



**HAL**  
open science

# Cartographie de la dynamique microscopique dans la matière molle sous sollicitation

Mohamed Yassine Nagazi

► **To cite this version:**

Mohamed Yassine Nagazi. Cartographie de la dynamique microscopique dans la matière molle sous sollicitation. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONT083 . tel-02500696v2

**HAL Id: tel-02500696**

**<https://theses.hal.science/tel-02500696v2>**

Submitted on 15 May 2020

**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.



# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale **Information  
Structure et Système**  
Et de l'unité de recherche **Laboratoire Charles Coulomb  
UMR-5221**

Spécialité : **Physique**

Présentée par **Mohamed Yassine NAGAZI**

**Cartographie de la dynamique  
microscopique dans la matière molle sous  
solicitation**

**Soutenue le 2 Mai 2017 devant le jury composé de**

M. Giovanni BRAMBILLA	Dr. Formulation	Invité
M. Luca CIPELLETTI	Pr. Université de Montpellier	Directeur de thèse
M. Jérôme CRASSOUS	Pr. Université de Rennes I	Rapporteur
M. Costantino CRETON	DR. ESPCI	Rapporteur
Mme. Lucyna FIRLEJ	Pr. Université de Montpellier	Présidente du jury
M. Philippe MARGUERES	MC. Université Toulouse III	Examinateur





*"Everything should be made as simple as possible,  
but not simpler"*

Albert Einstein



# Remerciements

Cette thèse représente l'aboutissement d'un long parcours, aussi bien professionnel que personnel. Par conséquent, il me tient à cœur de remercier les personnes ayant influencé ce parcours de près ou de loin...

Je tiens tout d'abord à remercier Costantino CRETON et Jérôme CRASSOUS pour avoir accepté le rôle de rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Lucyna FIRLEJ, Philippe MARGUERES et Giovanni BRAMBILLA pour avoir accepté de prendre part à mon jury de thèse et pour avoir suivi mon travail via les comités de suivis annuels. Ils ont su me poser des questions pertinentes et me prodiguer des conseils qui m'ont été très utiles pour garantir le bon avancement de ma thèse.

Bien évidemment, je voudrais remercier particulièrement mon directeur de thèse ; Grazie Luca !! Un grand merci pour ton exigence, tes explications, ta patience, ta disponibilité (malgré ton emploi de temps surchargé !) et surtout ta confiance. Je me rends compte que j'ai énormément appris durant ces trois années grâce à toi, ce que t'as su m'apprendre je n'aurais jamais pu l'apprendre ailleurs car cela dépasse la physique. Ce que je retiendrai surtout et ce que j'essaierai de véhiculer c'est que, pour avancer, il faut être "très méchant"/exigeant avec soi-même.

Je me sens heureux, privilégié et chanceux d'avoir travaillé ces trois dernières années à tes côtés. J'espère et je suis persuadé que nos chemins se recroiseront.

Je ne peux pas passer sans remercier profondément la famille Formulaction. Merci à tous mes collègues qui m'ont accueilli chaleureusement à chaque période passée à Toulouse depuis presque quatre ans, depuis mon stage de M2. Ce mode de fonctionnement m'a prodigué le juste équilibre entre le monde de l'entreprise et le monde de la recherche fondamentale. Grazie Gio !! Je ne sais pas si je te l'avais déjà dit, mais je suis reconnaissant pour le rôle que tu as joué depuis presque quatre ans. Merci Gérard pour la confiance que tu m'as accordée. Une pensée particulière à Maxime 'Le chocolatier' qui part pour de nouveaux horizons, merci pour ton expertise chocolat, je te souhaite le meilleur pour l'avenir.

Je voudrais remercier spécifiquement Philippe MARGUERES et Jean-Noël PERIE, mes tuteurs de stage de fin d'étude sans lesquels l'histoire aurait sûrement été différente. Merci d'avoir recruté un jeune étudiant à l'étranger via un entretien Skype il y a quatre ans.

Je n'aurais pas pu mener cette thèse à bien tout seul, sans l'aide précieuse de l'ensemble du personnel du laboratoire Charles Coulomb, qui m'ont rendu la vie plus facile et agréable ces trois dernières années. Je pense à Tina et Stéphanie et leurs sourires toujours présents et je ne dirais pas moins pour Ado avec sa bonne humeur et qui j'es-

père profitera bien de sa retraite imminente. Merci J.C pour ton efficacité. Big Up aux mécanos Jérôme et l'incontournable Pascal. Merci aux habitants du deuxième étage, Ty, Jean-Marc, Raymond, Edouard, et Philippe pour toutes les manips RX.

Mes remerciements se dirigent maintenant vers tous les permanents de l'équipe Matière Molle : Amélie, Anne-Caroline, Antonio, Christophe, Christian, Daniel, Gladys, Julian, Laura, Laurence, Mathieu, Martin, Maurizio, Michel et Pascale. J'ai eu le privilège de côtoyer ces trois dernières années des personnes passionnantes toujours disponibles pour discuter.

Je suis arrivé il y a trois ans à Montpellier sans connaître personne, maintenant je peux dire que j'ai une bande d'amis et j'espère que notre amitié se prolongera au-delà de cette thèse. Je remercie chaleureusement ceux qui sont déjà partis vers de nouveaux horizons ; Cyrille, Delphine, Giuseppe, Luca, Clara, Maissa, Mohsen, Xialu, Haifa qui passait de temps en temps, Valentin pour son coup de main ~~ET~~ l'exceptionnelle Rym. Merci à ceux qui sont arrivés plus récemment, je pense à Anthony et Benji et leurs talents gastronomiques, à Camillo, Alexandre, Justine, Myriam, Smail, Alexey, Thibault et Fanny pour leur bonne humeur. Je remercie particulièrement mes amis qui j'ai côtoyés pendant la totalité ou presque de ces trois ans, Grazie à Dafne, Dario, Angelo, Domenico et Ste !! Je pense spécialement à deux personnes avec qui j'ai partagé beaucoup plus que mon bureau pendant ces trois dernières années, Merci Adri pour le sens de recul que tu as et de toujours sortir la bonne vanne au bon moment !! Thanks Srishti pour tous les moments partagés (Capri, Milan, "Tea Time"...) et surtout les soirées de rédaction, je te souhaite plein de bonnes choses pour le futur.

Une attention particulière à mes amis de longue date ; Amani, Assou, Haithem et Iulia. Je vous remercie pour tout et j'imagine qu'aujourd'hui vous êtes aussi soulagés que moi à l'idée de déposer mon manuscrit de thèse.

Pour finir je tiens à remercier toute ma famille et en particulier ma sœur Fatma qui a joué un rôle clef dans cette thèse avec son aide de relecture, et ma grand-mère Hasna qui ne rate pas une occasion pour me rappeler sa fierté de son petit-fils. Merci Fathi, Lili, Samy et Sirine vous m'avez procuré un soutien énorme tout le long de ces années.

Si cette thèse est "mon" travail, il se cache derrière ce travail un moteur qui n'a jamais cessé de me pousser vers l'avant, c'est l'idée de rendre mes parents fiers de moi. Sans jamais rien demander, ils ont su comment me motiver pour chercher le meilleur en moi avec leur simplicité. Aucun mot ne me permettra jamais du leur témoigner mon entière gratitude. J'espère simplement les avoir rendus fiers et je souhaite profondément de continuer à le faire le plus longtemps possible.

*Je dédie cette thèse à mes parents et à ma sœur.*

# Table des matières

	Page
<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
1.1 Caractérisation mécanique et thermique . . . . .	13
1.2 Caractérisation microscopique . . . . .	15
1.3 Couplage de méthodes macroscopiques et microscopiques . . . . .	16
<b>2 DIFFUSION DE LA LUMIÈRE</b>	<b>21</b>
2.1 Diffusion statique de la lumière (SLS) . . . . .	22
2.2 Diffusion dynamique de la lumière . . . . .	25
2.2.1 Diffusion dynamique de la lumière conventionnelle (DLS) . . . . .	25
2.2.2 Diffusion multiple de la lumière (DWS) . . . . .	27
2.2.3 Méthode <i>multispeckle</i> (DLS et DWS) . . . . .	35
2.2.4 Corrélation résolue dans le temps (TRC) . . . . .	36
2.3 Configuration d'imagerie, <i>Photon Correlation Imaging (PCI)</i> . . . . .	39
2.3.1 Mesure d'un déplacement rigide par corrélation d'images speckles	42
2.3.2 Automatisation sous Matlab . . . . .	46
<b>3 CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX À BASE DE CORPS GRAS</b>	<b>49</b>
3.1 Généralités . . . . .	50
3.1.1 Structure, cristallisation et polymorphisme . . . . .	50
3.1.2 Tempérage et ensemencement . . . . .	54
3.2 Évolution de la microstructure et blanchiment . . . . .	56
3.3 Outils et moyens d'investigation . . . . .	59
3.4 Phase transitions in polymorphic materials probed by space-resolved diffusing wave spectroscopy . . . . .	61
<b>4 CARACTÉRISATION MULTI-ÉCHELLE D'UN POLYMÈRE SEMI-CRISTALLIN LORS D'UNE TRACTION UNIAXIALE</b>	<b>73</b>
4.1 Généralités sur les polymères . . . . .	74
4.1.1 Les thermoplastiques . . . . .	74
4.1.2 Les thermodurcissables . . . . .	75
4.1.3 Les élastomères . . . . .	75
4.2 Polymères semi-cristallins . . . . .	76
4.2.1 Morphologie et microstructure . . . . .	76
4.2.2 Mécanismes microscopiques lors d'un essai de traction . . . . .	78



4.3	Matériau et montage utilisé . . . . .	81
4.4	Space-resolved diffusing wave spectroscopy measurements of the macroscopic deformation and the microscopic dynamics in tensile strain tests . . . . .	84
4.5	Mesure de $l^*$ . . . . .	93
4.6	Mesure du coefficient de Poisson . . . . .	95
<b>5</b>	<b>DYNAMIQUE MICROSCOPIQUE ET RELAXATION DE LA CONTRAINTE DANS UN POLYMÈRE SEMI-CRISTALLIN</b>	<b>99</b>
5.1	Comportement mécanique des polymères semi-cristallins . . . . .	100
5.1.1	Influence du taux de déformation . . . . .	100
5.1.2	Influence de la température . . . . .	101
5.1.3	Influence du taux de cristallinité . . . . .	102
5.2	Fragmentation et cavitation dans les polymères semi-cristallins . .	103
5.2.1	Glissement cristallin . . . . .	103
5.2.2	Cavitation . . . . .	104
5.3	Relaxation structurelle . . . . .	108
5.3.1	Relaxation structurelle en fonction de la température . . . . .	108
5.3.2	Essai de relaxation . . . . .	110
5.3.3	Pourquoi choisir un essai de relaxation ? . . . . .	111
5.3.4	Modélisation du comportement . . . . .	112
5.4	Relation entre la dynamique microscopique et la relaxation de la contrainte . . . . .	114
5.4.1	Essai mécanique imposé . . . . .	114
5.4.2	Dynamique microscopique . . . . .	117
5.4.3	Dynamique microscopique lors de la relaxation de la contrainte	120
<b>6</b>	<b>PRÉCURSEURS MICROSCOPIQUES DE LA FRACTURE DANS UN ÉLASTOMÈRE</b>	<b>139</b>
6.1	Fracture dans les polymères . . . . .	140
6.1.1	Propagation de la fissure dans les polymères vitreux . . . . .	141
6.1.2	Propagation de la fissure dans les élastomères . . . . .	143
6.2	Précurseurs de la fracture . . . . .	148
6.3	Préparation des échantillons de PDMS . . . . .	150
6.4	Instrument développé . . . . .	152
6.5	Précurseurs microscopiques de la fracture . . . . .	155
6.5.1	Protocole d'essai . . . . .	155
6.5.2	Dynamique microscopique . . . . .	157
6.5.3	Cartographie de la dynamique microscopique . . . . .	162
6.6	Évolution de la force lors des phases de relaxation . . . . .	164
6.7	Échantillon vierge (sans entaille) . . . . .	168
6.8	Dynamique microscopique lors de la propagation d'une fissure dans un élastomère . . . . .	173
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>181</b>

---

<b>7 PERSPECTIVES</b>	<b>185</b>
<b>7.1 Actions à court terme</b> . . . . .	186
7.1.1 Essais mécaniques à haute température . . . . .	186
7.1.2 Matériaux à base de corps gras . . . . .	186
<b>7.2 Actions à moyen terme</b> . . . . .	187
7.2.1 Suivi du séchage . . . . .	187
7.2.2 Dynamique microscopique et relaxation de la contrainte dans un nanocomposite . . . . .	189
7.2.3 Dynamique microscopique lors d'un essai de fatigue . . . . .	192
<b>7.3 Actions de développement</b> . . . . .	197
7.3.1 Cartographie thermique . . . . .	197
<b>ANNEXES</b>	<b>199</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>209</b>



# Chapitre 1

## Introduction

### Sommaire

---

1.1	Caractérisation mécanique et thermique . . . . .	13
1.2	Caractérisation microscopique . . . . .	15
1.3	Couplage de méthodes macroscopiques et microscopiques . . . .	16

---

*"If you quit ONCE it becomes a habit. Never quit !!!"*

Michael Jordan

L'étude et la caractérisation des matériaux sont de nos jours des domaines de recherche très actifs. Elles présentent une importance capitale dans les domaines appliqués de la conception, fabrication, utilisation et de la sécurité ; elles sont également motivées par des questions fondamentales dans le domaine de la matière condensée. Quelle que soit l'origine de la matière (naturelle ou artificielle ; métallique, organique, minérale, plastique ou composite), elle possède des propriétés bien définies et nécessite une mise en œuvre de la part de l'Homme pour un usage spécifique. Cherchant toujours de meilleures performances (mécaniques, chimiques, thermiques...), visant à maximiser l'efficacité et à réduire l'impact sur l'environnement, la recherche dans ce domaine ne cesse d'avancer. Par exemple, dans les domaines aéronautique, ferroviaire et automobile, la problématique est d'alléger au maximum la structure pour réduire la consommation énergétique, tout en améliorant les performances. D'autre part, pour des soucis environnementaux, le développement des matériaux recyclables est très encouragé, car en plus de la réduction du volume de déchets et par conséquent de la pollution (certains matériaux nécessitent de siècles pour se dégrader), il permet de préserver des ressources naturelles, car la matière recyclée remplace celle qu'on aurait dû extraire. Les méthodes et les études de caractérisation suivent cette évolution car il est indispensable de caractériser les propriétés des nouveaux matériaux.

D'une façon très générale, (et, dans une certaine mesure, arbitraire...) il est possible de diviser en deux catégories les moyens de caractérisation de la matière.

D'une part, on peut considérer les moyens de caractérisation macroscopique dont certains seront abordés brièvement dans la section 1.1. L'utilisation de ces moyens implique souvent d'imposer une sollicitation (par exemple mécanique ou thermique) et de mesurer la réponse macroscopique qui en résulte.

D'autre part, les moyens de caractérisation microscopique s'attachent à caractériser un matériau sur des échelles micrométriques ou submicrométriques souvent proches des tailles caractéristiques de ses constituants. Contrairement à la caractérisation macroscopique, cette échelle est souvent sondée sans imposer de sollicitations externes. Quelques techniques permettant de caractériser la structure et la dynamique microscopique de la matière seront évoquées dans la section 1.2.

Cela étant dit, quelques questions légitimes pourraient être posées. Existe-t-il des méthodes permettant d'avoir les deux informations (macroscopique et microscopique) en même temps ? Existe-t-il une relation entre ces deux informations ? Y a-t-il un intérêt à considérer l'une plutôt que l'autre ?

Ces questions ont motivé les travaux de cette thèse.

Le but du projet est de proposer un instrument permettant de caractériser simultanément, à l'échelle macroscopique et microscopique, une large gamme d'échantillons de la matière molle.

La finalité de ce projet est essentiellement applicative : explorer les potentialités de cette approche, dans le cadre d'une collaboration avec l'entreprise Formulacion qui développe de l'instrumentation, essentiellement basée sur la diffusion de la lumière, pour la caractérisation de la matière molle.

Néanmoins, les résultats obtenus nous ont aussi amenés à étudier des aspects plus

fondamentaux de la relation entre réponse macroscopique et comportement microscopique des matériaux mous.

## 1.1 Caractérisation mécanique et thermique

L'une des caractérisations macroscopiques les plus communes est la caractérisation rhéologique ou mécanique, que nous utiliserons dans les chapitres 4, 5 et 6. La rhéologie est l'étude du comportement (la déformation et l'écoulement) d'un matériau en réponse à une contrainte appliquée [1].

Par exemple, lors d'une déformation, les ressorts stockent l'énergie et ont une réponse élastique, tandis que les fluides simples dissipent l'énergie grâce à un écoulement visqueux. Pour les matériaux viscoélastiques complexes, les mesures rhéologiques révèlent à la fois des réponses de type élastiques et visqueuses. En général, cela dépend de l'échelle de temps à laquelle on mesure [2]. On parle alors de fluides viscoélastiques (si le comportement visqueux prédomine) ou solides viscoélastiques (si, au contraire, le comportement prédominant est solide).

La rhéologie, soit en traction (extension) ou en cisaillement, est une méthode bien établie pour extraire des informations à partir de la déformation du matériau [3]. La rhéométrie élongationnelle, en utilisant une machine de traction, ou en cisaillement, en utilisant un rhéomètre classique, a été une méthode standard pour caractériser les matériaux dans l'industrie durant le XXe siècle.

En rhéologie, on mesure généralement deux quantités : la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\varepsilon$ . La contrainte  $\sigma$  est la force appliquée à l'échantillon par unité de surface :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.1)$$

avec  $F$  la force appliquée et  $S$  la surface sur laquelle la force s'exerce.

La déformation  $\varepsilon$  est une quantité adimensionnelle relative aux changements de l'échantillon par rapport à son état initial :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (1.2)$$

avec  $l$  la dimension de l'échantillon suite à sa sollicitation et  $l_0$  sa dimension initiale.

Les propriétés des matériaux, comme le module élastique  $E$  pour les solides ou la viscosité  $\eta$  pour les liquides, sont calculées à partir de la contrainte  $\sigma$ , la déformation  $\varepsilon$  ou le taux de déformation  $\dot{\varepsilon}$ . En l'occurrence, dans le régime linéaire  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$  et  $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}}$ , pour un solide idéal et un fluide Newtonien, respectivement.

Pour caractériser pleinement les propriétés viscoélastiques des matériaux complexes, la relation entre la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\varepsilon$  doit être mesurée sur des gammes de déformation  $\varepsilon$ , de taux de déformation  $\dot{\varepsilon}$  et de temps assez larges.

Nous remarquons que la contrainte telle qu'elle est définie dans l'équation 1.1 est appelée contrainte nominale ('engineering stress', en anglais) et la déformation telle qu'elle est définie dans l'équation 1.2 est appelée déformation nominale ('engineering strain',

en anglais). Les deux équations ne prennent pas en considération l'évolution de la forme de l'éprouvette au cours de l'essai mécanique et ne sont pleinement pertinentes que dans le régime des petites déformations. Toutefois, il est possible de mesurer des quantités qui prennent en considération les changements subis par l'échantillon [4], on parlera alors de la contrainte vraie  $\sigma_T$  ('Hencky stress' ou 'True stress', en anglais) définie par :

$$\sigma_T = \frac{F}{S_i} = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (1.3)$$

avec  $F$  la force appliquée à l'échantillon et  $S_i$  la surface (la section de l'échantillon dans un essai de traction) à l'instant  $i$ .

La déformation vraie  $\varepsilon_T$  ('Hencky strain' ou 'True strain', en anglais) est une quantité adimensionnelle définie par :

$$\varepsilon_T = \ln\left(\frac{l_i}{l_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon) \quad (1.4)$$

avec  $l_i$  la longueur de l'échantillon à l'instant  $i$  et  $l_0$  sa longueur initiale.

Pour les grandes déformations, la différence entre les quantités nominales et vraies devient importante.

Une autre classe de méthodes sonde les matériaux sur le plan thermodynamique. Une méthode de caractérisation communément utilisée et en rapport avec les travaux présentés au chapitre 3 est la calorimétrie.

La calorimétrie est la mesure du flux de chaleur dégagé ou absorbé par la matière associé à des changements de son état (par exemple, suite à des réactions chimiques, des changements physiques ou lors des transitions de phase), en réponse à des sollicitations thermiques bien spécifiées [5].

Pour faire des mesures de ce type, l'une des méthodes les plus utilisées est la *Differential Scanning Calorimeter (DSC)*. Elle permet de mesurer et de comparer le flux de chaleur de la matière à caractériser par rapport à une référence, sous des sollicitations thermiques bien spécifiées et en fonction de la température ou du temps [6].

La *DSC* a été largement utilisée dans plusieurs domaines, elle permet de détecter des transformations ayant un effet endothermique (par exemple la fusion ou la déshydratation) ou exothermique (par exemple la cristallisation). Ces transformations seront marquées par un pic descendant ou montant du flux de chaleur en fonction de la température (ou du temps), respectivement.

L'échantillon et sa référence (le creuset vide pour les échantillons solides et le solvant pour les échantillons liquides) sont positionnés symétriquement et chauffés de la même façon ; la différence de température est mesurée tout le long de l'expérience. Le signal résultant est converti en flux de chaleur à l'aide de l'équation suivante [6] :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad (1.5)$$

avec  $Q$  la chaleur en  $J$ ,  $C_p$  la capacité calorifique en  $JK^{-1}$ ,  $T$  la température en  $K$  et  $f(t, T)$  une fonction du temps et de la température qui exprime la réponse calorimétrique de tout phénomène cinétique telles que la relaxation enthalpique ou l'évaporation du solvant [7].

En dépit des renseignements précieux qu'ils fournissent, les moyens de caractérisation macroscopique ont des limites. Ils fournissent une information globale qui provient de la totalité de l'échantillon, ils opèrent généralement à basse fréquence, et sur des grandes échelles spatiales et les mesures sont souvent liées des changements relativement importants de l'état de l'échantillon.

Pour avoir une compréhension plus fine de la structure et du comportement de l'échantillon, il est donc intéressant d'avoir recours à des méthodes capables de les sonder au niveau microscopique.

## 1.2 Caractérisation microscopique

D'une manière générale, il est possible de diviser en deux catégories les moyens de caractérisation microscopique aussi bien structurelle que dynamique. D'une part, il existe les méthodes directes, telles que la microscopie (optique, à lumière polarisée, confocale, électronique à balayage ou à force atomique), qui forment les images de l'espace réel des structures analysées.

D'autre part, il existe les méthodes de diffusion, telles que la diffusion des neutrons, des rayons X ou de la lumière, qui mesurent la transformée de Fourier de la structure analysée.

On pourrait penser que les méthodes directes soient supérieures, grâce à la possibilité de connaître la position de chaque particule à tout instant. Cependant, les techniques de diffusion conservent leurs atouts et continuent à être largement utilisées, et ce pour plusieurs raisons.

Premièrement, les techniques de diffusion permettent de moyenniser sur beaucoup plus de diffuseurs par rapport aux méthodes directes, et donc fournissent souvent des meilleures mesures quantitatives de la moyenne structurelle et des propriétés dynamiques moyennes des matériaux.

Par ailleurs, les techniques de diffusion permettent de suivre des dynamiques microscopiques très rapides. Malgré le fait que les méthodes directes, telles que la microscopie confocale, aient fait des progrès conséquents, elles restent limitées à des dynamiques relativement lentes. En revanche, les méthodes de diffusion fournissent des données quantitatives sur des échelles de temps allant des nanosecondes à plusieurs heures, en fonction de la technique de diffusion.

Le but de cette thèse est de développer un instrument qui permet de coupler une technique permettant d'accéder à la dynamique microscopique avec une caractérisation macroscopique plus classique, pour différents types d'échantillons de la matière molle.



### 1.3 Couplage de méthodes macroscopiques et microscopiques

Le choix de la technique de diffusion est fréquemment fixé par rapport à l'échelle de la longueur caractéristique des structures à mesurer. Généralement, les techniques de diffusion ont un fonctionnement optimal lorsque la longueur d'onde du rayonnement est aux alentours de la taille des diffuseurs.

Par exemple, pour les rayons X et la diffusion de neutrons, la longueur d'onde du rayonnement est d'environ  $0.1\text{nm}$ , ce qui rend les rayons X et les neutrons idéaux pour sonder la structure de matériaux sur des échelles de longueur atomiques et moléculaires.

Cette technique de diffusion ainsi que d'autres techniques de microscopie ont été souvent couplées avec une sollicitation mécanique pour caractériser les propriétés structurelles de l'échantillon sollicité.

À titre d'exemple, Guillon et *al.* ont utilisé la diffraction des rayons X pour étudier la nanostructure de films minces d'or sur un substrat en Kapton lors d'un essai de traction biaxiale [8]. Les auteurs ont également analysé la déformation des films en utilisant la corrélation d'images (DIC) [9]. Pour différentes tailles de grains et différentes architectures, il a été remarqué que l'élasticité décroît avec l'épaisseur de l'échantillon à cause des mécanismes des conditions aux limites des grains. D'autre part, Djaziri et *al.* ont utilisé la microscopie optique pour suivre l'évolution de la microstructure d'un revêtement nanocristallin de  $\text{Mo}_2\text{BC}$  sur un substrat de cuivre lors d'un essai de traction [10]. Pour étudier le comportement de l'endommagement, l'échantillon a été soumis à un essai de traction uniaxiale et la propagation des fissures a été suivie avec un microscope optique. Les auteurs ont souligné la ductilité et la rigidité de ce matériau lors d'un essai de traction.

Pour des matériaux plus proches à ceux qui vont être étudiés dans ce manuscrit, le groupe de S. André a réalisé plusieurs travaux pour caractériser à différentes échelles des polymères semi-cristallins sous traction, avec différents moyens de caractérisation. Pour étudier un échantillon de polyéthylène à haute densité (High Density Polyethylene, HDPE), L. Farge et *al.* ont couplé une machine de traction avec un montage de diffraction des rayons X à grands angles (WAXS). Les essais réalisés ont permis de quantifier l'évolution des tailles des cristaux lors d'une déformation, ainsi que de suivre la réorganisation des chaînes amorphes et celle des blocs cristallins qui s'alignent sur l'axe de traction au cours de l'établissement de la morphologie fibrillaire (développé dans la section 4.2.2) [11]. Les auteurs ont associé le phénomène de cavitation à la fragmentation progressive des lamelles cristallines (développé dans la section 5.2) et ont introduit l'alignement des blocs cristallins le long de l'axe de traction comme résultat immédiat quand les fragments atteignent leur taille finale.

Pour le même type d'échantillon, des protocoles d'essais couplant une machine de traction avec un montage de diffraction des rayons X à petits angles (SAXS) ont été réalisés pour suivre l'apparition et l'évolution des cavitations lors d'un essai de traction (développé dans la section 5.2.2) [12]. Par ailleurs, toujours pour étudier le HDPE, des travaux dans le même groupe présentent une caractérisation à plusieurs échelles de

l'anisotropie de ce matériau lors d'un essai de traction. Le montage réalisé a permis de coupler un essai de traction avec la diffraction des rayons X à petits angles (SAXS), permettant de sonder la structure à l'échelle nanoscopique, la ISLT (Incoheren steady light transport) en rétrodiffusion, permettant de sonder la dynamique à l'échelle microscopique, et enfin la stéréo corrélation d'images pour suivre les déformations à l'échelle mésoscopique. Les mesures étant réalisées dans la région de l'échantillon où la striction a lieu, elles ont permis de caractériser à différentes échelles l'émergence de l'anisotropie dans la microstructure du HDPE et son rôle dans les mécanismes de déformation [13].

Parmi les travaux où une technique optique statique a été associée à une sollicitation mécanique, on peut citer les travaux de S. André [14, 15, 16] où un essai de traction a été couplé avec trois techniques optiques de mesure pour caractériser la déformation du HDPE à différentes échelles. Un vidéo extensomètre a permis de mesurer la déformation réelle. Une caméra infra-rouge a permis de mesurer la température et ainsi de déterminer l'énergie transformée en chaleur durant tout l'essai, cela a permis de relier l'information thermodynamique aux micromécanismes engagés. Et la ISLT (Incoheren steady light transport) en rétrodiffusion a permis de suivre l'anisotropie du système et de détecter la plasticité en suivant l'évolution du libre parcours moyen du transport des photons  $\ell^*$  (introduit dans la section 2.2.2).

Pour la diffusion de la lumière, la longueur d'onde est aux alentours  $500\text{nm}$ , ce qui rend la diffusion de la lumière idéale pour sonder la structure des matériaux mous tels que les colloïdes, les émulsions et les polymères, qui ont des structures sur des échelles de l'ordre du  $\text{nm}$  à des centaines de  $\text{nm}$ . Les progrès récents des méthodes de diffusion ont permis à ces techniques de sonder les structures avec des échelles de longueur allant jusqu'à 100 voir 10000 fois la longueur d'onde. Ainsi, la SLS (voir section 2.1) peut sonder des structures de quelques centaines de nanomètres jusqu'à 10 voir  $100\mu\text{m}$  dans certains cas. La sensibilité des différentes techniques de la diffusion de la lumière sera abordée en détail dans le chapitre 2.

