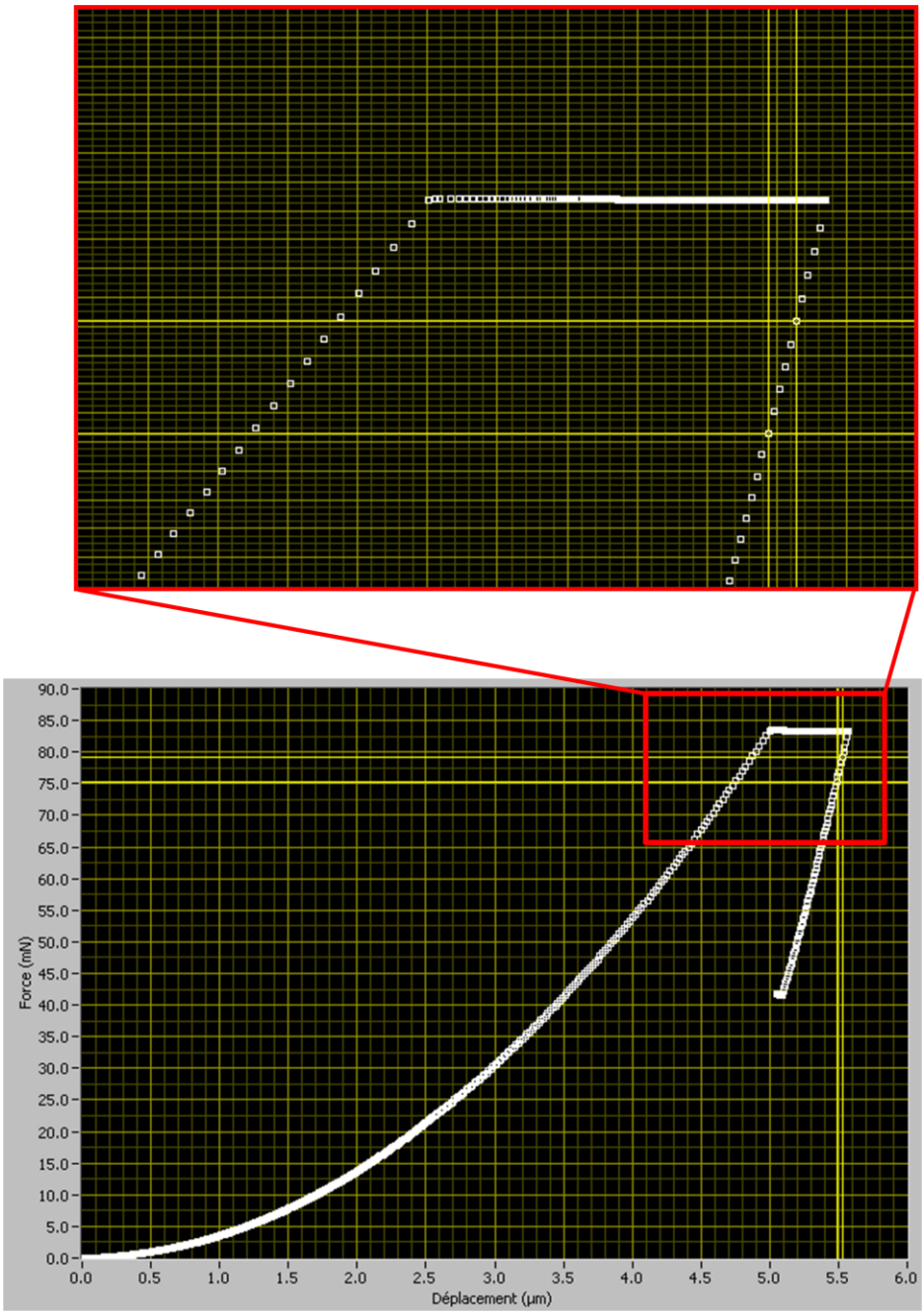



*Figure 4. 23: Principe de calcul de raideur du contact : la raideur du contact est calculée en prenant la pente de la courbe de décharge entre 90 et 95% de la charge maximale pour éviter les problèmes de non linéarité de la courbe.*

L'ajustement des courbes par le modèle EVEVP permet de calculer les différentes propriétés mécaniques de l'échantillon. Le tableau 4.4 présente les valeurs des propriétés: élastique, viscoélastiques, plastique, viscoplastique de PET et PLA selon la méthode proposée par Mazeran et al.

*Tableau 4.4 a: Propriétés mécaniques issues du modèle EVEPVP pour les PET pour différents taux de cristallinité.*

| $X_c$ (%) | E* (GPa) | $E^*_{VE1}$ (GPa) | $E^*_{VE2}$ (GPa) | $\eta^*_{VE1}$ (GPa.s) | $\eta^*_{VE2}$ (GPa.s) | H (GPa) | $\eta_{VP}$ (GPa.s) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 5.3 | 7.7 | 15.7 | 322 | 9140 | 0.141 | 47.6 |
| 15 | 5.37 | 8.04 | 23.7 | 273 | 12700 | 0.157 | 53.4 |
| 25 | 5.62 | 8.29 | 26.3 | 199 | 8250 | 0.162 | 55 |
| 35 | 6.04 | 10.6 | 33.4 | 201 | 7840 | 0.203 | 68.9 |

*Tableau 4.4 b : Propriétés mécaniques issues du modèle EVEPVP pour les PLA pour différents taux de cristallinité.*

| $X_c$ (%) | E* (GPa) | $E^*_{VE1}$ (GPa) | $E^*_{VE2}$ (GPa) | $\eta^*_{VE1}$ (GPa.s) | $\eta^*_{VE2}$ (GPa.s) | H (GPa) | $\eta_{VP}$ (GPa.s) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 9.96 | 7.61 | 16.6 | 221 | 10600 | 0.185 | 82.9 |
| 15 | 9.28 | 9.02 | 18.5 | 238 | 9890 | 0.203 | 76.1 |
| 25 | 9.47 | 8.36 | 28.1 | 204 | 1110 | 0.225 | 79.2 |
| 36 | 10.3 | 10.5 | 28.6 | 238 | 12500 | 0.243 | 88.1 |

Selon le modèle EVEPVP, deux constantes de temps ($\frac{\eta}{E}$) correspondent aux deux élements viscoélastiques de Kelvin-Voigt et à l'ensemble de l'enfoncement. Elles sont typiquement de l'ordre d'une demi minute et de 7 minutes respectivement (Tableau 4.5).

*Tableau 4.5 : Constantes de temps de PET correspondants aux deux éléments viscoélastiques.*

| Taux de cristallinité | 1er constante de temps (s) | 2ème constante de temps (s) |
|---|---|---|
| 0% | 42 | 582 |
| 15% | 34 | 535 |
| 25% | 24 | 314 |
| 35% | 19 | 235 |

Les constantes de temps diminuent avec l'augmentation du taux de cristallinité ce qui s'interprète comme une diminution du rapport viscosité sur élasticité des deux comportements viscoélastiques du matériau. Globalement, la baisse de la constante en temps signifie que le matériau est de moins en moins visqueux. Généralement, le comportement viscoélastique des polymères est caractérisé par une constante de temps faible correspondant à des hautes fréquences (ou à des basses températures) et des constantes de temps élevées correspondant à des basses fréquences (ou à des hautes température) (équivalence temps-température) [104]. L'existence de plusieurs constantes de temps dans le comportement viscoélastique des polymères peut être liée à plusieurs types de mouvement des groupements moléculaires de tailles différentes (chaînes entières, des groupes moléculaires greffés ou des monomères) ou éventuellement à des mouvements identiques dans des situations différentes d'état de contrainte ou de déformation [16]. Selon la taille des groupements moléculaires, les mouvements nécessitent des énergies d'activation différentes ce qui se traduit par des transitions de comportement à différentes températures Les polymères amorphes à l'état

vitreux présentent généralement des transitions α, β dans l'ordre décroissant de la température. Les constantes de temps élevées correspondent à des faibles fréquences (ou à des hautes températures) peuvent être observées à la transition α, tandis que les faibles constantes de temps peuvent être attribuées aux transitions secondaires.

Deux constantes de temps sont relevées. Le tableau 4.6 présente les deux constantes de temps correspondant aux deux comportements visco-élastiques :

*Tableau 4.6 : Deux temps de relaxation de PLA correspondants aux deux éléments viscoélastiques.*

| Taux de cristallinité | 1er constante de temps (s) | 2ème constante de temps (s) |
|---|---|---|
| 0% | 29 | 637 |
| 15% | 26 | 535 |
| 25% | 24 | 393 |
| 36% | 23 | 438 |

Les constantes de temps baissent avec le taux de cristallinité. Le matériau est de moins en moins visqueux. Ces deux constantes de temps sont, comme le cas de PET, liées à des mouvements dans des situations différentes d'état de contrainte ou de déformation.

On observe bien que quel que soit le matériau, l'augmentation du taux de cristallinité se traduit par une augmentation sensible de la rigidité et de la dureté du matériau (Tableau 4.4). Les propriétés visqueuses subissent également une modification dans le cas du PET où on observe une diminution de la viscosité du 1er élement de Kelvin-Voigt et une augmentation de la viscoplasticité. A l'opposé, le PLA ne présente pas d'évolution claire de la première constante de temps compte tenu des incertitudes de mesure. Ces deux variations différentes des propriétés visqueuses peuvent être justifiées par l'apparition de la phase amorphe confinée dans le cas du PET qui entraine une modification des propriétés visqueuses et l'absence d'apparition de la phase amorphe confinée dans le cas du PLA qui n'entraine pas de modifications des propriétés visqueuses.

***Module d'élasticité équivalent***

Comme le modèle de Mazeran est un modèle en série de type Kelvin-Voigt généralisé, il est possible de calculer le module d'élasticité réduit du matériau E* pour une vitesse de déformation donnée et de le comparer avec les valeurs déterminées par d'autres méthodes de mesures [78] [79]. La formule permettant de calculer le module d'élasticité réduit ($E^*$) est la suivante:

$$\frac{1}{E_{eq}} = \frac{1}{E^*} + \frac{1}{E^*_{VE1} + \dot{\varepsilon}\eta^*_{VE1}} + \frac{1}{E^*_{VE2} + \dot{\varepsilon}\eta^*_{VE2}} \tag{4.2}$$

Enfin, pour passer d'un module d'élasticité réduit $E_{eq}$ à un module d'élasticité équivalent E, il faut enlever l'influence du coefficient de Poisson ν (On considère l'indenteur comme infiniment rigide) :

$$E = E_{eq}(1 - \nu^2) \tag{4.3}$$

Il est aussi possible de recontruire l'évolution de tan(δ) en fonction de la vitesse de déformation suivant la formule :

$$tan\delta = \frac{-\frac{\eta^*_{VE1}\dot{\varepsilon}}{(E^*_{VE1})^2+(\eta^*_{VE1}\dot{\varepsilon})^2}-\frac{\eta^*_{VE2}\dot{\varepsilon}}{(E^*_{VE2})^2+(\eta^*_{VE2}\dot{\varepsilon})^2}}{\frac{1}{E^*}+\frac{1}{E^*_{VE1}(1+\frac{(\eta^*_{VE1}\dot{\varepsilon})^2}{(E^*_{VE1})^2})}+\frac{1}{E^*_{VE2}(1+\frac{(\eta^*_{VE2}\dot{\varepsilon})^2}{(E^*_{VE2})^2})}} \quad (4.4)$$

Les composants élastiques et viscoélastiques du modèle EVEPVP sont utilisables pour déterminer le comportement viscoélastique du matériau en fonction de la vitesse de déformation en appliquant les équations classiques du modèle de Kelvin-Voigt généralisé (Equations 4.2, 4.3 et 4.4). La figure 4.24 et la figure 4.25 présentent le module d'équivalent et le tan(δ) du PET calculé en fonction de la vitesse de déformation:

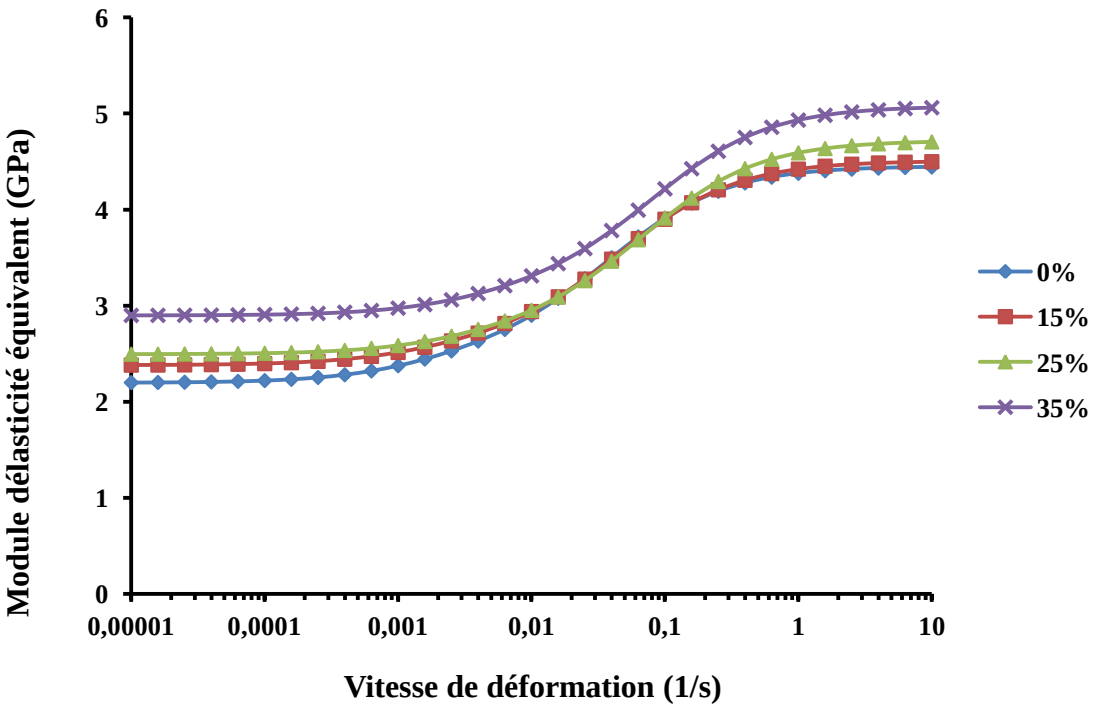



*Figure 4. 24: Module d'élasticité équivalent de PET semi-cristallins calculé selon le modèle EVEPVP en fonction de la vitesse de déformation.*

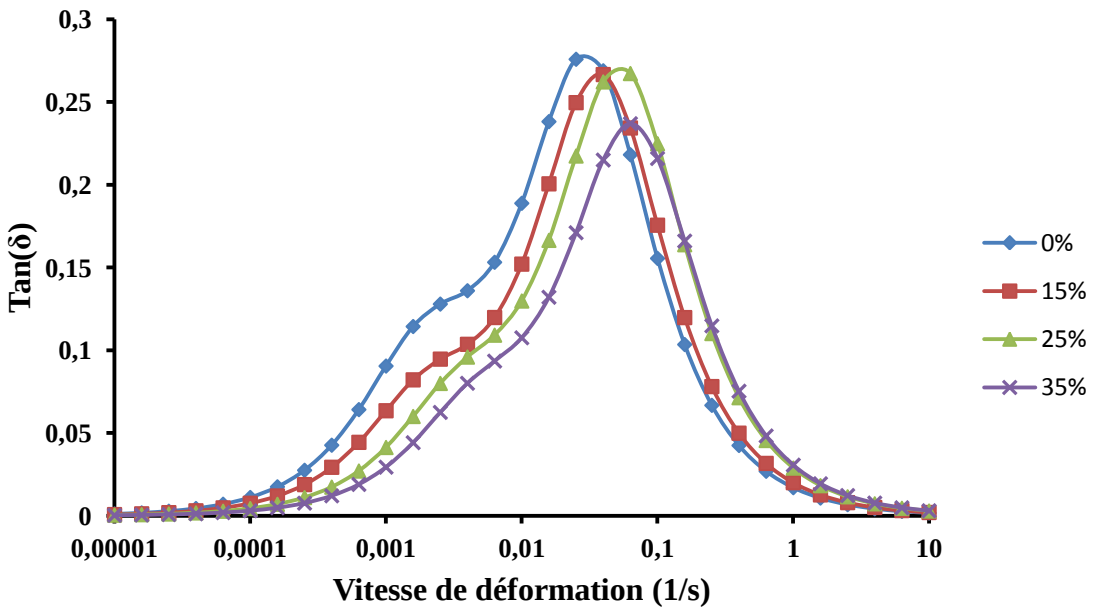



*Figure 4. 25: Tan(δ) des échantillons de PET semi-cristallins calculées selon le modèle EVEPVP en fonction de la vitesse de déformation.*

On peut observer que les courbes de tan(δ) - vitesse de déformation sont similaires avec les courbes tan(δ)-température obtenues en DMA (Figure 4.4) sauf que l'équivalence temps-température n'est pas respectée. On peut observer que les courbes de tan(δ) - vitesse de déformation obtenues en nanoindentation sont similaires avec les courbes tan(δ)-température obtenues en DMA (Figure 4.3) avec la présence d'un petit pic à gauche et d'un grand pic à droite, sauf que ceci ne respecte pas l'équivalence temps-température. En effet, selon l'équivalence temps-température, les pics à hautes températures de la courbes tan(δ) – température devraient se retrouver aux basses vitesses de déformation de la courbe tan(δ) - vitesse de déformation obtenues en nanoindentation. Ceci peut être expliqué par la différence de l'état de contrainte et de déformation en nanoindentation par rapport à la DMA. Lors d'un essai de DMA, la contrainte (en traction) est uniaxiale, une force est appliquée pour que le matériau reste dans un état de déformation élastique linéaire (la déformation est de l'ordre de $10^{-4}$). En revanche, pour un essai de nanoindentation, les contraintes (en compression) sont triaxiales et la déformation est élastoplastique. En DMA, la présence du deuxième pic pour les échantillons semi-cristallins est attribué à la présence d'une deuxième phase amorphe : phase amorphe rigide. En nanoindentation, la deuxième pic apparait aussi pour l'échantillon amorphe. Cela peut être dû à la déformation plastique de la zone de contact. Cette hypothèse est étudiée plus loin dans le document. En DMA, la hauteur du pic tan(δ) du PET amorphe est autour de 2 mais seulement 0.3 en nanoindentation.

A l'aide des équations 4.2, 4.3 et 4.4, le comportement viscoélastique global du PLA est reconstruit en fonction de la vitesse de déformation. La figure 4.26 et la figure 4.27 présentent le module d'élasticité équivalent et la tan(δ) des PLA semi-cristallins calculés en fonction de la vitesse de déformation.

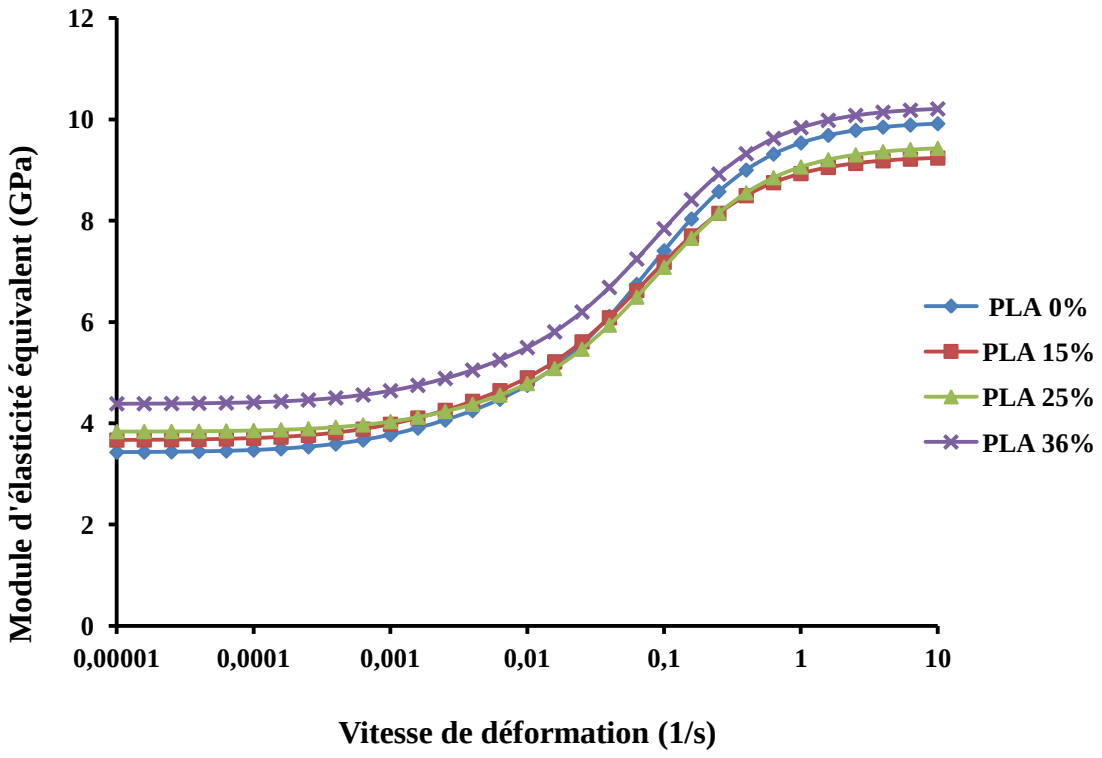



*Figure 4.26 : Module d'élasticité équivalent de PLA semi-cristallins calculé selon le modèle EVEPVP en fonction de la vitesse de déformation.*

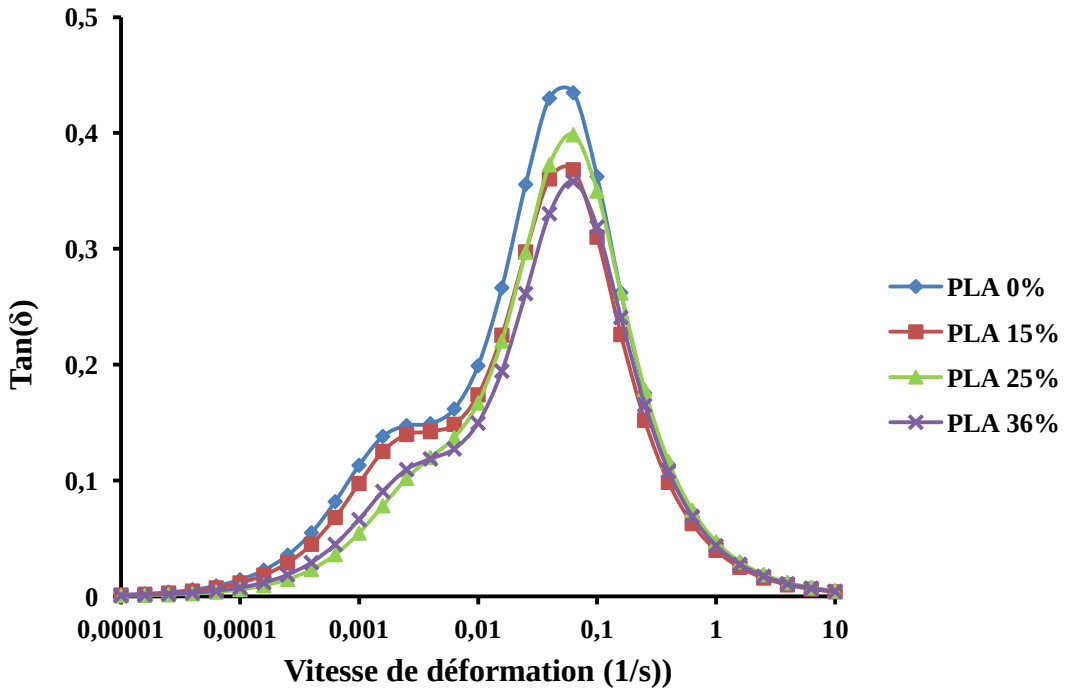



*Figure 4.27 : Tan(δ) de PLA semi-cristallins calculée selon le modèle EVEPVP en fonction de la vitesse de déformation.*

L'ajustement de la courbe expérimentale par le modèle de Mazeran ne donne pas des résultats très satisfaisants sur nos échantillons [78] [79]. L'ajustement de la courbe de décharge est moins bon que celui de la courbe de charge et on peut se poser la question de la pertinence de ce modèle dans ce cas précis. Afin de confirmer la pertinence du modèle EVEPVP, nous comparons la valeur du module d'élasticité calculée pour une vitesse de déformation de $6{,}17.10^{-4}$ $s^{-1}$ à l'aide du modèle EVEPVP du PET en nanoindentation avec la valeur du module d'élasticité obtenue par traction avec une vitesse de déformation de $6{,}17.10^{-4}$ $s^{-1}$ . La valeur du module d'élasticité en DMA à 1 Hz est donnée à titre indicatif (Tableau 4.7).

*Tableau 4.7: Comparaison du module d'élasticité équivalent du PET en nanoindentation avec le module d'élasticité du PET en traction.*

| Taux de cristallinité | E en nanoindentation (GPa) | E en traction (GPa) | E' en DMA à 1Hz (GPa) |
|---|---|---|---|
| 0% | 2,32 | 2,41 | 2,58 |
| 15% | 2,47 | 2,81 | 2,93 |
| 25% | 2,56 | 3,19 | 2,96 |
| 35% | 2,95 | 3,55 | 3,33 |

La comparaison entre les modules d'élasticité est donc délicate. Néanmoins, on observe bien la même tendance c'est-à-dire une augmentation de l'ordre d'un tiers du module d'élasticité avec une augmentation du taux de cristallinité. La méthode de dépouillement par le modèle EVEPVP donne des résultats assez proches à ce que nous obtenons en traction. Ce qui nous permet de poursuivre notre analyse avec ce modèle.

Le module équivalent à la vitesse de déformation $6{,}17.10^{-4}$ $s^{-1}$ des échantillons PLA est comparé avec celui mesuré par la traction à la vitesse de déformation $6{,}17.10^{-4}$ $s^{-1}$ . Le module d'élasticité en DMA à 1 Hz est donné à titre indicatif (Tableau 4.8).

*Tableau 4.8 : Comparaison du module d'élasticité équivalent du PLA en nanoindentation avec le module d'élasticité du PLA en traction.*

| Taux de cristallinité | E en nanoindentation (GPa) | E en traction (GPa) | E' en DMA à 1Hz (GPa) |
|---|---|---|---|
| 0% | 3,08 | 3,39 | 3,86 |
| 15% | 3,26 | 3,68 | 3,88 |
| 25% | 3,33 | 4,27 | 3,91 |
| 36% | 3,83 | - | 4,52 |

Aussi, le module d'élasticité augmente avec le taux de cristallinité. Les valeurs du module d'élasticité obtenues en nanoindentation et en traction sont légèrement différentes. La différence de l'état de contrainte (forte pression hydrostatique) et de déformation en nanoindentation par rapport à la traction et à la DMA peut être la cause principale de cette observation. La deuxième cause, comme dans le cas de PET, peut être due à la variabilité du taux de cristallinité qui génère le problème d'hétérogénéité des propriétés mécaniques sur l'extrême surface. L'influence de la présence d'un bourrelet d'écoulement plastique sur le calcul de l'aire de contact peut avoir un rôle [105] [106].

### 4.3.3. Discussion sur les différences observées entre DMA et nanoindentation

***Différence entre essais de traction et nanoindentation***

On observe que le module d'élasticité obtenu en nanoindentation et celui obtenu par la traction sont différents mais pas incompatibles. Elles suivent une même tendance (Figure 4.28).

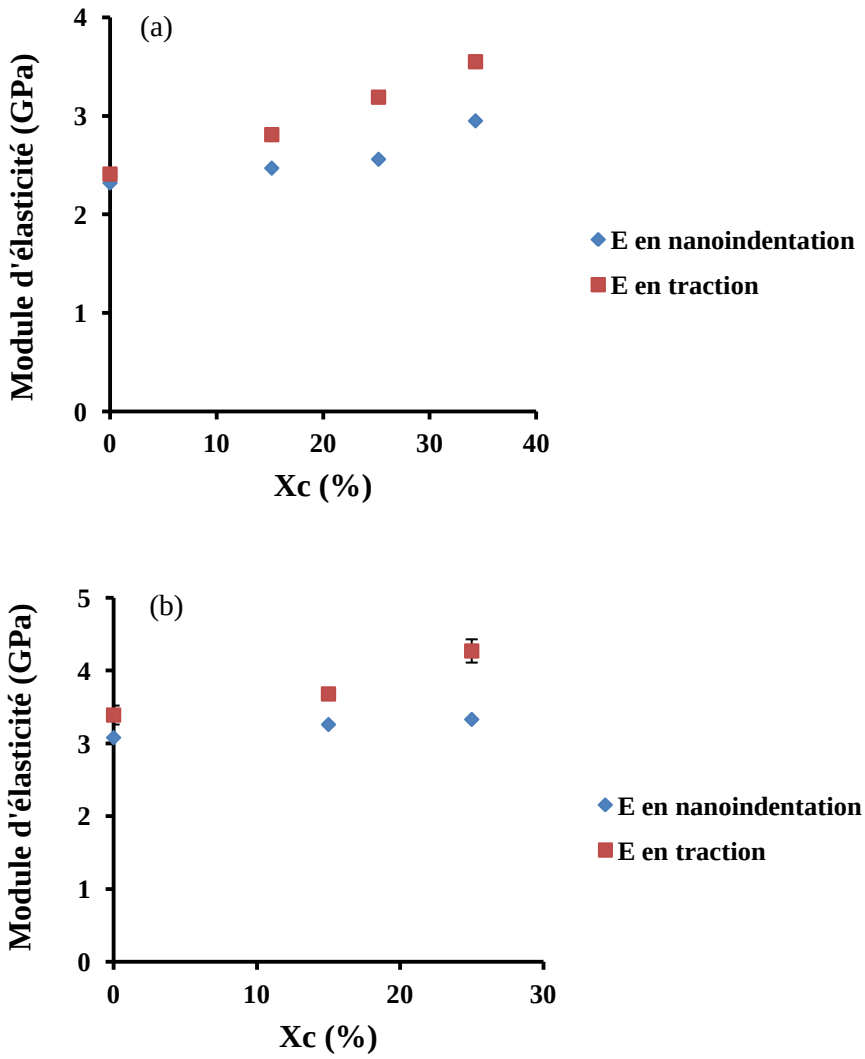



*Figure 4. 28: Comparaison du module d'élasticité du PET semi-cristallin (a) et du PLA semi-cristallin (b) en nanoindentation et en traction.*

Ceci s'explique par le fait que ces valeurs sont obtenues dans les conditions de contraintes et déformations très différentes. Cette différence peut être attribuée à plusieurs phénomènes [105][107]. Le comportement en traction et en compression peut être différent pour le même matériau [108].

- Lors d'un essai de traction, la contrainte est uniaxiale, alors que les contraintes sont triaxiales en nanoindentation avec une forte pression hydrostatique ce qui peut jouer un rôle sur l'état de confinement du matériau.

- Le module d'élasticité est calculé au début de la courbe de traction et donc à une déformation plastique nulle. En revanche, pour un essai de nanoindentation, la défomation plastique est très importante. Elle varie d'un taux de déformation supérieur à 100% en dessous de la pointe à 0% à une distance infinie. D'une manière générale on parle de déformation représentative pour caractériser l'état de déformation moyen au voisinage de la pointe. Dans le cas d'essai d'indentation utilisant la pointe Berkovich, la déformation représentative est estimée à 8% (chapitre 2). Cette déformation plastique peut évidemment modifier le taux de cristallinité locale.
  Il y a généralement une baisse du taux de cristallinité au voisinage de la surface.
- Enfin, la présence éventuelle d'un bourrelet d'écoulement plastique [106] peut engendre une erreur de calcul de l'aire de contact et donc sur la détermination des propriétés mécaniques.

**Justification de l'emploi de deux constantes de temps**

Dans ce cas, la présence d'un double pic tan(δ) en nanoindentation est en contradiction avec la présence d'un seul pic observé en DMA. En DMA, la présence d'un deuxième pic n'est pas observé sauf pour le PLA à très haute cristallinité (33% et 36%). La présence de deux pics sur la courbe de tan(δ) en nanoindentation est une conséquence du modèle de Mazeran qui contient deux éléments de Kelvin-Voigt. Pour vérifier que la présence de ces deux pics est justifiée, nous reprenons le modèle EVEPVP en utilisant qu'un seul élément de Kelvin-Voigt. Les valeurs des propriétés mécaniques en fonction du taux de cristallinité du PLA sont données dans le tableau 4.9 :

*Tableau 4.9: Propriétés mécaniques issues du modèle EVEPVP avec un seul élément de Kelvin-Voigt pour les PLA pour différents taux de cristallinité.*

| $X_c$ (%) | $E^*$ (GPa) | $E^*_{VE1}$ (GPa) | $\eta^*_{VE1}$ (Gpa.s) | H (GPa) | $\eta_{VP}$ (Gpa.s) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 10.13 | 19.73 | 617 | 0.185 | 107.1 |
| 15 | 6.90 | 10.49 | 463 | 0.203 | 75.2 |
| 25 | 6.53 | 11.77 | 438 | 0.225 | 80.8 |
| 36 | 7.59 | 13.24 | 447 | 0.243 | 86.1 |

Le module d'élasticité équivalent et les pics tan(δ) en fonction de la vitesse de déformation se présentent alors de la manière suivante :

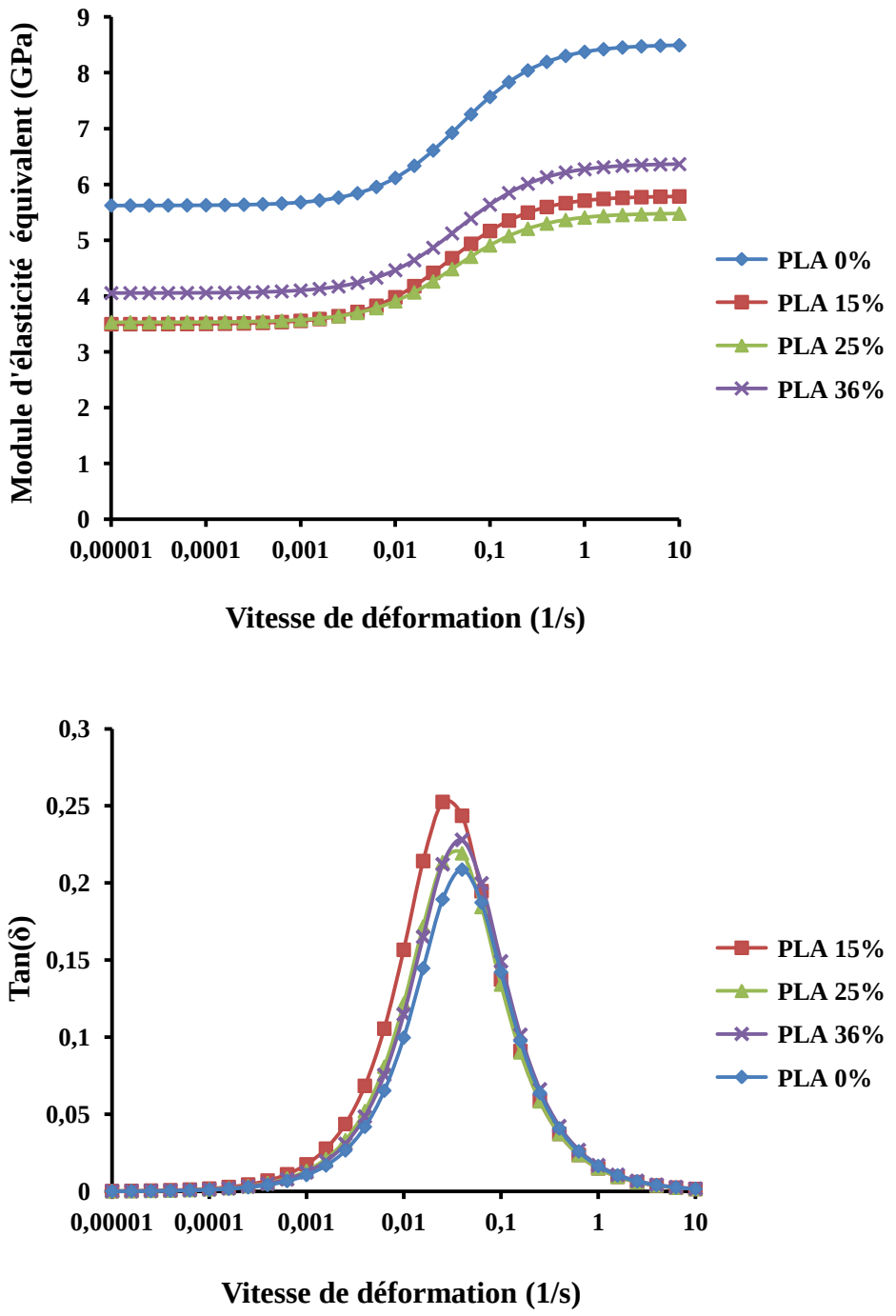



*Figure 4.29 : Module d'élasticité équivalent et tan(δ) de PLA semi-cristallins calculé selon le modèle EVEPVP avec un élément visco-élastique en fonction de la vitesse de déformation.*

Ces figures montrent que le module d'élasticité des PLA semi-cristallins est plus faible que le PLA amorphe et que la viscosité de PLA semi-cristallins est plus grande que le PLA amorphe. Ce résultat n'est pas possible en affirmant que la présence de la phase cristalline fait toujours augmenter le module d'élasticité et abaiser la viscosité du matériau. Le module équivalent à la vitesse de déformation $6{,}17.10^{-4}$ $s^{-1}$ des échantillons PLA semi-cristallins est comparé avec celui mesuré par la traction à la vitesse de déformation $6{,}17.10^{-4}$ $s^{-1}$ (Tableau 4.10).