Les travaux évoqués ci-dessus portent, au niveau microscopique, sur la caractérisation de la structure de l'échantillon.

Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur des mesures de dynamique microscopique. Dans ce domaine, on peut citer les travaux réalisés au sein du groupe de J. Crassous qui ont exploité une configuration optique plus proche de celle qu'on a utilisée dans la plus part des travaux de cette thèse. Afin de sonder des déformations de l'ordre de  $10^{-5}$ , des sollicitations mécaniques ont été couplées avec la diffusion multiple de la lumière résolue spatialement (voir section 2.3 du chapitre 2). Pour un échantillon en Téflon, Erpelding et *al.* ont associé un essai mécanique dans le régime élastique à la diffusion multiple de la lumière résolue spatialement. Grâce à sa sensibilité, la technique optique a permis de mesurer des déformations de l'ordre de  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  [17, 18]. Toujours en utilisant la même technique optique, des matériaux granulaires ont été étudiés dans les travaux [19, 20]. Les auteurs ont imposé une compression homogène sur l'échantillon et ont mesuré les déformations locales à des échelles très faibles. Ces travaux ont démontré l'existence d'une déformation hétérogène sous forme de bandes

transitoires avec une orientation bien définie dans ce type de matériaux. Toujours pour des systèmes granulaires, Amon *et al.* ont couplé la même technique optique avec un essai de cisaillement [21]. Les auteurs ont détecté des déformations localisées sur des régions de taille mésoscopique (10 grains), appelées "hot spots". Ces hétérogénéités donnent ultérieurement, en se groupant, une bande de cisaillement. Quantitativement, leur apparence est liée à la déformation plastique microscopique, et leur taux d'occurrence donne un sens physique à la rhéologie locale des matériaux vitreux mous.

La diffusion multiple de la lumière est également au cœur des travaux de P. Snabre et ses collaborateurs consacrés à la caractérisation des matériaux à base de corps gras, grâce à des différentes méthodes (rhéologiques, optiques) et à différentes échelles (microscopique et macroscopique) [22, 23]. Ces études ont permis de comprendre les processus responsables de l'évolution de la microstructure d'un échantillon soumis à un protocole de température bien défini. Par exemple, à travers la microscopie optique, les processus liés à l'apparition de microgouttes de gras et à leur recristallisation ont été mis en évidence.

Les quelques exemples évoqués ci-dessus donnent un aperçu, certainement non exhaustif, de l'intérêt de coupler des méthodes microscopiques et macroscopiques pour la caractérisation des matériaux. Ils illustrent la puissance de la diffusion multiple de la lumière, capable de sonder des dynamiques sur des échelles nanométriques.

Cette approche "multi-échelle" constitue la philosophie de fond sous-jacente aux travaux de cette thèse. En particulier, la diffusion multiple de la lumière résolue spatialement forme le fil conducteur de tous les développements instrumentaux réalisés au cours de cette thèse. Il s'agit d'une technique de diffusion de la lumière adaptée aux échantillons fortement diffusants, implémentée dans une configuration décrite en détail dans le chapitre 2.

Au cours de ce manuscrit, on s'intéressera d'abord à la caractérisation des matériaux à base de corps gras. L'idée sera de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons lors d'une rampe (ou un cycle) de température, et de la mettre en relation avec le protocole de préparation et/ou les conditions de stockage.

Le chapitre 3 présentera un montage associant la diffusion multiple de la lumière résolue spatialement à une sollicitation thermique. La partie thermique permettra d'imposer une rampe (ou un cycle) de température (plage  $4^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ ) à un échantillon de taille macroscopique ( $\approx 400\text{mm}^3$ ) et de mesurer la température de l'échantillon à tout instant de l'essai. Le montage de diffusion multiple de la lumière va permettre de suivre sa dynamique microscopique au cours de l'essai thermique.

On présentera dans le chapitre 4 une deuxième configuration, développée au cours de la thèse, pour caractériser la dynamique microscopique d'un polymère semi-cristallin lors d'une sollicitation mécanique. Le montage associe la diffusion de la lumière à la corrélation d'images classiques (DIC) [9] et à une machine de traction universelle (UTM). Dans ce chapitre, on démontrera la possibilité de suivre le champ de déformation de l'éprouvette lors d'un essai de traction, sans avoir recours à un quelconque

traitement de surface, comme c'est le cas pour la DIC, et d'avoir, en plus de cette information mésoscopique, une information sur la dynamique microscopique [24].

Pour le même polymère semi-cristallin, nous avons mesuré la dynamique microscopique lors d'essais de relaxation de la contrainte, comme nous le détaillerons dans le chapitre 5. Nous montrerons l'existence d'une relation simple reliant la relaxation macroscopique à la dynamique microscopique. Cette relation sera étudiée pour les régimes linéaire et plastique, et un modèle simple sera présenté.

Dans le chapitre 6, nous étudierons la fracture dans les élastomères lors d'un essai mécanique. Nous démontrerons qu'il est possible de détecter et de localiser spatialement des précurseurs microscopiques de la fracture en mesurant la dynamique. Les résultats présentés ont été obtenus grâce au développement d'un instrument original réalisé au cours de la thèse.

Le dernier chapitre sera consacré, d'une part, aux perspectives qui nous semblent particulièrement prometteuses, et d'autre part, aux résultats d'essais préliminaires réalisés au cours de la thèse. Ces résultats ont permis la mise en place des nouvelles collaborations et méritent, à notre avis, d'être approfondis dans le futur.



# Chapitre 2

## Diffusion de la lumière

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Diffusion statique de la lumière (SLS)</b> . . . . .	<b>22</b>
<b>2.2</b>	<b>Diffusion dynamique de la lumière</b> . . . . .	<b>25</b>
2.2.1	Diffusion dynamique de la lumière conventionnelle (DLS) .	25
2.2.2	Diffusion multiple de la lumière (DWS) . . . . .	27
2.2.3	Méthode <i>multispeckle</i> (DLS et DWS) . . . . .	35
2.2.4	Corrélation résolue dans le temps (TRC) . . . . .	36
<b>2.3</b>	<b>Configuration d'imagerie, <i>Photon Correlation Imaging (PCI)</i></b> . . .	<b>39</b>
2.3.1	Mesure d'un déplacement rigide par corrélation d'images speckles . . . . .	42
2.3.2	Automatisation sous Matlab . . . . .	46

---

*"Develop success from failures. Discouragement and failure are two of the surest stepping stones to success"*

Dale Carnegie

La diffusion de la lumière est la raison principale de visibilité de la plupart des objets que l'on voit. En effet, ceci est notre mécanisme d'observation principal [25]. La diffusion de la lumière peut être considérée comme la déviation d'un rayon à partir d'un trajet rectiligne, par exemple par des irrégularités dans le milieu de propagation, des diffuseurs, ou l'interface entre deux milieux. Dans tous les cas la lumière est diffusée par les fluctuations d'indice de réfraction. La diffusion de la lumière dépend de la longueur d'onde émise et de la turbidité de l'échantillon à analyser. Si l'échantillon est quasi-transparent (par exemple solution colloïdale diluée), les conditions sont plus favorables pour qu'un photon ne subisse qu'un événement de diffusion : on parle ici de diffusion simple de la lumière (sec. 2.1 et 2.2.1). Par contre, si l'échantillon est turbide (par exemple solution colloïdale concentrée ou plus simplement du lait), les conditions sont plus favorables pour qu'un photon rencontre plusieurs diffuseurs en pénétrant l'échantillon et subisse plus qu'un événement de diffusion, on parle ici d'une diffusion multiple de la lumière (sec. 2.2.2).

Ce chapitre a pour vocation d'introduire, d'une façon générale, quelques techniques de diffusion de la lumière en soulignant leurs principes et leurs différences.

## 2.1 Diffusion statique de la lumière (SLS)

Un schéma de base de la géométrie est représenté sur la figure 2.1. La lumière cohérente provenant d'un laser est dirigée vers l'échantillon contenant des particules ou d'autres structures qui diffusent la lumière.

La lumière entrante et la lumière diffusée se caractérisent, respectivement, par les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_s$ , leurs amplitudes sont données par  $\vec{k}_i = \vec{k}_s = 2\pi n/\lambda$ , où  $n$  est l'indice de réfraction de la phase continue (du solvant), et  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière dans le vide. L'intensité diffusée est mesurée par un détecteur placé dans le champ lointain ou, d'une manière équivalente, placé dans le plan focal d'une lentille. Cette technique de mesure est supposée être effectuée dans des conditions de diffusion simple, ce qui signifie que la lumière est diffusée pas plus d'une fois avant de quitter l'échantillon. Ceci engendre que la majeure partie de la lumière sort de l'échantillon sans avoir été diffusée.

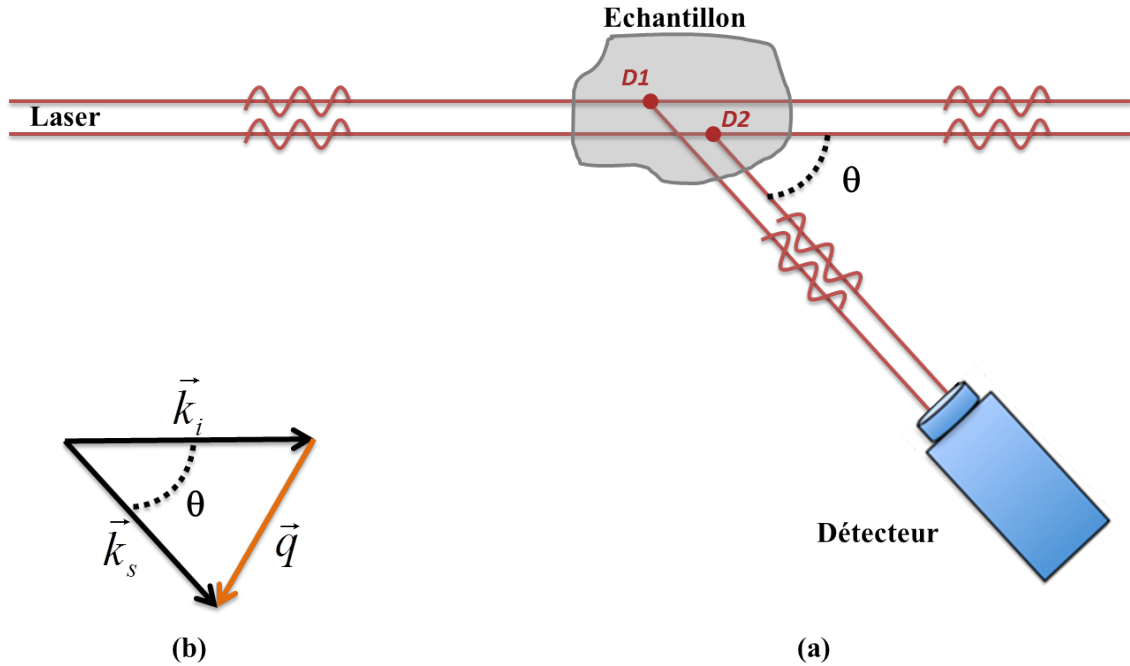
Le principe de base de la diffusion de la lumière peut être compris en tenant compte du champ électrique diffusé par deux diffuseurs, D1 et D2 (figure 2.1). Le point clé est que la lumière diffusée par le diffuseur D1 parcourt une distance entre le laser vers le détecteur différente de celle parcourue par le diffuseur D2.

À partir du diagramme de diffusion de la figure 2.1.b, la différence de longueurs de trajet est donnée par  $\Delta s = \vec{k}_s/\vec{k}_s \cdot \vec{\Delta r} - \vec{k}_i/\vec{k}_i \cdot \vec{\Delta r}$ , où on fait l'approximation que les chemins de la lumière diffusée à partir de chacun des deux diffuseurs sont parallèles, car le volume de diffusion est beaucoup plus petit que la distance entre le volume de diffusion et le détecteur. Ainsi, le déphasage entre les deux ondes diffusées est :

$$\Delta\varphi = k\Delta s = (\vec{k}_s - \vec{k}_i) \cdot \vec{\Delta r} = \vec{q} \cdot \vec{\Delta r} \quad (2.1)$$

avec  $k \equiv k_i = k_s$  et  $\vec{q} \equiv \vec{k}_s - \vec{k}_i$ .

Lorsque  $\Delta\varphi = \pi$ , les deux ondes interfèrent d'une manière destructive et quand



**Figure 2.1** – Représentation schématique d’une expérience typique de diffusion simple de la lumière [26] :

- Vue de dessus de l’expérience ; un laser éclaire l’échantillon (par la gauche), les photons qui rencontrent les diffuseurs (D1 et D2 par exemple) sont diffusés à un angle  $\theta$  par rapport au faisceau transmis et sont captés par le détecteur.
- Représentation schématique des vecteurs d’onde incident  $\vec{k}_i$ , diffusé  $\vec{k}_s$ , et du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ .

$\Delta\varphi = 0$ , elles interfèrent d’une manière constructive. Par conséquent, lorsque la distance entre diffuseurs change d’une quantité  $\Delta r \sim \pi/q$ , l’intensité de la lumière diffusée fluctue significativement.

Pour avoir une idée sur la gamme de distances  $\Delta r$  qui peuvent provoquer un changement significatif dans l’intensité diffusée, nous avons besoin de connaître l’amplitude de  $q$ .

À partir de la géométrie de diffraction représentée sur la figure 2.1, on voit que :

$$q = 2k \sin(\theta/2) \quad (2.2)$$

Ainsi, la grandeur de  $q$  varie d’une valeur maximale  $q_{max} = 2k = 4\pi n/\lambda$  pour  $\theta = 180^\circ$  à  $q_{min} = 0$  pour  $\theta = 0^\circ$ .

En pratique, l’angle de diffusion ne peut jamais être mis à zéro dans un vrai montage de diffusion à cause de l’interférence du faisceau non diffusé. En fonction de l’instrument, la valeur minimale de  $\theta$  peut varier de  $\sim 15^\circ$  pour un montage "grands angles" de diffusion, jusqu’à  $0.1^\circ$  pour un montage "petits angles". Ainsi, l’amplitude de  $q$  peut être aussi petite que  $q_{min} = 2k \sin(\frac{\theta_{min}}{2}) \approx k\theta_{min}$ .

À partir de ces limites sur la gamme de  $q$ , on voit que les échelles de longueurs qui peuvent être sondées varient entre  $\Delta r_{min} \approx \lambda/(2n)$  et  $\Delta r_{max} \approx \pi/k\theta_{min} \sim 10^2(\lambda/n)$ .



Le vecteur d'onde  $q$  est inversement proportionnel à la distance  $\Delta r$  sur laquelle la lumière diffusée est sensible aux positions des diffuseurs.

Nous pouvons obtenir une expression quantitative pour le champ électrique diffusé à un angle  $\theta$  dans le détecteur en additionnant le champ diffusé par tous les  $N$  diffuseurs contenus dans le volume diffusant :

$$E_d(\theta) = \sum_{i=1}^N E_i(\theta) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \quad (2.3)$$

Si tous les diffuseurs sont des sphères identiques, alors le champ diffusé  $E_i(\theta) = E_s(\theta)$  est le même pour tous les diffuseurs, et peut être mis à l'extérieur de la somme :

$$E_d(\theta) = E_s(\theta) \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \quad (2.4)$$

Les positions  $\vec{r}_i$  dans le facteur de phase  $\vec{q} \cdot \vec{r}_i$  sont mesurées par rapport à un point fixe arbitraire, généralement considéré comme le centre du volume de diffusion, mais l'intensité diffusée est indépendante de ce choix. La quantité effectivement mesurée dans une expérience de diffusion est proportionnelle à l'intensité diffusée, qui est à son tour proportionnelle au module carré du champ électrique :

$$I_d(\theta) \propto |E_d(\theta)|^2 = |E_s(\theta)|^2 \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.5)$$

$$\propto |E_s(\theta)|^2 \sum_{i,j} \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \quad (2.6)$$

L'intensité diffusée est donc sensible aux positions des diffuseurs.

- **Facteur de structure  $S(q)$**

L'équation 2.6 donne l'intensité diffusée à un instant donné. Cependant, une expérience SLS mesure l'intensité moyenne sur une certaine période de temps. Si les diffuseurs sont identiques,  $E_s(\theta)$  est constante, alors la dépendance temporelle de  $I_s(\theta)$  provient uniquement de la somme au cours du temps sur les positions des diffuseurs  $\vec{r}_i(t)$  dans le facteur de phase dans l'équation 2.6. Plus important, toutes les informations sur les positions des diffuseurs sont contenues dans la somme sur les facteurs de phase.

Pour cette raison, il est intéressant de définir une grandeur appelée *facteur de structure*  $S(q)$ , qui est la moyenne d'ensemble normalisée sur les facteurs de phase :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \rangle \quad (2.7)$$

Le facteur de structure est particulièrement intéressant car il ne dépend que des positions relatives des diffuseurs  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$  et non pas de leurs propriétés de diffusion.

- **Facteur de forme  $F(\theta)$**

Selon l'équation 2.6, l'intensité de la lumière diffusée à partir d'un ensemble de sphères identiques est le produit du facteur de structure  $S(q)$  et la diffusion par d'une sphère individuelle,  $|E_s(\theta)|^2$ . Le calcul du champ électrique diffusé  $E_s(\theta)$  peut être très compliqué, même pour une simple sphère.

Dans la plupart des expériences classiques de diffusion de la lumière, les mesures sont faites uniquement dans le plan de diffusion, c'est à dire le plan orthogonal à la polarisation de la lumière incidente. Pour les systèmes isotropes, la lumière diffusée dans le plan de diffusion reste polarisée perpendiculairement à ce dernier.

La pratique habituelle est de définir un *facteur de forme*  $F(\theta) \propto |E_d(\theta)|^2$  qui est proportionnel à l'intensité diffusée par d'un diffuseur individuel. L'équation 2.6 donne donc :

$$I(\theta) = AF(\theta)S(\theta) \quad (2.8)$$

où l'équation 2.2 est utilisée pour écrire le facteur de structure en fonction de  $\theta$  plutôt que de  $q$ . La constante  $A$  est un paramètre d'ajustement, il prend en compte l'influence des facteurs expérimentaux propres à chaque instrument (optiques, géométriques et électroniques).

Pour des sphères,  $F(\theta)$  est généralement calculé en utilisant la théorie de Mie [27], ou pour des particules suffisamment petites et d'indice de réfraction proche de celui du solvant, la théorie de Rayleigh.

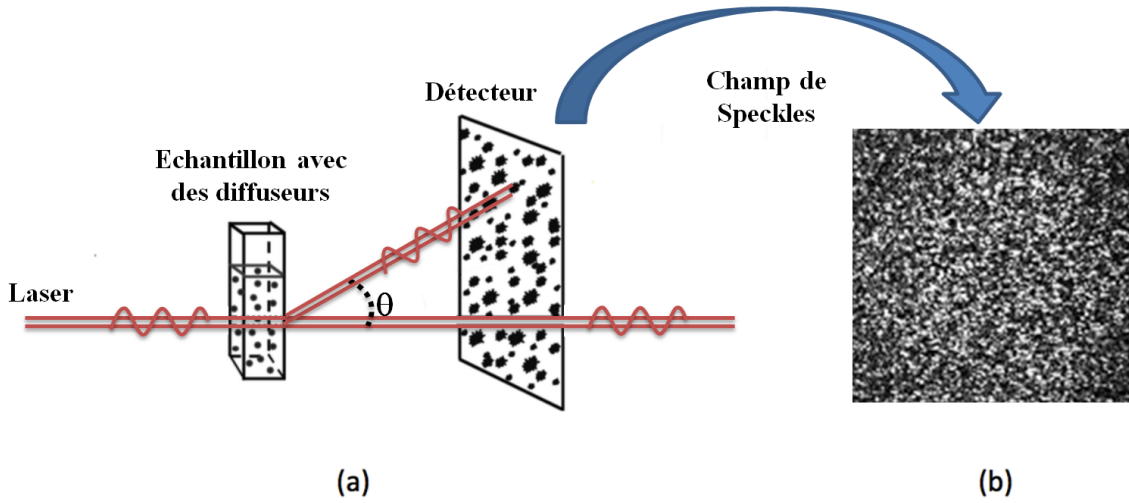
## 2.2 Diffusion dynamique de la lumière

### 2.2.1 Diffusion dynamique de la lumière conventionnelle (DLS)

Au cours d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière (*DLS*), on suit les fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps. La figure 2.2.a représente schématiquement une expérience typique de diffusion dynamique de la lumière conventionnelle. Soit un échantillon quelconque (par exemple, l'échantillon de la figure 2.2.a) éclairé par une lumière laser cohérente. Si les diffuseurs présents au cœur de l'échantillon possèdent une dynamique microscopique (typiquement à cause du mouvement brownien), ils vont bouger. Ces mouvements vont induire des variations de l'intensité diffusée au cours du temps.

Si on place un détecteur dans le champ lointain ou dans le plan focal d'une lentille, on y observe une image composée de tâches sombres et claires (figure 2.2b) qui fluctuent au cours du temps, dues à l'interférence des champs diffusés par chaque diffuseur. C'est l'étude de ces fluctuations qui nous renseigne sur la dynamique microscopique de l'échantillon.

Comme il a été déjà mentionné dans la section 2.1, en certains points les champs interfèrent d'une façon destructive donnant une faible intensité, et en d'autres endroits l'interférence est constructive induisant une intensité élevée, le résultat de cette interférence forme ce qu'on appelle des *speckles* [28].



**Figure 2.2** – Représentation schématique d’une expérience typique de diffusion dynamique de la lumière *DLS* [28].

- a) La lumière diffusée par l’échantillon induit à des d’interférences formant une image sur le détecteur, appelée image *speckles*.
- b) Exemple d’une image *speckles*.

Dans une expérience de *DLS*, on mesure l’intensité diffusée sur le détecteur (généralement un photo-tube ou une photo-diode), placé à un angle  $\theta$ . Ensuite, l’intensité passe à un corrélateur<sup>1</sup> qui permet de calculer la fonction d’auto-corrélation, définie par :

$$\langle I(\vec{q},0)I(\vec{q},\tau) \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(\vec{q},0)I(\vec{q},t + \tau) dt \quad (2.9)$$

où  $\langle \dots \rangle_T$  désigne la moyenne sur une période de temps  $T$ .

Ce qui consiste à comparer l’intensité  $I(\vec{q},t)$ , à tout instant  $t$ , avec des versions d’elle-même décalées temporellement par des retards  $\tau$ . Communément on utilise la fonction d’auto-corrélation de l’intensité diffusée normalisée  $g_2(\vec{q},\tau)$  donnée par :

$$g_2(\vec{q},\tau) = \frac{\langle I(\vec{q},0)I(\vec{q},\tau) \rangle_T}{\langle I(\vec{q}) \rangle_T^2} \quad (2.10)$$

Pour faciliter la modélisation, en se basant sur la relation de Siegert [29], il est possible de passer de la fonction  $g_2(\vec{q},\tau)$  qu’on mesure dans les expériences, à  $g_1(\vec{q},\tau)$  qui est la fonction d’auto-corrélation des champs électriques diffusés :

$$g_2(\vec{q},\tau) - 1 = \beta [g_1(\vec{q},\tau)]^2 \quad (2.11)$$

où :

$$g_1(\vec{q},\tau) = \frac{\langle E(\vec{q},0)E^*(\vec{q},\tau) \rangle_T}{\langle I(\vec{q}) \rangle_T} \quad (2.12)$$

1. C’est une carte électronique dédiée dans un ordinateur

$\beta$  est une constante associée au montage optique qui dépend essentiellement du rapport entre la taille d'un speckle<sup>2</sup> et l'aire du détecteur.

Notons que la forme de la décroissance de  $g_2(\tau) - 1$  (eq.2.11) dépend de la dynamique des diffuseurs. C'est là où la puissance de DLS se manifeste. En effet, différents processus dynamiques conduisent à différentes échelles de temps et des différentes formes de relaxations de  $g_2(\tau) - 1$ . Par exemple, pour des particules browniennes de rayon  $a$ , identiques, de forme sphérique et qui n'interagissent pas,  $g_2(\tau) - 1$  est reliée à  $a$  par la relation de Stokes-Einstein :

$$g_2(\tau) - 1 = \exp(-2Dq^2\tau) \quad (2.13)$$

où le coefficient de diffusion  $D$  [30] :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2.14)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue, et  $\eta$  la viscosité du solvant. Si  $\eta$  est connue, on peut alors calculer  $a$  à partir de l'équation 2.14 une fois qu'on a  $D$  à partir d'un ajustement de  $g_2(\tau) - 1$  par l'équation 2.13.

Ceci est le principe de base pour les mesures de taille de particules avec la *DLS*.

## 2.2.2 Diffusion multiple de la lumière (DWS)

On a considéré, jusqu'à maintenant, le cas de la diffusion simple, lorsque un photon n'est diffusé qu'une seule fois avant d'atterrir sur le détecteur. Cependant, s'il est diffusé plusieurs fois avant d'être capté par le détecteur, on parlera de diffusion multiple de la lumière (*DWS*). Généralement, dans des conditions de *DWS*, les échantillons présentent un aspect turbide.

D'une manière générale, deux situations sont envisageables [31] :

- L'échantillon n'est pas assez turbide pour que chaque photon soit diffusé, en moyenne, plusieurs fois avant d'atterrir sur le détecteur. Dans ces cas, on est entre la *DWS* et la *DLS*. Deux solutions sont possible ; soit diluer l'échantillon ou utiliser un conteneur de faible taille pour l'étudier en *DLS*, soit le concentrer ou utiliser un conteneur de taille plus importante et étudier le système en *DWS*.
- L'échantillon est assez turbide, chaque photon détecté a été diffusé, en moyenne, plusieurs fois ; les conditions de la *DWS* sont satisfaites.

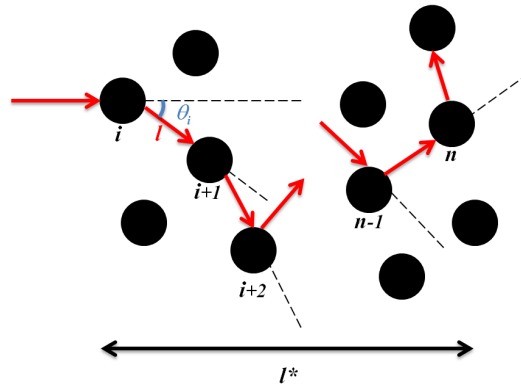
Une astuce technique pour savoir, très rapidement, si un échantillon étudié diffuse la lumière d'une façon multiple, est d'utiliser un laser polarisé et un polariseur comme suit : éclairez votre échantillon avec le laser et placez le polariseur devant le détecteur avec son axe aligné sur la polarisation du laser. Si l'intensité mesurée  $\approx$  l'intensité émise, l'échantillon est plutôt en régime de diffusion simple. En revanche, si l'intensité mesurée est très faible, cela veut dire que l'échantillon diffuse très fortement. Inversement, si vous tournez de  $90^\circ$  l'axe du polariseur et que l'intensité mesurée est non

2.  $\beta$  est la valeur  $g_2(\vec{q}, \tau) - 1$  pour  $\tau \rightarrow 0$ .

nulle, l'échantillon fait plutôt de la diffusion multiple. Par contre, si l'intensité mesurée est essentiellement nulle, l'échantillon fait de la diffusion simple. La raison qui explique ce résultat simple est que, quand un photon est diffusé  $N$  fois ( $N \gg 1$ ) avant d'arriver au détecteur, sa direction de polarisation subit plusieurs changements, et le polariseur, s'il est placé devant le détecteur avec son axe aligné sur la polarisation du laser, coupe les directions de polarisations différentes de celle du laser, et inversement si l'axe de polariseur est perpendiculaire à la polarisation du laser.

Il faut noter que la *DWS* permet en particulier de suivre la dynamique des diffuseurs à des échelles très réduites, inaccessibles par *DLS*. La *DWS* est  $N$  fois plus sensible que la *DLS*, avec  $N$  le nombre de fois qu'un photon est diffusé avant d'atterrir sur le détecteur.

Quand les conditions de la *DWS* sont satisfaites, le chemin d'un photon diffusé peut être assimilé à une marche aléatoire (voir figure 2.3), sa propagation est diffusive et sa trajectoire individuelle n'est pas importante. C'est plutôt la diffusion moyenne qu'on prend en compte pour le calcul de la fonction d'auto-corrélation et son interprétation physique [31].



**Figure 2.3** – Représentation schématique de la distance entre deux événements de diffusion,  $l$ , et du libre parcours moyen du transport du photon,  $l^*$  [32].

La figure 2.3 montre qu'il existe deux longueurs caractéristiques pour la diffusion multiple [31] :

- $l$  est la distance moyenne entre deux événements de diffusion.
- $l^*$  est le libre parcours moyen du transport des photons, c'est-à-dire la longueur d'une trajectoire nécessaire pour rendre la direction de propagation de la lumière aléatoire.

Il existe une relation qui lie ces deux paramètres :

$$l^* = \frac{l}{\langle 1 - \cos(\theta) \rangle}, \quad (2.15)$$

avec  $\theta$  l'angle de diffusion et  $\langle \dots \rangle$  une moyenne d'ensemble sur un nombre important d'évènements de diffusion.

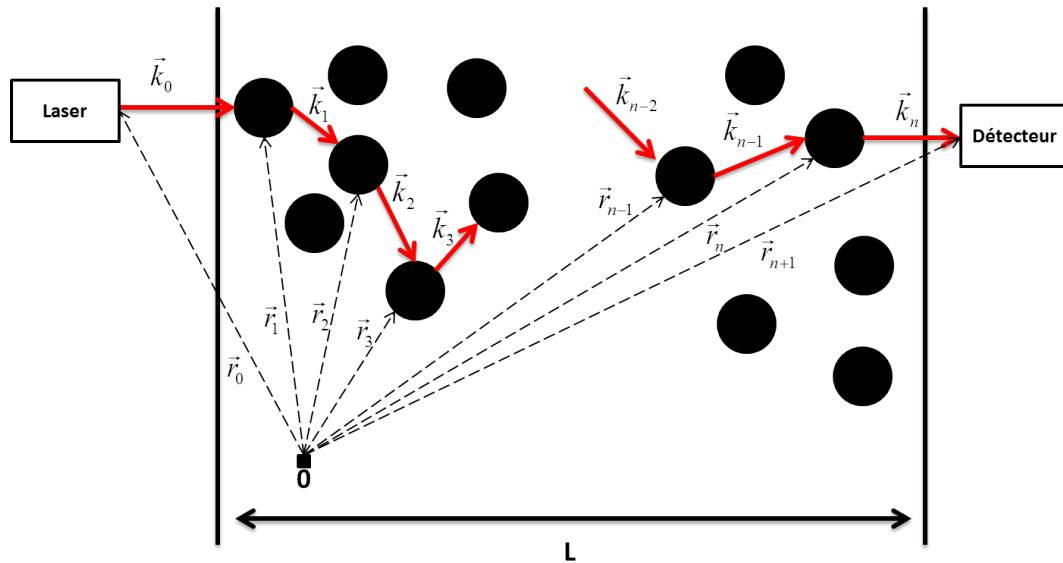
Il faut, généralement, plusieurs évènements de diffusion pour rendre la direction de propagation d'un photon aléatoire, car  $l \leq l^*$ . Ainsi, pour une expérience en transmission avec une cellule d'épaisseur  $L$ , les photons qui émergent de l'échantillon ont effectué environ  $(L/l^*)^2$  pas de marche aléatoire contenant chacun  $(l^*/l)$  évènements de diffusion. Donc, en moyenne, la lumière est diffusée  $N = (L/l^*)^2 (l^*/l) = L^2/(l^*/l)$  fois avant de sortir de l'échantillon (voir figures 2.4 et 2.5).

### Fonction d'auto-corrélation

Pour caractériser la dynamique microscopique d'un échantillon, on mesure une fonction d'auto-corrélation. Cette sous-section sera consacrée à expliquer comment mesurer cette fonction d'auto-corrélation dans une expérience de *DWS*, la démarche suivie est inspirée de la référence [31].

Notons qu'il existe deux configurations permettant de faire de la *DWS*, soit en transmission, soit en rétrodiffusion.

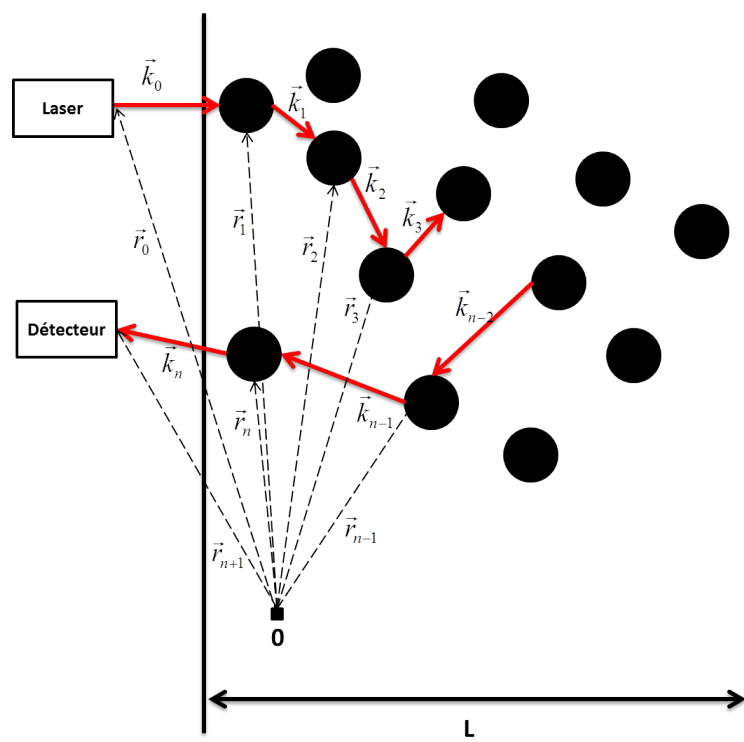
La configuration de *DWS* en transmission est schématisée sur la figure 2.4. Le faisceau laser incident éclaire l'un des côtés de l'échantillon et la lumière diffusée est collectée par un détecteur placé du côté opposé.



**Figure 2.4** – Représentation schématique d'un chemin parcouru par un photon dans un échantillon fortement turbide, en géométrie de transmission. Les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  ont la même amplitude de  $\vec{k}_0$ . Les vecteurs de positions  $\vec{r}_i$  donnent les positions des diffuseurs à chaque instant [31].

La configuration *DWS* en rétrodiffusion est schématisée sur la figure 2.5. Le faisceau laser incident éclaire l'un des côtés de l'échantillon et la lumière rétrodiffusée est collectée par un détecteur placé du même côté.

Quelle que soit la configuration (transmission ou rétrodiffusion), dans une expérience de *DWS*, lorsque un photon émis par le laser se propage dans l'échantillon, il



**Figure 2.5** – Représentation schématique d'un chemin parcouru par un photon dans un échantillon faisant de la DWS, en géométrie de rétrodiffusion. Les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  ont la même amplitude de  $\vec{k}_0$ . Les vecteurs de positions  $\vec{r}_i$  donnent les positions des diffuseurs à chaque instant [31].

subit  $N$  évènements de diffusion sur un chemin de longueur totale  $s$ , donnée par :

$$s = \sum_{i=0}^N |\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| = \sum_{i=0}^N \left( \frac{\vec{k}_i}{|\vec{k}_i|} \right) \cdot (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i) \quad (2.16)$$

avec  $\vec{k}_i$  est le vecteur d'onde après l'évènement de diffusion  $i$ ,  $\vec{r}_0$  est la position du laser,  $\vec{r}_i$  est la position du diffuseur  $i$ , et  $\vec{r}_{N+1}$  est la position du détecteur.

Sachant que la diffusion est quasi-élastique, tous les vecteurs d'onde de la lumière ont la même amplitude, d'où  $k_i = k_0$  quel que soit  $i$ . Par conséquent, on peut écrire le déphasage  $\phi_s(t)$  d'un photon entre le laser et le détecteur comme suit :

$$\phi_s(t) = k_0 s(t) = \sum_{i=0}^N \vec{k}_i(t) \cdot [\vec{r}_{i+1}(t) - \vec{r}_i(t)] \quad (2.17)$$

Comme le champ électrique total  $E$  est formé par la superposition des amplitudes des champs des différents chemins parcourus par les photons dans l'échantillon, alors :

$$E(t) = \sum_p E_p \exp i \phi_p(t), \quad (2.18)$$

où  $\sum_p$  est la somme sur tous les chemins,  $E_p$  est l'amplitude du champ sur le chemin  $p$  et  $\phi_p$  est le déphasage entre le détecteur et le laser sur le chemin  $p$ . Contrairement

à la diffusion simple, où chaque photon subit un unique événement de diffusion avant d'atterrir sur le détecteur, ici chaque photon rencontre plusieurs diffuseurs. Par conséquent, l'équation (2.18) implique une double somme, une sur le nombre de chemins parcourus par les photons et une autre sur le nombre de diffuseurs sur chaque chemin. Ce qui mène à une fonction d'auto-corrélation du champ électrique diffusé qui s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \left( \frac{\langle E_S(0) E^*(\tau) \rangle}{\langle |E_S|^2 \rangle} \right) \\ &= \frac{1}{\langle I_S \rangle} \left\langle \left( \sum_p E_p \exp i\phi_p(0) \right) \left( \sum_{p'} E_{p'}^* \exp i\phi_{p'}(\tau) \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.19)$$

où  $\langle I_S \rangle$  est l'intensité moyenne totale diffusée. Pour des diffuseurs indépendants, il n'y a pas de corrélation entre les champs de différents chemins parcourus par les photons. Donc, les termes avec  $p \neq p'$  ne donnent aucune contribution et on obtient :

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \left\langle \sum_p \frac{|E_p|^2}{\langle I \rangle} \exp \left( i(\phi_p(0) - \phi_p(\tau)) \right) \right\rangle \\ &= \sum_p \frac{I_p}{\langle I \rangle} \left\langle \exp \left( i(\phi_p(0) - \phi_p(\tau)) \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

Pour avancer sur la détermination de  $g_1(\tau)$ , il faut déterminer une expression pour le déphasage dû aux mouvements des diffuseurs.

$$\begin{aligned} \Delta\phi_p(\tau) &= (\phi_p(\tau) - \phi_p(0)) \\ &= \sum_{i=0}^N \vec{k}_i(\tau) \cdot [r_{i+1}(\tau) - \vec{r}_i(\tau)] - \sum_{i=0}^N \vec{k}_i(0) \cdot [r_{i+1}(0) - \vec{r}_i(0)] \end{aligned} \quad (2.21)$$

Soit :

$$\vec{q}_i(\tau) \equiv \vec{k}_i(0) - \vec{k}_{i-1}(0) \text{ et } \Delta\vec{k}_i(\tau) \equiv \vec{k}_i(\tau) - \vec{k}_i(0)$$

Alors :

$$\Delta\phi_p(\tau) = \sum_{i=1}^N \vec{q}_i \Delta\vec{r}_i(\tau) + \sum_{i=0}^N \Delta\vec{k}_i(\tau) [r_{i+1}(\tau) - \vec{r}_i(\tau)] \quad (2.22)$$

avec  $\Delta r_i(\tau) \equiv r_i(\tau) - r_i(0)$ . Ici, on a utilisé le fait que le laser et le détecteur sont fixes.

Pour passer à l'étape suivante, la deuxième somme dans l'équation 2.22 peut être négligée par rapport à la première car  $\Delta\vec{k}_i(\tau) \perp [r_{i+1}(\tau) - \vec{r}_i(\tau)]$  d'après [31], on obtient :

$$\Delta\phi_p(\tau) = \sum_{i=1}^N \vec{q}_i \cdot \Delta\vec{r}_i(\tau) \quad (2.23)$$



Pour un nombre élevé de diffuseurs  $N$ , selon le théorème de la limite centrale, la moyenne sur les facteurs de phase de l'équation (2.18) est une variable aléatoire gaussienne, donnant :

$$\left\langle \exp(-i\Delta\phi_p(\tau)) \right\rangle = \exp\left(-\langle \Delta\phi_p^2(\tau) \rangle / 2\right) \quad (2.24)$$

À partir de la formule de  $\Delta\phi_p(\tau)$  (2.23) et en faisant l'hypothèse que dans les facteurs de phases  $\vec{q}_i \cdot \Delta\vec{r}_i(\tau)$  les termes  $\vec{q}_i$  et  $\Delta\vec{r}_i(\tau)$  soient indépendants, nous obtenons :

$$\langle \Delta\phi_p^2(\tau) \rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle [\vec{q}_i \cdot \Delta\vec{r}_i(\tau)]^2 \right\rangle = \frac{1}{3} N \langle q^2 \rangle \langle \Delta\vec{r}^2(\tau) \rangle \quad (2.25)$$

Or

$$\langle q^2 \rangle = \left\langle [2k_0 \sin(\theta/2)]^2 \right\rangle = 2k_0^2 \langle 1 - \cos(\theta) \rangle = 2k_0^2 \frac{l}{l^*} \quad (2.26)$$

Dans les cas où les chemins parcourus par les photons sont longs ( $N \gg 1$ ), la longueur totale  $s$  d'un chemin à travers l'échantillon est :

$$s = Nl \quad \Leftrightarrow \quad N = s/l \quad (2.27)$$

Donc, il est possible d'écrire l'équation (2.25) comme suit :

$$\langle \Delta\phi_p^2(\tau) \rangle = \frac{2}{3} k_0^2 \langle \Delta\vec{r}^2(\tau) \rangle \frac{s}{l^*} \quad (2.28)$$

L'expression 2.28 met en évidence la dépendance de  $\langle \Delta\phi_p^2(\tau) \rangle$  de la longueur  $s$  du chemin des photons à travers l'échantillon. Dans ce cas, il est possible de remplacer la somme des chemins individuels  $p$  de l'équation (2.20) par la somme sur la longueur  $s$  des chemins, ce qui permet de remplacer la fraction de l'intensité diffusée du chemin  $p$ ,  $\langle I_p \rangle / I_s$  par la fraction de l'intensité diffusée des chemins de longueur  $s$ , en l'occurrence la distribution de probabilité des longueurs de chemins  $P(s)$  dans l'échantillon. À partir de 2.20, 2.24 et 2.28 on détermine :

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty P(s) \exp\left(-\frac{1}{3} \langle \Delta\vec{r}^2(\tau) \rangle \frac{s}{l^*}\right) ds \quad (2.29)$$

L'équation (2.29) est la base pour le calcul des fonctions de auto-corrélation dans le régime de *DWS*.

$s$  est la longueur d'un chemin de photon composé de  $s/l^*$  étapes. Chaque étape contribue, en moyenne, à une décroissance de  $\exp\left(-\frac{1}{3} \langle \Delta\vec{r}^2(\tau) \rangle\right)$  de la fonction d'auto-corrélation.

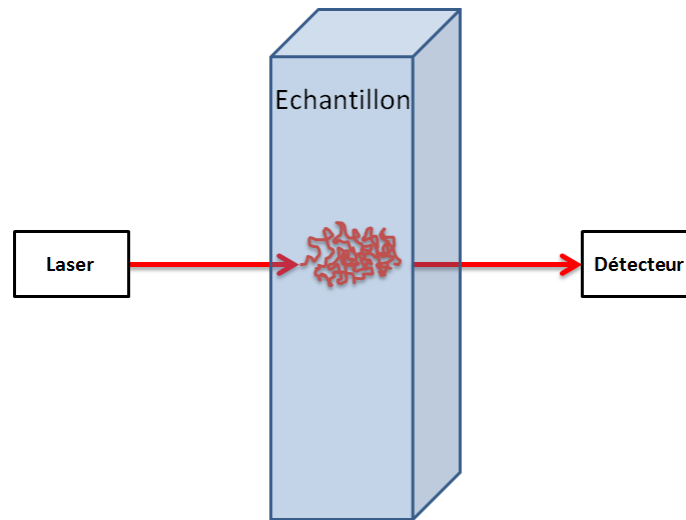
D'autre part, le temps caractéristique  $\tau_c$  du chemin  $s$  est inversement proportionnel à la longueur du chemin. Pratiquement, il suffit que chaque diffuseur sur le chemin bouge d'une très petite distance  $\langle \Delta\vec{r}^2(\tau) \rangle$  pour engendrer un changement d'environ  $\lambda$  de la longueur totale du chemin et donc une décorrélation complète de  $g_1(\tau)$ .

Ce dernier point souligne la sensibilité de la *DWS* à des très petits mouvements de diffuseurs : des déplacements sur des distances très inférieures à  $\lambda$ , de l'ordre de  $\lambda/N$ , peuvent être mesurés. Une telle caractéristique est l'un des principaux atouts de la *DWS*, qui permet de sonder des dynamiques microscopiques sur des distances aussi petites que la fraction de  $nm$ .

Finalement, il faut déterminer  $P(s)$  pour avoir l'expression analytique de  $g_1(\tau)$ . En effet,  $P(s)$  dépend de la forme de l'échantillon, de sa taille, de la forme du faisceau laser et de la position du détecteur par rapport à celle du faisceau incident. Nous allons détailler les expressions de  $g_1(\tau)$  pour les deux configurations les plus populaires (transmission et retrodiffusion), en soulignant les différences.

### Transmission

Dans une expérience de *DWS* en transmission (figure 2.6), le faisceau laser éclaire l'un des côtés de l'échantillon et la lumière diffusée  $N$  fois est collectée par un détecteur placé du côté opposé.



**Figure 2.6** – Géométrie typique d'une expérience de diffusion multiple de la lumière *DWS* en transmission [31].

L'expression de  $g_1(\tau)$  pour des diffuseurs browniens dont le déplacement carré moyen est  $6D_0\tau$  s'écrit comme suit [31] :

$$g_1(\tau) = \frac{\left(\frac{L}{l^*} + \frac{4}{3}\right) \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}}{\left(1 + \frac{8\tau}{3\tau_c}\right) \sinh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}\right) + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}} + \frac{4}{3} \cosh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}\right)}, \quad (2.30)$$

avec  $\tau_c = 1/(k_0^2 D_0)$  le temps caractéristique des déplacements carrés moyens des diffuseurs.

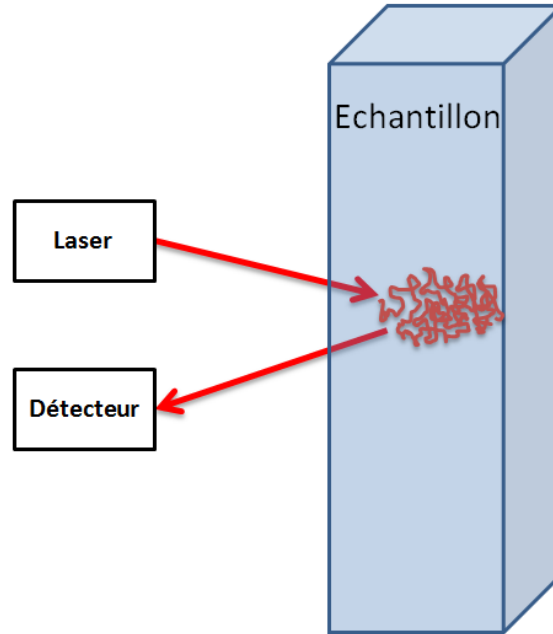
Plus généralement, pour des diffuseurs dont le déplacement carré moyen vaut  $\langle \Delta \vec{r}^2(\tau) \rangle$ , l'équation 2.30 donne :

$$g_1(\tau) = \frac{\left(\frac{L}{l^*} + \frac{4}{3}\right) \sqrt{\langle \Delta \vec{r}^2(\tau) \rangle} k_0^2}{\left(1 + \frac{4}{9} \langle \Delta \vec{r}^2(\tau) \rangle k_0^2\right) \sinh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\langle \Delta \vec{r}^2(\tau) \rangle} k_0^2\right) + \frac{4}{3} \sqrt{\langle \Delta \vec{r}^2(\tau) \rangle} k_0^2 + \frac{4}{3} \cosh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\langle \Delta \vec{r}^2(\tau) \rangle} k_0^2\right)} \quad (2.31)$$

### Rétrodiffusion

Dans une configuration de *DWS* en rétrodiffusion (figure 2.7), le faisceau laser éclaire l'un des côtés de l'échantillon et la lumière diffusée  $N$  fois est collectée par un détecteur placé du même côté.

L'expression de  $g_1(\tau)$  pour des diffuseurs browniens dont le déplacement carré moyen



**Figure 2.7** – Géométrie typique d'une expérience de diffusion multiple de la lumière en rétrodiffusion [31].

est  $6D_0\tau$  s'écrit comme suit :

$$g_1(\tau) = \frac{\sinh\left[\sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}\left(\frac{L}{l^*} - \frac{z_0}{l^*}\right)\right] + \frac{2}{3}\sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}} \cosh\left[\sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}\left(\frac{L}{l^*} - \frac{z_0}{l^*}\right)\right]}{\left(1 + \frac{8\tau}{3\tau_c}\right) \sinh\left[\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}\right] + \frac{4}{3}\sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}} \cosh\left[\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}\right]}, \quad (2.32)$$

avec, comme dans la section 2.2.2,  $\tau_c = 1/(k_0^2 D_0)$  le temps caractéristique des déplacements carrés moyens des diffuseurs et  $Z_0$  la distance parcourue par un photon avant le premier événement de diffusion.

Par contre, si on suppose que l'épaisseur  $L$  de l'échantillon est infinie (ce qui correspond, essentiellement, au cas des échantillons très fortement diffusants), l'équation 2.32 peut être simplifiée pour donner l'expression suivante :

$$g_1(\tau) = \frac{\exp\left(-\frac{z_0}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}\right)}{\frac{2}{3} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}}, \quad (2.33)$$

Cette expression en forme d'exponentielle étirée, reflète une large distribution de temps de décroissance, due à la large variabilité de la longueur des chemins optiques parcourus par les photons dans la configuration de *DWS* en rétrodiffusion. L'expression 2.33 peut être encore simplifiée, en introduisant un paramètre  $\gamma = \langle z_0 \rangle + \frac{2}{3}$  qui dépend de la configuration du montage [31], pour donner :

$$g_1(\tau) = \exp\left(-\gamma \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_c}}\right) \quad (2.34)$$

L'équation 2.34 peut être généralisée au cas de diffuseurs ayant un déplacement carré moyen qui vaut  $\langle \Delta \vec{r}^2(\tau) \rangle$ , en obtenant :

$$g_1(\tau) = \exp\left(-\gamma \sqrt{k_0^2 \langle \Delta \vec{r}^2(\tau) \rangle}\right) \quad (2.35)$$

### 2.2.3 Méthode *multispeckle* (DLS et DWS)

Jusqu'à maintenant, quelles que soient la technique et la configuration utilisées (*DLS* ou *DWS*, en transmission ou en rétrodiffusion), nous avons implicitement fait l'hypothèse que le détecteur utilisé a un seul élément, comme dans le cas d'un photomultiplicateur ou d'une photodiode. Ce type de détecteur permet de collecter la lumière diffusée par l'échantillon à partir d'un seul speckle. Afin d'obtenir une précision statistique suffisante en utilisant ce type de détecteur, il faut réaliser des moyennes sur des temps beaucoup plus importants que le temps caractéristique  $\tau_c$  de la relaxation du système étudié. Typiquement, une expérience nécessite une durée de  $\sim 10^3 - 10^4$  fois  $\tau_c$ .

Pour les systèmes présentant une dynamique lente, il n'est plus possible en pratique d'utiliser l'équation 2.10 en moyennant sur une période  $T \gg \tau_c$  pour déterminer la fonction d'auto-corrélation  $g_1(\tau)$ . Pour corriger ce problème, il est possible d'utiliser des capteurs à multi-éléments de type caméra CCD ou CMOS, permettant de mesurer simultanément le signal de plusieurs speckles [33, 34, 35, 36] grâce à leurs matrices de pixels.

En *DLS*, ce type de détecteurs permet typiquement de sonder plusieurs vecteurs d'ondes  $\vec{q}$  très proches, car le capteur définit un petit angle solide axé autour d'une direction de propagation bien définie de la lumière diffusée. Le fait de pouvoir échantillonner l'intensité diffusée sur un nombre important de pixels de la caméra permet de palier à la non ergodicité d'un système ou à la nécessité de moyennner sur des temps très longs. Ainsi, il est possible de calculer des fonctions de corrélation statistiquement

indépendantes pour chaque pixel, les moyenner et enfin moyenner le résultat sur une période  $T$  pour obtenir la fonction d'auto-corrélation d'intensité  $g_2(\tau) - 1$ , 2.36.

$$g_2(\tau) - 1 = \left\langle \frac{\langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t + \tau) \rangle_p} \right\rangle_T - 1, \quad (2.36)$$

avec  $I_p(t)$ ,  $I_p(t + \tau)$  les intensités mesurées aux temps  $t$  et  $t + \tau$  pour le  $p$ -ième pixel,  $\langle \dots \rangle_p$  la moyenne sur les pixels et  $\langle \dots \rangle_T$  la moyenne sur le temps.

On remarque que cette moyenne est physiquement correcte, car les propriétés statistiques des fluctuations temporelles de l'intensité mesurées par chaque pixel sont semblables, vu que les vecteurs  $\vec{q}$  sondés sont très proches. En DWS, les propriétés statistiques de l'intensité diffusée dépendent très faiblement de la position du capteur : la moyenne multispeckle est donc bien définie aussi en régime de diffusion multiple.

Le nombre important de speckles permet d'augmenter la précision de la mesure et de réduire la durée totale de l'expérience d'un facteur de l'ordre du nombre de speckles échantillonnés (typiquement  $\gtrsim 10^4$ ), par rapport à une expérience avec un détecteur à un seul élément.

Pour le cas de systèmes non-ergodiques, il est essentiel de noter que la fonction d'auto-corrélation est moyennée sur tous les pixels, dans un premier temps, avant d'être normalisée. Cet ordre est important, car il permet d'avoir la fonction d'auto-corrélation correctement normalisée. Par ailleurs, le volume diffusant doit être statistiquement représentatif de tout l'échantillon pour obtenir une moyenne d'ensemble correcte à partir d'une moyenne sur les pixels.

Ainsi, en utilisant cette méthode multispeckle, il est possible d'étudier des systèmes présentant des dynamiques microscopiques lentes, et de suivre leurs évolutions au cours du temps (phénomènes de vieillissement) sur des plages de temps très larges, allant de quelques secondes à des jours.

Enfin, la méthode mutispeckle a ses propres limitations. L'analyse des systèmes où l'intensité diffusée est faible reste un point parfois bloquant [36], car les caméras CMOS ou CCD sont moins sensibles qu'un phototube ou une photodiode. D'autre part, malgré les progrès réalisés dans la fabrication des caméras, le bruit électronique reste considérablement plus important que celui d'un phototube. Il faut noter aussi que le taux d'acquisition des images d'une caméra (CCD ou CMOS) limite le plus petit retard entre deux images qu'on peut analyser. En pratique, il est difficile d'avoir des retards  $\tau \langle 1ms$ .

#### 2.2.4 Corrélation résolue dans le temps (TRC)

Cette sous-section sera consacrée à introduire les bases de la technique multispeckle de corrélation résolue dans le temps (*TRC*, *Time Resolved Correlation*) qui nous a permis de suivre dans le temps l'évolution de la dynamique microscopique des systèmes étudiés. Pour plus de détails sur cette technique, voir les références [37] et [38].

Pour l'acquisition des images de speckles à des intervalles de temps réguliers, on utilise une caméra (CMOS dans nos montages). Tout mouvement de diffuseur au cours

du temps engendre un changement de l'intensité des figures speckles (figure 2.2). On peut quantifier les fluctuations des speckles au cours du temps, en introduisant le degré de corrélation entre deux images de speckles aux temps  $t$  et  $t + \tau$ ,  $c_I(t, \tau)$  :

$$c_I(t, \tau) = \frac{\langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t + \tau) \rangle_p} - 1, \quad (2.37)$$

avec  $I_p(t)$ ,  $I_p(t + \tau)$  les intensités mesurées aux temps  $t$  et  $t + \tau$  sur le  $p$ -ième pixel,  $\langle \dots \rangle_p$  la moyenne sur les pixels. La normalisation de l'équation 2.37 protège les  $c_I(t, \tau)$  d'une éventuelle fluctuation de l'intensité du laser au cours de l'expérience.

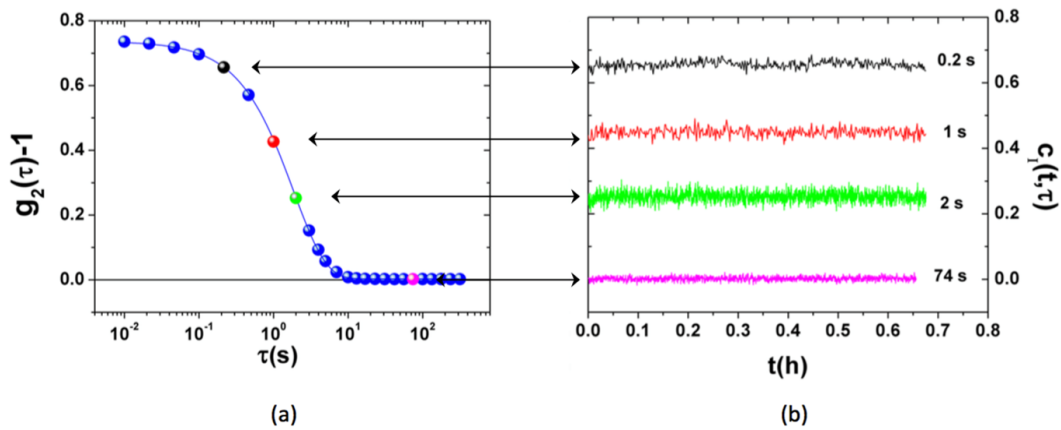
Si on moyenne sur un intervalle de temps  $T$  des degrés de corrélations à différents retards  $\tau$ , on obtient le carré des fonctions de corrélation  $g_1(\vec{q}, \tau)$  communément mesurées dans les expériences de diffusion de la lumière :

$$g_2(\tau) - 1 = \langle c_I(t, \tau) \rangle_T, \quad (2.38)$$

où  $T$  est choisi de façon à éviter tout changement des degrés de corrélations  $c_I(t, \tau)$  dû au vieillissement.