*Tableau 4.10 : Comparaison du module d'élasticité équivalent du PLA en nanoindentation avec le module d'élasticité du PLA en traction.*

| Taux de cristallinité | E en nanoindentation (GPa) | E en traction (GPa) |
|---|---|---|
| 0% | 5,66 | 3,39 |
| 15% | 3,53 | 3,68 |
| 25% | 3,56 | 4,27 |
| 36% | 4,08 | - |

On peut trouver que ce modèle n'est pas valable pour le PLA amorphe car le module trouvé en nanoidentation est trôp élevé par rapport à celui en traction. Pour les autres échantillons, ce modèle donne le résultat légèrement différent en comparaison avec le résultat de traction. Néanmoins, on prend le modèle comportant deux éléments de Kelvin-Voigt car il peut marcher pour tous les cas. Cet essai permet de vérifier la pertinence du modèle EVEPVP utilisé.

***Effet de la déformation plastique sur les essais DMA***

La présence d'un double pic de tan(δ) de PLA en nanoindentation n'est pas correlée avec la présence d'un seul pic tan(δ) en DMA. Ici, on suppose que la déformation plastique en nanoindentation peut être l'origine de l'effet de double pic de tan(δ). En nanoindentation, la zone de contact est déformée plastiquement tandis qu'en DMA, le matériau est déformé élastiquement. A partir de cette idée, on propose de faire des essais en DMA sur des polymères plastifiés.

Un échantillon de PET amorphe est plastifié à 8% en traction pour atteindre la déformation plastique équivalente d'un essai d'indentation avec un indenteur Berkovich et est soumis à un essai DMA à 1 Hz et avec une variation de température allant de la température ambiante à 120°C.

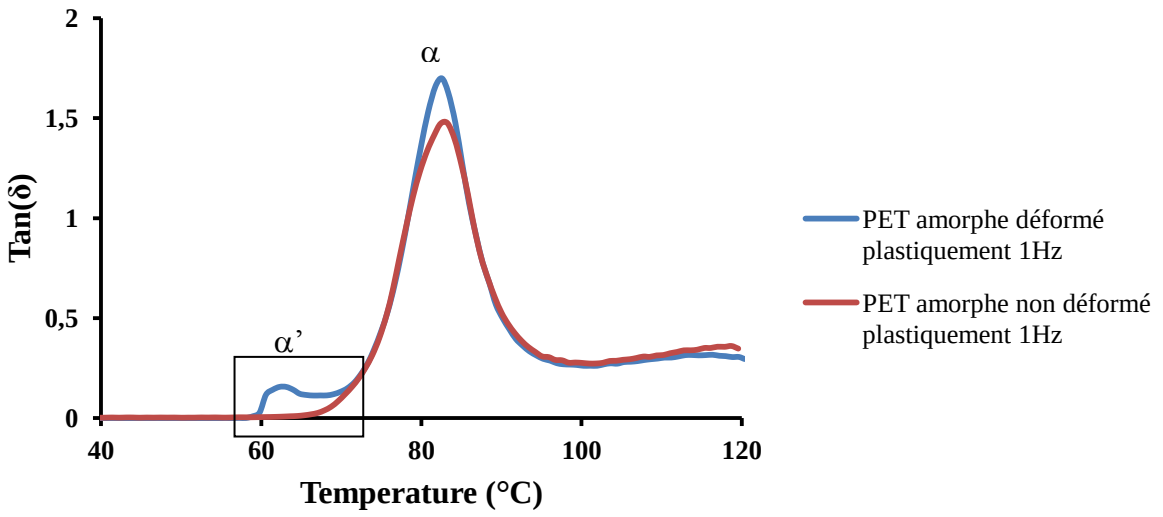



*Figure 4. 30: Tan(δ) du PET amorphe amorphe non plastifié et plastifié lors d'un essai DMA.*

Un nouveau pic apparait à côté de la transition principale pour les échantillons plastifiés, on constate également une augmentation du pic de tan(δ). Dans les deux cas, la transition α du PET amorphe a lieu à 83°C, et pour le PET amorphe plastifié,une autre transition appelée α' a lieu à 62°C. La transition α' est souvent considérée comme une relaxation hors-équilibre ou un précurseur à α et est très difficile à mesurer quantitativement [109] [110]. La transition α' apparait à une température plus faible que la température de la transition α, il s'agit d'une nouvelle relaxation qu'on peut attribuée à la plastification du matériau. Illers et al [109] ont aussi montré l'apparition de la transition α' pour les échantillons du PET étirés jusqu'à la déformation plastique.

Le même phénomène est observé pour le PET à 35% de cristallinité (Figure 4.31). La courbe tan(δ) de PET 35% non plastifié ne présente pas de transition α' alors que la celle de PET 35% plastifié présente une transition α' vers 62°C.

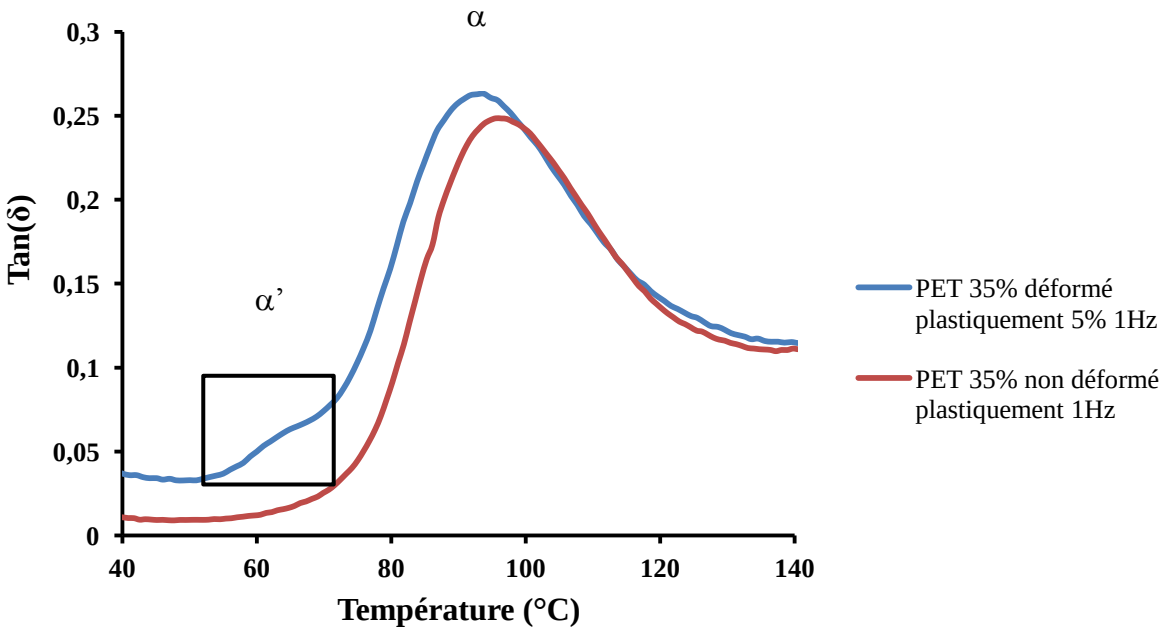
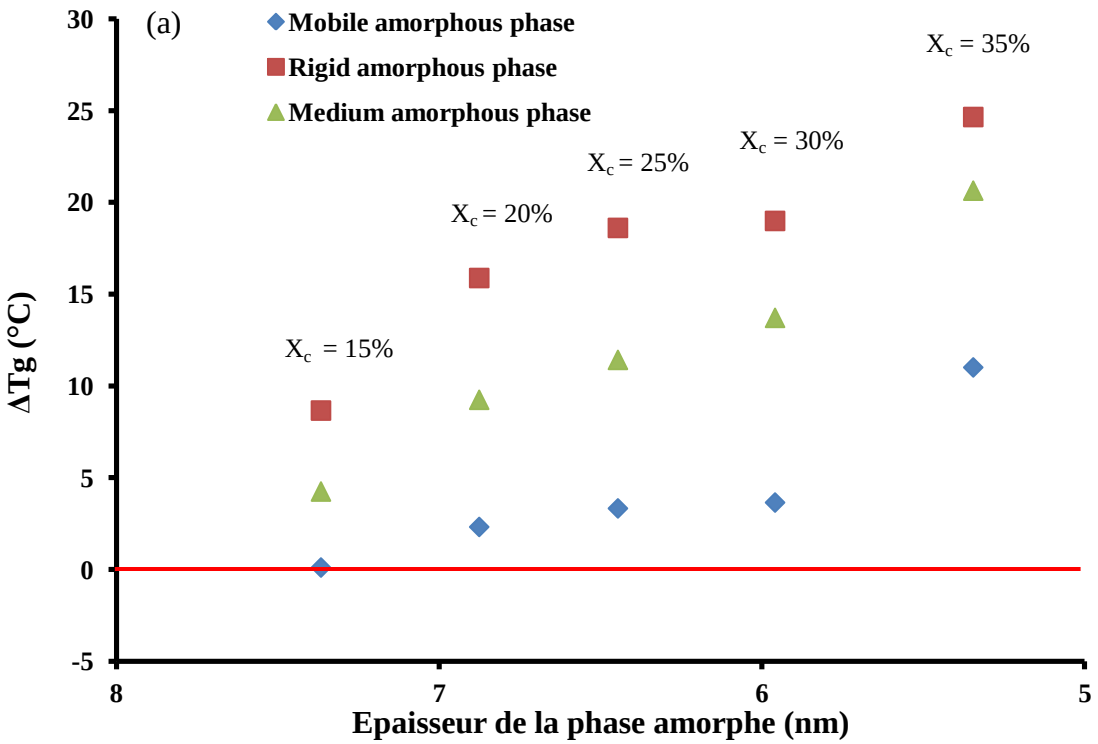



*Figure 4. 31: Tan(δ) du PET cristallisé 35% non plastifié et plastifié lors d'un essai DMA.*

Dans ce cas, on peut dire que la plastification du matériau fait apparaitre une transition α' et il n'y a pas de lien entre l'effet de double pic de tan(δ) en nanoindentation et en DMA. L'effet de double pic de tan(δ) en DMA est causé par la présence de la phase amorphe rigide et l'effet d'un double pic de tan(δ) en nanoindentation semble lié à la plastification du matériau. Dans le cas de PET semi-cristallin où l'effet d'un double pics de tan(δ) est observé en nanoindentation et aussi en DMA, il provient de la présence de la phase amorphe rigide alors que dans le cas de PLA, comme la phase amorphe rigide n'intervient pas pendant la cristallisation, l'effet de double pics doit être interprété comme lié à la plastification de la zone de contact.

## 4.4. Conclusion

Dans le ce chapitre, nous avons caractérisé les propriétés mécaniques des PET et des PLA semi-cristallins pour mettre en évidence l'effet de la présence de la phase cristalline sur le comportement mécanique des matériaux. Cette tâche a été faite par plusieurs techniques de caractérisation à différentes conditions. Les essais de traction quasi-statique à l'échelle structurale ont montré que plus le taux de cristallinité est élevé, plus le module d'élasticité est grand. Pourtant, les essais de traction n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de la phase amorphe rigide. Les essais de DMA ont permis non seulement de confirmer la présence de la phase amorphe rigide mais aussi de quantifier sa fraction. Ils permettent également de déterminer les propriétés mécaniques dynamiques de chaque phase amorphe. Dans cette étude, le comportement mécanique en DMA du PET et du PLA semi-cristallins est différent en raison de la différence de la composition chimique. Pour le PET, la présence de la phase cristalline confine la phase amorphe et fait apparaître une deuxième phase amorphe. Cette phase amorphe est confinée et plus rigide que la phase amorphe normale. La présence de la phase cristalline dans ce cas améliore les propriétés mécaniques de la phase amorphe. Pourtant, pour le PLA, la phase cristalline ne confine pas la phase amorphe sauf pour les hautes fractions cristallines. De plus, le module d'élasticité de la phase amorphe de PLA diminue légèrement en augmentant le taux de cristallinité, exception pour les hautes cristallinités ($X_c$ > 30%). Une liaison entre les propriétés mécaniques et la microstructure est mise en évidence en comparaison entre des résultats DMA et des résultats SAXS. Dans les essais SAXS, aucune corrélation directe ne peut être établie entre le double pic de tan(δ) et l'épaisseur de la phase amorphe. Néanmoins, comme on peut le voir dans la figure 4.32, une relation entre la température de transition vitreuse et l'épaisseur de la phase amorphe peut être introduite.



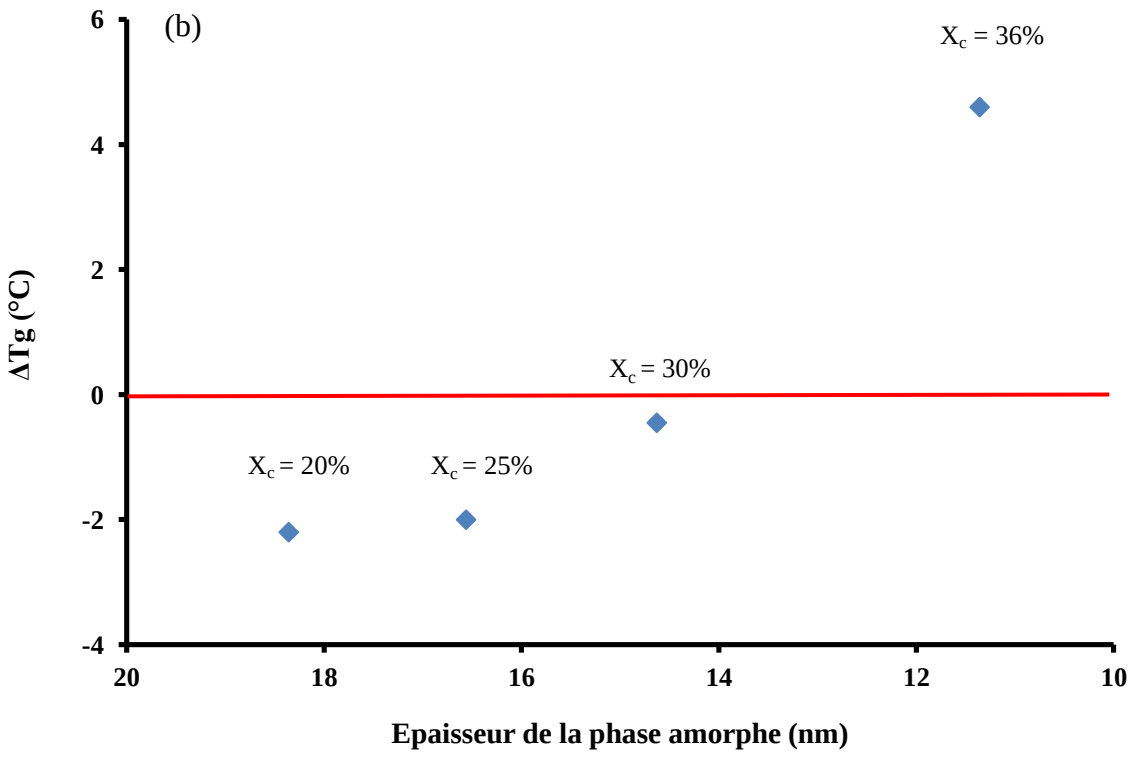



*Figure 4. 32: Corrélation entre la $T_g$ et l'épaisseur de la phase amorphe du PET (a) et du PLA (b).*

Pour le modèle de polymère nano-composite, l'effet de l'épaisseur de la phase amorphe a été étudié. Rittigstein et al [111] ont montré que pour quelques polymères, l'épaisseur de la phase amorphe à partir de laquelle on observe l'effet de confinement aux alentours de 100 nm. Dans notre cas, l'épaisseur de la phase amorphe de PET déterminée par le SAXS est très inférieure à l'épaisseur critique pour le modèle de polymère nano-composite (entre 5 et 8 nm par rapport à 100 nm) [111].

Pour le PLA à faible et moyenne cristallinité, la hauteur de pic tan(δ) diminue et les pics se décalent vers les basses températures pendant la cristallisation. Néanmoins, pour le PLA à haute cristallinité, une décalage homogène des pics vers les hautes températures a été observée. L'épaisseur de la phase amorphe ≥ 14 nm engendre une baisse de la température de transition vitreuse. L'épaisseur de la phase amorphe < 14 nm engendre une augmentation de la température de transition vitreuse donc engendre l'effet de confinement de la phase amorphe.

Une évolution de $T_g$ déterminée en DMA en fonction du taux de cristallinité est reconstruite en regardant l'évolution de $T_g$ déterminée par SAXS :

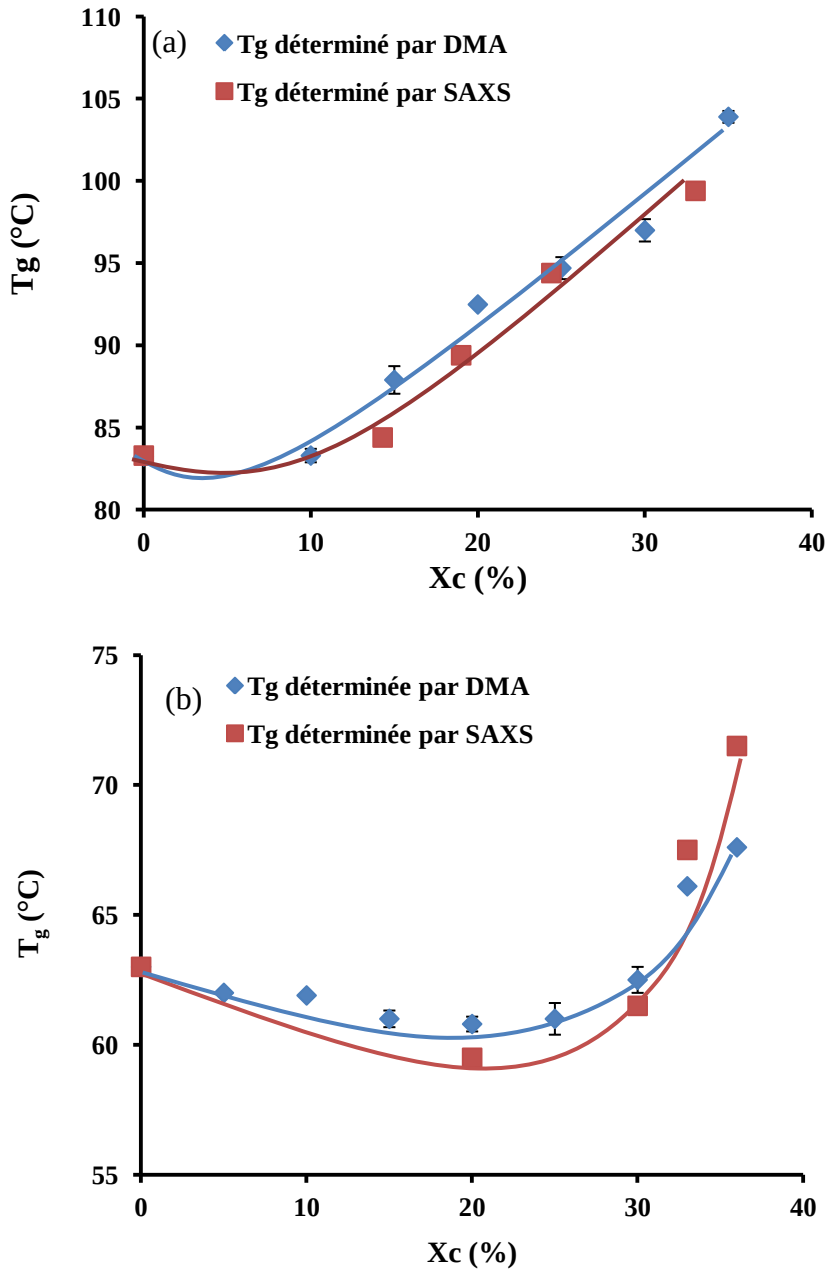



*Figure 4. 33: Evolution de la température de transition vitreuse du (a) PET et du (b) PLA déterminée par SAXS et par DMA à 1 Hz en fonction du taux de cristallinité.*

Les courbes de tendance de l'évolution de la Tg déterminée en SAXS et la $T_g$ déterminée en DMA en fonction du taux de cristallinité ont la même allure. Dans le cas de PET et par deux méthodes, la température de transition vitreuse de la phase amorphe moyenne augmente en fonction du taux de cristallinité. Par contre, pour le PLA, la température de transition vitreuse baisse jusqu'à environ 30% de cristallinité puis augmente. On observe donc bien la même tendance avec une méthode de caractérisation microstructurale et une méthode de caractérisation mécanique et ce pour les deux polymères.

Les essais de nanoindentation ont aidé à déterminer les propriétés mécaniques en extrême surface. Pour le PET, ces essais ont montré que la phase cristalline durcit le matériau et plus le

matériau est cristallisé, plus il devient rigide. Grâce à ces essais, le changement du comportement mécanique des PET et PLA semi-cristallins a été mis en évidence en fonction du taux de cristallinité. L'effet du confinement de la phase amorphe a été signalé. D'ailleurs, les propriétés mécaniques de la phase amorphe mobile et de la phase amorphe rigide ont été déterminés en fonction du taux de cristallinité et de la fréquence. Ce sont des paramètres qui vont nous servir d'entrée pour les modèles micromécaniques. Finalement, les caractéristiques mécaniques des matériaux sont récaptitulées dans le tableau suivant :

| Méthodes | Caractéristiques du matériau |
|---|---|
| Traction | – Module d'élasticité quasistatique en fonction du taux de cristallinité. |
| DMA | – Module complexe macroscopique en fonction de la température et de la fréquence.<br>– Mise en évidence l'effet du confinement sur des propriétés mécaniques des phases amorphes.<br>– Quantification des propriétés mécaniques de la phase amorphe mobile et de la phase amorphe confinée à une température et à une fréquence donnée.. |
| Nanoindentation | – Des propriétés mécaniques à l'extrême de surface (module équivalent, dureté, constante de temps) en fonction du taux de cristallinité et en fonction de la vitesse de déformation. |

# Chapitre 5

# Modélisation micromécanique

## 5.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, la microstructure et les propriétés mécaniques de chaque phase des polymères semi-cristallins ont été quantifiées à l'aide des outils expérimentaux à différentes échelles. Cette phase a conduit à une identification des paramètres morphologiques, physiques et mécaniques des phases constituantes à l'échelle micro et nanoscopique. Les données extraites de cette investigation expérimentale seront utilisées comme des données d'entrée pour les modèles micromécaniques afin de prédire leurs comportements macroscopiques. Ces modèles d'homogénéisation permettent d'estimer les propriétés macroscopiques d'un matériau hétérogène à partir des propriétés des différentes phases qui le constituent et de certains paramètres caractérisant leurs répartitions spatiales.

Dans cette étude, nous traitons les modèles se basant sur une morphologie matrice-inclusion. Les lamelles cristallines seront considérées comme renforts élastiques dans une matrice amorphe viscoélastique à l'état vitreux ou caoutchoutique. La matrice est considérée homogène, donc isotrope. Les propriétés de la matrice ont été déterminées expérimentalement dans le chapitre précédent. Le comportement mécanique de la phase cristalline est extrait de la littérature. Dans le cas des polymères semi-cristallins, les sphérolites peuvent être considérées comme isotropes. Bédoui et al [18] [95] ont développé l'hypothèse que d'un point de vue mécanique, la structure sphérolitique est équivalente à un ensemble de renforts répartis aléatoirement dans une matrice (Figure 5.1).

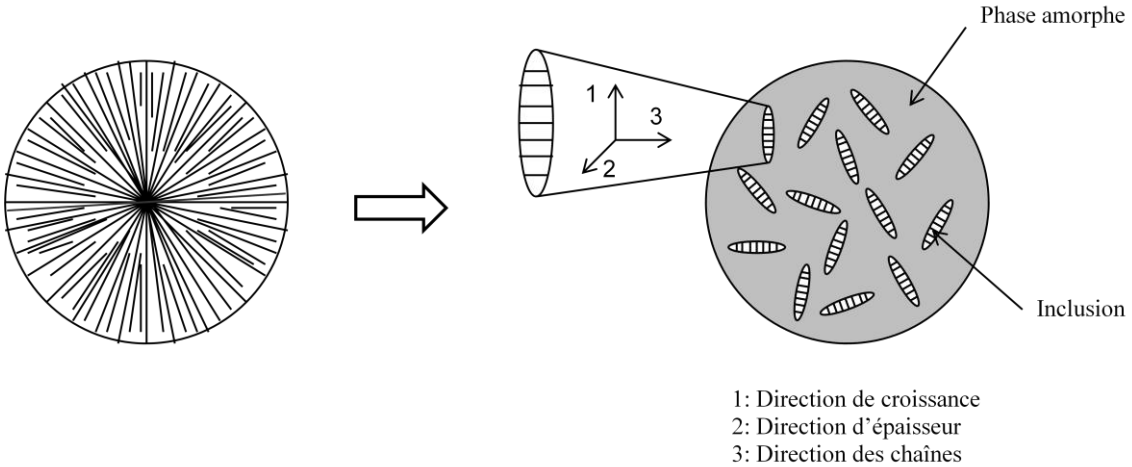



*Figure 5.1: Schéma du volume élémentaire représentatif (VER) en morphologie matrice-inclusion [95].*

## 5.2. Principe d'homogénéisation

Les méthodes d'homogénéisation qui permettent de décrire le passage d'une échelle microscopique à une échelle macroscopique, nécessitent au départ un choix d'un « Volume Elémentaire Représentatif » du matériau (VER) qui devrait satisfaire à la fois la condition de « microhétérogénéité » et la condition de « macrohomogénéité » [112]. D'une part, l'opération d'homogénéisation n'est possible que lorsque la taille caractéristique des hétérogénéités est très petite par rapport au VER considéré (condition de microhétérogénéité),

d'autre part, il y a des possibilités de remplacer le milieu hétérogène par un milieu homogène fictif (à l'échelle du VER) qui a le comportement mécanique équivalent (condition macrohomogénéité) [112]. La définition classique du VER a été donnée pour la première fois par Hill en 1963 [113]. Selon Hill, une fois que le module du VER est obtenu, il peut être traité comme représentatif du milieu effectif de la structure entière qui est composée par un ensemble de VER.

On étudie le cas d'un VER (Figure 5.1) soumis à une faible déformation c'est-à-dire dans le régime linéaire. La contrainte et la déformation effective sont définies par l'intégrale dans un VER du champ de contraintes $\sigma_{ij}(x_k)$ et du champ de déformation $\varepsilon_{ij}(x_k)$ d'un component k suivant le vecteur de position x.

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij}(x_k)\, dV \tag{5.1}$$

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij}(x_k)\, dV \tag{5.2}$$

Le tenseur de rigidité effectif et le tenseur de souplesse effectif pour le VER sont par la suite définis par :

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = C_{ijkl} \langle \varepsilon_{kl} \rangle \tag{5.3}$$

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle = S_{ijkl} \langle \sigma_{kl} \rangle \tag{5.4}$$

A partir de $C_{ijkl}$ et $S_{ijkl}$ , on peut représenter le tenseur de rigidité et le tenseur de souplesse d'un matériau équivalent homogène qui a les mêmes propriétés que le matériau hétérogène originel.

Les théories de milieux effectifs les plus populaires sont la théorie de Mori-Tanaka, le modèle auto-cohérent. L'avantage des modèles choisis est de permettre d'analyser l'influence du taux de cristallinité et de la géométrie des inclusions sur ce comportement macroscopique. Bédoui et al [95], Guan et Pichumani [114] ont montré que la géométrie des inclusions est un paramètre très important et a une grande influence sur la prédiction du comportement mécanique. Dans ce travail, les rapports de forme de la phase cristalline du PET on été déterminé. Vue les dimensions trouvées par diffraction aux rayons X, les lamelles cristallines du PET seront considérés comme des entités sphériques. Pour le PLA, il n'est pas possible de déterminer la taille des lamelles, par conséquent une géométrie sphérique sera adoptée pour décrire les lamelles cristallines. Dans notre cas, on utilisera un modèle à deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline. Les modèles de Mori-Tanaka et de Hashin-Shtrickman seront utilisés. Enfin, les résultats de la modélisation seront comparés aux résultats expérimentaux pour valider la pertinence de ces modèles.

Afin d'estimer le comportement viscoélastique linéaire d'un matériau composite, on peut utiliser le principe de correspondance proposé par Hashin [115] [116]. Le principe de Hashin montre que la réponse dynamique d'un système viscoélastique peut être prédite par le remplacement des constantes élastiques des différentes phases dans l'élasticité linéaire par des constantes viscoélastiques complexes correspondantes. Dans un polymère semi-cristallin, la

matrice viscoélastique est renforcée par des inclusions élastiques. On peut donc utiliser le principe de Hashin pour définir le module complexe E* des polymères semi-cristallins à partir des modules complexes $K_m^*, G_m^*$ de la phase amorphe (ou de la matrice), des modules élastiques $K_{p,}G_p$ de la phase cristalline (ou des inclusions), et de la fraction cristalline c. Dans cette notation, K est le module de compressibilité et G est le module de cisaillement.

## 5.3. Modèle de Mori-Tanaka

Le modèle de Mori-Tanaka (MT) développé en 1973 est supposé prendre en compte les interactions entre les particules dans le composite [117]. Il considère que le champ de déformation moyen d'une particule est affecté par le champ de déformation moyen de la matrice infinie qui l'entoure due à la présence des autres particules.

Benveniste [118] a développé la théorie de Mori-Tanaka pour la viscoélasticité des matériaux composites. Le module de compressibilité $K_C^*$ et le module de cisaillement $G_C^*$ du composite sont donc donnés sous la forme [118] :

$$K_C^* = K_m^* + c_p\left[K_p - K_m^*\right]\frac{1}{1+\nu^*\frac{K_p-K_m^*}{K_m^*+\frac{4}{3}G_m^*}} \tag{5.5}$$

$$G_C^* = G_m^* + c_p\left[G_p - G_m^*\right]\frac{1}{1+\nu^*\frac{G_pG_m^*}{G_m^*+\frac{G_m^*(9K_m^*+8G_m^*)}{6(K_m^*+2G_m^*)}}} \tag{5.6}$$

Où m et p dénotent respectivement la matrice et les inclusions de particule $c_m$ et $c_p$ sont les fractions volumiques de la phase m et p respectivement. Pour appliquer ce modèle pour le PET et le PLA semi-cristallins, la phase p va être traitée comme des inclusions sphériques et élastiques isotropes. $\nu_m^*$ est le coefficient de Poisson complexe de la matrice.

Pour un matériau isotrope, le module élastique complexe peut être déduit à partir du module de compressibilité complexe et module de cisaillement complexe.

$$E^* = \frac{9K^*G^*}{3K^*+G^*} \tag{5.7}$$

## 5.4. Modèle de Hashin-Shtrickman

Dans le modèle de Hashin-Shtrickman [115] [116], la phase cristalline $C^p$ est sous la forme de sphères dispersées au hasard dans la matrice d'amorphe qui est le milieu de référence $C^m$ .

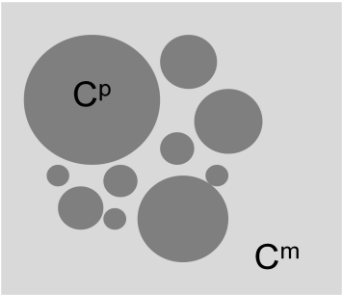



*Figure 5.2: Schéma de sphères du modèle Hashin-Shtrickman.*

Si $C^m < C^p$ on a une borne inférieure.

Si $C^m > C^p$ on a une borne supérieure.

Dans notre cas, les renforts sont beaucoup plus rigides que la matrice. Nous avons ici une borne inférieure. Le module de compressibilité $K_C^*$ et le module de cisaillement $G_C^*$ du composite sont calculés suivant les équations suivantes [115] :

$$K_C^* = K_m^* + \frac{c}{(K_p - K_m^*)^{-1} + (1-c)(K_m^* + \frac{4}{3}G_m^*)^{-1}} \tag{5.8}$$

$$G_C^* = G_m^* + \frac{c}{(G_p - G_m^*)^{-1} + \frac{2(1-c)(K_m^* + 2G_m^*)}{5G_m^*(K_m^* + \frac{4}{3}G_m^*)}} \tag{5.9}$$

Où m et p dénotent respectivement la matrice et les inclusions et c représente la fraction volumique des inclusions.

## 5.5. Comparaison du comportement expérimental et du comportement théorique

Le comportement viscoélastique macroscopique du PET et PLA semi-cristallin est approché par le modèle de Mori-Tanaka et par le modèle de Hashin-Shtrickman. Les inclusions sont sous forme sphérique. Les propriétés de la matrice (ou de la phase amorphe) sont données dans le Chapitre 4, les propriétés des inclusions (de la phase cristalline) sont extraites de la littérature [9][15]. Néanmoins, la matrice est isotrope alors que les inclusions sont anisotropes. Étant donné que les modèles qui sont utilisés supposent que la particule est isotrope, alors, on abordera en premier lieu l'approche utilisée pour s'affranchir de cette limitation. D'autre part, comme indiqué dans les chapitres précédents, la présence de la phase cristalline engendre un changement du comportement mécanique de la matrice amorphe, on essayera de comparer l'effet de la prise ne compte de cet effet de « confinement » sur les résultats des modèles utilisés.

### 5.5.1. Problème d'anisotropie de la phase cristalline

Pour pouvoir être intégré dans les modèles micromécaniques présentés ci-dessus, les phases constituantes doivent être isotropes. Comme décrit dans le chapitre 1, la phase amorphe est isotrope alors que la phase cristalline est anisotrope. Les tenseurs de rigidité de la phase cristalline du PET et du PLA sont anisotropes ce qui est dû à la différence des interactions intra et inter chaines moléculaires constituants les lamelles cristallines [9][15]. Une approche d'isotropisation est appliquée pour extraire un tenseur isotrope du PET et du PLA [119]. Dans cette partie, on définie quelques notations et démarches qui sont nécessaires pour l'obtention de tenseur isotrope.

l et I désignent le tenseur d'identité symétrique d'ordre deux et d'ordre quatre respectivement,

$$1_{ij} = \delta_{ij} \quad , I_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \tag{5.10}$$

Où $\delta_{ij}$ est le symbole de Kronecker.

$$\delta_{ij} = 1 \; si \; i = j, \; \delta_{ij} = 0 \; si \; i \neq j \tag{5.11}$$

Les opérateurs sphériques et déviatorique sont $I^{vol}$ et $I^{dev}$ respectivement,

$$I^{vol} = \frac{1}{3} 1 \otimes 1, \qquad I^{dev} = I - I^{vol} \tag{5.12}$$

Par cette définition, on obtient facilement :

$$I^{vol} :: I^{vol} = 1 \;\; , \quad I^{dev} :: I^{dev} = 5 \;\; , \qquad I^{vol} :: I^{dev} = 0 \tag{5.13}$$

Un tenseur de rigidité d'un matériau isotrope $C^{iso}$ s'écrit comme suit :

$$C^{iso} = 3KI^{vol} + 2GI^{dev} \tag{5.14}$$

Où K et G sont le module de compressibilité et le module de cisaillement respectivement.

Le tenseur isotrope peut être extrait à partir du tenseur anisotrope $C^{ani}$ lorsque la valeur de K et G est connue. On a:

$$C^{ani} :: I^{vol} = 3K, \qquad C^{ani} :: I^{dev} = 2G \tag{5.15}$$

Le module d'élasticité E est donné par la loi de Hooke :

$$E = \frac{9KG}{3K+G} \tag{5.16}$$

Cette approche est faite pour la phase cristalline anisotrope du PET et du PLA, le résultat obtenu est résumé dans le tableau 5.1

*Tableau 5.1 : Caractéristiques mécaniques de la phase cristalline élastique anisotrope et isotrope du PET et du PLA.*

| Matériau | $C^{ani}$ | $K^{iso}$ (GPa) | $G^{iso}$ (GPa) | $E^{iso}$ (GPa) |
|---|---|---|---|---|
| PET | $C^c_{PET} = \begin{pmatrix} 7.70 & 5.46 & 5.07 & 0 & 0 & 0 \\ 5.46 & 7.70 & 5.07 & 0 & 0 & 0 \\ 5.07 & 5.07 & 118 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.62 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.12 \end{pmatrix}$ | 27,63 | 27,43 | 61,84 |
| PLA | $C^c_{PLA} = \begin{pmatrix} 13.74 & 6.16 & 6.12 & 0 & 0 & 0 \\ 6.16 & 10.45 & 6.04 & 0 & 0 & 0 \\ 6.12 & 6.04 & 40.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3.4 \end{pmatrix}$ | 13.38 | 16.82 | 35.56 |

A partir du module de compressibilité K et du module de cisaillement G des particules cristallines, l'approche du comportement mécanique macroscopique du PET et PLA semi-cristallins pourra être faite grâce aux deux modèles présentés précédemment.