La figure 2.8 présente un exemple d'une fonction d'auto-corrélation  $g_2(\tau) - 1$  pour une suspension de particules browniennes de mélamine dispersées dans un mélange eau/glycérol (2/98 %w), obtenue en moyennant les degrés de corrélations  $c_I(t, \tau)$  sur un intervalle de temps  $T$  [39].

Il faut noter qu'un traitement d'images, consistant à soustraire le bruit électronique de la caméra et l'éventuel signal existant quand le laser est éteint, est nécessaire avant de calculer la fonction  $g_2$  [37]. À la différence de  $g_2(\tau) - 1$ , le degré de corrélation  $c_I(t, \tau)$  peut renseigner sur des éventuelles hétérogénéités temporelles de la dynamique.

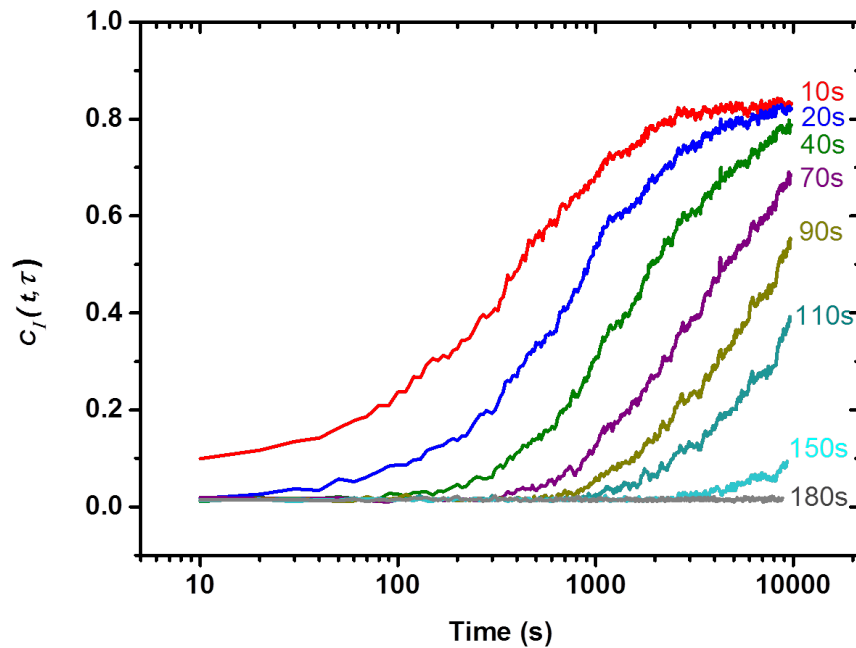


**Figure 2.8** – Fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée  $g_2(\tau) - 1$  et degré de corrélation  $c_I(t, \tau)$  :

- Fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée  $g_2(\tau) - 1$ .
- Degré de corrélation  $c_I(t, \tau)$  dans le cas d'une suspension diluée de particules browniennes de mélamine dispersées dans un mélange eau/glycérol (2/98 %w) [40], représenté en fonction du temps  $t$ , pour quatre retards temporelles  $\tau$ .

Maintenant, on va s'intéresser aux fluctuations des degrés de corrélation  $c_I(t, \tau)$ . À un retard  $\tau$  donné, ces variations peuvent avoir deux sources indépendantes :

- La dynamique microscopique intrinsèque à l'échantillon.
- Le bruit statistique causé par le nombre limité de speckles à partir desquels le  $c_I$  est obtenu.



**Figure 2.9** – Degrés de corrélation  $c_I(t, \tau)$  en fonction du temps  $t$ , pour huit retards temporels  $\tau$  (de 10s  $\rightarrow$  180s). L'échantillon est une éprouvette de PDMS réticulé (10%w B/C), avec des particules de  $TiO_2$ , serrée entre les mors de la machine de traction. On remarque une évolution des  $c_I(t, \tau)$  au cours du temps : l'échantillon n'a pas une dynamique stationnaire. Au bout d'un certain temps (nécessaire à l'équilibration), l'échantillon atteindra une dynamique stationnaire ( $c_I(t, \tau)$  constants) et il sera possible de calculer  $g_2(\tau) - 1$  à partir de l'équation 2.38.

On va commencer par aborder la deuxième source, car sa contribution est toujours présente, on l'appellera "bruit de mesure". Sa cause principale est le nombre de speckles à partir desquels le  $c_I$  est calculé. Il ne faut pas la confondre avec le bruit électronique corrigé en retranchant la moyenne sur les pixels des images enregistrées quand le laser est éteint.

Contrairement à la deuxième source, la contribution de la première source n'existe que si la dynamique est hétérogène au cours du temps. Elle constitue donc l'information physique à extraire des fluctuations à partir des  $c_I(t, \tau)$  pour détecter les hétérogénéités dynamiques du système.

Dans nos propres expériences, on a remarqué que des changements de l'environnement externe (dans la salle des expériences) affectent les  $c_I(t, \tau)$  calculés. En effet, les cycles de la climatisation dans la salle induisaient des changements de températures

qui génèrent des fluctuations sur les  $c_I(t, \tau)$ .

Pour corriger cela, on a mis une boîte en polystyrène pour couvrir tout le montage et le protéger des cycles de la climatisation en réduisant les fluctuations de température. Cela a permis de réduire significativement les variations des degrés de corrélation  $c_I(t, \tau)$  dues à des changements non-contrôlés de la température dans la pièce.

Il faut noter que la méthode *TRC* est valable quand la caméra est placée dans le champ lointain (par exemple, CMOS placée dans le plan focal d'une lentille), mais aussi dans le cas de configuration de formation d'image.

La section 2.3 sera dédiée à expliquer en détails cette deuxième configuration qui sera adoptée systématiquement dans cette thèse.

### 2.3 Configuration d'imagerie, *Photon Correlation Imaging (PCI)*

Dans la section précédente 2.2, la technique de diffusion dynamique de la lumière a été introduite telle qu'elle est traditionnellement et le plus communément utilisée ; dans une configuration sans résolution spatiale. Dans ce cas, le détecteur est éclairé par des photons qui peuvent émerger de tout endroit du volume diffusant.

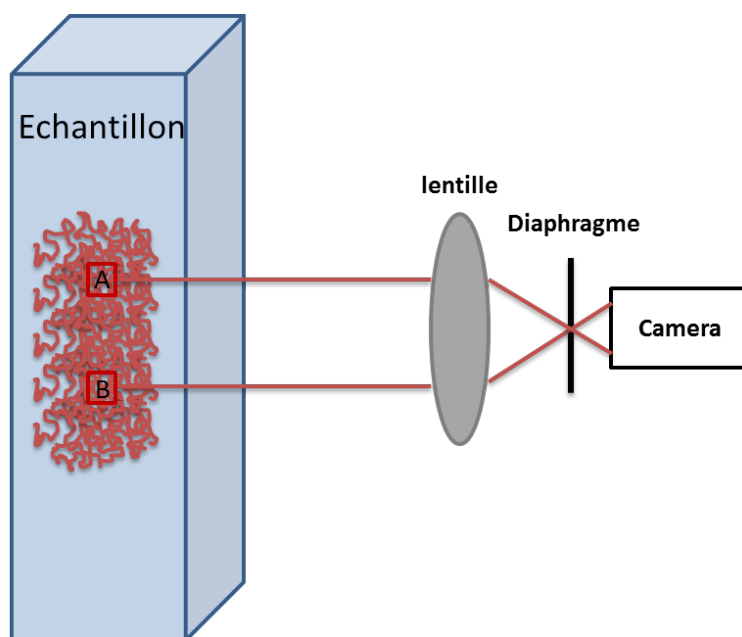
Une autre approche peut être adoptée, dite *PCI* (Photon Correlation Imaging) [41], permettant d'offrir une résolution spatiale sur l'échantillon à analyser.

La *PCI* peut fournir des informations résolues spatialement sur la dynamique d'un système. La *PCI* est une extension de la *TRC* qui permet de mesurer une fonction de corrélation d'intensité résolue temporellement et spatialement. Par rapport à la configuration *TRC* décrite dans la section 2.2.4, les principaux changements concernent les éléments optiques utilisés pour collecter la lumière (figure 2.10).

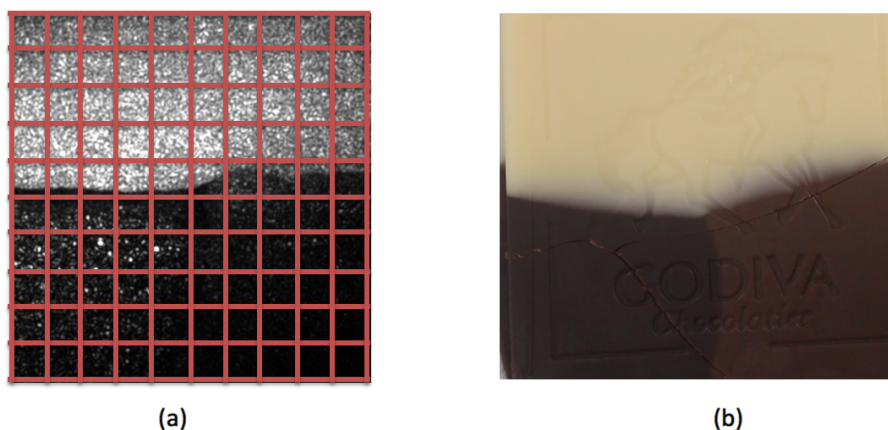
La configuration *PCI* peut être appliquée à plusieurs angles de diffusion, notamment en transmission, à  $90^\circ$  ou bien en rétrodiffusion.

Au lieu de collecter la lumière diffusée dans le champ lointain, ici on forme une image du volume diffusant sur un détecteur à multi-éléments, par exemple une caméra CCD ou CMOS, avec un grossissement typiquement relativement faible, de l'ordre de 1. À noter que l'image est formée en utilisant uniquement la lumière diffusée dans un intervalle d'angles centrés autour d'un angle de diffusion bien défini, grâce à l'utilisation d'un diaphragme comme le montre la figure 2.10.





**Figure 2.10** – Représentation schématique de la partie optique dans une configuration d'imagerie *PCI*.



**Figure 2.11** – Images speckles et photo d'un morceau de chocolat avec trois régions correspondant à des chocolats différents : blanc, noir et au lait.

- a) Image typique des speckles enregistrée dans une expérience *PCI*, divisée en régions d'intérêt (ROIs).
- b) Photo de l'échantillon avec la lumière blanche.

La figure 2.11.a représente une image typique de speckles enregistrée dans une expérience *PCI* au cours de cette thèse ; on y voit clairement une différence entre les trois régions qu'on identifie sur l'image 2.11.b prise avec la lumière blanche (sans laser).

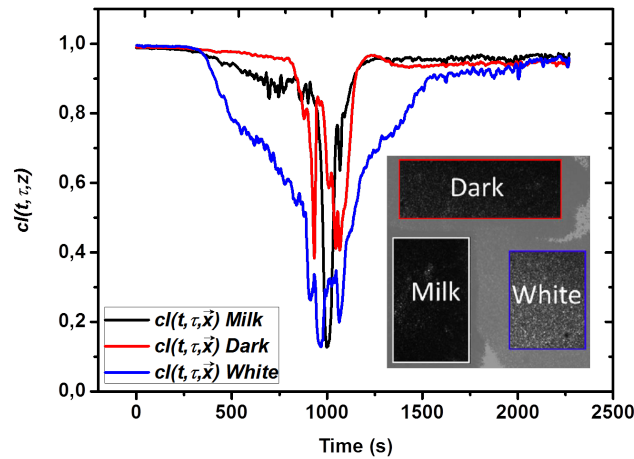
Par contre, si on regarde les speckles d'un seul compartiment, ils sont similaires à ceux obtenus avec une configuration conventionnelle (du champ lointain), où les speckles sont formés par la lumière émise par l'ensemble du volume de diffusion.

Dans une expérience *PCI*, chaque speckle dans une image ne reçoit que la contribution

des diffuseurs situés dans un petit volume centré autour de la zone correspondante dans l'échantillon. Donc, grâce à la géométrie d'imagerie, les fluctuations d'intensité d'un speckle donné sont donc liées à la dynamique d'une petite région très bien localisée de l'échantillon illuminé.

Le traitement d'image pour la PCI est schématisé sur la figure 2.11.a : on divise l'image speckle en régions d'intérêt (ROIs) dont le côté correspond typiquement à  $15 - 50 \mu\text{m}$  sur l'échantillon. Ensuite, un degré de corrélation local,  $c_I(t, \tau, \vec{x})$ , est calculé pour chaque ROI, en utilisant l'équation 2.37, où maintenant la moyenne est faite sur les pixels appartenant à la ROI en position  $\vec{x}$ .

La figure 2.12 représente l'évolution temporelle du  $c_I(t, \tau, \vec{x})$  pour un retard de temps ( $\tau$ ) fixé (à 1s ici) pour trois ROIs de trois régions différentes d'un même morceau de chocolat soumis à une rampe de température.

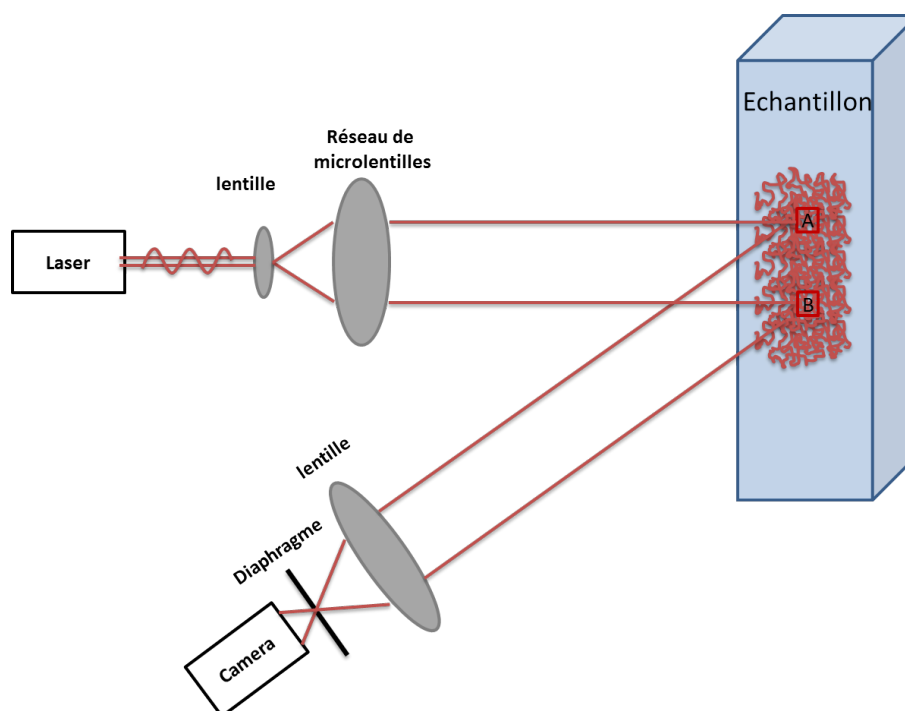


**Figure 2.12** – Évolution temporelle du  $c_I(t, \tau, \vec{x})$  pour un retard  $\tau = 1\text{s}$  pour trois ROIs de trois régions différentes d'un même morceau de chocolat soumis à une rampe de température

On voit qu'il est possible de suivre la dynamique microscopique pour différentes ROIs sur l'échantillon, on remarque une décorrélation (une chute) autour de  $t = 1000\text{s}$  qui touche toutes les ROIs. Par contre, elle ne commence pas en même temps pour toutes les ROIs. À partir de ce résultat, on peut construire une carte de l'activité dynamique de plusieurs ROIs qui nous permet non seulement de suivre la dynamique microscopique, mais aussi de vérifier l'homogénéité des événements microscopiques qu'on souhaite suivre. Vous pouvez trouver une explication physique plus détaillée de ce résultat avec plus d'exemples dans le chapitre 3.

Cette mesure a été faite en **configuration d'imagerie** et en **rétrodiffusion** 2.13. Il faut noter que cette configuration sera celle utilisée dans la grande majorité des résultats de cette thèse.

La figure 2.13 représente la configuration typique d'une expérience de diffusion multiple de la lumière (DWS) en rétrodiffusion et résolue spatialement. Afin que chaque région du détecteur corresponde à une région bien définie sur l'échantillon, une lentille doit être rajoutée entre la caméra et l'échantillon pour permettre la résolution spatiale sur l'image speckle collectée [41, 42].



**Figure 2.13** – Représentation schématique de la géométrie typique d'une expérience de diffusion multiple de la lumière en rétrodiffusion et résolue spatialement [31].

### 2.3.1 Mesure d'un déplacement rigide par corrélation d'images speckles

La configuration *imagerie* dans une expérience de diffusion dynamique de lumière permet d'enregistrer une série d'images speckles avec un capteur à multi-éléments (CCD, CMOS). Ensuite chaque image est divisée en régions d'intérêt (ROIs) qui correspondent à des zones bien déterminées sur l'échantillon pour le calcul de corrélation, l'analyse et les interprétations physiques.

L'analyse de ces images nous permet d'avoir accès à deux informations distinctes importantes : la première est liée à la dynamique microscopique de l'échantillon, la deuxième est liée à d'éventuels déplacements rigides. Cela représente un atout extrêmement important pour la caractérisation des milieux qui présentent à la fois des réarrangements microscopiques et des déplacements rigides. Dans le cadre de cette thèse, un exemple est la caractérisation de matériaux à base de polymères soumis à une déformation lors d'un essai mécanique [24].

Pour simplifier l'explication, on va supposer, dans un premier temps, que l'échantillon à analyser soit parfaitement figé (il n'y a aucun déplacement rigide) et présente une dynamique microscopique. Cette dynamique va engendrer des fluctuations des speckles, ce qui engendrera une chute du degré de corrélation  $c_l$  à un retard déterminé  $\tau$ . On se retrouvera dans la situation déjà discutée dans section 2.2.4, le niveau de la chute de corrélation sur le retard  $\tau$  nous renseigne sur la rapidité de la dynamique microscopique de l'échantillon.

Maintenant, si l'échantillon ne présente aucune dynamique microscopique mais qu'il translate (on suppose donc que les fluctuations des speckles sont négligeables

par rapport à leurs déplacements rigides), l'image speckle va effectuer la même translation. Des speckles appartenant à une certaine ROI dans une image prise au temps  $t$  seront décalés dans la même ROI dans une image prise à un temps  $t + \tau$ , avec  $\tau$  est un retard choisi de telle sorte qu'on puisse négliger la dynamique par rapport au déplacement rigide.

Le déplacement peut être estimé en calculant le déplacement (en pixels) nécessaire pour que la ROI de la seconde image maximise son degré de corrélation (sa "ressemblance") avec la ROI correspondante de la première image.

En répétant cette procédure pour chaque ROI de l'image, on obtient un champ de déformation de toute la surface de l'échantillon.

Techniquement parlant, la méthode est basée sur le calcul de la cross-corrélation spatiale [9]. Pour expliquer les détails du traitement effectué, je vais suivre la démarche de la référence [42]. Des résultats obtenus en appliquant cette méthode lors de tests de traction sur des polymères seront présentés dans le chapitre 4.

Afin de mesurer les déplacements  $\delta x$  et  $\delta y$ , qui correspondent respectivement aux directions horizontale et verticale, on cherche à maximiser le niveau de la cross-corrélation  $\text{corr}[I, J]$  entre les deux images  $I$  et  $J$  séparées par le retard  $\tau$  :

$$\text{corr}[I, J](k, l) = \frac{\text{covar}[I, J](k, l)}{\sqrt{\text{var}[I]\text{var}[J]}} \quad (2.39)$$

Avec :

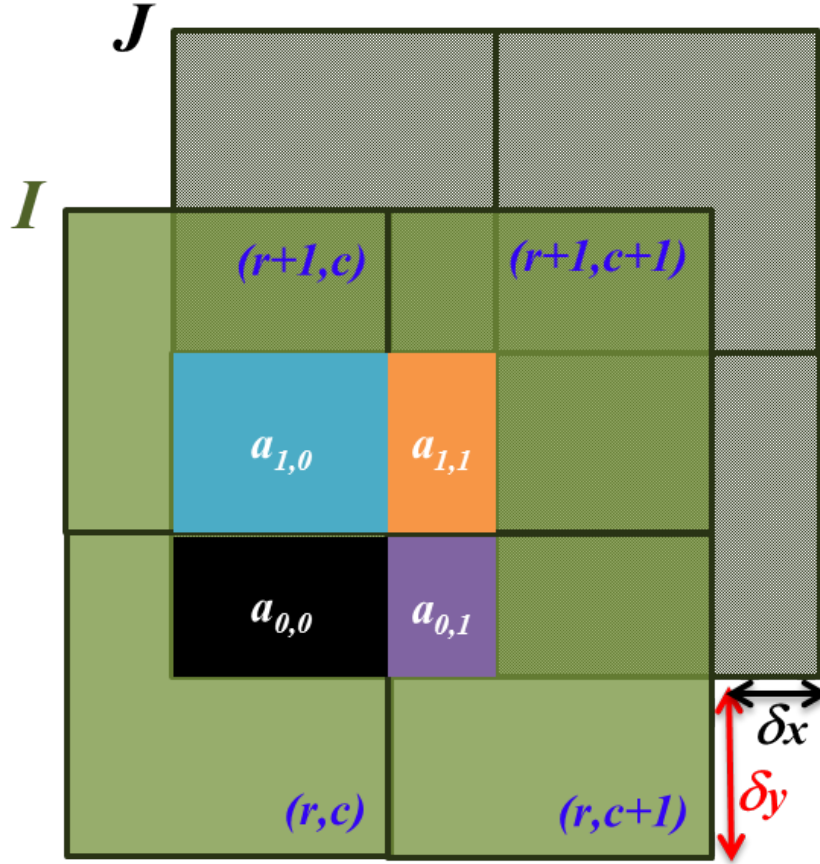
$$\begin{aligned} & \text{covar}[I, J](k, l) \\ &= \sum_{r, c} I_{r, c} J_{r+k, c+l} - \sum_{r, c} I_{r, c} \sum_{r, c} J_{r+k, c+l} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\text{var}[I] = \sum_{r, c} I_{r, c}^2 - \left( \sum_{r, c} I_{r, c} \right)^2. \quad (2.41)$$

$I_{r, c}$  est l'intensité enregistrée à un temps  $t$  sur le pixel de coordonnées  $r$  et  $c$ ,  $J_{r, c}$  est l'intensité sur le même pixel, mais enregistrée à l'instant  $t + \tau$ ,  $k$  et  $l$  sont les déplacements selon les directions des lignes et des colonnes, respectivement, exprimés en pixels. Les sommes dans les équations 2.40 et 2.41 sont faites sur toutes les lignes et les colonnes de telle sorte que  $r$ ,  $r + k$ ,  $c$  et  $c + l$  ne dépassent pas la taille de l'image initiale. Afin d'augmenter l'efficacité de l'analyse, on calcule la  $\text{covar}[I, J]$  dans l'espace de Fourier : la transformée de Fourier est calculée pour les intensités sur les deux images,  $\tilde{I}$  et  $\tilde{J}$ , à l'aide un algorithme FFT [43], ensuite on fait la transformée de Fourier inverse du produit  $\tilde{I}\tilde{J}$  pour déterminer  $\text{covar}[I, J]$ . C'est les coordonnées du maximum ('le pic') de  $\text{corr}[I, J]$  qui donnent les déplacements,  $\delta x$  et  $\delta y$ , dans les deux directions avec la résolution d'un pixel [42, 44].

Jusqu'à maintenant, la méthode décrite permet de mesurer des déplacements rigides avec une résolution supérieure ou égale à un pixel. La prochaine étape sera consacrée à introduire un calcul complémentaire [42] permettant d'améliorer la résolution en mesurant des déplacements inférieurs à un pixel.

Dans un premier lieu, on fait l'hypothèse que l'image  $J$  est identique à l'image initiale  $I$  (voir figure 2.14), mis à part le décalage  $(\delta x, \delta y)$ .



**Figure 2.14** – Représentation schématique des  $a_{i,j}$  correspondant aux aires de superposition entre le pixel  $J_{r,c}$  et l'image  $I$ , ainsi que les déplacements  $(\delta x, \delta y)$ .

Il est alors possible d'exprimer l'intensité  $J_{r,c}$  par une moyenne pesée des intensités des pixels de l'image  $I$ . Théoriquement, si  $\delta x$  ou  $\delta y$  sont inférieurs à un pixel, il faudrait un nombre infini de termes pour évaluer  $J_{r,c}$  [45], mais pratiquement une interpolation linéaire peut suffire, et permet des calculs plus simples.

Ceci nous permet d'écrire l'intensité  $J_{r,c}$  d'un pixel donné (de l'image  $J$ ) comme une combinaison linéaire des intensités des quatre pixels de l'image  $I$  qui superposent le pixel  $J_{r,c}$  (voir figure 2.14) :

$$J_{r,c} = a_{0,0}I_{r,c} + a_{1,0}I_{r+1,c} + a_{0,1}I_{r,c+1} + a_{1,1}I_{r+1,c+1} \quad (2.42)$$

Avec  $a_{i,j}$  correspondent aux aires de superposition entre le pixel  $J_{r,c}$  et l'image  $I$  (voir figure 2.14).

Maintenant, on va prendre en considération le fait qu'il est possible que l'échantillon analysé présente une dynamique microscopique. Dans ce cas, la dynamique de

l'échantillon engendre une fluctuation des speckles, et l'image  $J$  ne sera plus identique à l'image  $I$ .

Le cas échéant, on fait l'hypothèse que l'équation 2.42 permet toujours d'exprimer l'intensité sur chaque pixel. Ensuite, pour déterminer les déplacements  $(\delta x, \delta y)$ , on cherche à maximiser la ressemblance des deux images au sens des moindres carrés, en utilisant la fonction 2.43 [42] :

$$\chi^2(a_{-1,-1}, \dots, a_{1,1}) = \sum_{r,c} \sum_{\substack{-1 \leq i \leq 1 \\ -1 \leq j \leq 1}} (a_{i,j} I_{r+i,c+j} - J_{r,c})^2 \quad (2.43)$$

Les coefficients  $\{a_{i,j}\}$  sont directement liés aux déplacements  $\delta x$  et  $\delta y$ . Ces coefficients sont calculés en imposant  $\partial \chi^2 / \partial a_{i,j} = 0$ , ce qui génère neuf équations linéaires :

$$\sum_{r,c} \left[ I_{r+i,c+j} \left( \sum_{\substack{-1 \leq k \leq 1 \\ -1 \leq l \leq 1}} a_{k,l} I_{r+k,c+l} - J_{r,c} \right) \right] = 0, \quad (2.44)$$

où  $i, j = -1, 0, 1$ . La résolution de ces équations a pour but de minimiser  $\chi^2$ . Avec les calculs adéquats, on obtient un système linéaire avec la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{b} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{x} \quad (2.45)$$

Avec :

$$b_h = \text{covar}[I, J](f(h), g(h)) \quad (2.46)$$

$$M_{h,i} = \text{covar}[I, I](f(h) - f(i), g(h) - g(i)) \quad (2.47)$$

$$x_h = a_{f(h), g(h)} \quad (2.48)$$

$$f(h) = (h - 1) \% 3 - 1 \quad (2.49)$$

$$g(h) = h \% 3 - 2 \quad (2.50)$$

où  $h, i = 1, 2, \dots, 8, 9$ , et l'opérateur % indique la division entière.

Il faut noter que plusieurs méthodes standards permettent de résoudre les équations ci-dessus. Ici, on a opté pour un algorithme de décomposition en valeurs singulières [43].

Par ailleurs, les composantes de  $\mathbf{b}$  sont déjà calculées (à travers les équations 2.39 et 2.40) pour les déplacements supérieurs ou égaux à un pixel. Pour  $\mathbf{x}$ , les coefficients  $a_{i,j}$  sont donnés par l'équation 2.48. Ensuite, il faut calculer  $\text{covar}[I, I]$  pour déterminer  $\mathbf{M}$ . Finalement, on peut calculer les déplacements  $\delta x$  et  $\delta y$  avec une précision meilleure qu'un pixels selon :

$$\delta x = \sum_{-1 \leq j \leq 1} \left( j \sum_{-1 \leq i \leq 1} a_{i,j} \right) / \sum_{\substack{-1 \leq i \leq 1 \\ -1 \leq j \leq 1}} a_{i,j} \quad (2.51)$$

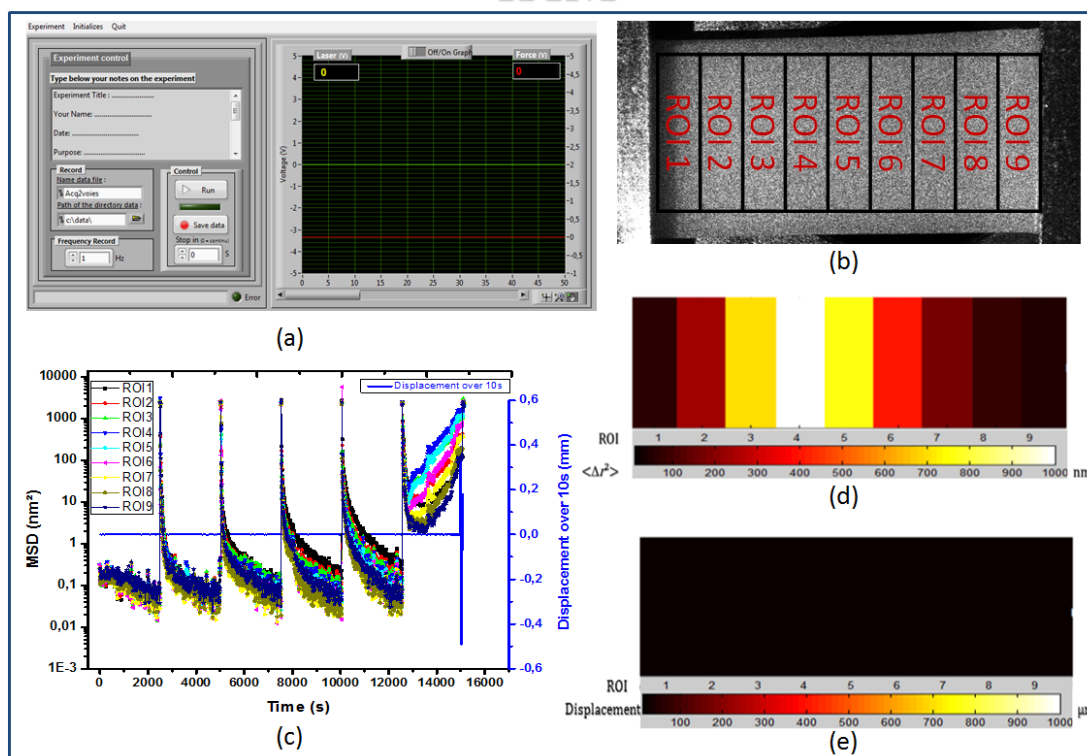
$$\delta y = \sum_{-1 \leq i \leq 1} \left( i \sum_{-1 \leq j \leq 1} a_{i,j} \right) / \sum_{\substack{-1 \leq i \leq 1 \\ -1 \leq j \leq 1}} a_{i,j}. \quad (2.52)$$

### 2.3.2 Automatisation sous Matlab

Afin de proposer une information simple et limpide, les images enregistrées lors d'une expérience de diffusion de la lumière multispeckle doivent être traitées. Un logiciel écrit en langage C++, déjà existant au laboratoire, a été utilisé pour calculer le degré de corrélation et les déplacements rigides en pixel [44]. Mais, malgré la richesse de l'information que ce logiciel offre, elle n'est pas directement exploitable. Le logiciel donne en sortie plusieurs fichiers extrêmement longs, où l'information est noyée au milieu de milliers de lignes de texte.

Pour remédier à ce problème, j'ai développé un programme permettant d'avoir une information optimale, plus intuitive à comprendre et offrant plusieurs possibilités.

## IHM



**Figure 2.15** – Exemple de l'Interface Homme-Machine que les logiciels utilisés permettent d'avoir :

- a) Fenêtre permettant la visualisation et l'acquisition de la force et du déplacement lors des essais mécaniques.
- b) Image speckle de l'échantillon mettant en évidence les différentes ROIs.
- c) Le déplacement carré moyen (MSD)  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau) \rangle$  et les déplacements rigides  $\delta x(t, \tau)$  pour un retard  $\tau = 10s$  pour plusieurs ROIs.
- d) Cartographie en code couleur de l'activité microscopique d'un échantillon de polymère pour les différentes ROIs lors d'une mesure de relaxation de force à une déformation fixée.
- e) Cartographie en code couleur des déplacements rigides de la surface d'un échantillon de polymère pour les différentes ROIs lors d'une mesure de relaxation de force à une déformation fixée.

La figure 2.15 présente un exemple de l'interface Homme-machine que le logiciel permet de proposer. En premier lieu, il permet de suivre le degré de corrélation  $c_I(t, \tau)$ , le déplacement carré moyen  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau) \rangle$  et les déplacements rigides  $\delta x(t, \tau)$  et  $\delta y(t, \tau)$  pour un ou plusieurs retard(s) donné(s)  $\tau$  et pour une ou plusieurs ROIs sur un même graphique (fig. 2.15c). Par ailleurs, le logiciel permet de construire des cartographies en code couleur et des films de l'activité microscopique de l'échantillon (fig. 2.15d) et des déplacements rigides de sa surface (fig. 2.15e).

D'autre part, le programme offre d'autres possibilités qui sont plus sophistiquées, comme la définition d'une façon automatique des ROIs (fig. 2.15b), la détermination du temps caractéristique de la dynamique de l'échantillon analysé, la possibilité de recalculer des fonctions de corrélation sur une courbe maîtresse et le calcul de l'aire sous la courbe de corrélation qui, dans certains cas, est l'indicateur le plus fiable et le plus sensible à tout changement microscopique.



**À retenir :**

- La diffusion dynamique de la lumière permet de suivre la dynamique microscopique de systèmes mous, en mesurant la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée.

$$g_2(q, \tau) = 1 + \beta [g_1(q, \tau)]^2$$

- Les propriétés optiques de la matière à analyser jouent un rôle important dans le choix de la configuration (transmission ou rétrodiffusion) et déterminent le régime de diffusion (simple ou multiple).
- Quelle que soit la configuration et le régime de diffusion dynamique, deux types de détecteurs peuvent être utilisés :

- Soit un détecteur uni-élément (un phototube ou un photomultiplicateur), on parle alors de la DLS conventionnelle, adaptée au suivi des dynamiques rapides. Dans ce cas, la fonction d'auto-corrélation s'écrit comme suit :

$$g_2(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle_T}{\langle I(\vec{q}) \rangle_T^2}$$

où  $\langle \dots \rangle_T$  désigne une moyenne temporelle sur une durée  $T$ .

- Soit un détecteur multi-éléments (une caméra CCD ou CMOS) où chaque pixel constitue un détecteur indépendant. On parle alors de la MLS, adaptée au suivi des dynamiques lentes, et dans ce cas la fonction d'auto-corrélation s'écrit comme suit :

$$g_2(\tau) = \left\langle \frac{\langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t + \tau) \rangle_p} \right\rangle_T$$

$\langle \dots \rangle_p$  est une moyenne sur les pixels et  $\langle \dots \rangle_T$  désigne une moyenne temporelle sur une durée  $T$ .

- La méthode MLS offre la possibilité de travailler en configuration d'imagerie où chaque speckle ne reçoit que la contribution des diffuseurs situés dans un petit volume centré autour de la zone correspondante dans l'échantillon. Parmi les atouts de cette technique, c'est la mesure du déplacement rigide en se basant sur le calcul de cross-corrélation :

$$\text{corr}[I, J](k, l) = \frac{\text{covar}[I, J](k, l)}{\sqrt{\text{var}[I] \text{var}[J]}}$$

- L'interface Homme-machine développée permet d'avoir une information riche, simple et intuitive à comprendre.

# Chapitre 3

## Caractérisation de matériaux à base de corps gras

### Sommaire

---

<b>3.1 Généralités</b> . . . . .	<b>50</b>
3.1.1 Structure, cristallisation et polymorphisme . . . . .	50
3.1.2 Tempéragé et ensemencement . . . . .	54
<b>3.2 Évolution de la microstructure et blanchiment</b> . . . . .	<b>56</b>
<b>3.3 Outils et moyens d'investigation</b> . . . . .	<b>59</b>
<b>3.4 Phase transitions in polymorphic materials probed by space-resolved diffusing wave spectroscopy</b> . . . . .	<b>61</b>

---

*"Man needs difficulties in life because they are necessary to enjoy the success"*

A.P.J Abdul Kalam

Ce chapitre exposera des résultats obtenus en couplant un montage de diffusion multiple de la lumière (*PCI-DWS*) (section 2.3) avec une sollicitation thermique. On s'intéressera à la caractérisation des matériaux à base de corps gras, et principalement au chocolat, en réponse aux besoins exprimés de la part des industriels. Dans un premier temps, dans la section 3.1.1, on abordera les propriétés structurales de ce type de matériaux et les mécanismes engagés lors de la cristallisation (au cours de la fabrication). Ensuite, on s'intéressera à l'évolution de la microstructure et à son impact sur l'aspect visuel et gustatif du chocolat dans la section 3.2. Dans la section 3.3, on se focalisera sur les outils et les moyens utilisés pour caractériser ce genre de matériaux, en soulignant les différences entre eux en terme de sensibilité et de mécanismes physiques sondés par chaque instrument. Enfin, la section 3.4 contiendra les résultats des essais réalisés avec notre montage (*PCI-DWS* + sollicitation thermique) ainsi que des comparaisons avec des techniques plus communément utilisées pour caractériser ce type de matériaux.

## 3.1 Généralités

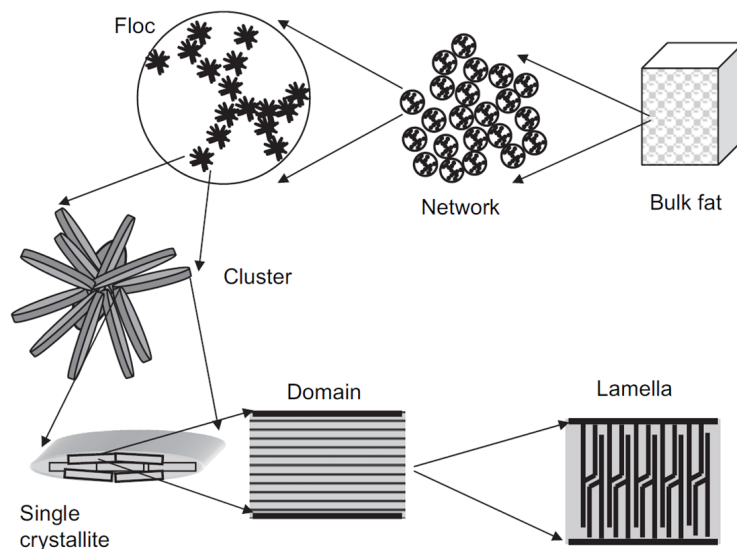
D'une manière générale, un matériau à base de corps gras se compose essentiellement d'un mélange de lipides sous forme liquide (huiles), pâteuse (beurres) ou solide (cires) à température ambiante. Les triglycérides représentent le constituant principal des corps gras d'origine végétale ou animale [46].

Le chocolat est un mélange de beurre de cacao, de sucre et de cacao. Son goût, son aspect visuel et sa texture en bouche dépendent fortement de l'origine des fèves, du processus de la fabrication, du transport et du stockage [47]. Ces paramètres, s'ils sont correctement contrôlés, déterminent l'obtention d'un chocolat de bonne qualité.

### 3.1.1 Structure, cristallisation et polymorphisme

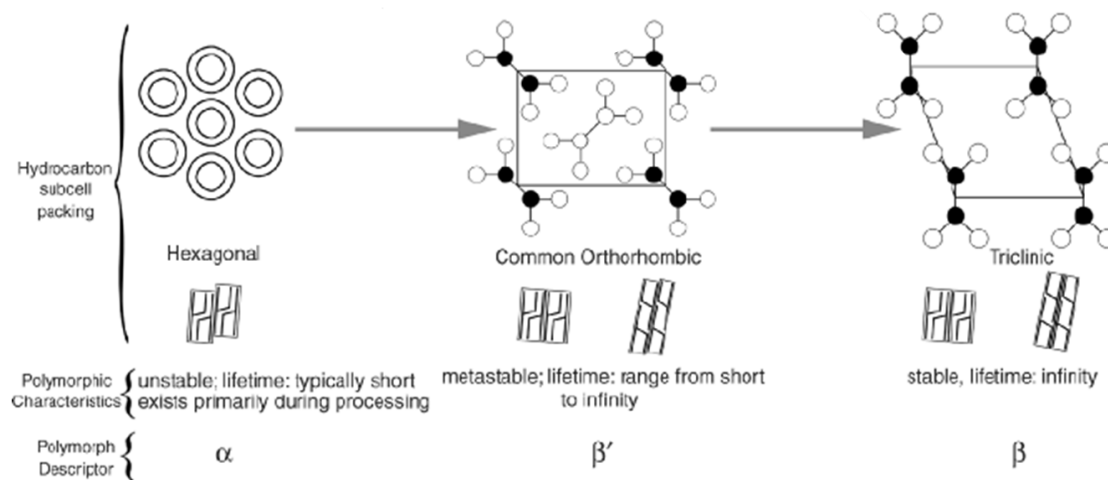
La majorité des matériaux à base de corps gras présentent une structure complexe qui peut être caractérisée à plusieurs échelles (figure 3.1). C'est cette structure qui définit toutes les propriétés du produit fini.

La formation d'un cristal passe toujours par deux étapes : une phase de nucléation (apparition des premières germes), suivie d'une phase de croissance. Ces étapes sont fortement dépendantes des conditions environnementales (température, humidité, etc). Une cristallisation rapide (refroidissement rapide) favorise la création de plusieurs microcristaux. Par contre, si la cristallisation est lente, les noyaux ont tendance à croître davantage et à donner des gros cristaux.



**Figure 3.1** – Représentation multi-échelle de la hiérarchie structurale dans les réseaux cristallins d'un matériau à base de corps gras, image tirée de [48].

La cristallisation des acides gras a été profondément étudiée dans la littérature [46, 48, 49]. D'une façon très générale, il est possible de différencier trois formes cristallines selon les arrangements des triglycérides.



**Figure 3.2** – Organisation des triglycérides selon la variété cristalline, image tirée de [49].

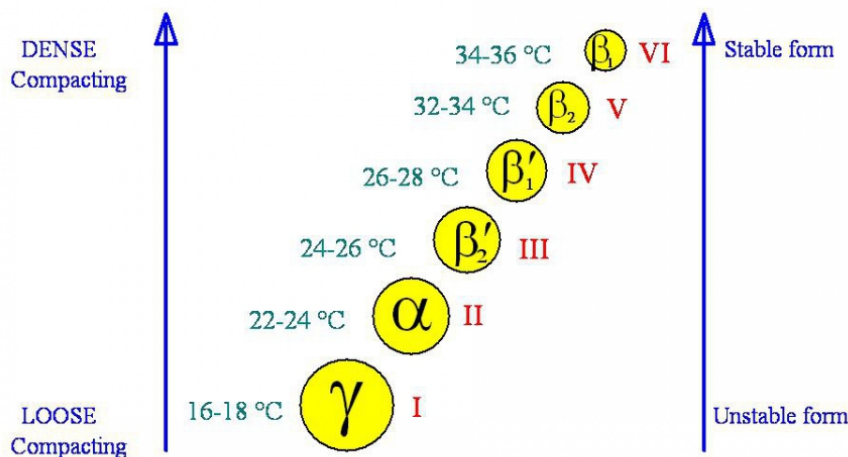
La première famille, c'est la forme polymorphique  $\alpha$ , elle se caractérise par un arrangement hexagonal, le moins stable des trois arrangements, et par des températures de fusion relativement faibles [47]. La deuxième forme polymorphique c'est la forme  $\beta'$ , elle se caractérise par un arrangement orthorhombique plus dense. Enfin, la forme polymorphique  $\beta$ , avec un arrangements triclinique, possède la meilleure stabilité sur le plan thermodynamique. Généralement cette stabilité est proportionnelle à la densité volumique des cristaux.

Les formes  $\alpha$  et  $\beta'$  possèdent la possibilité d'évoluer au cours du temps à travers des

transitions polymorphiques vers la forme  $\beta$ , plus stable sur le plan thermodynamique. Cette évolution, avec ce qu'elle implique pour les propriétés du produit fini, sera détaillée dans la section 3.2.

Dans le chocolat, le beurre de cacao représente la matrice du produit. Constitué principalement de triglycérides [50], comme abordé précédemment, il a la caractéristique de pouvoir cristalliser selon différentes formes polymorphiques.

Si on part de la classification générale des formes polymorphiques décrite ci-dessus (figure 3.2), pour le beurre de cacao, il est possible d'identifier une forme polymorphique supplémentaire  $\gamma$  moins dense que  $\alpha$  et de diviser chacune des formes  $\beta'$  et  $\beta$  en deux sous-formes, donnant respectivement  $\beta'_2, \beta'_1$  et  $\beta_2, \beta_1$  (figure 3.3)<sup>1</sup> [47, 52, 53, 54].



**Figure 3.3** – Représentation des six formes polymorphiques et leurs intervalles de températures de fusion selon [47].

Cette classification se base sur la densité, la stabilité et la température de fusion de chaque forme polymorphique.

Néanmoins, compte tenu des similarités des propriétés structurales et thermodynamiques des formes polymorphiques  $\beta'_2$  et  $\beta'_1$ , ils peuvent être assimilés à une seule forme polymorphique  $\beta'$  (comme dans la classification générale de la figure 3.2) [51].

Mis à part la forme polymorphique  $\beta VI$ , toutes les formes polymorphiques des triglycérides sont caractérisées par leurs capacités à évoluer au cours du temps, et on parlera alors de transitions polymorphiques. Les phases cristallines ont tendance

1. Dans la littérature [47], il est possible de trouver différentes notations pour désigner les formes polymorphiques (comme indiqué dans la figure 3.3), Form I =  $\gamma$ , Form II =  $\alpha$ , Form III =  $\beta'_2 = \beta III$ , Form IV =  $\beta'_1 = \beta IV$ , Form V =  $\beta_2 = \beta V$  et Form VI =  $\beta_1 = \beta VI$ . Dans la suite de la thèse, on utilisera la notation  $\gamma, \alpha, \beta', \beta V$  et  $\beta VI$  [51].

à évoluer vers des formes cristallines plus stables. Cette évolution est accompagnée par des changements structuraux (des cristaux plus denses et plus stables), thermodynamiques (des températures de fusion plus importantes) mais aussi de l'aspect visuel [55] (section 3.2).

La forme polymorphique désirée par les fabricants de chocolat est la forme  $\beta V$ , et cela pour plusieurs raisons. Tout d'abord, pour ses propriétés thermodynamiques ; avec une plage de température de fusion entre  $32^{\circ}C$  et  $34^{\circ}C$ , le chocolat fond dès qu'on le met en bouche, tout en restant solide quand on le prend entre les doigts. De plus, cette forme polymorphique permet une libération optimale de l'arôme en bouche. Par ailleurs, la taille et la densité de ses cristaux permettent d'avoir un effet brillant et lisse sur la surface, ainsi qu'un craquant agréable en mangeant.

D'autre part, la forme  $\beta V$  peut être conservée plusieurs mois avant la transition à la forme  $\beta VI$  (la plus stable), donc on minimise les risques liés aux transitions polymorphiques (section 3.2).

Pour avoir un chocolat avec les propriétés décrites ci-dessus, les chocolatiers doivent s'assurer que la forme polymorphique  $\beta V$  est le motif initial des cristaux qui vont croître pour constituer le réseau cristallin.

Pour ce faire, les moyens utilisés sont le tempérage ou l'ensemencement, qui seront détaillés par la suite dans la section 3.1.2.

### 3.1.2 Tempérage et ensemencement

On a vu précédemment que les différentes conditions de cristallisation donnent des cristaux plus ou moins stables, qui peuvent évoluer au cours du temps avec tous les risques liés aux transitions polymorphiques vis-à-vis des propriétés du produit (section 3.2).

Le but du tempérage ou de l'ensemencement est de former un réseau cristallin de forme polymorphique  $\beta V$ .

Le tempérage est un cycle thermique composé de cinq étapes qu'on impose au chocolat [47] :

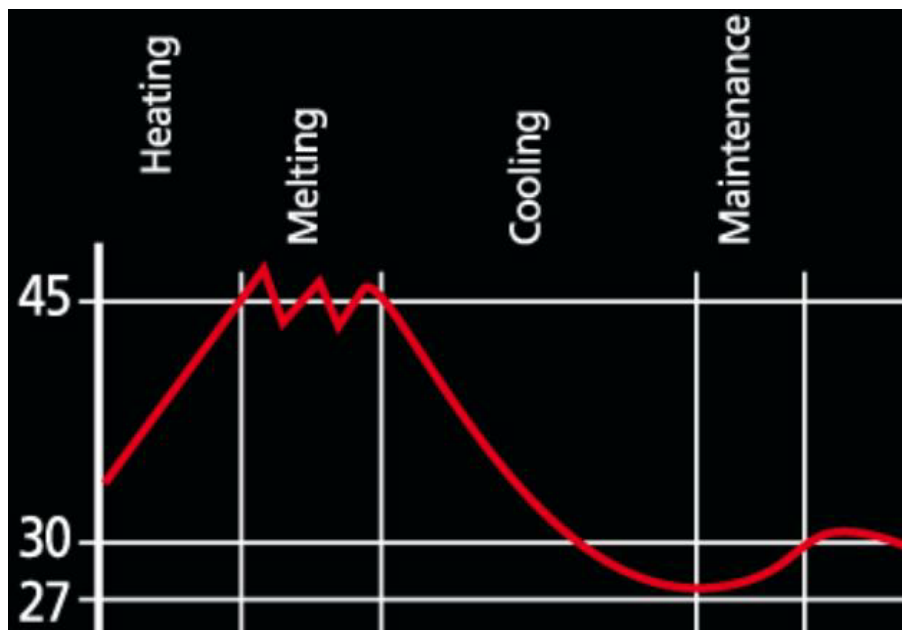


Figure 3.4 – Représentation du cycle thermique imposé pour tempérer le chocolat [47].

- On chauffe le chocolat jusqu'à 45°C.
- On le maintient quelques minutes à 45°C en le remuant dans le but d'effacer tout historique thermique.
- On le refroidit jusqu'à 27°C pour former les germes des différentes formes polymorphiques.
- On chauffe à 31°C pour détruire les germes instables, tout en gardant les germes de la forme polymorphique  $\beta V$ .
- On le refroidit à 20°C (dans un moule) pour encourager la croissance des cristaux stables  $\beta V$ .

Comme on vient de le décrire, le tempérage est fait par une machine destinée à une grande production de chocolat. Pour une production à petite échelle, une machine de tempérage est surdimensionnée. Les artisans chocolatiers tempèrent le chocolat à la main (figure 3.5).



**Figure 3.5** – Tempérage du chocolat à la main sur une table en marbre [47].

Cette technique est réalisée sur une table en marbre chauffée à des températures différentes dans des zones spécifiques. Le chocolat est versé sur l'une des zones les plus froides, où il est mélangé à l'aide d'un grattoir. En remuant en même temps, le chocolat refroidit et forme les germes des différentes formes polymorphiques. Ensuite, le chocolat est déplacé au niveau d'une zone plus chaude de la table pour faire fondre les formes instables. Enfin, il est étalé sur une zone plus froide pour finir la cristallisation. Cette technique demande le savoir-faire des artisans et reste réservée aux professionnels aguerris [47].

Une autre alternative au tempérage permettant de créer un réseau cristallin de la forme polymorphique stable  $\beta V$ , est l'ensemencement. On peut le décrire brièvement en cinq étapes [56, 57] :

- On fait fondre le chocolat à  $45^{\circ}\text{C}$  en le remuant dans le but d'effacer tout historique thermique.
- On laisse refroidir jusqu'à  $34 - 35^{\circ}\text{C}$  à température ambiante.
- On ajoute 1% de germes stables  $\beta V$ .
- On mélange activement en laissant refroidir jusqu'à  $31^{\circ}\text{C}$  à température ambiante.
- On le laisse refroidir à  $20^{\circ}\text{C}$  (dans un moule) pour encourager la croissance des cristaux stables  $\beta V$ .

C'est cette technique que j'ai utilisée pour tempérer le chocolat pour les essais présentés dans la section 3.4.

### Risques liés au tempérage

Un bon tempérage permet d'avoir un réseau de microcristaux stables  $\beta V$  de taille de l'ordre de  $10\mu\text{m}$ , ce qui permet d'avoir une structure homogène du chocolat [58]. Ils existent deux risques liés au tempérage :



- *Sur-tempérage* :

Si on crée trop de germes  $\beta V$ , le chocolat va cristalliser très rapidement, donnant une structure trop dense, et les noyaux ne pourront pas croître correctement pour donner une structure homogène, ce qui peut engendrer une structure poreuse et un aspect terne. Dans ce cas de figure on parlera de *sur-tempérage*.

Le problème le plus récurrent associé au sur-tempérage est l'hyper-viscosité du chocolat lors du moulage. En plus du risque de la porosité dû à la contraction rapide des cristaux, le chocolat va mal s'étaler au fond du moule créant des bulles.

- *Sous-tempérage* :

Si on ne crée pas assez de germes  $\beta V$ , il n'y aura pas assez de points de nucléations, on aura une cristallisation trop lente qui favorise l'apparition des formes polymorphiques instables, et les noyaux existants vont croître (pendant longtemps) pour donner des cristaux trop grands, de taille  $> 10\mu m$ , ce qui peut engendrer une structure trop dure et fissurée. Dans ce cas, on parlera de *sous-tempérage*.

Le problème le plus récurrent associé au sous-tempérage est le blanchiment gras (section 3.2) dû à l'évolution de la microstructure.

## 3.2 Évolution de la microstructure et blanchiment

Comme on l'a vu dans la section 3.1.1, le chocolat est un matériau qui présente une microstructure complexe qui peut évoluer au cours du temps [47, 51]. Cette évolution peut engendrer des changements de l'aspect visuel et des propriétés du chocolat.

Le problème le plus rencontré à cause de l'évolution de la microstructure est le blanchiment.

Il est possible de différencier deux types de blanchiment : le blanchiment sucré et le blanchiment gras.

### Blanchiment sucré

C'est le type de blanchiment le plus simple à comprendre. La cause principale du blanchiment sucré est l'humidité. En effet, en cas de présence de microgouttelettes d'eau sur la surface de l'échantillon, à cause de la condensation par exemple, le sucre se solubilise. Ensuite, quand l'eau s'évapore, le sucre recristallise à la surface sous forme de cristaux irréguliers, donnant un aspect terne et granuleux au chocolat.

### Blanchiment gras

Le blanchiment gras est un défaut qui peut coûter très cher aux chocolatiers, spécialement lors des grandes productions. Il se manifeste par le développement d'un voile blanchâtre sur la surface du chocolat.

Cet aspect visuel non appétissant (figure 3.6) est souvent accompagné par une dureté du chocolat et une sensation de goût cireux dans la bouche.

La diffusion de la lumière sur la surface du chocolat est le phénomène qui nous permet

de voir le blanchiment.



**Figure 3.6** – Différence entre un chocolat de bonne qualité (a) et un chocolat blanchi (b).

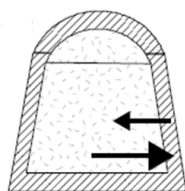
Malgré le nombre important de recherches consacrées à ce sujet [22, 47, 51, 55, 59, 60, 61, 62, 63], le blanchiment reste, jusqu'à aujourd'hui, un phénomène en cours d'étude. Les mécanismes causant le blanchiment gras qui vont être décrits ci-après, restent des mécanismes hypothétiques.

La cause principale du blanchiment gras est l'évolution de la microstructure du beurre de cacao. Cette évolution peut être due à un défaut de fabrication (présence de cristaux instables dans la matrice de beurre de cacao à la fin du processus de la fabrication), ou aux changements/fluctuations de la température lors du transport ou du stockage.

Une première hypothèse associe le blanchiment gras à un mécanisme de migration des lipides. Ce mécanisme pourrait être lié à deux raisons principales :

- Un sous-tempérage (sec. 3.1.2) induit la présence des formes cristallines instables ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'$ ). Ces cristaux vont évoluer au cours du temps, provoquant une structure fissurée qui favorise le développement de microcanaux qui vont permettre la migration des lipides par capillarité.
- Une agitation thermique lors du stockage ou du transport peut provoquer une dilatation de la phase lipidique liquide (par exemple dans un chocolat avec un fourrage gras (ganache)), favorisant la migration des huiles qui peuvent engendrer cet effet blanchâtre en cristallisant à la surface.

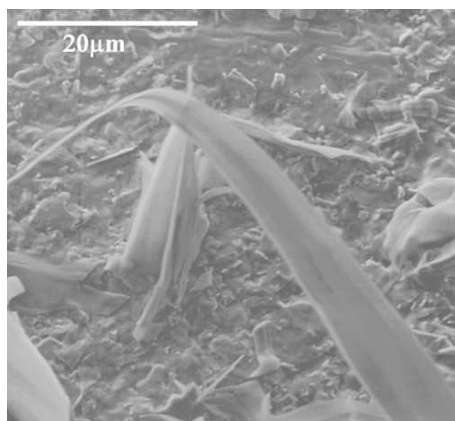
Cette explication est très récurrente lorsque il s'agit d'un chocolat avec un fourrage gras (ganache) (figure 3.7).