### 5.5.2. Effet du confinement sur l'approche micromécanique

Comme indiqué ci-dessus, ce travail ne traite que le modèle à deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline. Néanmoins, on a montré dans le chapitre précédent qu'il y a deux phases amorphes dans les PET et PLA semi-cristallins : une phase amorphe mobile et une phase amorphe confinée. La phase amorphe confinée est apparue dans le PET à partir de 15% de cristallinité et dans le PLA à partir de 30% de cristallinité. Dans le cas où il n'y a pas d'effet de confinement c'est-à-dire la phase amorphe n'est pas affectée par la cristallisation, les propriétés de la phase amorphe (de la matrice) sont celles de l'échantillon amorphe pur. Dans le cas où l'effet de confinement est pris en compte, les propriétés mécaniques de la phase amorphe sont celles de la phase amorphe moyenne ayant une température de transition moyenne déterminée à partir de l'équation de Fox [99] [100] (voir chapitre 3).

#### *5.5.2.1. Cas du PET*

Le comportement viscoélastique macroscopique du PET semi-cristallin sera approché à 90°C et comparé avec le résultat expérimental. On considère que le module de compressibilité de la phase amorphe ne varie pas avec la fréquence. En se basant sur le diagramme PVT (pression-volume-température) du PET amorphe (Annexe 2), le module de compressibilité du PET amorphe à la température T est calculé grâce à l'équation :

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{5.17}$$

Où $V_0$ est le volume spécifique correspondant une pression relative nulle.

Pour le PET amorphe pur, le module de compressibilité est égal à 2.59 GPa à 90°C.

Le coefficient de Poisson est variable avec la fréquence car le module complexe du PET amorphe $E^*$ est aussi une fonction de la fréquence.

$$\nu^* = \frac{3K - E^*}{6K} \tag{5.18}$$

La variation de ce coefficient de Poisson de la phase amorphe en fonction de la fréquence reste la même pour tous les taux de cristallinité. Donc, pour les différents taux de cristallinité et à une fréquence donnée, le module de compressibilité complexe $K_m^*$ est constant et le module de cisaillement complexe $G_m^*$ de la matrice (c'est-à-dire de la phase amorphe) sont extraits à partir du module d'élasticité complexe $E_m^*$ par les équations :

$$G_m^* = \frac{E_m^*}{2(1+\nu^*)} \tag{5.19}$$

Le module complexe du PET semi-cristallins est modélisé à 90°C puis comparé avec le module complexe expérimental à 90°C.

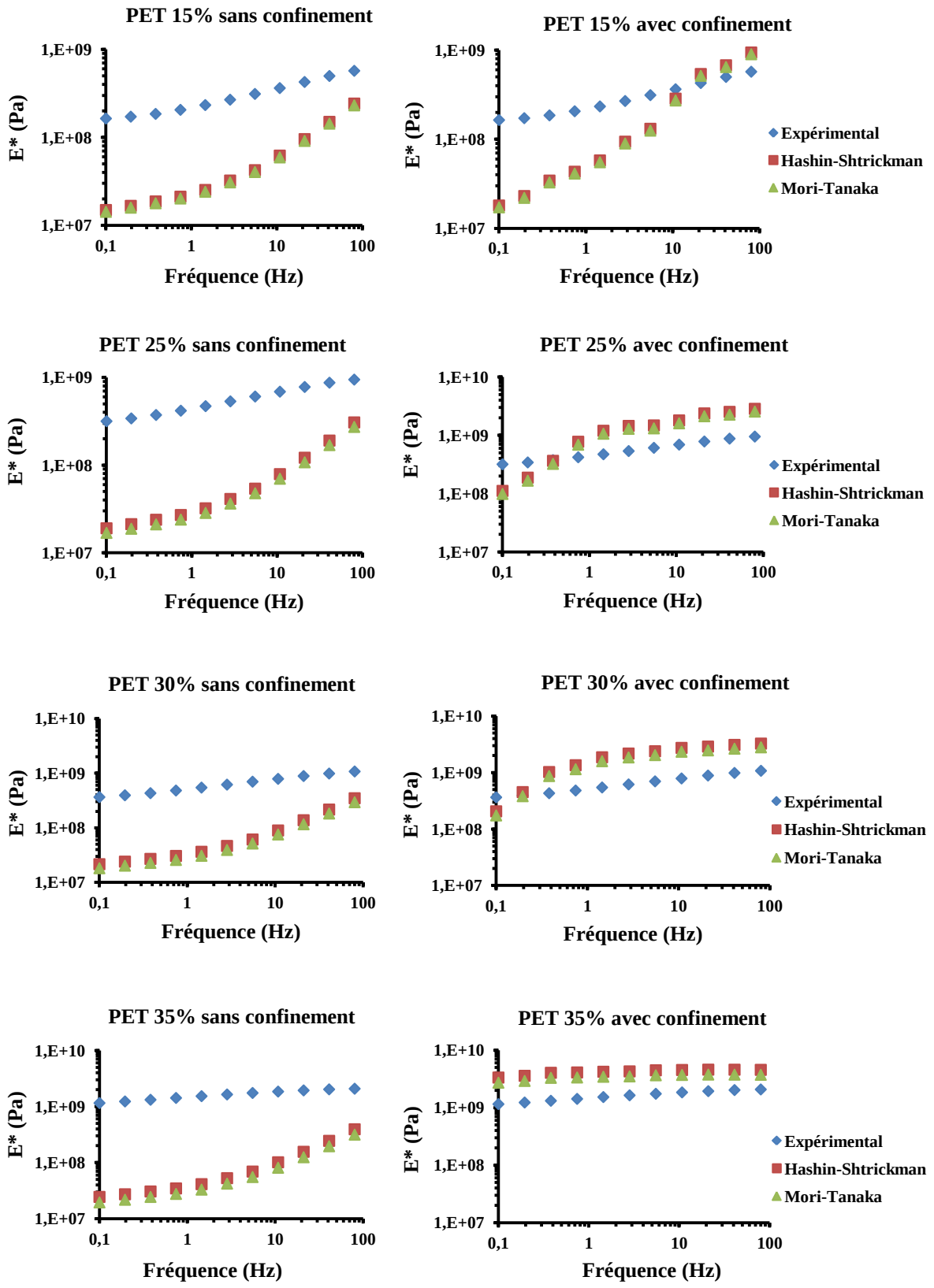



*Figure 5.3: Comparaison du module complexe modélisé avec le module expérimental du PET à 90°C et à différents taux de cristallinité dans le cas où le confinement de la phase amorphe n'est pas pris en compte (gauche) et dans le cas où le confinement de la phase amorphe est pris en compte (droite).*

Pour les faibles taux de cristallinités ($X_c$ = 15%), on constate que :

- Le module complexe estimé par les deux modèles utilisés sous estime le module complexe mesuré lorsqu'on ne prend pas en compte l'effet du confinement.
- La prise en compte du confinement améliore l'estimation donnée par le modèle sans garantir pour autant une bonne estimation surtout que le module estimé ne reproduit pas l'allure d'évolution du module mesuré.

Pour les forts taux de cristallinité ($X_c$ > 15%) on constate :

- La prise en compte du confinement améliore considérablement la prédiction du modèle.
- On sur-estime le module mesuré, tout en gardant la bonne tendance.

Ces constats nous ramènent à se poser la question sur le fait qu'un modèle micromécanique devrait, comme l'intuition pourrait le suggérer, donner une meilleure prédiction à faible taux de renfort et dévier des résultats expérimentaux lorsque le taux de renfort augmente. Notre cas s'oppose à ce constat ce qui nous emmène à se poser la question : Est-ce que les propriétés mécaniques de la phase amorphe, dans le cas du polymère à faible taux de cristallinité, sont réellement peu affectées par la présence de la phase cristalline ?

La signature de cet effet de confinement sur la transition vitreuse du polymère, d'après les résultats du chapitre 3, est moins prononcée que pour les taux de cristallinité supérieurs. Rappelons que l'épaisseur de la phase amorphe déterminée par SAXS était de 7.36 nm. Les travaux de WALCZAK [120] montrent dans le cas de films de polystyrène, que même si la température de transition vitreuse n'est que légèrement affectée (variation de 1°C entre 200 nm et 10 nm d'épaisseur) le module mesuré est quant à lui affecté d'un facteur 2.4 entre une épaisseur de 200 nm et 10nm. Dans notre cas on pourrait considérer que même si l'effet du confinement sur la $T_g$ est faible, les propriétés mécaniques de la phase amorphe sont affectées de façon plus importante.

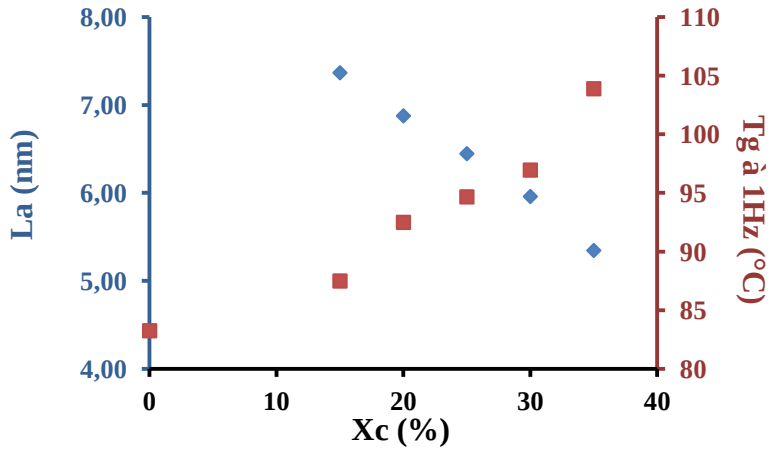



*Figure 5.4: Corrélation de l'épaisseur de la phase amorphe et de la température de la transition vitreuse du PET en fonction du taux de cristallinité.*

La surestimation du module estimé par rapport au module expérimental pour les forts taux de cristallinité pourrait quand à elle être justifiée par le fait qu'on a considéré un comportement isotrope de la phase cristalline. En effet la procédure d'isotropisation a induit un comportement équivalent mais avec des modules de cisaillement supérieurs à ceux du cristal réel. Cette surestimation affecte nécessairement le résultat.

En même temps les modèles utilisés ci-dessus, reposent sur l'hypothèse d'avoir un module de compressibilité indépendant de la fréquence. Selon Cruz et al [93], la variabilité du module de compressibilité influence le résultat prédit par les modèles micromécaniques. Pour contourner la difficulté de quantification expérimentale, Cruz et al [93] propose une démarche de prise en compte de l'effet de la fréquence sur le module de compressibilité même si le matériau est supposé être purement élastique en compression, donc $K_m^* = K'$. En considérant la correspondance temps-température, un changement de la fréquence est équivalent à un changement de la température. Donc, pour prendre en compte la dépendance de $K_m^*$ avec la fréquence, la variation de $E'(f)$ intervient [93] :

$$K_m^*(f) = K_m^{T=90°C} + \alpha(f)(K_m^{T=70°C} - K_m^{T=90°C}) \text{ avec } \alpha = \frac{E'(f)-E'(f_{min})}{E'(f_{max})-E'(f_{min})} \quad (5.20)$$

Où $K_m^{T=90°C}$ et $K_m^{T=70°C}$ sont déterminés à partir du diagramme de PVT. $K_m^{T=90°C} = 2.59\ GPa$ et $K_m^{T=70°C} = 4.23\ GPa$. $f_{min} = 0.1\ Hz$ et $f_{max} = 80\ Hz$.

La dépendance de $G_m^*$ avec la fréquence est déduite :

$$G_m^* = \frac{3K_m^* E_m^*}{9K_m^* - E_m^*} \quad (5.21)$$

Le comportement viscoélastique des PET semi-cristallins modélisé avec le confinement à 90°C est comparé avec celui déterminé expérimentalement par les essais de DMA à 90°C sous le balayage en fréquence de 0.1 Hz à 80Hz (Figure 5.5).

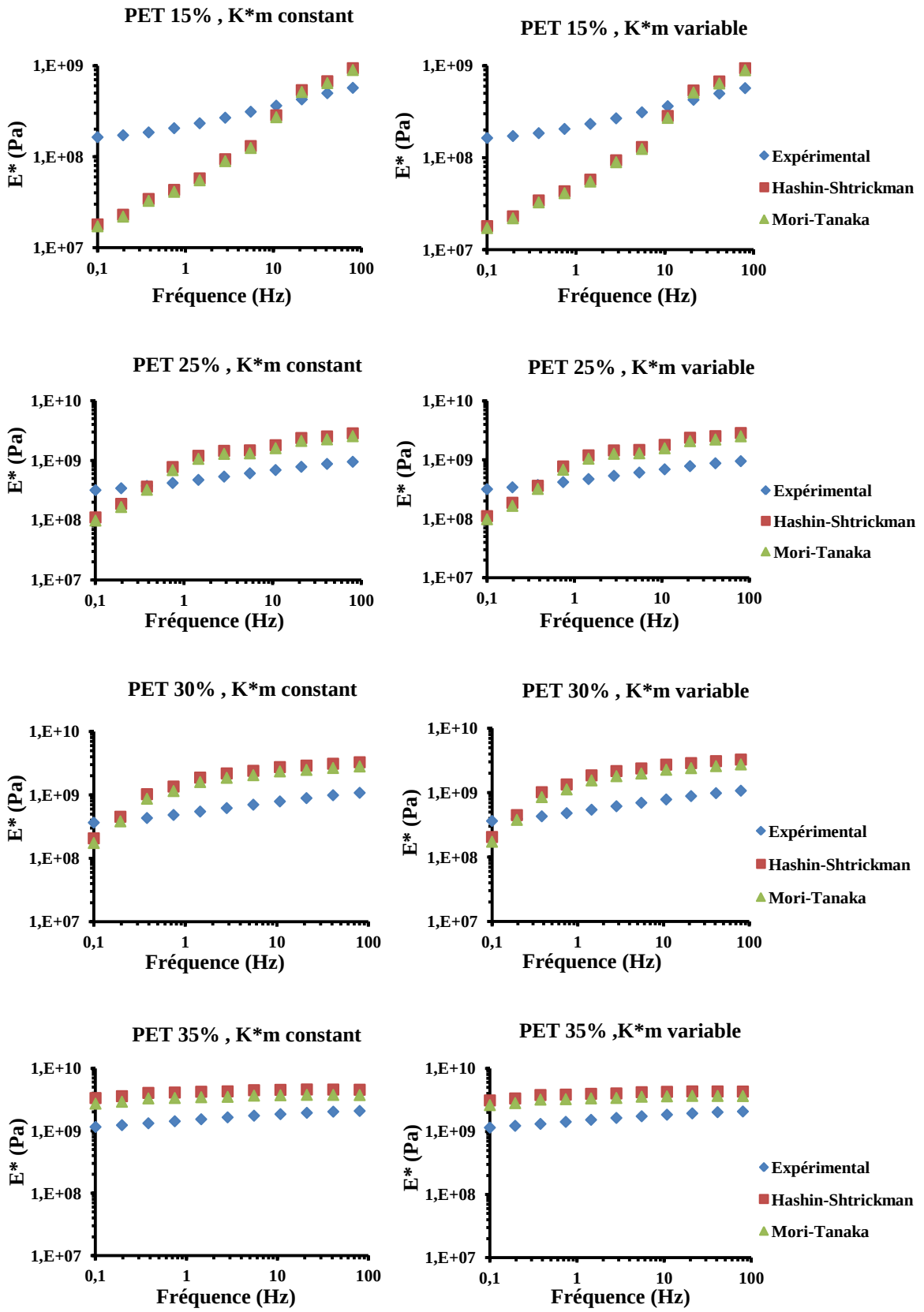



*Figure 5.5: Comparaison du module complexe modélisé avec le module expérimental du PET à 90°C et à différents taux de cristallinité. Module de compressibilité de la phase amorphe constant avec la fréquence (gauche). Module de compressibilité de la phase amorphe variable avec la fréquence (droite).*

On ne constate alors aucun effet de la prise en compte de la dépendance du module de compressibilité sur le module estimé. La comparaison était faite pour une température supérieure à la transition vitreuse. Ce choix a été motivé par le fait que à $T < T_g$, on constatait un comportement viscoélastique peu prononcé.

D'ailleurs, comme la phase amorphe est à l'état caoutchoutique à 90°C, le contraste du module entre la phase amorphe et la phase cristalline est grand tandis qu'une bonne prédiction est obtenue généralement quand le contraste du module des phases est faible. C'est-à-dire, pour notre cas, qu'une bonne estimation pourrait être obtenue quand la matrice est à l'état vitreux.

Pour vérifier cela, le module complexe du PET semi-cristallins est modélisé à 70°C puis comparé avec le module complexe expérimental à 70°C. Le module de compressibilité du PET amorphe à 70°C est déterminé du diagramme de PVT et égal à 4.53 GPa.