**Figure 3.7** – Représentation schématique mettant en évidence le phénomène de migration des lipides pour un chocolat avec un fourrage gras (chocolat fourré avec un praliné par exemple).

Le mécanisme de migration des lipides a été également décrit pour expliquer le phénomène d'exsudation dans les produits cosmétiques [23]. Les dilatations thermiques des phases liquides provoquent la migration des huiles à travers les réseaux de microcanaux lors d'une fluctuation thermique.

La deuxième hypothèse associe les mécanismes qui provoquent le blanchiment à la formation de grands cristaux à la surface à partir d'un ensemble de cristaux instables. À cause d'une agitation thermique, un premier cristal instable peut évoluer. Cette évolution est accompagnée d'une réaction exothermique. L'énergie dégagée au cours de cette réaction peut être suffisante pour déclencher l'évolution d'un deuxième cristal voisin. Ainsi, une cascade de ce genre d'évènements permet la formation d'un cristal de taille plus importante ( $\approx 30\mu m$ ) (voir figure 3.8). La diffusion de la lumière par ce type de cristaux donne cet aspect blanchâtre.



**Figure 3.8** – Observation avec un microscope électronique à balayage d'un chocolat blanchi [63]

La complexité structurelle de ce type de matériaux n'exclut aucune de ces hypothèses, surtout qu'un mécanisme n'empêche pas l'autre. Donc, les deux hypothèses peuvent coexister. Ce qui explique pourquoi ce sujet reste controversé.

### 3.3 Outils et moyens d'investigation

Pour caractériser la microstructure ou suivre l'évolution du chocolat, il est possible de faire des analyses à différentes échelles. Les méthodes utilisées sont diverses et variées en terme de sensibilité et de mécanismes physiques sondés.

Dans cette section, on va aborder brièvement les méthodes les plus communément utilisées pour caractériser ce genre de matériaux en soulignant leurs points forts et leurs limites.

D'un point de vue rhéologique, le chocolat peut être caractérisé par son élasticité, sa viscosité ou sa consistance. La rhéologie classique (en cisaillement) couplée avec un essai thermique permet de détecter la nucléation de la cristallisation dans le beurre de cacao [50].

Des mesures rhéologiques à température maintenue à 27°C montrent que le module élastique du chocolat chute, cela est dû à l'évolution des formes polymorphiques instables. Ensuite, quand le processus de recristallisation sur une forme plus stable est déclenché, on remarque une augmentation du module élastique [22, 64, 65].

Pour étudier la consistance dans ce type de matériaux, il est possible d'utiliser la pénétrométrie. La consistance définit le degré de résistance à la déformation d'un échantillon face à l'application d'une force [66]. La pénétrométrie permet d'explorer la corrélation entre les résultats expérimentaux (les consistances) et les compositions des corps gras [67].

La caractérisation du chocolat sur un plan thermodynamique est une pratique très répandue [68]. Très souvent pour ce faire on utilise la calorimétrie (section 1.1). Cette technique a permis de définir la température de fusion de chaque forme polymorphique (de I à VI) [47, 52] dans le chocolat. Entre autres, cet outil a permis d'étudier l'influence des compositions différentes du chocolat sur la température de transition polymorphique et les propriétés thermodynamiques de la cristallisation [50, 65].

Par ailleurs, plusieurs techniques de microscopie (classique, à lumière polarisée, à force atomique (AFM, en anglais) ou à balayage (SEM, en anglais)) ont permis de suivre l'évolution de la surface du chocolat et de sa microstructure sous différentes conditions thermiques ou de stockage.

Par exemple, en regardant avec un microscope un chocolat aux alentours de 27°C pendant une trentaine de minutes, on remarque l'apparition de microgouttes éparses à la surface (migration des lipides). Ce phénomène est suivi par le retrait (drainage à travers les micropores) des microgouttes, ce qui correspond à une rétractation due au processus de recristallisation du beurre de cacao (vers une forme plus stable). Ce processus engendre la dégradation de l'aspect visuel de la surface (blanchiment gras) [22].

De son côté, la microscopie à lumière polarisée est souvent couplée à une sollicitation thermique. Elle permet de suivre le processus de croissance des cristaux et d'observer les phénomènes de recristallisation dans le chocolat, ce qui permet d'établir une relation entre les propriétés thermodynamiques et la microstructure [50, 65, 69].

Sur des échelles plus réduites, la microscopie à force atomique [70] permet d'étudier

la morphologie et la microstructure de la surface du chocolat soumis à des cycles thermiques. En comparant les résultats pré- et post- cycles thermiques, ou à différents temps lors d'un stockage de longue durée, il est possible de suivre et de souligner l'effet du blanchiment gras sur la surface du chocolat [55, 60, 61].

D'autre part, la microscopie électronique à balayage permet d'étudier la morphologie et la composition du chocolat. Avec cet outil, il est possible d'investiguer l'influence du tempérage et de la distribution de la taille de cristaux sur les propriétés microstructurales du chocolat [58]. Il permet aussi de suivre l'évolution morphologique de la surface d'un chocolat blanchi en temps réel au cours d'un chauffage ou un refroidissement et de la comparer avec celle d'un chocolat tempéré [60, 63].

La diffraction des rayons X peut être considérée comme la technique pilier de caractérisation du polymorphisme du chocolat. Dans la littérature [50, 51, 53, 55, 61, 63, 64, 65, 71], les transitions polymorphiques du beurre de cacao ont été profondément étudiées. Ces études ont permis d'associer, à une température donnée, un pic caractéristique à un vecteur  $\vec{q}$  bien déterminé pour chaque forme cristalline.

Une autre technique, permettant de caractériser le polymorphisme pour ce genre de matériaux [72], est la mesure de la résonance magnétique nucléaire (RMN) [73]. Parmi les avantages de la mesure, on peut noter sa rapidité et le fait qu'elle n'interfère pas avec les processus de fusion et de cristallisation. Elle permet de déterminer le ratio de la partie solide dans un matériau à base de corps gras dans un temps très réduit [46].

Les différents outils de caractérisation présentés précédemment, certes permettent des résultats intéressants pour un travail d'investigation mais, restent trop fondamentaux et les transposer à l'industrie n'est pas une évidence.

Parmi les freins qui empêchent leur utilisation à l'industrie, c'est l'expertise requise pour les utiliser, le temps important nécessaire pour l'échantillonnage et la préparation de l'essai et la nécessité d'une structure spéciale (installation) pour les accueillir.

La solution qu'on propose permet de suivre la dynamique microscopique en utilisant la diffusion de la lumière lors d'une sollicitation thermique.

Les travaux de A. Kermarec ont montré que la diffusion multiple de la lumière Multipeckle (section 2.2.3) permet de suivre la dynamique microscopique dans un matériau à base de corps gras [23]. En effet, une transition polymorphique, une réorganisation moléculaire ou une exsudation perturbe la dynamique microscopique du système étudié, provoquant une fluctuation du signal mesuré (chute du degré de corrélation).

Toujours en utilisant la diffusion de la lumière, Lannes et *al.* ont montré qu'il est possible d'analyser, de suivre et de comparer les processus de transition et de vieillissement dans deux compositions de mousses glacées à différentes températures [74].

Notre idée est d'analyser des matériaux à base de corps gras, en l'occurrence la cire et le chocolat (sec. 3.4), en utilisant la diffusion multiple de la lumière résolue spatialement (sec. 2.3 du chapitre 2). La différence majeure entre cette technique et celle utilisée dans les travaux [23, 74], présentés précédemment, est la résolution spatiale. La mesure résolue spatialement permet, d'une part, de suivre les déplacements rigides de la surface de l'échantillon, ce qui a permis d'approfondir la compréhension

de l'origine du signal mesuré et de pouvoir l'interpréter correctement. D'autre part, elle permet de détecter les éventuelles hétérogénéités microscopiques, en associant la dynamique microscopique mesurée à la région correspondante.

### **3.4 Phase transitions in polymorphic materials probed by space-resolved diffusing wave spectroscopy**

# Phase transitions in polymorphic materials probed by space-resolved diffusing wave spectroscopy

Med Yassine Nagazi<sup>1,2,\*</sup>, Philippe Dieudonné-George<sup>1</sup>, Giovanni Brambilla<sup>2</sup>, Maxime Bazin<sup>2</sup>, Gérard Meunier<sup>2</sup>, and Luca Cipelletti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire Charles Coulomb (L2C),*

*UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, Montpellier, France*

<sup>2</sup>*Formulation, Toulouse, France*

We couple a laser-based, space-resolved dynamic light scattering apparatus to a thermal block for ramp temperature tests. We perform simultaneous optical and temperature measurements on n-eicosane, a pure wax widely used in the industry, and on different kinds of chocolate. Measurements are performed in the highly multiple scattering regime and using a mixed scattering and imaging method (Diffusing Wave Spectroscopy in the Photon Correlation Imaging geometry, PCI-DWS), yielding spatial maps of the microscopic dynamics and of the sample surface drift. An excellent agreement is found between the phase transition temperature as detected by conventional differential scanning calorimetry (DSC) and by analyzing PCI-DWS data. Unlike DSC, the new method introduced here can be applied to macroscopic quantities of material and can detect spatial variations of the thermodynamic sample properties, as in samples made of different kinds of chocolate.

**Keywords:** phase transition, light scattering, diffusing wave spectroscopy, calorimetry, SAXS

## I. INTRODUCTION

Many food products have properties that depend crucially on the preparation protocol, since they should be prepared in a well defined thermodynamically metastable phase, rather than in their equilibrium state. Indeed, by fine-tuning the metastable state, it is possible to endow the product with the desired texture and gustatory properties, while insuring that it will meet stringent stability criteria. A prototypical example is chocolate, for which several polymorphic forms of its fat content exist. Each form differs by its physical properties (density, phase transition temperature...), which must be carefully controlled to optimize the stability and the visual and taste experience. In chocolate, five polymorphic forms can be distinguished, indicated by  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta V$  et  $\beta VI$  [1]. These forms are rated in the industry according to their stability, density and phase transition temperature [1].

Differential scanning calorimetry (DSC [2, 3], in its classic or temperature-modulated version) and X-ray diffraction [1] are widely used to study polymorphism in chocolate. While these techniques are certainly very useful for research work, their application as a routine or inline control method is limited by their complexity and cost [4]. In particular, a limitation of DSC is its sensitivity to sample heterogeneity. This is due to the fact that the signal comes from the whole volume of the sample, with no possibility to distinguish the contributions due to different parts of the sample. In addition, DSC measurements require very small sample amounts, which may not be representative of the whole sample. Furthermore, preparing the sample for DSC implies slicing

a small portion, which could denature the sample due to the heat released by shear during cutting, thus producing some unstable polymorphic forms.

In this work, we propose to use Space-resolved Diffusing Wave Spectroscopy (PCI-DWS) to characterise the polymorphic form of fat matter, such as chocolate. The method is non-invasive: it consists in illuminating the sample with laser light and recording images of the backscattered light with a CMOS camera. Due to the coherence of the laser source, light backscattered by the sample forms a random interference pattern, termed speckle pattern [5]. Since food materials are usually turbid, due to significant refractive index fluctuations, the experiment typically probes the highly multiple scattering regime. In this regime, the speckle pattern is extremely sensitive to the relative motion of the scatterers: motion on length scales as small as a fraction of a nm can be readily measured [6]. In the imaging configuration used here, the speckle pattern is also sensitive to a rigid displacement of the sample, e.g. due to thermally-induced dilation or contraction, since any drift of the sample is mirrored by a drift of the speckle pattern.

Most studies involving DWS have been devoted to the case where the microscopic dynamics is due to thermal energy, as for Brownian motion, but the case where the dynamics result predominantly from an applied deformation or stress has also been investigated [7, 8]. In the field of food science, the experiments by S. C. da Silva Lannes and coworkers on frozen foams for the ice cream industry [9] have highlighted the extreme sensitivity of DWS. In their work [9], the speckle pattern was analysed in the far field, such that the detector was illuminated by light issued from the whole scattering volume, with no spatial selectivity. In this configuration, the evolution of the speckle pattern is only due to the relative motion of the scatterers. Their experiments allowed them to follow

---

\* mohamed-yassine.nagazi@umontpellier.fr.

the solid-to-fluid transition upon heating of frozen foams formulated with glucose and fructose syrups, highlighting differences in the evolution according to the use of glucose rather than fructose syrup.

Here, we adopt a different approach, similar to that used in a series of experiments by the groups of J. Crasous [8, 10] and L. Cipelletti [11, 12], where the speckle pattern was collected in an imaging geometry, such that different areas of the 2D detector corresponded to different regions of the sample. We apply this space-resolved method to investigate both the microscopic dynamics and the rigid mesoscopic displacement of the surface induced by the phase transition and the volume dilatation/retraction of chocolate samples during a temperature ramp. While chocolate is a wide-spread product in the food industry, its thermal behavior is quite complex and depends crucially on the sample thermal history. To test our new method against traditional measurements techniques such as DSC, we have also performed measurements on a simpler material, eicosane. Eicosane is a pure material, well characterized in previous works [3].

The paper is organized as follows: in Sec. II we briefly describe the samples and their preparation, the standard characterization methods against which we test PCI-DWS (DSC and small-angle X ray scattering, SAXS), and we introduce the new setup. Section IID 2 deals with the data analysis of the speckle images. The experimental results are presented and discussed in Sec. III. We explore both melting and crystallization, demonstrating that the new method yields transition temperatures consistent with those obtained by conventional DSC. The unique features due to the space resolution of PCI-DWS are illustrated by measuring heterogeneous materials. Finally, we conclude with some brief remarks in Sec. IV.

## II. MATERIALS AND METHODS

### A. Samples

The wax sample is eicosane-99% [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ ] from Sigma-Aldrich, purity  $\geq 98.5\%$ . Chocolate samples are prepared from chocolate drops ‘Force Noire’ by Barry Callebaut, with 50% cocoa and 27.7% fat. Tempered chocolate samples are prepared following the protocol detailed below. We also analyse composite chocolate samples by Jeff de Bruges, containing milk, dark and white chocolate. The cocoa solids are 62% minimum in dark chocolate, 32% minimum in milk chocolate, and 28% minimum in white chocolate; the milk solids are 22% in milk chocolate and 39% minimum in white chocolate.

For some of the experiments, chocolate was tempered. Tempering allows pre-crystallization of the cocoa butter under the  $\beta V$  metastable polymorphic form; it is achieved by seeding the sample [13, 14] with an appropriate amount of  $\beta V$  crystallites, which will act as nucle-

ation points during cooling [1]. Tempering guarantees the hardness, shrinkage force and brilliance of the final product. Chocolate is first molten at  $45^\circ\text{C}$  and thoroughly mixed in a beaker placed in a temperature-controlled bath. The sample is then left to cool at ambient temperature, until at  $T \approx 34^\circ\text{C}$  1% by weight of  $\beta V$  seeds are added (Mycryo cocoa butter by Barry Callebaut). The sample is stirred while further cooling down to  $T = 31^\circ\text{C}$ . Once this temperature is reached, the molten chocolate is poured in a mold or in the PCI-DWS sample holder, a 25 mm diameter aluminum cup filled up to a sample thickness  $\leq 4$  mm. Once  $T$  has reached  $20^\circ\text{C}$ , the tempered chocolate is ready for the measurements. Untempered chocolate is taken from the same chocolate batch molten at  $45^\circ\text{C}$ , directly loaded in the mold or sample holder, and placed at room temperature until it cools at  $T = 20^\circ\text{C}$ .

### B. Differential scanning calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC) allows one to detect a phase transition thanks to the characteristic peak in the heat flow when imposing a temperature ramp to the sample [15]. Differential scanning calorimetry measurements have been performed using a Q2000 DSC by TA Instruments (temperature accuracy  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , temperature precision  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ , sensitivity  $0.2\mu\text{W}$ ). All samples were first cooled from room temperature to  $T = 18^\circ\text{C}$ . A temperature ramp was then imposed up to  $T = 50^\circ\text{C}$ , at a rate of  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  (melting experiment). For re-crystallization experiments,  $T$  was decreased back to  $18^\circ\text{C}$  with the same absolute rate of  $T$  change. The amount of sample used for DSC was typically a few tens of mg.

### C. SAXS

Small-angle X-ray scattering (SAXS) data were acquired using a thermo-regulated X-ray setup by Xenocs (GeniX3D), with wavelength  $\lambda = 1.5418\text{\AA}$  and beam size  $0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ . An image plate detector with  $860 \times 860$  pixels was used, placed at a sample-to-detector distance of 200 mm. The sample was loaded in a custom cell, with thickness of about 1 mm. Data were corrected for the transmission of the empty cell and processed with the Fit2D software [16] to obtain the azimuthally-averaged scattered intensity  $I$  as a function of the scattering vector  $q = 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta$ , where  $2\theta$  is the scattering angle.

### D. PCI-DWS

#### 1. Setup

Figure 1a) shows schematically the apparatus. The sample is illuminated by a laser beam in order to per-



form space-resolved dynamic light scattering [11] in the highly multiple scattering regime [17] (photon correlation imaging - diffusing wave spectroscopy, PCI-DWS), as in Refs. [7, 8]. The laser (Picotronic) has wavelength 638 nm, power 60 mW, and outputs a linearly polarized beam with a Gaussian profile. We use a CMOS camera and a standard objective with adjustable focal length to take images of the illuminated sample. The images have a characteristic speckled appearance (see Fig. 1 b), due to the interference pattern formed by the photons that are backscattered by the sample. The field of view of the camera covers  $6.9 \times 8 \text{ mm}^2$ . The CMOS images are recorded at a rate of 1 Hz and processed as explained in Sec.III. In order to control temperature and to impose  $T$  ramps or cycles, the sample is placed on an aluminum holder that is in turn in thermal contact with a Peltier element. The sample temperature is measured using an infrared thermometer, assuming a sample emissivity of 0.9. Tests on samples of different kinds confirm that the temperature measured by the infrared thermometer is in very good agreement with that recorder by a thermocouple directly placed in the bulk of the sample.

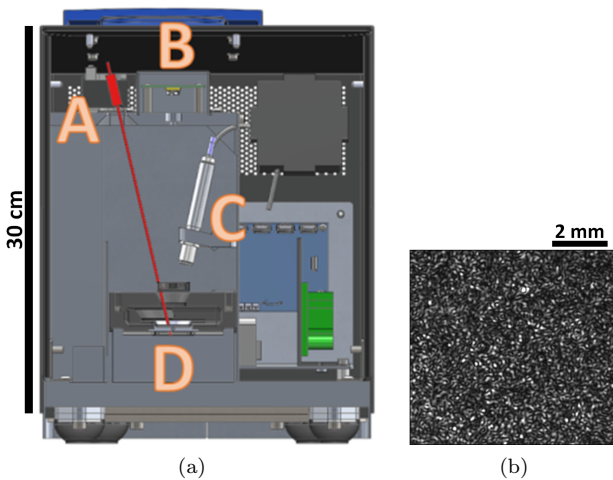


FIG. 1. a): PCI-DWS setup. A: laser; B: camera and objective lens; C: infrared thermometer; D: thermal block with a Peltier element and temperature sensor. b): typical speckle image recorded by the camera.

## 2. Data Analysis

At room temperature, both eicosane and chocolate are highly turbid, due to significant spatial fluctuations of their refractive index. Thus, the incoming photons undergo many scattering events before leaving the sample. Within the DWS formalism, their path is described as a random walk with step size  $\ell^*$ , the photon mean transport path [6]. In conventional DWS, the detector is placed in the far field and the temporal evolution of the speckle pattern yields information only on the relative

motion of the scatterers, averaged over the whole illuminated sample volume. Here, by contrast, we use the Photon Correlation Imaging (PCI) configuration [7, 11, 12], where an image of the sample is formed. In PCI, each region of the detector corresponds to a well-defined region of the sample, so that spatially-resolved measurements of the dynamics are accessible. At a given location on the sensor, the speckle pattern may change due to two distinct mechanisms: i) the speckle pattern may drift, reflecting a rigid motion of the sample; ii) the speckle pattern changes randomly when the relative position of the scatterers changes, thereby modifying the length of the photon paths and thus the interference pattern. To separately quantify the contribution due to these two mechanisms, we compute a spatio-temporal correlation coefficient  $c_I$  between two speckle images taken at times  $t$  and  $t + \tau$ :

$$c_I(\mathbf{r}, \Delta x, \Delta y, t, \tau) = \frac{\langle I(x, y, t) I(x + \Delta x, y + \Delta y, t + \tau) \rangle}{\langle I(x, y, t) \rangle \langle I(x + \Delta x, y + \Delta y, t + \tau) \rangle} - 1, \quad (1)$$

where  $I(x, y, t)$  is the intensity (corrected for the dark background [18]) of a pixel of coordinates  $(x, y)$  at time  $t$ ,  $\tau$  a time lag,  $\Delta x$  and  $\Delta y$  spatial shifts, and where  $\langle \dots \rangle$  indicates an average over all pixels belonging to a region of interest (ROI) centered around the sample position  $\mathbf{r}$ .

The case with no drift ( $\Delta x = \Delta y = 0$ ) corresponds to conventional DWS. In this case, it is customary to average  $c_I$  over an appropriate time window  $t_{exp}$  to improve the statistics, yielding the intensity autocorrelation function  $g_2(t, \tau) - 1$ :

$$g_2(t, \tau) - 1 = \beta^{-1} \langle c_I(t', \tau) \rangle_{t \leq t' \leq t+T}, \quad (2)$$

where  $\beta \lesssim 1$  is a setup-dependent constant [19], chosen such that  $g_2 - 1 \rightarrow 1$  for  $\tau \rightarrow 0$ . Note that the  $t$  dependence of  $g_2$  may be dropped for stationary dynamics, which is however not the case for our samples submitted to changes in temperature. Quite generally, the intensity autocorrelation function may be directly related to a function  $f(t, \tau)$  describing the microscopic dynamics between time  $t$  and  $t + \tau$  [6]:

$$g_2(t, \tau) - 1 = \exp[-2\gamma f(t, \tau)], \quad (3)$$

with  $\gamma$  a numerical coefficient that depends on the polarization of the incident and detected light. In the experiments described below, no polarizer is placed in front of the detector; we thus use  $\gamma = 2.05$ , following Ref. [20]. In the backscattering geometry of our experiments, assuming spatially homogeneous and diffusive-like dynamics yields  $f(t, \tau) = \sqrt{k_0^2 \langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle}$ , with  $k_0 = 2\pi n \lambda^{-1}$  the wave vector of the incident light,  $n$  the sample refractive index, and  $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$  the mean squared displacement of the scatterers between time  $t$  and  $t + \tau$ .

If the sample undergoes a pure translation, the spatio-temporal correlation coefficient  $c_I$  exhibits a peak at a spatial lag  $(\Delta x_{max}, \Delta y_{max})$  corresponding to the rigid shift between times  $t$  and  $t + \tau$ . By locating the position

of the peak, the sample displacement can be obtained; we use a dedicated algorithm that is optimized for the case where the characteristic size of the intensity pattern (i.e. the speckle size) is of the order of the pixel size [12]. The typical uncertainty on the displacement between two images is about 0.05 pixels, corresponding to  $0.5 \mu\text{m}$  in our experiments.

The most general case corresponds to a combination of both a rigid shift and some kind of microscopic dynamics leading to the relative motion of the scatterers, as discussed in [12]. Under these conditions, the coordinates  $(\Delta x_{max}, \Delta y_{max})$  of the peak of  $c_I(\mathbf{r}, \Delta x, \Delta y, t, \tau)$  yield the mesoscopic displacement of the ROI centered around  $\mathbf{r}$ , i.e. the average displacement of the scatterers corresponding to that ROI. The peak height,  $c_I(\mathbf{r}, \Delta x_{max}, \Delta y_{max}, t, \tau)$ , quantifies the microscopic dynamics due to the relative motion of the scatterer around their mean displacement.

In the following, all  $g_2 - 1$  will be corrected for the rigid shift, i.e. will be obtained from  $c_I$  measured at the peak position. We shall focus on the dynamics over the smallest available time lag,  $\tau = 1 \text{ s}$ , in order to follow as closely as possible the instantaneous evolution of the sample as its temperature is changed. Note that in our measurements such time delay typically corresponds to a small change in temperature,  $\Delta T \approx 0.016 \text{ }^\circ\text{C}$ . Previous work [18] has shown that the contrast of the speckle pattern, i.e.  $c_I(t, \tau = 0)$ , slightly fluctuates with  $t$ , due to the statistical noise stemming from the fact that the average of 1 is performed over a finite number of speckles. We correct for this effect as explained in [18], using

$$g_2(t, \tau) - 1 = \frac{2c_I(t, \tau, \Delta x_{max}, \Delta y_{max})}{c_I(t, 0) + c_I(t + \tau, 0)}, \quad (4)$$

where we have dropped from the notation the dependence on  $\mathbf{r}$ , for the sake of simplicity. To ease the comparison with the DSC data, we will report PCI-DWS measurements as a function of  $T$ , rather than time, showing  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s})$ , the (drift and contrast-corrected) degree of correlation between an image taken at temperature  $T$  and the following image. Finally, we shall quantify the importance of the drift motion over the full field of view by displaying the root mean squared rigid displacement, defined as

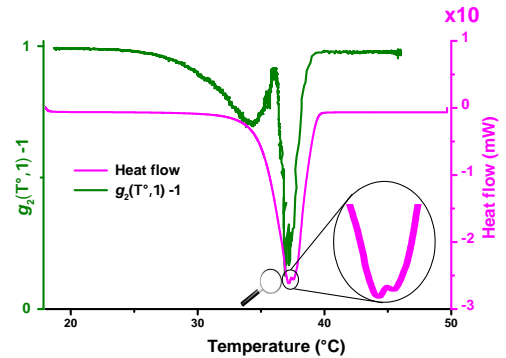
$$\Delta R_{rms}(t, \tau) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Delta x_{max,i}^2 + \Delta y_{max,i}^2)}, \quad (5)$$

with  $N$  the number of ROIs and  $(\Delta x_{max,i}, \Delta y_{max,i})$  the coordinates of the peak position of the  $i$ -th ROI. As for  $g_2 - 1$ , we shall focus on  $\Delta R_{rms}(T, \tau = 1 \text{ s})$ , the rms drift over 1 s at temperature  $T$ .

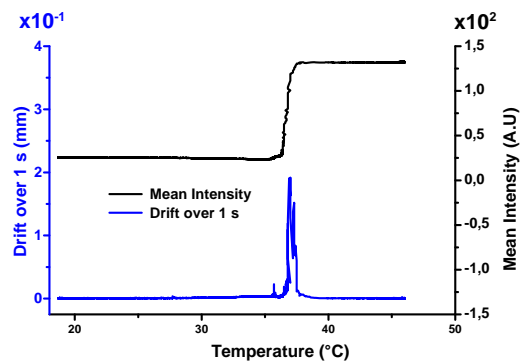
### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Eicosane

We first investigate eicosan, as a reference sample whose thermodynamic behavior is well known [3] and does not depend crucially on the sample history, contrary to the case of chocolate.



(a)



(b)

FIG. 2. DSC and optical signals during the melting of eicosan. a): DSC heat flow (magenta line, right axis) and microscopic dynamics, as quantified by  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$  (green line, left axis). b):  $T$  dependence of the mean intensity of the speckle images (black line, right axis) and of the rms drift defined in Eq. 5 (blue line, left axis).

Figure 2a) shows the heat flow curve measured by DSC (sample mass  $m = 0.0174 \text{ g}$ ) and the optical data,  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$ , both recorded as a function of temperature during a melting experiment, where  $T$  was raised from  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  at a rate  $\dot{T} = 1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . A very good agreement can be seen between the position of the endothermic peak detected by DSC (which is consistent with expectations from literature data [3]) and that of the dip of the PCI-DWS signal (here and in the following,  $g_2 - 1$  is averaged over the full field of view when

no explicit dependence on  $\mathbf{r}$  is indicated). The decrease of  $g_2 - 1$  on approaching the melting transition is due to the speed-up of the microscopic dynamics as the sample undergoes a solid-fluid phase transition. The increase of  $g_2 - 1$  after the phase transition, for  $T \geq 37$  °C, is, at first sight, quite puzzling, since in this  $T$  range eicosan is fully liquid and one would expect fast dynamics, i.e. low values of  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$ . This apparent slowing down of the dynamics is actually due to the fact that melted eicosane is very homogeneous and thus nearly transparent. In this case, the signal detected by the PCI-DWS apparatus is mainly due to the light backscattered by the cup containing the sample. Since the cup has no measurable dynamics on the time scale of 1 s, the  $g_2 - 1$  signal grows again as the contribution of the static cup increases.