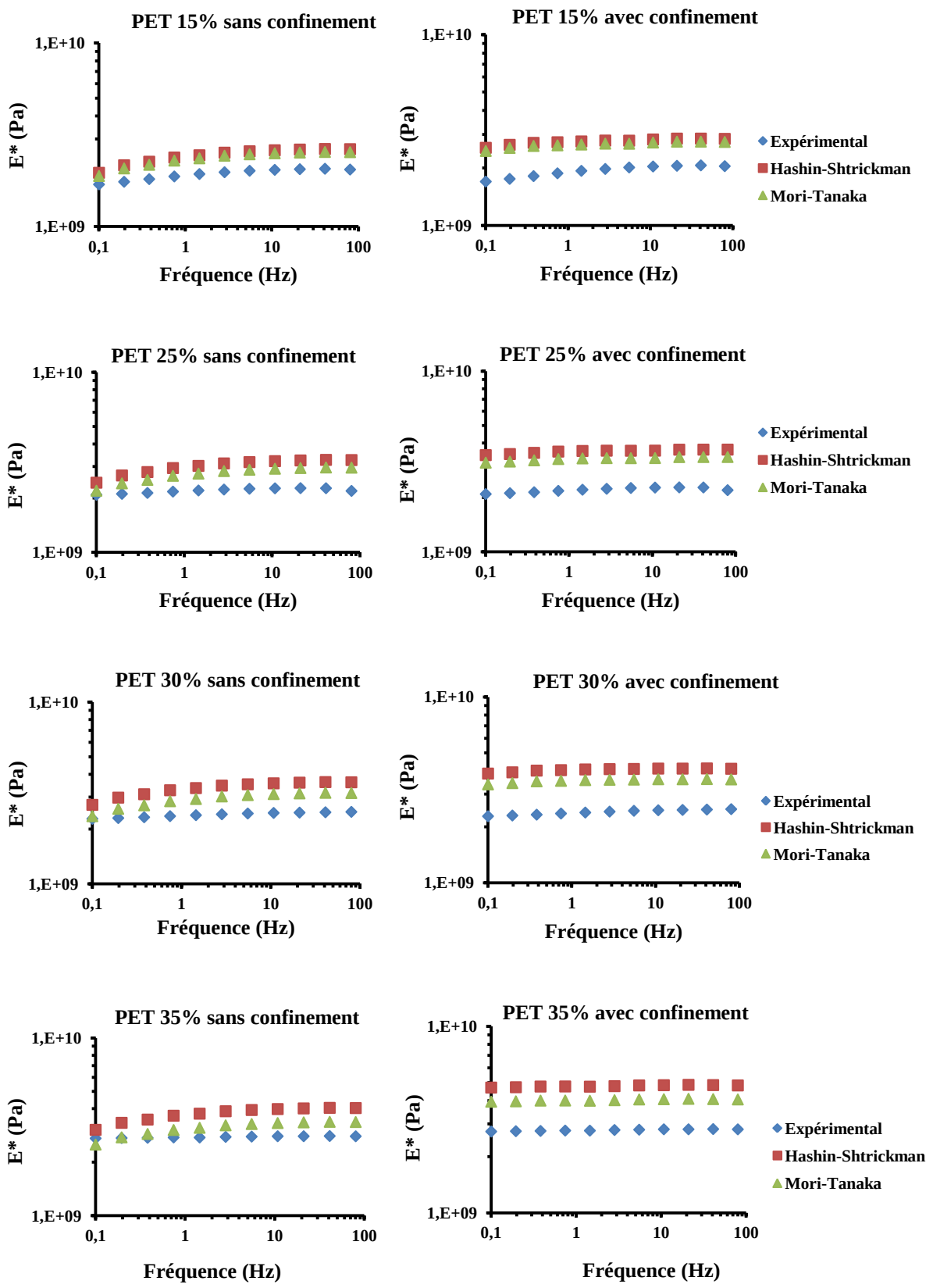



*Figure 5.6: Comparaison du module complexe modélisé avec le module expérimental du PET à 70°C et à différents taux de cristallinité dans le cas où le confinement de la phase amorphe n'est pas pris en compte (gauche) et dans le cas où le confinement de la phase amorphe est pris en compte (droite).*

On remarque dans ce cas de figure, où en ne prend pas en compte l'effet de confinement, donne de meilleurs résultats. Ce constat nous amène à se poser la question si la signature de l'effet du confinement est plus visible sur le comportement élastique ou viscoélastique du matériau. En effet à des températures inférieures à la transition vitreuse, le polymère présente un comportement moins visco-élastique que lorsqu'il est sollicité à $T > T_g$.

En effet, des travaux antérieurs traitants de la modélisation élastique des polymères semicristalins utilisant la même démarche (modèle et représentation morphologique), ont montré une bonne prédiction des propriétés élastiques mais un écart considérable lorsqu'il s'agit des propriétés viscoélastiques. Ceci confirme que l'effet de confinement, affecte en premier lieu les propriétés viscoélastiques de la phase confinée [18] [94] [95] [114].

La même démarche sera appliquée au PLA, dont les résultats de la prédiction seront présentés et commentés dans le paragraphe suivant.

#### *5.5.2.2. Cas du PLA*

L'effet de confinement pour le PLA n'apparait qu'à des hautes cristallinités : $X_c > 30\%$. Le module complexe macroscopique est estimé pour le PLA 33% et 36% de cristallinité pour le cas sans et avec prise en compte de l'effet de confinement. En supposant que le module de compressibilité de la phase amorphe est constant en fonction de la fréquence, la modélisation par le modèle de Mori-Tanaka et le modèle de Hashin-Shtrickman est faite à 70°C lors que la phase amorphe est à l'état caoutchoutique. Le module complexe de la phase amorphe à 70°C en fonction de la fréquence est déterminé dans le chapitre 4. Son module de compressibilité est calculé à partir du diagramme PVT [121] et est égal à 2.75 GPa à 70°C.

La comparaison entre le module complexe du PLA semi-cristallins modélisé à 70°C ($T > T_g$) avec le module complexe expérimental à 70°C pour les cas sans et avec confinement est présentée ci-dessous.

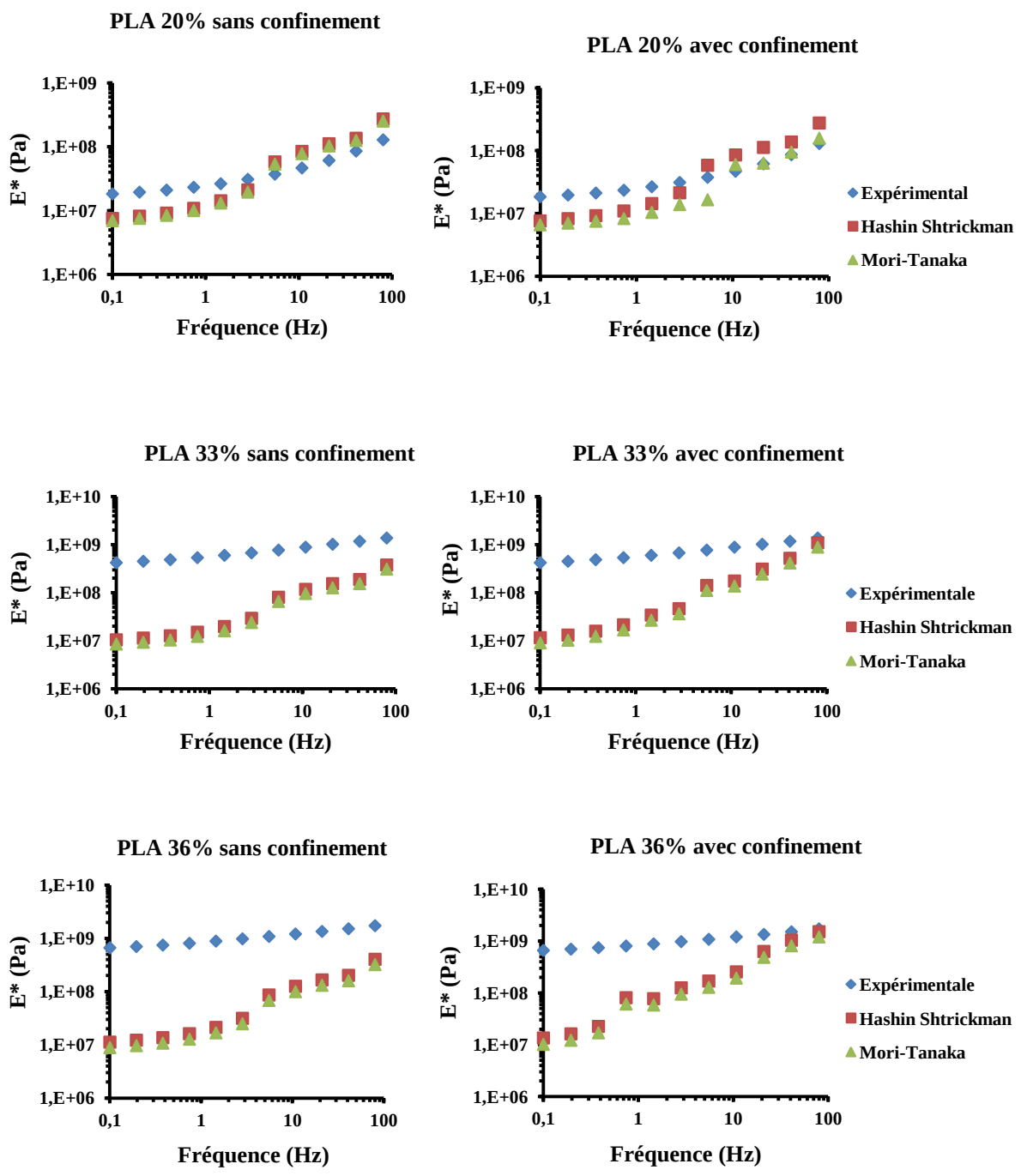



*Figure 5.7: Comparaison du module complexe modélisé avec le module expérimental du PLA à 70°C et à différents taux de cristallinité dans le cas où le confinement de la phase amorphe n'est pas pris en compte (gauche) et dans le cas où le confinement de la phase amorphe est pris en compte (droite).*

On constate que le module complexe estimé par les deux modèles sous-estime le module mesuré lorsqu'on prend en compte ou pas l'effet du confinement. Néanmoins, lorsqu'on prend en compte l'effet du confinement, les modules calculés sont plus proches des modules expérimentaux.

Pour les deux cas, les modèles donnent une bonne estimation aux hautes fréquences. Néanmoins, les résultats simulés sous-estiment les propriétés aux faibles fréquences même si la $T_g$ des matériaux est peu affectée (Figure 5.8).

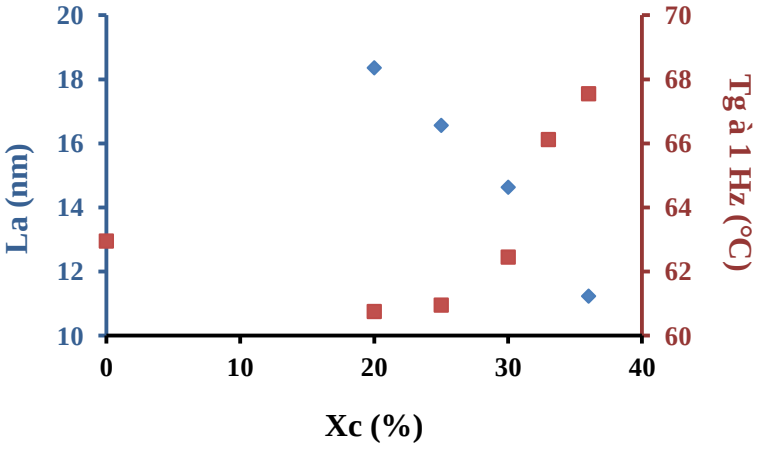



*Figure 5.8: Corrélation de l'épaisseur de la phase amorphe et de la température de la transition vitreuse du PLA en fonction du taux de cristallinité.*

Comme dans le cas du PET, même si l'effet du confinement est faible sur la transition vitreuse du matériau, la prise en compte de cet effet de confinement n'est pas suffisante pour que le modèle reproduise quantitativement les propriétés macroscopiques des matériaux étudiés. Le même constat sur l'effet du confinement sur la $T_g$ et sur les propriétés mécaniques de la phase amorphe de faibles épaisseurs (de 11 à 18 nm) (voir figure 5.8) n'est pas de même ordre de grandeur [120].

La même modélisation mais à 50°C est aussi faite. La phase amorphe est à l'état vitreux. Le module de compressibilité d'un PLA amorphe à 50°C est égale 4.12 GPa.

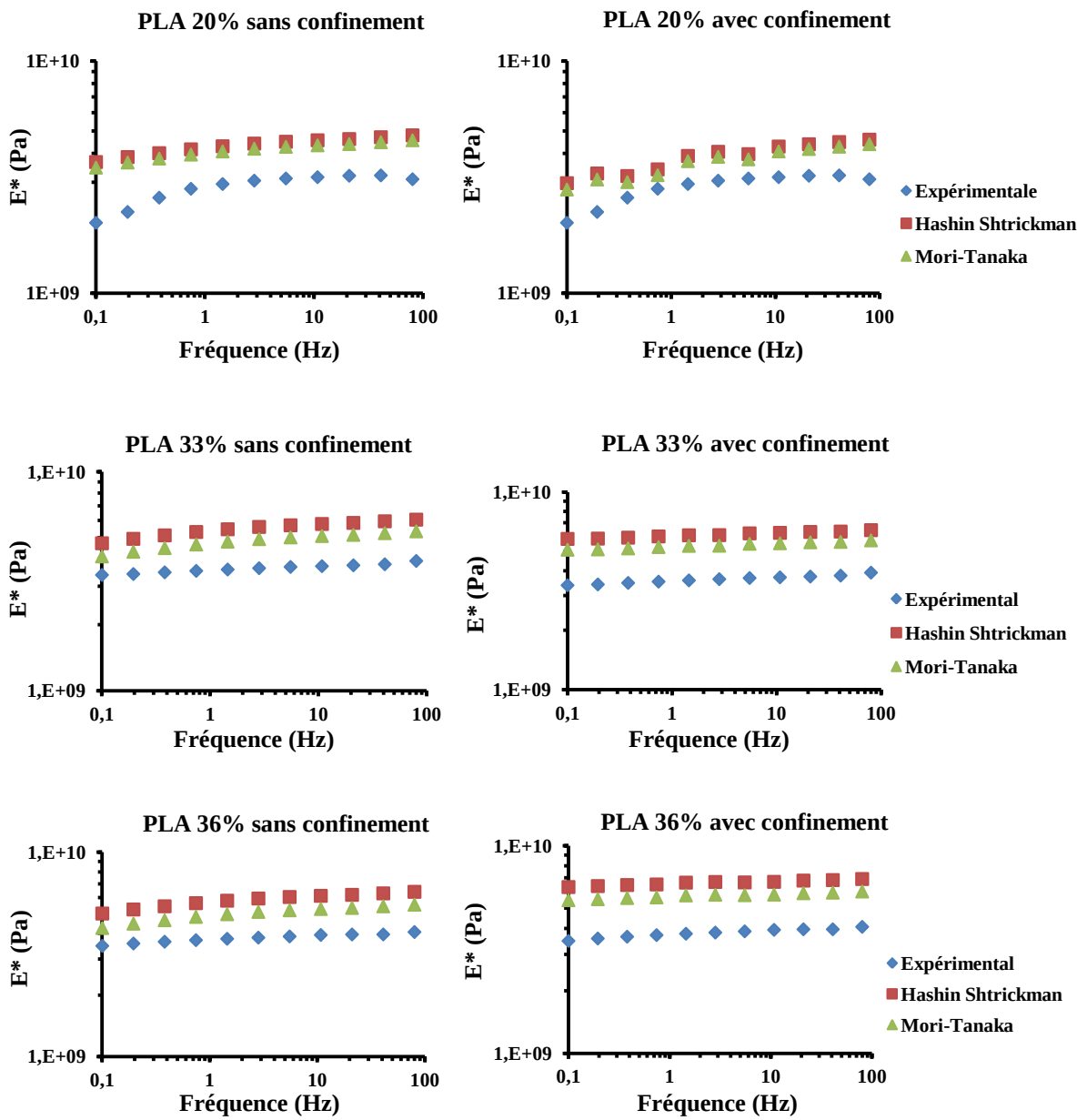



*Figure 5.9: Comparaison du module complexe modélisé avec le module expérimental du PLA à 50°C et à différents taux de cristallinité dans le cas où le confinement de la phase amorphe n'est pas pris en compte (gauche) et dans le cas où le confinement de la phase amorphe est pris en compte (droite).*

A T < $T_g$, même si les modèles reproduisent la tendance du module estimé, les prédictions surestiment des propriétés mesurées. Le comportement estimé comme celui mesuré peu dépendant de la fréquence mène à la conclusion que l'effet du confinement affecte le comportement viscoélastique de la chaîne en premier lieu.

Quant-à la surestimation du module complexe, elle est le résultat de la phase d'isotropisation du tenseur de rigidité de la phase cristalline. En effet, la procédure d'isotropisation a contribué à augmenter le module de cisaillement, et donc contribue à la surestimation du module théorique.

Nous essayons, dans la partie suivante, de faire la modélisation avec le PLA en prenant en compte un module de compressibilité de la matrice $K_m^*$ (de la phase amorphe) variable avec la fréquence. Comme dans le cas du PET, la variation du module de compressibilité de la phase amorphe en fonction de la température est suivie de cette manière :

$$K_m^*(f) = K_m^{T=70°C} + \alpha(f)(K_m^{T=50°C} - K_m^{T=70°C}) \text{ avec } \alpha = \frac{E'(f)-E'(f_{min})}{E'(f_{max})-E'(f_{min})} \quad (5.22)$$

Où $K_m^{T=70°C}$ et $K_m^{T=50°C}$ sont déterminés à partir du diagramme de PVT [121]. $K_m^{T=70°C} = 2.75\ GPa$ et $K_m^{T=50°C} = 4.12\ GPa$. $f_{min} = 0.1\ Hz$ et $f_{max} = 80\ Hz$.

Le comportement viscoélastique des PLA semi-cristallins modélisé avec le confinement à 70°C est comparé avec celui déterminé expérimentalement par les essais de DMA à 70°C sous le balayage en fréquence de 0.1 Hz à 80Hz (Figure 5.10).

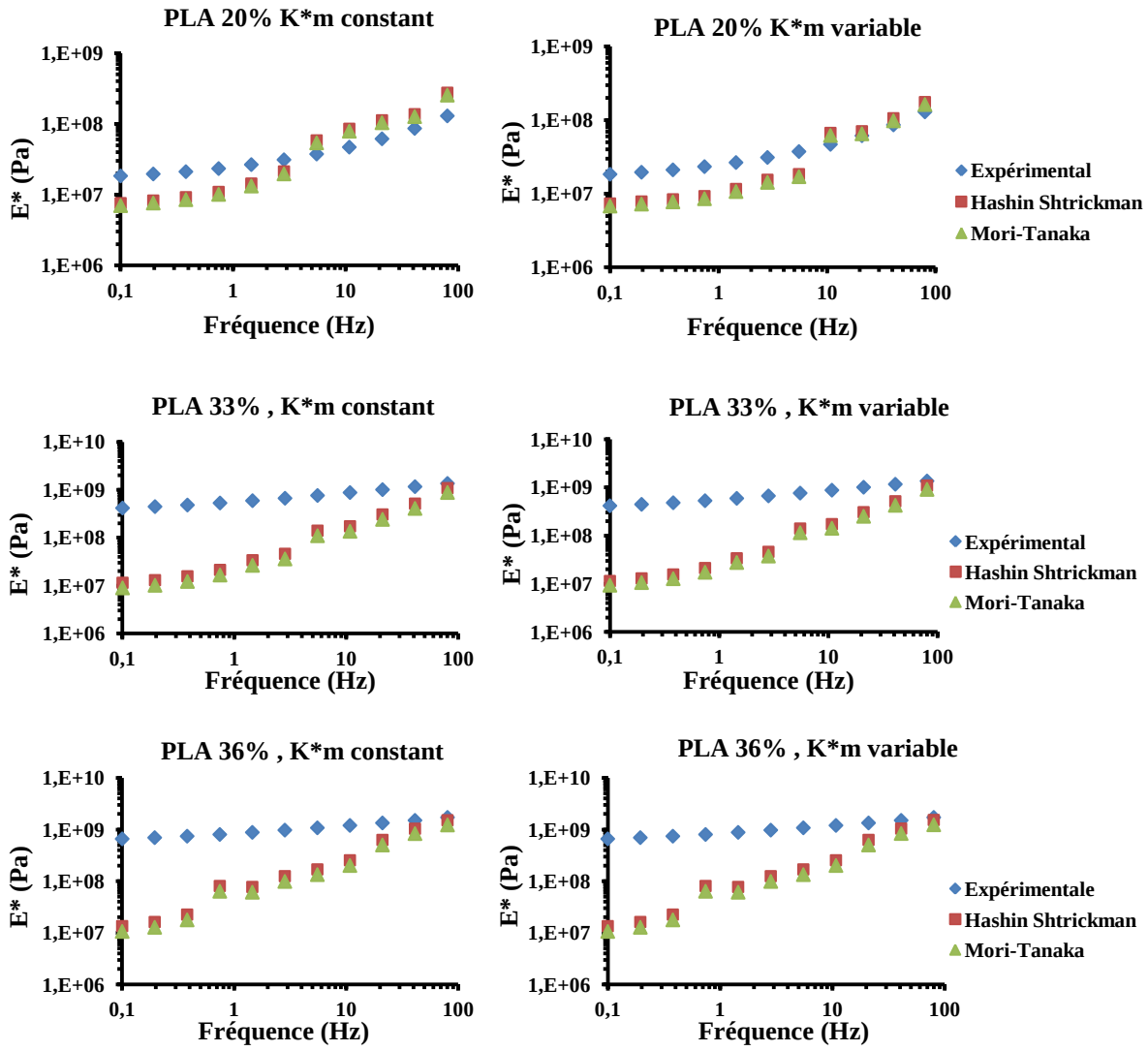



*Figure 5.10: Comparaison du module complexe modélisé avec le module expérimental du PLA à 70°C et à différents taux de cristallinité. Module de compressibilité de la phase amorphe constant avec la fréquence (gauche). Module de compressibilité de la phase amorphe variable avec la fréquence (droite).*

De même que le cas du PET, l'effet de la variation du module de compressibilité n'a pas d'effet notable sur la modélisation. Le modèle de Mori-Tanaka et le modèle de Hashin-Shtrickman donnent les résultats assez proches.

## 5.6. Conclusions

Ce chapitre a traité l'approche du comportement viscoélastique des PET et des PLA semi-cristallins par des modèles micromécaniques. En se basant sur une approche à deux phases et sur une morphologie matrice-inclusion, deux modèles ont été utilisés : modèle de Mori-Tanaka et modèle de Hashin-Shtrickman. Les inclusions sont sous forme sphérique dont le comportement mécanique est élastique isotrope. La matrice a un comportement viscoélastique isotrope qui est déterminé expérimentalement au chapitre 4.

Pour le PET, les résultats sans compter le confinement sont meilleurs que ceux avec confinement. A 90°C, sans prise en compte du confinement, les résultats théoriques sous-estiment toujours le module viscoélastique. Par contre, avec prise en compte du confinement, les résultats théoriques sous-estiment le module viscoélastique pour des faibles cristallinités (15%). Pour les taux de cristallinités moyens et élevés (25%, 30% et 35%), la prise en compte du confinement améliore la prédiction et reproduit la tendance d'évolution du module complexe en fonction de la fréquence. A 70°C ($T < T_g$), la prise en compte du confinement dans les modèles reste sans effet menant à conclure qu'à $T < T_g$, le comportement est peu viscoélastique et par conséquent, les propriétés de la phase amorphe sont insensibles à l'effet du confinement.

Pour le PLA, le confinement de la matrice induit un comportement différent de celui du PET. A 70°C, lorsque la matrice est à l'état caoutchoutique, le confinement donne un meilleur résultat. Par contre à 50°C, lorsque la matrice est à l'état vitreux, la prédiction sans le confinement est meilleure. A 70°C, les modèles sous-estiment le module viscoélastique et à 50°C ils surestiment le module viscoélastique. L'effet de la variation du module de compressibilité de la phase amorphe en fonction de la fréquence est aussi étudié. Le fait que le module de compressibilité dépend ou ne dépend pas de la fréquence de sollicitation a aucun effet sur la modélisation.

L'écart entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales peut être interprété par la limite de la représentation matrice-inclusion en viscoélasticité par rapport à l'élasticité. La réduction de l'espace interlamellaire affecte en premier ordre les propriétés mécaniques de la phase amorphe. Ce n'est qu'en deuxième ordre que la $T_g$ est affectée. Dans ce cas, la matrice est la phase amorphe moyenne (prise en compte du confinement) et les modèles ne peuvent pas traiter toutes les interactions entre la matrice et les inclusions. Il est nécessaire donc d'utiliser un modèle à trois phases qui compte une phase amorphe mobile, une phase amorphe confinée et une phase cristalline. De plus, une bonne prédiction ne peut pas être obtenue lorsque le contraste du module entre la phase amorphe et la phase cristalline est grand. Issu de cette prédiction non favorable, on peut suggérer l'approche du comportement viscoélastique des polymères semi-cristallins par un modèle à trois phases.

# Conclusion générale

Le but de ce travail de thèse était de caractériser la microstructure et les propriétés mécaniques de deux polymères semi-cristallins, le PET et le PLA, de différents taux de cristallinité puis de comparer leurs propriétés mécaniques macroscopiques avec celles obtenues par des modèles micromécaniques d'homogénéisation. Les propriétés mécaniques macroscopiques des polymères semi-cristallins sont dépendantes des propriétés mécaniques des différentes phases constituantes, du taux de cristallinité et de leur microstructure. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à mettre en évidence les relations qui peuvent exister entre la microstructure et les propriétés mécaniques en fonction du taux de cristallinité. En effet, les polymères semi-cristallins présentent différentes structures à différentes échelles. A l'échelle micrométrique, on trouve des sphérolites qui sont composées de la phase amorphe et de la phase cristalline. A cette échelle, le matériau peut est considéré comme homogène. Comme la phase amorphe et la phase cristalline ont une échelle d'organisation de l'ordre du nanomètre, à cette échelle un polymère semi-cristallin peut être considéré comme un matériau hétérogène qui a une structure périodique lamellaire. Pour mener à bien ce travail, il a été nécessaire de caractériser physiquement et mécaniquement chaque phase constituante du polymère semi-cristallin à différentes échelles.

La première partie de nos travaux a été consacrée à l'analyse structurale. Pendant la cristallisation, une phase intermédiaire non-cristalline apparait dont la mobilité est réduite par rapport à la phase amorphe mobile. Cet effet appelée confinement de la phase amorphe a été mise en évidence et quantifiée par DSC. La phase amorphe confinée du PET apparait dès le début de la cristallisation. En revanche, la phase amorphe confinée du PLA n'apparait qu'à haute cristallinité. Ce fait peut être relié à la différence de flexibilité des chaînes macromoléculaires. En termes de structure, l'analyse des essais WAXS par la méthode de Debye-Scherrer a permis de déterminer non seulement des taux de cristallinité mais aussi des dimensions des lamelles cristallines. L'analyse des essais SAXS à température ambiante a permis d'observer les épaisseurs de la phase amorphe et de la phase cristalline en fonction du taux de cristallinité. L'épaisseur de la phase cristalline du PET est déterminée par SAXS et se révèle être du même ordre de grandeur que celles déterminées par WAXS et de celles issues de la littérature. La détermination de la microstructure par SAXS en température-résolue a été réalisée en même temps avec la DSC. L'épaisseur de la phase amorphe augmente avec la température et au-delà de la transition vitreuse, cette augmentation est plus encore plus forte. La température de transition vitreuse a été alors déterminée selon ce principe.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation du comportement mécanique des PET et PLA semi-cristallins à différentes échelles : échelle structurale, échelle mésoscopique et échelle nanométrique. Le comportement mécanique macroscopique des polymères semi-cristallins est viscoélastique en raison du comportement viscoélastique de la phase amorphe. Il a été étudié tout d'abord par des essais de traction. Ces derniers ont montré

que le module d'élasticité des polymères semi-cristallins augmente avec le taux de cristallinité. Le comportement viscoélastique du PET et du PLA semi-cristallins a été mise en évidence par la technique de DMA dans le domaine des petites déformations. L'influence de la température et de la vitesse de sollicitation sur la viscoélasticité a été mesurée. La méthode DMA a non seulement permis de confirmer encore une fois l'effet de confinement de la phase amorphe mais aussi de déterminer la température de transition vitreuse de chacune de ces phases. Une correspondance entre l'analyse structurale et mécanique a été trouvée pour le PET et le PLA. L'effet du confinement du PET est mis en évidence dès les faibles cristallinités et celui du PLA aux hautes cristallinités. Le comportement viscoélastique des deux phases amorphes : la phase amorphe mobile et la phase amorphe confinée ont été mesurées. A partir de la température de transition vitreuse, les propriétés mécaniques de chaque phase amorphe à une température donnée ont été déterminées. Les essais de nanoindentation nous ont permis de caractériser les propriétés mécaniques en extrême surface. Pour cela, un protocole expérimental permettant de mesurer les propriétés visqueuses a été utilisé. L'ajustement des courbes expérimentales a été effectué à l'aide d'un modèle élastique viscoélastique plastique viscoplastique (EVEPVP). Nous avons montré que les valeurs du module d'élasticité sont proches des valeurs déterminées par traction. La courbe de tan(δ) en fonction de la fréquence a été reconstruite, et s'avère différente de la courbe de tan(δ) obtenue en DMA. L'équivalence temps-température n'est pas suffisante pour expliquer les différences observées. Nous avons donc essayé d'expliquer ces différences par l'application d'une plastification de la zone de contact en nanoindentation alors qu'en DMA, la déformation reste dans la zone d'élasticité linéaire. Les essais de DMA des échantillons plastifiés ont été réalisés et nous avons montré que la plastification a favorisé l'apparition d'une transition α', transition préalable à la transition vitreuse qui pourrait expliquer le comportement viscoélastique observé en nanoindentation.

Dans la dernière partie, nous avons essayé de remonter aux propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux par des modèles micromécaniques d'homogénéisation. En effet, un polymère semi-cristallin peut être considéré comme un matériau composite dont la matrice est la phase amorphe et les inclusions sont des entités cristallines. Dans cette étude, la méthode d'homogénéisation a été appliquée en se basant sur la morphologie matrice-inclusion. Sachant que nous ne savons traiter que les polymères semi-cristallins isotropes, pour la phase amorphe, les propriétés mécaniques isotropes ont été déterminées à partir des essais de DMA alors que la phase cristalline présente des propriétés fortement anisotropes bien connues. Les tenseurs de rigidité des lamelles cristallines des polymères étudiés ont été trouvés facilement dans la littérature. Par contre, il a fallu isotropiser les tenseurs anisotropes pour obtenir leurs équivalents isotropes. Les propriétés mécaniques d'un matériau composite dépendent à la fois des propriétés mécaniques des phases consituantes, de la fraction volumique des phases et de la géométrie des inclusions. Dans cette étude, seule la géométrique sphérique des inclusions a été traitées : Les modèles micromécaniques de Mori-Tanaka (MT) et de Hashin-Schtrickman (HS) ont été utilisés. Malgré le fait qu'il y ait un écart entre les prédictions des propriétés mécaniques macroscopiques et les mesures expérimentales, nous avons évalué l'influence de l'effet du confinement et de l'effet de la

compressibilité de la phase amorphe sur nos prédictions. Quelques pistes ont été évoquées pour mettre en évidence ces divergences.

# Perspectives

De nos jours, nous pouvons affimer qu'il y a une relation évidente entre la microstructure et le comportement mécanique des polymères semi-cristallins. Comme la connaissance de leur comportement mécanique est indispensable pour leur mise en forme et mise en œuvre, un travail de caractérisation structurale plus approfondie des microstructures telles que la microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à transmission (TEM) peut être encore nécessaire et peut porter sur une gamme de polymères. L'étude structurale et mécanique des polymères semi-cristallins formés par étirement est aussi intéressante car ce type de polymère est souvent rencontré.

L'utilisation des techniques d'homogénéisation ne donne pas toujours des résultats satisfaisants pour la prédiction du comportement viscoélastique des polymères semi-cristallins. Néanmoins, des morphologies différentes (shish-kebab, polymère orienté) peuvent être appliquées et d'autres modèles pouvant tenir compte de toutes les interactions des phases peuvent être développés afin d'obtenir une meilleur prédiction.

# Références


[1] C. Oudet, Polymères: Structure et propriétés: Introduction, Editor MASSON, 1993.

[2] E. Serge, Introduction à la physique des polymères, Dunod Edition, 2002.

[3] P. Combette et I. Ernoult, Physique des polymères I: Structure, Fabrication, Emploi, Hermann Editeurs, 2005.

[4] R. d. P. Daubeny et C. W. Bunn, «The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate,» *Proc. R. Soc. Lond. A.,* vol. 226, pp. 531-542, 1954.

[5] C. W. Bunn, *Transactions of the Faraday Society,* vol. 35, pp. 482-491, 1939.

[6] P. D. Santis et A. J. Kovacs, *Biopolymers,* vol. 6, pp. 299-306, 1968.

[7] W. Hoogsteen, A. Postema et A. Pennings, *Macromolecules,* vol. 23, pp. 634-642, 1990.

[8] C. G'sell et J. M. Haudin, Introduction à la mécanique des polymères, INPL, 1995.

[9] I. M. Ward, Structure and properties of oriented polymer, Chapman & Hall, 1997.

[10] P. J. Hine et I. M. Ward, *Journal of Materials Science,* vol. 31, pp. 371-379, 1996.

[11] H. M. d. Oca et I. M. Ward, *Journal of Polymer Science part B: Polymer Physics,* vol. 45, pp. 892-902, 2007.

[12] G. C. Rutledge, *Macromolecules,* vol. 30, pp. 2785-2791, 1997.

[13] C. Choy et W. Leung, *Polymer,* vol. 23, pp. 1759-1780, 1985.

[14] K. Tashiro, M. Kobayashi et H. Tadokoro, *Polymer,* vol. 24, pp. 899-916, 1992.

[15] M. Matsuo et C. Sawatari, *Polymer Journal,* vol. 22, pp. 518-538, 1990.

[16] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer et P. Decroly, Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques: Principes de mise en oeuvre, Presse polytechnique et universitaires Romandes, 2001.

[17] I. Sakurada, Y. Nukushina et T. Ito, *Journal of Polymer Science,* vol. 57, pp. 651-660, 1962.

[18] F. Bédoui, J. Diani, G. Régnier et W. Seiler, *Acta Materialia,* vol. 54, pp. 1513-1523, 2006.

[19] W. W. Graessley et S. F. Edwards, *Polymer,* vol. 22, pp. 1329-1334, 1981.

[20] F. Bédoui et M. Guigon, *Polymer,* vol. 51, pp. 5229-5235, 2010.

[21] J. D. Hoffman et R. L. Miller, *Polymer,* vol. 38, pp. 3151-3212, 1997.

[22] C. M. G. Kortaberria, A. Jimeno., P. Arruti et I. Mondragon, *Journal of Microscopy,* vol. 224, pp. 277-289, 2006.

[23] M. J. Avrami, *Chem.Phys,* vol. 7, p. 1130, 1939.

[24] M. J. Avrami, *Chem. Phys,* vol. 8, p. 212, 1940.

[25] M. J. Avrami, *Chem. Phys,* vol. 9, p. 177, 1941.

[26] Z. AMALOU, *Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides, Thèse,* Bruxelles, 2006.

[27] Wunderlich, *Prog Polym Sci,* vol. 28, p. 383, 2003.

[28] M. Arnoult, E. Dargent et F. J. Mano, *Polymer,* vol. 48, pp. 1012-1019, 2007.

[29] J. Menczel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*

[30] P.-D. Hong, W.-T. Chuang, W.-J. Yeh et T.-L. Lin, *Polymer,* vol. 43, pp. 6879-6886, 2002.

[31] Y. Yang, S. S, S. Funarin et F. Mano, *Macromol. Chem. Phys,* vol. 207, pp. 1262-1271, 2006.

[32] J. Menczel et M. Jaffe, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* vol. 89, pp. 357-362, 2007.

[33] J. Menczel et B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition,* vol. 18, pp. 1433-1438, 1980.

[34] J. Menczel et B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition ,* vol. 19, pp. 261-264, 1981.

[35] J. Menczel et B. Wunderlich, *Polymer,* vol. 22, pp. 778-782, 1981.

[36] W. Meesiri, J. Menczel, U. Gaur et B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition,* vol. 20, pp. 719-728, 1982.

[37] H. Xu et P. Cebe, *Macromolecules,* vol. 37, p. 2797, 2004.

[38] M. Alsleben et C. Schick, *Thermochim Acta,* vol. 238, p. 203, 1994.

[39] R. Androsch et B. Wunderlich, *Polymer,* vol. 46, pp. 12556-12566, 2005.

[40] H. Chen, H. Xu et P. Cebe, *Polymer,* vol. 48, pp. 6404-6414, 2007.

[41] I. Kolesov et R. Androsch, *Polymer,* vol. 53, pp. 4770-4777, 2012.

[42] Y. T. B. Xu, N. Y et M. Matsuo, *Macromolecules,* vol. 37, pp. 6985-6993, 2004.

[43] W. E. Fischer, G. H. Sterzel et J. Wegner, *Colloid and Polymer Science,* vol. 251, pp. 980-990, 1973.

[44] D. S. Z. Cheng, Y. M. Cao et Wunderlich, *Macromolecules,* vol. 19, p. 1868, 1986.

[45] U. Göschel, *Polymer,* vol. 37, pp. 4049-4059, 1996.

[46] S. Ray et e. al, *Polymer,* vol. 44, pp. 857-866, 2003.

[47] E. L. Alexandre, X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, John Wiley & Sons, 1969.

[48] J. H. Dumbleton et B. B. Bowles, *Journal of Polymer Science part A-2,* vol. 4, pp. 951-958, 1966.

[49] Y. Macro, *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la micro-structure d'un semi-cristallin: Application au cas du PET*, Thèse, Paris, 2003.

[50] J. I. Langford et A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.,* vol. 11, pp. 102-113, 1978.

[51] F. Cser, *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 80, pp. 2300-2308, 2001.

[52] G. Strobl et M. Schneider, *Journal of Polymer Science,* vol. 18, p. 1343, 1980.

[53] G. Strobl, The physics of polymers, Springer, 2006.

[54] C. S. Cruz, N. Stribeck, G. H. Zachmann et F. B. C. J., *Macromolecules,* vol. 24, p. 5980, 1991.

[55] N. B. Malhab, *Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins*, Thèse, Paris, 2012.

[56] G. C. Vonk et G. Kortleve, *Kolloid-Z,* vol. 19, p. 220, 1967.

[57] Y.-S. Sun, *Polymer,* vol. 47, pp. 8032-8043, 2006.

[58] J. A. Ryan et L. J. Stanford, *Polymer,* vol. 38, pp. 759-768, 1997.