Figure 2b) shows as a blue line  $\Delta R_{rms}(T, \tau = 1 \text{ s})$ . The transition is accompanied by a burst in the rms drift. Inspection of the speckle images shows that this burst is due to patches of the sample moving in a coordinated way, most likely as a consequence of sample dilation on approaching the transition. In the same figure, we also show the  $T$ -dependent intensity, as obtained by averaging over the full field of view. The increase of intensity is a consequence of the change in optical properties as eicosan melts. As discussed above, melted eicosan is almost transparent. Therefore, the growth of intensity is not due to an increase of the scattering cross section of the material with  $T$ , but simply to the fact that the highly scattering cup is exposed to the incident beam as eicosan becomes nearly transparent. The  $I$  data suggests that the phase transition could easily be detected by monitoring the brightness of the images. We emphasize that, while this is true for eicosan, such an approach cannot be used in general, because many interesting materials undergo phase transitions with no significant change of their appearance. This is in particular the case for chocolate, as we will show it in the following.

To demonstrate the ability of PCI-DCS to detect thermodynamic phase transitions upon both heating and cooling, we present in Fig. 3 the results for a crystallization experiment on the same eicosan sample, whose temperature was decreased from 50 °C to 18 °C at the same (absolute) rate,  $|\dot{T}| = 1 \text{ °C min}^{-1}$ , as in the experiment of Fig. 2. Upon cooling, solidification started at 36.0°C (see fig.3a), as seen from the modest peak in the DSC signal. This first transition is attributed to the formation of a metastable rotator phase [3]. A sharp drop of  $g_2 - 1$  is seen at  $T = 36.0$ , concomitantly to the onset of the growth of the heat flow, confirming the very good agreement between DSC and PCI-DWS in locating the transition. At lower temperature,  $T \approx 31.6$  °C, a second, sharp transition is detected by DSC. This is a solid-solid transition, through which the metastable rotator phase transforms into a stable triclinic crystalline phase [3]. This transition is highly exothermic, causing in the DSC experiment a raise of  $T$  of 3 °C. This abrupt increase of  $T$  explains the loop observed in the magenta

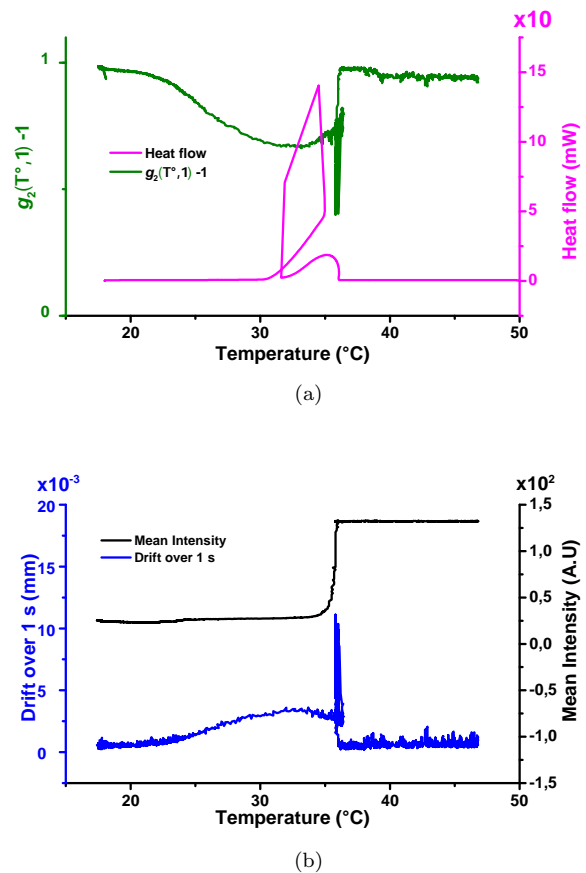


FIG. 3. DSC and optical signals during the crystallization of eicosan. a): DSC heat flow (magenta line, right axis) and microscopic dynamics, as quantified by  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s})$  (green line, left axis). b):  $T$  dependence of the mean intensity of the speckle images (black line, right axis) and of the rms drift defined in Eq. 5 (blue line, left axis).

curve of Fig. 3a). The  $g_2 - 1$  signal nicely captures this second transition, as shown by the green curve in Fig.3a). Interestingly, the two transitions are also captured by inspecting the drift signal (blue curve in Fig. 3b)), while only the one at the highest temperature is seen in the average intensity signal (black curve in Fig.3b)). This is consistent with the fact that the transition at the lower temperature corresponds to a solid-solid phase transition, which impacts the sample at the microscopic level probed by PCI-DWS, but has no influence on its macroscopic appearance.

## B. Chocolate

### 1. Comparison between PCI-DWS and DSC measurements

To investigate the potential of PCI-DWS as a technique to characterize the thermal behavior of fat materials, we start by studying tempered chocolate, prepared as described in Sec. II A. Starting from the same batch, we prepare a sample for PCI-DWS and take a small portion for DSC ( $m = 0.018$  g). The same temperature ramp is imposed in the two experiments,  $18\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 50\text{ }^\circ\text{C}$  and  $\dot{T} = 1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . We compare  $g_2(T, \tau = 1\text{ s}) - 1$  measured by PCI-DWS and the heat flow obtained by DSC in Fig. 4. As for eicosan, we find an excellent agreement between the peak position as seen by DSC and PCI-DWS. The transition temperature is furthermore consistent with literature data on tempered chocolate [1, 4]. Concomitantly with the loss of correlation, we observe an increase of the rms drift (blue line in Fig. 4). This suggests that on approaching the transition the sample is deformed, due to the change in specific volume, resulting in both a local drift and a change in the relative position of the scatterers, detected by  $\Delta_{rms}$  and  $g_2 - 1$ , respectively. Interestingly, we note that the DSC peak is larger than the PCI-DWS one. This is likely due to denaturation in preparing the sample for DSC. Indeed, a very small amount of chocolate had to be cut from the molded tablet for the DSC experiment (we recall that  $m = 0.018$  g). This probably resulted in the local heating of the sample, due to the shear applied by the cutting tool. Local heating can induce some unstable polymorphic forms that melt at temperatures lower than  $32\text{ }^\circ\text{C}$ . This would explain the wider shape of the DSC peak as compared to that detected by PCI-DWS.

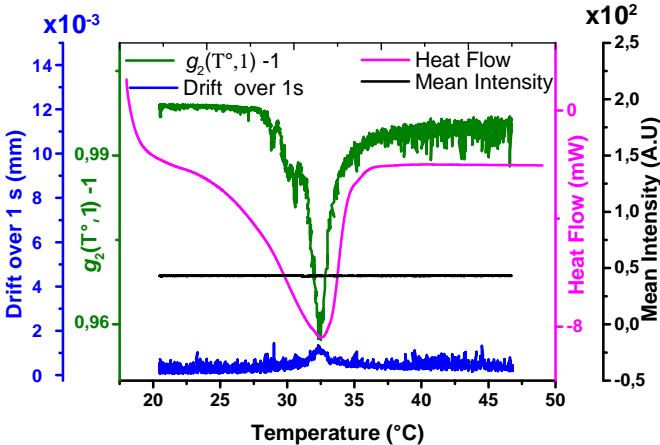


FIG. 4. DSC and optical signal measured for tempered chocolate during a heating ramp at  $\dot{T} = 1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Magenta line and right axis: DSC heat flow. Green line (left axis), black line (far right axis), and blue line (far left axis):  $g_2(T, \tau = 1\text{ s}) - 1$ , mean intensity, and rms drift, respectively, as measured by PCI-DWS.

Note that after the phase transition at  $T = 32\text{ }^\circ\text{C}$ , the correlation level  $g_2 - 1$  grows again, a behavior similar to that reported in Fig. 2 for eicosan. However, the physical origin of this non-monotonic behavior is different. Unlike eicosan, the optical properties of chocolate do not change across the transition, as demonstrated by the average intensity, which is constant over the full range of temperatures (black line in Fig. 4). Thus, the signal detected by the CMOS camera is due to light backscattered by the highly turbid chocolate over all the  $T$  values probed in the experiment. The high level of correlation observed after melting is then due to the high viscosity of chocolate, which implies slow microscopic motion and hence a modest loss of correlation over 1 s.

The results presented in Fig. 4 demonstrate that PCI-DWS is a very efficient method to detect phase transitions in complex materials avoiding all denaturation risks. In particular, they highlight the sensitivity of the correlation signal  $g_2 - 1$ , which signals the phase transition even when no changes can be detected in the average backscattered intensity and the changes in the mesoscopic displacement are limited, as seen in Fig. 4 (blue curve).

In order to confirm that the tempered chocolate that was prepared for DSC and PCI-DWS had indeed the desired  $\beta V$  polymorphic form, we measured its crystalline structure by SAXS. Figure 5 shows the scattered intensity  $I$  as a function of the scattering vector  $q$ , at various temperatures. A pronounced peak is observed at  $q = q_1 = 0.97\text{ nm}^{-1}$ , in agreement with the expected position of the first order diffraction peak for the  $\beta V$  crystal form [21]. The second-order peak, at a scattering vector  $q_2 = 2q_1 = 1.94\text{ nm}^{-1}$  is due to the lamellar arrangement of the crystal structure, again in agreement with previous measurements [22, 23]. Furthermore, we note that the peaks disappear when heating the sample above  $T \approx 32\text{ }^\circ\text{C}$ , consistent with the transition temperature measured by DSC and PCI-DWS. Thus, the SAXS data confirm that the sample used for the experiments shown in Fig. 4 was indeed correctly tempered.

### 2. Tempered vs untempered chocolate

We now check whether PCI-DWS can distinguish between tempered and untempered chocolate. We impose the same temperature ramp,  $18\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 50\text{ }^\circ\text{C}$  and  $\dot{T} = 1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , to two chocolate samples, one untempered and the other one tempered. The correlation signal measured for both samples is plotted as a function of  $T$  in Fig. 6 (left axis, red and green curves). A clear difference is seen between the position of the peaks corresponding to the phase transition, the transition of the untempered sample occurring about  $7\text{ }^\circ\text{C}$  below that of the tempered one. We attribute this  $T$  shift to unstable crystal forms present in the untempered chocolate. Indeed, untempered chocolate contains a wide spectrum of crystal forms [1], and the unstable ones ( $\gamma$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  forms)

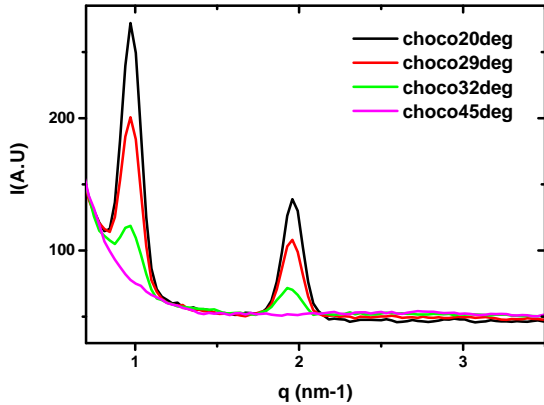


FIG. 5. Scattered intensity  $I$  as a function of the magnitude of the scattering vector  $q$  for tempered chocolate at various temperatures, as shown by the labels.

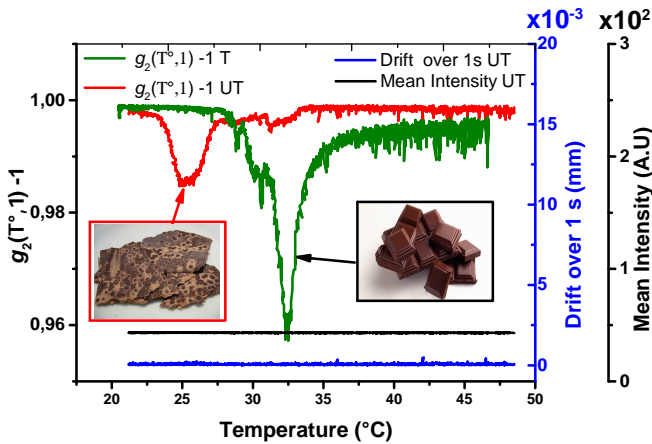


FIG. 6. Optical signal measured for tempered and untempered chocolate during a heating ramp at  $\dot{T} = 1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Green line and red line (left axis):  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$  for tempered and untempered chocolate, respectively. Black line (far right axis) and blue line (right axis): mean intensity and rms drift for untempered chocolate, respectively.

melt at lower temperature as compared to the  $\beta V$  form. By locating unambiguously the transition temperature, not only can PCI-DWS discriminate between tempered and untempered chocolate, but it can also indicate what crystal forms are present in the sample, because the phase transition temperature of all the crystal forms in chocolate are very well documented in the literature [1, 4, 24].

### 3. Spatial heterogeneity of untempered chocolate

One of the distinctive features of PCI-DWS as compared to conventional DWS is its ability to obtain

space-resolved information on the microscopic dynamics, thanks to the imaging geometry used for the detector. We exploit this feature to investigate whether the  $T$  dependence of untempered chocolate is spatially uniform. To address this question, we divide our speckle images in 100 ROIs (see a)-d) in Fig. 7), of size  $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ , and calculate a correlation function  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}; \mathbf{r}_i) - 1$  for each ROI, where  $\mathbf{r}_i$  is the position of the  $i$ -th ROI. To quantify the variation of the dynamics over space, we introduce a  $T$ -dependent heterogeneity index defined as  $\langle (g_2(T, \tau = 1 \text{ s}; \mathbf{r}_i) - 1)^2 - \langle g_2(T, \tau = 1 \text{ s}; \mathbf{r}_i) - 1 \rangle_{\mathbf{r}}^2 \rangle_{\mathbf{r}}$ , where  $\langle \dots \rangle_{\mathbf{r}}$  indicates an average over all ROIs.

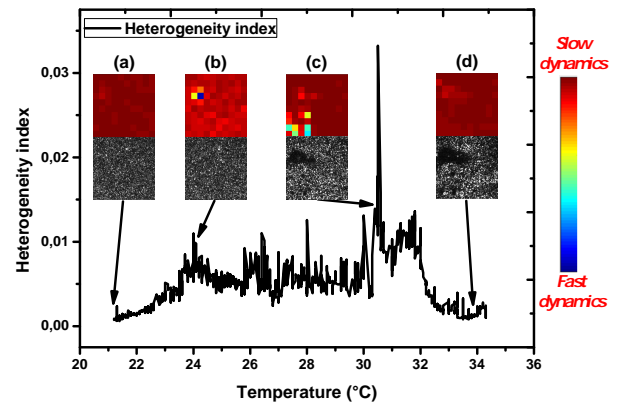


FIG. 7. Main graph:  $T$  dependence of the heterogeneity index defined in the text, for untempered chocolate during a heating ramp at  $\dot{T} = 1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . a) to d): dynamic activity maps and speckle images of the sample, for the temperatures indicated by the arrows.

Figure 7 shows the evolution of the heterogeneity index during the heating ramp. An increase of the heterogeneity index is seen starting from  $T \approx 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , followed by various bursts of heterogeneity, in particular around  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . To better understand the origin of this heterogeneity, we show in Fig. 7a)-d) representative dynamic activity maps (DAM), where each ROI is given a color according to the loss of correlation over 1 s, as shown by the scale on the right. The DAMs clearly indicate homogeneous dynamics in the initial part of the ramp (Fig. 7a),  $T = 21.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ), while starting from  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 7b)) we observe that some ROIs clustered near the top-left corner of the image have faster dynamics (blue color). This can be explained by the existence of unstable polymorphic forms that melt at a relatively low temperature and that are not evenly distributed throughout the sample, due to the unavoidable spatial heterogeneity of the fast, uncontrolled cooling process imposed to the untempered chocolate. When comparing the DAM taken at  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  to the speckle image taken later, when the chocolate is completely melted and  $T = 34 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fig.7d), one can see that the regions exhibiting faster microscopic

dynamics at  $T = 24$  °C (fig.7b) are the same regions where macroscopic heterogeneities will eventually appear. These measurements thus illustrate the great potential of PCI-DWS to detect and localize spatially heterogeneous thermodynamic properties, well before they manifest themselves on a macroscopic scale.

#### 4. Composite sample containing different kinds of chocolate

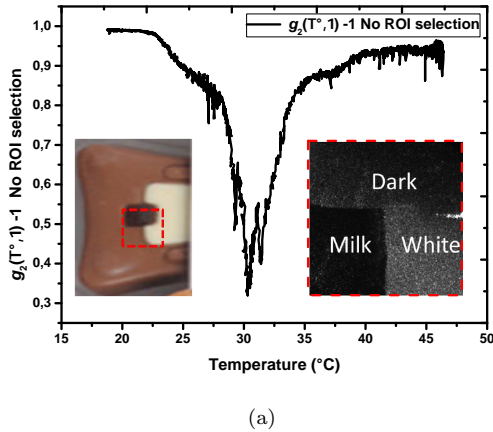


FIG. 8.  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$  for a ‘composite’ chocolate sample during a heating ramp at  $\dot{T} = 1$  °C min $^{-1}$ . Left image: photo of the chocolate sample showing the optically probed region (red dashed square). Right: speckle image corresponding to the region highlighted in the left picture.

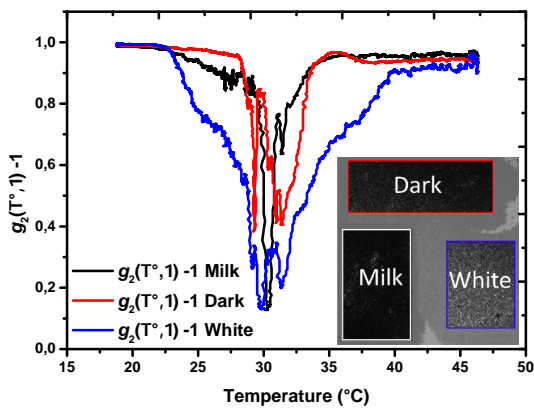


FIG. 9.  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$  for a ‘composite’ chocolate sample during a heating ramp at  $\dot{T} = 1$  °C min $^{-1}$ . The three curves correspond to the three ROIs of the speckle image shown in the inset.

In this section study the melting of a ‘composite’ piece of chocolate (by Jeff de Bruges), containing three differ-

ent kinds of chocolate: milk, dark, and white chocolate (see insets of Fig. 8). We impose a temperature ramp  $18$  °C  $\leq T \leq 50$  °C at  $1$  °C min $^{-1}$  and start by computing  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$  averaged over the whole speckle image. The main plot shows that the correlation signal exhibits a single, broad peak corresponding to a phase transition at  $T = 30$  °C. This signal, however, is due to the three kinds of chocolate forming the sample.

To test whether the different kinds of chocolate may be resolved by PCI-DWS, we divide the speckle images in 3 ROIs, one for each type of chocolate, as shown in the inset of Fig. 9. The correlation signal  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$  calculated for each ROI is shown in the main panel of Fig. 9. For all ROIs, a characteristic peak is seen, corresponding to a phase transition around  $T = 30$  °C. However, the curves show unambiguously that the transition does not start at the same temperature for the three types of chocolate and does not extend over the same range of  $T$ . In particular, the transition is much broader for the white chocolate than for the two other kinds of chocolate, indicating a broader spectrum of crystalline forms, possibly to be related to the larger number of ingredients used in the preparation of this kind of chocolate.

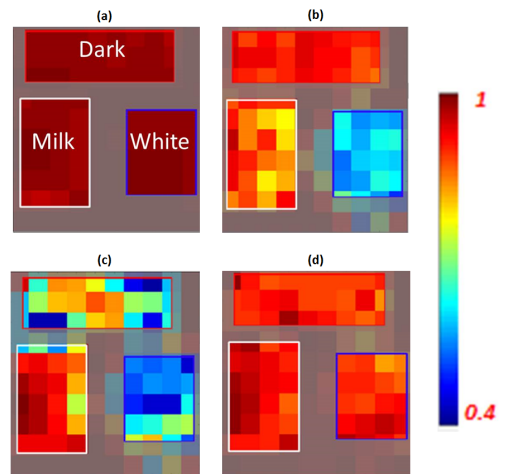


FIG. 10. Dynamic activity maps of the three ROIs of the ‘composite’ chocolate sample, for four increasing temperatures: (a,  $T = 20$  °C; b)  $27.4$  °C; c),  $T = 32.4$  °C; d),  $T = 40.7$  °C). See text for details on the color scale. The heating ramp has a rate  $\dot{T} = 1$  °C min $^{-1}$ .

The different behavior of the three kinds of chocolate can be nicely followed by playing a movie of the DAM, 4 snapshots of which are shown in Fig. 10. The DAM are obtained by dividing the speckle image in 100 ROIs and by computing the  $g_2(T, \tau = 1 \text{ s}) - 1$  correlation signal for each ROI. The bar to the right of Fig. 10 shows the color coding used in the DAM, red corresponding to no correlation loss over 1 s and blue to a 60% drop of  $g_2 - 1$ . At  $20$  °C, the dynamics are slow for all the ROIs. At  $T = 27.4$  °C we observe that the white chocolate exhibits fast dynamics and that the dynamics of the milk chocolate start to speed up, while no significant change

in the dynamics of the dark chocolate are seen. At  $T = 32.4$  °C, the dynamics are fast for both the dark and white chocolate but less on the milk one. Finally, at  $T = 40.7$  °C, the phase transition is completed for the three kinds of chocolate, which are now in a fluid yet very viscous state, yielding no significant loss of correlation over 1 s.

#### IV. CONCLUSIONS

We have introduced a new method that couples space-resolved light scattering in the multiple scattering limit to a temperature ramp across the phase transition temperature. Light scattering allows one to measure both the microscopic dynamics, yielding space-resolved dynamic activity maps, and the sample surface mesoscopic drift.

The new method allows the phase transition in fat matter to be located, in agreement with measurements by SAXS and DSC. In contrast to DSC, PCI-DWS provide space-resolved data that allow one to detect heterogeneities and understand the origin of the signal. Importantly, DWS-PCI can be run on macroscopic samples, avoiding the complications and the potential artifacts associated with the need of cutting a small portion of the sample, as in DSC. All together, these features highlight the great potential of PCI-DWS as a characterization tool for materials with complex and rich phase behavior, as is typically the case for fat matter.

#### V. ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the ANRT under Contract No. 2014/0109.

- 
- [1] K. van Malssen, A. van Langevelde, R. Peschar, and H. Schenk, "Phase behavior and extended phase scheme of static cocoa butter investigated with real-time X-ray powder diffraction," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 76, no. 6, pp. 669–676, 1999.
- [2] C. Loisel, G. Keller, G. Lecq, C. Bourgaux, and M. Ollivon, "Phase transitions and polymorphism of cocoa butter," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 75, no. 4, pp. 425–439, 1998.
- [3] A. Genovese, G. Amarasinghe, M. Glewis, D. Mainwaring, and R. A. Shanks, "Crystallisation, melting, recrystallisation and polymorphism of n-eicosane for application as a phase change material," *Thermochimica Acta*, vol. 443, no. 2, pp. 235–244, 2006.
- [4] S. Beckett, *The Science of Chocolate*. Royal Society of Chemistry, 2000.
- [5] J. W. Goodman, *Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications*. Roberts and Company Publishers, 2007.
- [6] D. Pine, D. Weitz, J. Zhu, and E. Herbolzheimer, "Diffusing-wave spectroscopy: dynamic light scattering in the multiple scattering limit," *Journal de Physique*, vol. 51, no. 18, pp. 2101–2127, 1990.
- [7] M.-Y. Nagazi, G. Brambilla, G. Meunier, P. Margueres, J.-N. Perie, and L. Cipelletti, "Space-resolved diffusing wave spectroscopy measurements of the macroscopic deformation and the microscopic dynamics in tensile strain tests," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 88, pp. 5–12, 2017.
- [8] M. Erpelding, B. Dollet, A. Faisant, J. Crassous, and A. Amon, "Diffusing-Wave Spectroscopy Contribution to Strain Analysis," *Strain*, vol. 49, no. 2, pp. 167–174, 2013.
- [9] E. d. Silva, E. R. T. d. Silva, M. Muramatsu, and S. C. d. S. Lannes, "Transient process in ice creams evaluated by laser speckles," *Food Research International*, vol. 43, pp. 1470–1475, June 2010.
- [10] M. Erpelding, A. Amon, and J. Crassous, "Diffusive wave spectroscopy applied to the spatially resolved deformation of a solid," *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 046104, Oct. 2008.
- [11] A. Duri, D. A. Sessoms, V. Trappe, and L. Cipelletti, "Resolving Long-Range Spatial Correlations in Jammed Colloidal Systems Using Photon Correlation Imaging," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 8, p. 085702, 2009.
- [12] L. Cipelletti, G. Brambilla, S. Maccarrone, and S. Caroff, "Simultaneous measurement of the microscopic dynamics and the mesoscopic displacement field in soft systems by speckle imaging," *Optics Express*, vol. 21, p. 22353, Sept. 2013.
- [13] F. Debaste, Y. Kegelaers, S. Liégeois, H. B. Amor, and V. Halloin, "Contribution to the modelling of chocolate tempering process," *Journal of food engineering*, vol. 88, no. 4, pp. 568–575, 2008.
- [14] C. Loisel, G. Keller, G. Lecq, B. Launay, and M. Ollivon, "Tempering of chocolate in a scraped surface heat exchanger," *Journal of food science*, vol. 62, no. 4, pp. 773–780, 1997.
- [15] G. Hhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Science & Business Media, Mar. 2013.
- [16] A. P. Hammorsley, "FIT2D V9.129 Reference Manual V3.1," esrf internal report, ESRF, 1998.
- [17] D. A. Weitz and D. J. Pine, "Diffusing-wave spectroscopy," in *Dynamic Light Scattering* (W. Brown, ed.), pp. 652–720, Oxford: Clarendon Press, 1993.
- [18] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, and L. Cipelletti, "Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics," *Phys. Rev. E*, vol. 72, p. 051401, Nov. 2005.
- [19] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Courier Corporation, 1976.
- [20] F. C. MacKintosh, J. X. Zhu, D. J. Pine, and D. a. Weitz, "Polarization memory of multiply scattered light," vol. 45, 1992.
- [21] S. K. Reinke, S. V. Roth, G. Santoro, J. Vieira, S. Heinrich, and S. Palzer, "Tracking Structural Changes in Lipid-based Multicomponent Food Materials due to Oil Migration by Microfocus Small-Angle X-ray Scattering," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 9929–

- 9936, May 2015.
- [22] Edmund Daniel Co and A. G. Marangoni, "Organogels: An Alternative Edible Oil-Structuring Method," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 89, pp. 749–780, May 2012.
- [23] H. Schenk and R. Peschar, "Understanding the structure of chocolate," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 71, pp. 829–835, Oct. 2004.
- [24] A. Ali, J. Selamat, Y. C. Man, and A. M. Suria, "Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate," *Food Chemistry*, vol. 72, no. 4, pp. 491–497, 2001.



**À retenir :**

- On a introduit un instrument couplant un montage de diffusion multiple de la lumière résolue spatialement (*PCI-DWS*) avec une sollicitation thermique qui permet de caractériser la microstructure des matériaux à base de corps gras.
- La méthode utilisée permet, à la fois, d'avoir une information mésoscopique et de suivre la dynamique microscopique.
- Grâce à la sensibilité extraordinaire de la technique utilisée, il est possible de suivre des mouvements de l'ordre de la fraction du nanomètre.
- La comparaison entre les résultats des techniques classiquement utilisées pour caractériser les matériaux à base de corps gras et les résultats obtenus à travers le montage de *PCI-DWS* a montré une bonne cohérence, ainsi qu'un accord très satisfaisant avec la littérature. Par ailleurs, il faudrait noter que la solution qu'on a présentée permet d'éviter tout risque de dénaturation lors de l'échantillonnage.
- On a présenté des cartographies en code couleur permettant de suivre la dynamique microscopique à différentes ROIs de l'échantillon. La pertinence de cette approche résolue spatialement s'illustre dans les analyses des échantillons présentant des hétérogénéités (macroscopiques ou microscopiques).

# Chapitre 4

## Caractérisation multi-échelle d'un polymère semi-cristallin lors d'une traction uniaxiale

### Sommaire

---

<b>4.1 Généralités sur les polymères</b> . . . . .	<b>74</b>
4.1.1 Les thermoplastiques . . . . .	74
4.1.2 Les thermodurcissables . . . . .	75
4.1.3 Les élastomères . . . . .	75
<b>4.2 Polymères semi-cristallins</b> . . . . .	<b>76</b>
4.2.1 Morphologie et microstructure . . . . .	76
4.2.2 Mécanismes microscopiques lors d'un essai de traction . . .	78
<b>4.3 Matériau et montage utilisé</b> . . . . .	<b>81</b>
<b>4.4 Space-resolved diffusing wave spectroscopy measurements of the macroscopic deformation and the microscopic dynamics in tensile strain tests</b> . . . . .	<b>84</b>
<b>4.5 Mesure de <math>l^*</math></b> . . . . .	<b>93</b>
<b>4.6 Mesure du coefficient de Poisson</b> . . . . .	<b>95</b>

---

*"Don't take rest after your first victory because if you fail in second, more lips are waiting to say that your first victory was just luck"*

A.PJ Abdul Kalam

Ce chapitre exposera des résultats obtenus en couplant un montage de diffusion multiple de la lumière *PCI-DWS* (section 2.3) avec une machine universelle de traction (UTM) permettant d'imposer une traction uniaxiale sur un polymère semi-cristallin (polyether ether Ketone, PEEK). L'introduction de ce chapitre présentera les différentes catégories de polymères en soulignant les propriétés structurelles et mécaniques de chacun d'entre eux. Ensuite, la section 4.2 détaillera la morphologie et la microstructure des polymères semi-cristallins ainsi que les mécanismes engagés lors d'un essai de traction uniaxiale. La section 4.4 contiendra les résultats des essais réalisés avec notre montage sous forme d'article [24] que nous avons récemment publié, en soulignant l'apport de la méthode utilisée par rapport aux techniques plus communément utilisées pour caractériser ce type de matériaux. Enfin, les sections 4.5 et 4.6 contiendront les expériences et les mesures complémentaires à celles présentées dans la section 4.4 qui ont permis la compréhension et l'interprétation des résultats.