[59] R. Mendoza, *Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection*, Thèse, Paris, 2005.

[60] J. D. Barnes, R. Kolb, K. Barnes, A. I. Nakatani et B. Hammouda, *J. Appl. Cryst.* , vol. 33, p. 758, 2000.

[61] R. K. Verma, V. Velikov, R. G. Kander et H. Marand, *Polymer,* vol. 37, pp. 5357-5365, 1996.

[62] Y. Duan, J. Zhang, H. Chang, S. Yan, C. Yang, I. Takahashi et Y. Ozaki, *Macromolecules,* vol. 43, pp. 5315-5322, 2010.

[63] B. Crist, *Macromolecules* , vol. 36, pp. 4880-4890, 2003.

[64] C. Fougnies, P. Damman, D. Villiers, M. Dosière et M. H. J. Koch, *Macromolécules* , vol. 30, pp. 1385-1391, 1997.

[65] J. D. Barnes, G. B. McKenna, B. G. Landes, R. A. Bubeck et D. Bank, *Polym. Eng and Sci*, vol. 37, pp. 1480-1484, 1997.

[66] J. H. Wendorff et E. W. Fischer, *Kolloid-Z. u. Z. Polymer*, vol. 251, pp. 876-883, 1973.

[67] W. D. Nix et H. Gao, *J. Mech. Phys Solids*, vol. 46, pp. 411-425, 1998.

[68] M. F. Doener et N. D. Nix, *J. Mater. Res*, vol. 1, p. 601, 1986.

[69] J. L. Loubet, J. M. Georges, O. Marchesini et G. Meille, *Journal of Tribology*, vol. 106, p. 43, 1984.

[70] K. L. Johnson, Contact Mechanics, Cambridge University Press, 1987.

[71] D. Tabor, *J. Appl. Phys*, p. 145, 1971.

[72] X. Hernot, C. Moussa et O. Bartier, *Mechanics of Materials*, vol. 68, pp. 1-14, 2014.

[73] W. C. Oliver et G. M. Pharr, *J. Mater. Res*, vol. 7, p. 1564, 1992.

[74] G. M. Pharr, W. C. Oliver et F. R. Brotzen, *J. Mater. Res*, vol. 7, p. 613, 1992.

[75] W. C. Oliver et G. M. Pharr, *J. Mater. Res*, vol. 19, pp. 3-20, 2004.

[76] I. N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci*, vol. 3, p. 47, 1965.

[77] R. B. King, *Int. J. Solids Structures*, vol. 23, n° %112, pp. 1657-1664, 1987.

[78] M. Beyaoui, P. E. Mazeran, M. F. Arvieu, M. Bigerelle et M. Guigon, *Int. J. Mater. Res.*, vol. 100, pp. 943-949, 2009.

[79] P. E. Mazeran, M. Beyaoui, M. Bigerelle et M. Guigon, *Int. J. Mater. Res*, 2012.

[80] N. S. Murthy et H. Minor, *Polymer*, vol. 31, pp. 996-1002, 1990.

[81] N. S. Murthy, H. Minor, M. K. Akkapeddi et B. V. Buskirk, *J. of Appl. Polym. Sci*, vol. 41, pp. 2265-2272, 1990.

[82] M. Bonnet, D. K. Rogausch et Petermann, *Journal of Colloid Polymer Science*, vol. 277, p. 513, 1999.

[83] D. S. Z. Cheng, Y. M. Cao et Wunderlich, *Macromolecules*, vol. 19, p. 1868, 1986.

[84] S. Humbert, *Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes*, Thèse, Lyon, 2009.

[85] B. Chu et B. HSiao, *Chem. Rev*, vol. 101, pp. 1727-1761, 2001.

[86] Z. G. Wang, B. S. Hsiao, B. X. Fu, L. Liu, F. Yeh, B. B. Sauer, H. Chang et J. M. Schultz, *Polymer*, vol. 41, pp. 1791-1797, 2000.

[87] A. M. Jonas, T. P. Russell et D. Y. Yoon, *Colloid and Polym. Sci*, vol. 272, pp. 1344-1351, 1994.

[88] B. S. Hsiao, Z. G. Wang, F. Yeh, Y. Gao et K. C. Sheth, *Polymer*, vol. 40, pp. 3515-3523, 1999.

[89] C. Maurizio et B. Fabio, *Euro. Polym. J.* , vol. 46, pp. 270-276, 2010.

[90] J. M. Berthelot, Matériaux composites:Comportement mécanique et analyse des structures, Tec & Doc; Lavoisier, 2012.

[91] R. J. Young et P. A. Lovell, Introduction to polymers, Chapmann & Hall, 1992.

[92] W. K. Goertzen et M. R. Kessler, *Composites part B*, vol. 38, pp. 1-9, 2007.

[93] C. A. Cruz, J. Diani et G. Régnier, *Composites part A*, vol. 40, pp. 695-701, 2009.

[94] J. Diani, F. Bedoui et G. Regnier, *Mater. Sci and Eng. A*, vol. 475, pp. 229-234, 2008.

[95] F. Bedoui, J. Diani et G. Regnier, *Polymer*, vol. 45, pp. 2433-2442, 2004.

[96] R. Seyler, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 89, pp. 357-362, 2007.

[97] O. Gueguen, S. Ahzi, A. Makradi et S. Belouettar, *Mechanics of Materials*, vol. 42, pp. 1-10, 2010.

[98] M. C. Righetti, E. Tombari, M. Angiuli et M. L. D. Lorenzo, *Thermochim. Acta*, vol. 462, pp. 15-24, 2007.

[99] T. G. Fox et P. J. Flory, *J. of Appl. Phys.*, vol. 21, pp. 581-591, 1950.

[100] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc*, vol. 1, pp. 123-125, 1956.

[101] B. B. Sauer et B. .. Hsiao, *Polymer*, vol. 36, pp. 2553-2558, 1995.

[102] M. D. Sefcik, J. Schaefer, E. O. Stejskal et R. A. McKey, *Macromolecules* , vol. 13, p. 1137, 1980.

[103] G. Hochstertter, A. Jimenez et J. L. Loubet, *Macromol. Sci. Phys.*, vol. 38, pp. 681-692, 1999.

[104] C. Carrot et J. Guillet, «techniques-ingénieur.fr,» 10 01 1999. [En ligne]. Available: http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/viscoelasticite-lineaire-des-polymeres-fondus-am3620/.

[105] M. Beyaoui, *Nanoindentation de polymères amorphes, contribution à la détermination des propriétés quasi-statiques et dynamiques*, Thèse, Compiègne, 2009.

[106] G. M. Pharr et A. Bolshakov, *J. Mater. Res.*, vol. 17, p. 2660, 2002.

[107] G. Guillonneau, *Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles: très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température*, Thèse, Lyon, 2012.

[108] P. Combette et I. Ernoult, Physiques des polymères II. Propriétés, Hermann Editeurs, 2006.

[109] K. H. Illers et H. J. Breuer, *Colloid Sci.*, vol. 18, p. 1, 1963.

[110] M. D. Shelby, A. J.Hill, I. M. Burgar et G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. part B: Polym. Phys.*, vol. 39, pp. 32-46, 2001.

[111] P. Rittigstein, R. D. Priesley, L. J. Broadbelt et J. M. Torkelson, *Nature Materials*, vol. 6, pp. 278-282, 2007.

[112] Paquin, *Modélisation micromécanique du comportement élastoviscoplastique des matériaux hétérogènes*, Thèse, Metz, 1998.

[113] R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, pp. 357-372, 1963.

[114] X. Guan et R. Pichumani, *Polym. Eng. Sci*, vol. 44, pp. 433-451, 2004.

[115] Z. Hashin, *Int. J. of Solids and Structures*, vol. 6, pp. 539-552, 1970.

[116] Z. Hashin, *Int. J. of Solids ans Structures*, vol. 6, pp. 797-807, 1970.

[117] T. Mori et K. Tanaka, *Acta Mettallurgica*, vol. 21, pp. 571-574, 1973.

[118] Y. Benveniste, *Mechanics of Materials*, vol. 6, pp. 147-157, 1987.

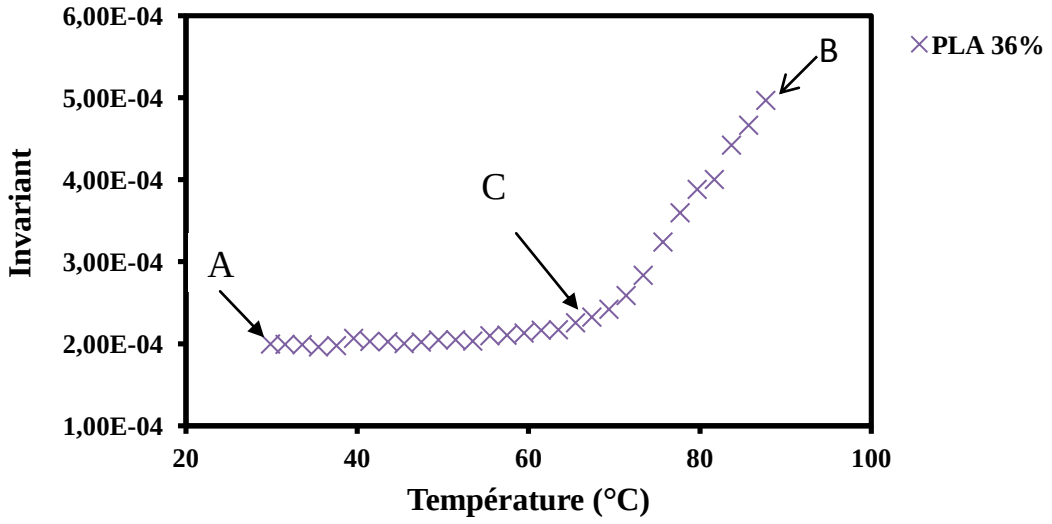
[119] I. Doghri et A. Ouaar, *Int. J. of Solids and Structures*, vol. 40, pp. 1681-1712, 2003.

[120] M. Walczak, *Role and properties of the confined amorphous phase of polymers*, Thèse, Paris, 2012.

[121] D. Garlotta, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, pp. 63-84, 2001.

# Annexe 1 : Principe de la méthode mathématique déterminant le point de transition de régime d'une courbe invariant en fonction de la température

Une courbe invariant en fonction de la température présente deux régimes : avant et après la température de transition vitreuse. Le point de transition de régime est le point de transition vitreuse comme illustré dans le cas du PLA 36% de cristallinité ci-dessous. L'objectif est de trouver ce point.




A et B sont le premier et dernier point respectivement. C est un point intermédiaire. Deux droites sont établies : AC et CB dont le coefficient de corrélation est $R_1$, $R_2$ et la pente est $A_1$, $A_2$. Un programme mathématique va balayer le point C entre A et B pour trouver le meilleur R et $\frac{dA}{A}$ avec R et $\frac{dA}{A}$ sont définis par :

$$R = R_1 . R_2$$

$$\frac{dA}{A} = \frac{dA_1}{A_1} . \frac{dA_2}{A_2}$$

Le meilleur R est la valeur la plus proche de 1 et le meilleur $\frac{dA}{A}$ est la valeur la plus faible possible.

# Annexe 2 : Diagramme PVT du PET

| Température (°C) | Volume spécifique (cm3/g) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | P = 0 (Mpa) | P = 50 (Mpa) | P = 100 (Mpa) | P = 150 (Mpa) | P = 200 (Mpa) |
| 25 | 0.748417 | 0.740311 | 0.733082 | 0.726558 | 0.720614 |
| 30.5329 | 0.748972 | 0.740835 | 0.73358 | 0.727036 | 0.721074 |
| 36.0657 | 0.749526 | 0.741358 | 0.734079 | 0.727513 | 0.721533 |
| 41.5986 | 0.75008 | 0.741881 | 0.734577 | 0.72799 | 0.721993 |
| 47.1314 | 0.750635 | 0.742405 | 0.735074 | 0.728467 | 0.722452 |
| 52.6643 | 0.751189 | 0.742928 | 0.735572 | 0.728943 | 0.72291 |
| 58.1971 | 0.751744 | 0.743451 | 0.73607 | 0.72942 | 0.723369 |
| 63.73 | 0.752298 | 0.743974 | 0.736567 | 0.729896 | 0.723827 |
| 69.2628 | 0.752852 | 0.744496 | 0.737064 | 0.730372 | 0.724285 |
| 74.7957 | 0.755144 | 0.745019 | 0.737561 | 0.730847 | 0.724742 |
| 80.3286 | 0.757968 | 0.745542 | 0.738058 | 0.731323 | 0.7252 |
| 85.8614 | 0.760792 | 0.747675 | 0.738554 | 0.731798 | 0.725657 |
| 91.3943 | 0.763616 | 0.750196 | 0.738985 | 0.732273 | 0.726114 |
| 96.9271 | 0.76644 | 0.75271 | 0.741278 | 0.732747 | 0.72657 |
| 102.46 | 0.769264 | 0.755219 | 0.743561 | 0.733596 | 0.727026 |
| 107.993 | 0.772088 | 0.75772 | 0.745834 | 0.735698 | 0.727482 |
| 113.526 | 0.774912 | 0.760215 | 0.748098 | 0.737787 | 0.728815 |
| 119.059 | 0.777736 | 0.762704 | 0.750351 | 0.739865 | 0.730756 |
| 124.591 | 0.78056 | 0.765185 | 0.752594 | 0.741931 | 0.732684 |
| 130.124 | 0.783384 | 0.76766 | 0.754827 | 0.743985 | 0.734599 |
| 135.657 | 0.786208 | 0.770127 | 0.757049 | 0.746027 | 0.736501 |
| 141.19 | 0.789032 | 0.772587 | 0.75926 | 0.748056 | 0.73839 |
| 146.723 | 0.791856 | 0.77504 | 0.761461 | 0.750073 | 0.740265 |
| 152.256 | 0.79468 | 0.777485 | 0.763651 | 0.752077 | 0.742128 |
| 157.789 | 0.797504 | 0.779922 | 0.76583 | 0.754069 | 0.743976 |
| 163.321 | 0.800327 | 0.782352 | 0.767998 | 0.756049 | 0.745812 |
| 168.854 | 0.803151 | 0.784774 | 0.770155 | 0.758015 | 0.747634 |
| 174.387 | 0.805975 | 0.787188 | 0.772301 | 0.759969 | 0.749442 |
| 179.92 | 0.808799 | 0.789594 | 0.774435 | 0.761909 | 0.751236 |
| 185.453 | 0.811623 | 0.791992 | 0.776557 | 0.763837 | 0.753017 |
| 190.986 | 0.814447 | 0.794382 | 0.778668 | 0.765751 | 0.754784 |
| 196.519 | 0.817271 | 0.796763 | 0.780767 | 0.767652 | 0.756537 |
| 202.051 | 0.820095 | 0.799135 | 0.782854 | 0.76954 | 0.758276 |
| 207.584 | 0.822919 | 0.801499 | 0.784929 | 0.771414 | 0.760001 |
| 213.117 | 0.825743 | 0.803854 | 0.786992 | 0.773275 | 0.761712 |
| 218.65 | 0.828567 | 0.8062 | 0.789043 | 0.775123 | 0.763409 |
| 224.183 | 0.831391 | 0.808537 | 0.791082 | 0.776956 | 0.765092 |
| 229.716 | 0.834215 | 0.810864 | 0.793108 | 0.778776 | 0.76676 |
| 235.249 | 0.837039 | 0.813183 | 0.795121 | 0.780582 | 0.768414 |
| 240.781 | 0.839863 | 0.815491 | 0.797122 | 0.782375 | 0.770054 |
| 246.314 | 0.842687 | 0.81779 | 0.79911 | 0.784153 | 0.771679 |
| 251.847 | 0.845511 | 0.82008 | 0.801085 | 0.785917 | 0.77329 |

# Résumé

L'effet du confinement de la phase amorphe lors de la cristallisation du poly(éthylène téréphtalate) et du poly(acide lactique) a été étudié à multi-échelles. Ces polymères peuvent exister sous forme amorphe et semi-cristalline. La relation entre la microstructure et les propriétés viscoélastiques des matériaux a été mise en évidence par les expériences en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS), en Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en traction, en analyseur mécanique dynamique (DMA) et en nanoindentation. La différence de la structure moléculaire du PET et du PLA est essentielle pour leur comportement physique et mécanique. Au cours de la cristallisation, une autre phase amorphe dont le comportement mécanique est plus rigide que la phase amorphe traditionnelle a été formée. La DSC permet de quantifier la dépendance de la fraction de cette phase amorphe rigide en fonction du taux de cristallinité. La technique de diffusion des rayons X permet d'étudier l'évolution de la microstructure (dimension de cristallites, épaisseur des phases) lors de la cristallisation. Le comportement mécanique des polymères a été étudié à différentes échelles. Les essais de DMA permettent non seulement d'étudier le comportement viscoélastique macroscopique des polymères mais aussi de quantifier les propriétés viscoélastiques de chaque phase amorphe via leur température de transition vitreuse. Cela a été utilisé comme données d'entrée dans des modèles micromécaniques. La nanoindentation permet de mesurer les propriétés mécaniques du matériau à son extrême surface. Dans la dernière partie, une approche des propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux a été réalisée par des modèles micromécaniques d'homogénéisation en se basant sur la morphologie matrice-inclusion.

Mots clé : polymère semi-cristallin, confinement, visco-élasticité, modèles micromécaniques

# Abstract

The signature of confinement effect onto the mechanical properties of the amorphous phase during crystallization of two polymers, Polyethylene terephthalate (PET) and poly(lactic acid) (PLA) was investigated at multi-scale. The two polymers have the advantage of being either in bulk amorphous or in semi-crystalline state. The relation between the microstructure and the viscoelastic properties of materials is put light on by the experiments of X-Ray Scattering, differential scanning calorimetry (DSC), by tensile strength tests, by dynamic mechanical analysis (DMA) and by nanoindentation. The difference in molecular structure of PET and PLA is essential for their physical and mechanical behavior. During crystallization, the second amorphous phase whose mechanical behavior is more rigid than conventional amorphous phase was formed. DSC is used to quantify the rigid amorphous fraction dependence on the crystallinity. The technique of X-ray scattering is used to study the evolution of the microstructure (crystallite size, lamella thickness) during crystallization. The mechanical behavior of materials was studied at different scale. DMA tests allow not only to study the macroscopic behavior of viscoelastic polymers but also to quantify the viscoelastic properties of each amorphous phase through their glass transition temperature. This was used as input data in micromechanical models. Nanoindentation is used to measure the mechanical properties of the materials at the extreme surface. In the last part, the homogenization micromechanical modeling was performed based on the matrix - inclusion morphology in order to predict the macroscopic mechanical behavior laws of materials.

Keywords: semi-crystalline polymer, confinement, viscoelasticity, micromechanical modeling