## 4.1 Généralités sur les polymères

Un polymère est une macromolécule composée par un enchaînement d'unités structurales répétitives appelées unités de base ou motifs, celles-ci peuvent provenir d'un ou de plusieurs monomères [75].

D'une façon générale, il est possible de classer les polymères en 3 catégories [76] :

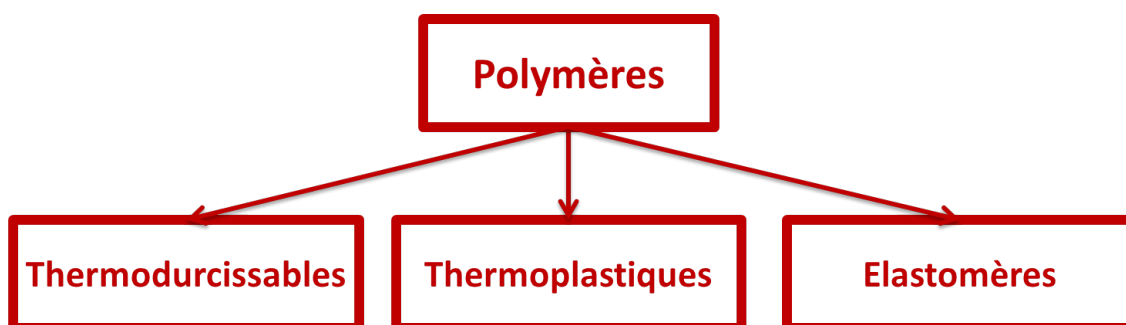


Figure 4.1 – Classification générale des polymères par rapport à leurs structures moléculaires [76]

### 4.1.1 Les thermoplastiques

Ils peuvent être amorphes [77] ou bien semi-cristallins [78]. En effet, les macromolécules linéaires ou ramifiées du polymère peuvent s'organiser d'une façon plus ou moins ordonnée et constituer des phases cristallines dispersées dans une matrice amorphe.

Les thermoplastiques sont constitués par de longs enchaînements de polymères enchevêtrés aptes à se réorganiser d'une manière assez importante en réponse à un apport de chaleur. Se ramollissant à la chaleur, ils peuvent, théoriquement, être refondus pour être remis en œuvre plusieurs fois (mais pas indéfiniment en pratique). Leur viscosité en écoulement et leur module d'élasticité diminuent sous l'effet de la température [79, 80].

Exemples : polypropylène, polyéthylène, polystyrène, polychlorure de vinyle.

La liste des matériaux ci-dessus représente la famille la plus utilisée des polymères thermoplastiques (avoisinant 90 % des applications des matières plastiques [79]). La plupart des polymères linéaires ou légèrement ramifiés sont thermoplastiques. Ils ont l'avantage d'être les moins fragiles et les plus faciles à fabriquer, permettant l'établissement de formes plus complexes que les thermodurcissables.

### Propriétés principales

Ils ont, théoriquement, le potentiel d'être refondus et remodelés un grand nombre de fois sans pour autant perdre leurs propriétés ; ils sont insensibles à l'humidité et aux parasites [81].

#### 4.1.2 Les thermodurcissables

Ils sont amorphes, formés par un réseau tridimensionnel de macromolécules solitaires par des liaisons secondaires et des liaisons covalentes qui leurs offrent une structure avec une rigidité plus importante que pour les thermoplastiques, leurs conférant plus de résistance à des températures relativement élevées. La caractéristique principale des polymères thermodurcissables est leur résistance au ramollissement et à la déformation par la chaleur. Dans un premier temps et durant la mise en œuvre, ils ramollissent, par la suite ils durcissent irréversiblement sous l'action prolongée de la chaleur et on parle alors de cuisson ou réticulation. Une fois le système mis en forme, il n'est plus possible d'en remodeler les formes par chauffage [79, 80, 82].

Exemples : Phénoliques, époxy.

### Propriétés principales

Par rapport aux thermoplastiques, ils disposent d'une meilleure tenue aux températures élevées ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) et aux attaques chimiques, ainsi qu'une meilleure résistance au fluage. Ils présentent une bonne rigidité pour un prix de matière première peu élevé [82].

#### 4.1.3 Les élastomères

Ils sont également amorphes, formés par un réseau tridimensionnel de macromolécules faiblement réticulées et peuvent être thermoplastiques ou thermodurcissables. La caractéristique principale des élastomères étant leur élasticité, ils ont une très grande aptitude à s'allonger [79].

Exemples : Les silicones et le caoutchouc naturel.

Par ailleurs, ils peuvent être conçus par synthèse chimique avec des propriétés similaires à celles du caoutchouc naturel. Leurs domaines d'application sont divers : industries des pneumatiques, tuyaux, courroies, joints d'étanchéité...

### Propriétés principales

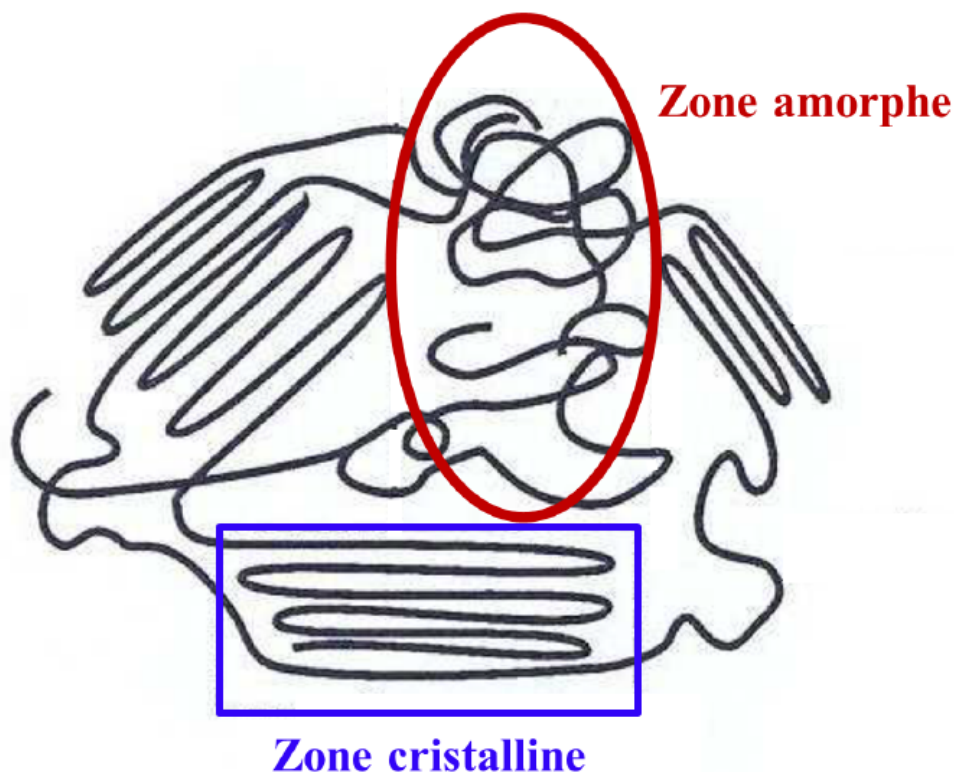
La caractéristique la plus intéressante de ce type de polymères est leur élasticité ; ils ont une capacité très élevée de s'allonger sans se rompre (taux de déformation,  $A \approx 1000\%$ ). En revanche, les valeurs de leur module de Young  $E$  restent très faibles ( $\approx 1\text{MPa}$ ).

## 4.2 Polymères semi-cristallins

### 4.2.1 Morphologie et microstructure

Une fois le polymère fondu à une température  $T > T_m$  (où  $T_m$  est la température de fusion), les macromolécules sont dans un état amorphe désordonné. En refroidissant, une partie des chaînes macromoléculaires s'arrange sous des formes régulières donnant des lamelles cristallines (ou cristallites), entourées par une partie amorphe (figure 4.2).

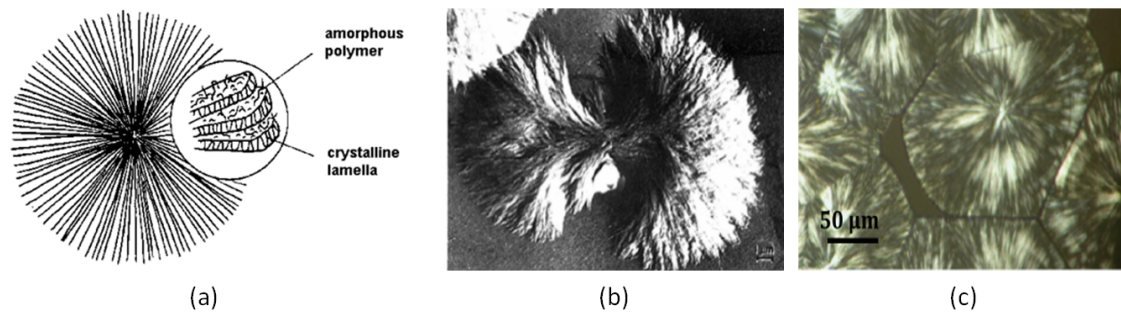
La cristallinité d'un polymère semi-cristallin dépend de son histoire thermique et des conditions de fabrication. Par exemple, un refroidissement rapide engendre un taux de cristallinité faible et augmente la ductilité du matériau. Au contraire, un refroidissement lent favorise l'accroissement de la phase cristalline.



**Figure 4.2** – Schéma simplifié représentant les phases amorphes et cristallines d'un polymère semi-cristallin [83]

Pour la plupart des polymères semi-cristallins, la fraction cristalline s'organise dans

des entités dites sphérolites. En effet, lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin, les lamelles cristallines s'agglomèrent autour d'un centre pour former le sphérolite (figure 4.3). Donc, les sphérolites sont issus de l'association des cristallites qui se vrillent selon la direction de croissance.



**Figure 4.3** – Représentation schématique d'un sphérolite et des images obtenues par microscopie :

- a) Représentation schématique d'un sphérolite de PEEK [79].
- b) Image d'un sphérolite de PEEK obtenue par microscopie électronique à balayage [84].
- c) Image d'un sphérolite de PEEK obtenue par microscopie à lumière polarisée [84].

En général, trois étapes de cristallisation peuvent être identifiées : La nucléation (l'apparition des germes), la croissance et une cristallisation secondaire [85]. En effet, les lamelles cristallines issues de la cristallisation primaire constituent l'ossature radiale du sphérolite, alors que les cristaux secondaires se forment dans les espaces inter-lamellaires.

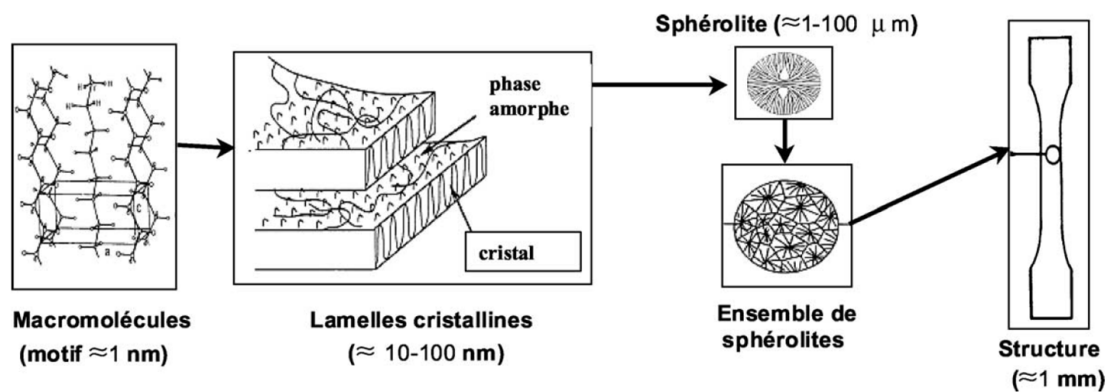
Au cours de cristallisation, chaque sphérolite évolue radialement indépendamment des autres, jusqu'à atteindre les extrémités d'un autre sphérolite (percolation). A l'état final (figure 4.3c), on obtient une 'structure en grains' c'est-à-dire un ensemble de sphérolites entourés de régions amorphes [83].

### Outils d'investigation microstructurale

La morphologie microstructurale des polymères semi-cristallins est très complexe, pour la caractériser convenablement il faut investiguer plusieurs échelles d'organisation (microscopique, mésoscopique et macroscopique) [85, 86, 87], faisant appel à différentes techniques d'investigation [83, 84].

La diffraction des rayons X à petits angles (SAXS) a été très utilisée pour caractériser la microstructure à l'échelle lamellaire dans les polymères semi-cristallins. En l'occurrence, la technique permet de sonder des entités de l'ordre du nanomètre voir des dizaines de nanomètres, ainsi suivre l'apparition et l'évolution des cavitations<sup>1</sup> dans ce type de matériaux lors d'un essai de traction [12] et suivre leur anisotropie [13]. Dans la même famille, la diffraction des rayons X à grands angles (WAXS) a été utilisée pour quantifier l'évolution des tailles des cristaux lors d'une déformation d'un

1. Détaillées dans la section 5.2.2.



**Figure 4.4** – Représentation multi-échelle de la morphologie microstructurale des polymères semi-cristallins [78].

polymère semi-cristallin [11].

Par ailleurs, la microscopie électronique à balayage fait aussi partie des techniques communément utilisées pour la caractérisation de ce type de matériaux [12, 88, 89]. Elle permet de faire des observations *in-situ* ou post traction avec une résolution pouvant atteindre l'ordre du nanomètre.

Quant à elle, la microscopie à force atomique, a été utilisée afin de restituer le profil de surface en 3D lors d'une sollicitation mécanique avec une résolution de l'ordre de  $10^{-8}m$  [90].

Les microscopes optiques [91, 92] permettent de sonder des échelles plus grandes ( $\approx 10^{-6}m$ ) et donc de réaliser des observations avec une résolution de l'ordre des sphérolites ou de la fraction de sphérolite.

D'autre part, la spectrométrie Raman [88] permet de suivre les mécanismes de la déformation en temps réel, en mesurant les orientations et le taux de cristallinité des chaînes moléculaires.

La spectrométrie infrarouge [14, 15] permet de mesurer la température et ainsi déterminer l'énergie transformée en chaleur durant tout l'essai, ce qui permet de relier l'information thermodynamique aux mécanismes engagés.

Pour suivre l'anisotropie à l'échelle microscopique, une autre technique optique, la ISLT (Incoheren steady light transport) en rétrodiffusion, peut être utilisée [13, 15, 16]. En plus, la ISLT permet de détecter la plasticité avec une grande sensibilité en suivant le libre parcours moyen du transport des photons  $l^*$ .

À l'échelle mésoscopique, la stéréo corrélation d'image permet de suivre les déformations en 3D de la surface d'une éprouvette lors d'un essai de traction [13, 15].

#### 4.2.2 Mécanismes microscopiques lors d'un essai de traction

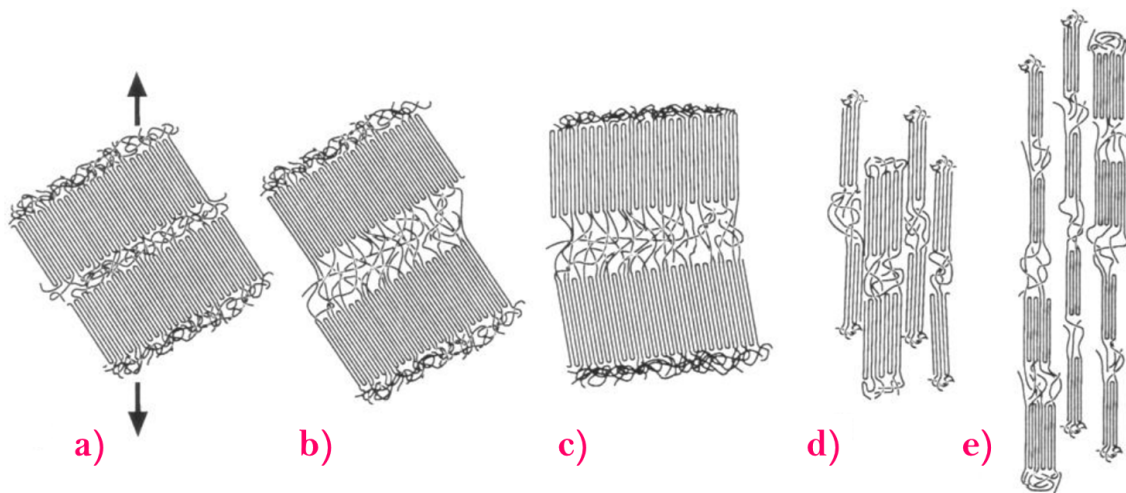
Bien que les mécanismes microscopiques dans les polymères lors des essais mécaniques constituent un sujet de recherche depuis plusieurs dizaines d'années, ils restent aujourd'hui un sujet de recherche d'actualité.

Une approche populaire est de caractériser le matériau à plusieurs échelles lors d'un essai mécanique. La combinaison des différents résultats permet de mieux interpréter

les processus entrant en jeu.

Cette tâche est loin d'être simple, car plusieurs phénomènes interdépendants influencent les processus entrant en jeu. Cela explique pourquoi la relation entre le comportement mécanique macroscopique et la dynamique microscopique reste encore à élucider (chapitre 5).

Soumis à un essai de traction, la structure d'un polymère semi-cristallin [93] engage des mécanismes qui touchent la phase amorphe, dans un premier temps, ensuite la phase cristalline [94, 95].



**Figure 4.5** – Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins lors d'un essai de traction [94]

- a) État initial : deux lamelles cristallines séparées par une phase amorphe.
- b) Élongation des zones amorphes.
- c) Orientation des lamelles cristallines dans l'axe de traction.
- d) Fragmentation des lamelles en petits blocs cristallins.
- e) Alignement des blocs cristallins individuels (morphologie fibrillaire) selon la direction de traction.

La phase inter-lamellaire amorphe est moins rigide que la phase cristalline, donc, sous contrainte, c'est cette phase qui se déforme en premier. La déformation de la phase amorphe a la caractéristique d'être réversible [96] (fig. 4.5b).

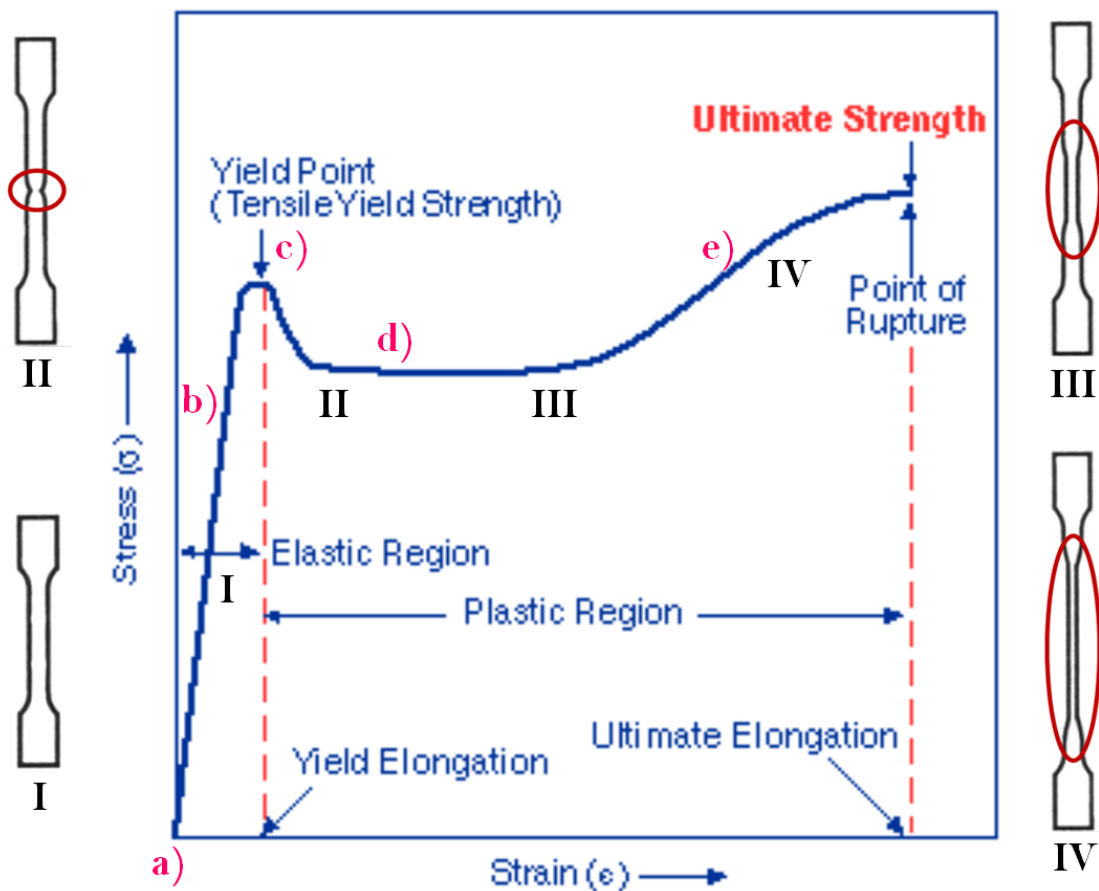
En augmentant la déformation, on atteint la contrainte seuil de plasticité ('yield point'). À ce point, la phase amorphe complètement étirée et les lamelles cristallines sont orientées en parallèle à l'axe de traction (fig. 4.5c). Si on dépasse cette contrainte, on arrive à une phase où les mécanismes sont complètement différents. À l'échelle macroscopique on assiste à une phase d'adoucissement, et à l'échelle microscopique on induit des réarrangements plastiques (irréversibles) de la phase cristalline. En effet, sous l'effet de l'accroissement de la déformation, les lamelles cristallines se fragmentent en blocs cristallins (écoulement plastique) (fig. 4.5d).



Enfin, au cas où la déformation ne cesse d'augmenter, on arrive à une morphologie fibrillaire à travers l'alignement des blocs cristallins individuels (fig. 4.5e).

### Signature à l'échelle mécanique macroscopique

Les mécanismes microstructuraux lors d'un essai de traction uniaxiale déterminent le comportement mécanique macroscopique observé généralement à travers la courbe représentant soit la contrainte nominale ('engineering stress') (éq.1.1) en fonction de la déformation nominale ('engineering strain') (éq.1.2) (figure 4.6) ou bien, la contrainte vraie ('Hencky stress' ou 'True stress') (éq.1.3) en fonction de la déformation vraie ('Hencky strain' ou 'True strain') (éq.1.4).



**Figure 4.6** – Réponse caractéristique d'un polymère thermoplastique semi-cristallin lors d'une traction en faisant le lien avec la figure 4.5 et évolution de la forme de l'éprouvette [79].

À titre d'exemple, la courbe de la figure 4.6 représente la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale d'un polymère thermoplastique semi-cristallin lors d'un essai de traction et l'évolution de la forme de l'éprouvette, à différentes déformations, mettant en évidence l'apparition et l'évolution de la striction.

Au début, la réponse du matériau s'exprime sous forme linéaire réversible (I). Au-delà de la contrainte seuil de plasticité ('yield point'), on détecte une phase d'adoucissement ('strain-softening') où les mécanismes sont complètement différents. Une fois le

seuil d'écoulement atteint, on détecte un phénomène de localisation de la déformation : c'est le phénomène de striction ('necking') (II). Ensuite, on observe un écoulement plastique stationnaire (III) qui aboutit à une augmentation progressive de la contrainte résultante de l'étirement des blocs cristallins individuels dans la zone de striction ('strain-hardening') (IV). La phase (IV) est suivie par la rupture de l'échantillon.

Il faut noter que l'évolution de la striction comme elle est représentée (fig. 4.6) décrit le cas d'une striction stable, qui évolue sur toute la longueur utile de l'échantillon. En revanche, il est possible d'avoir des strictions instables qui peuvent engendrer la rupture à quelconque instant du régime plastique. La stabilité de la striction dépend de la fabrication, de la vitesse de traction et de la température [81].

Dans la suite du chapitre, nous décrivons des expériences de *PCI-DWS* lors d'un test de traction sur un polymère semi-cristallin, le PEEK. Les régimes sondés sont les régimes de (I) à (III) de la figure 4.6.

Nous montrons que la *PCI-DWS* permet de suivre la déformation mésoscopique et la dynamique microscopique lors des phases de traction. L'étude des dynamiques microscopiques lors des phases de relaxation où la déformation est maintenue constante fera l'objet du chapitre 5.

### 4.3 Matériau et montage utilisé

Le polyétheréthercétone (PEEK) est un polymère thermoplastique semi-cristallin de haute performance possédant les caractéristiques communes aux thermoplastiques (section 4.1.1). La masse molaire du PEEK est égale à  $30000 \text{ g mol}^{-1}$  [97, 98], cette masse molaire correspond à 104 unités de base. Sa formule est représentée sur la figure 4.7.

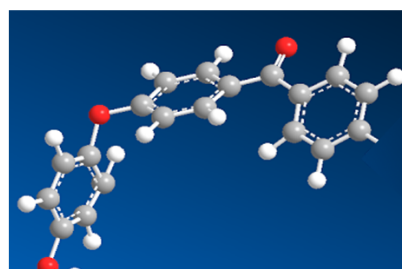
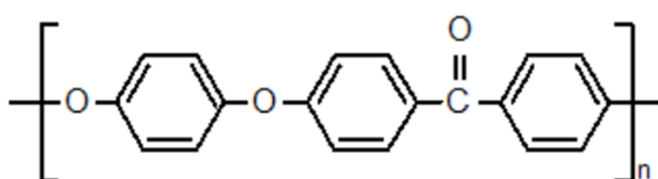
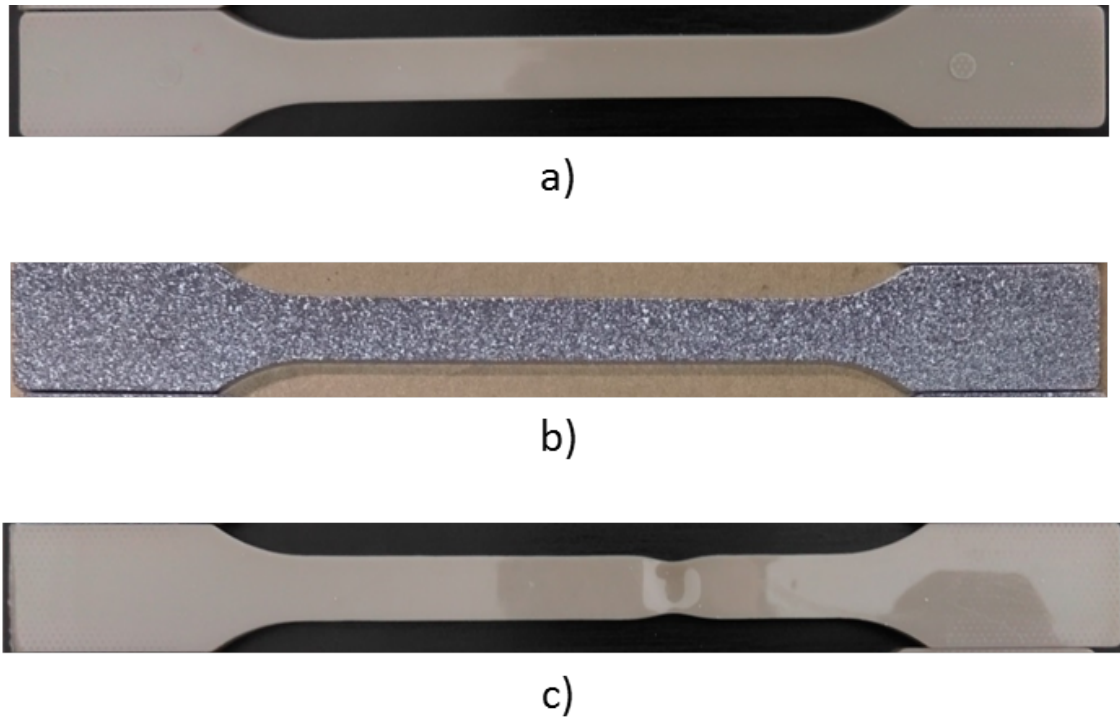


Figure 4.7 – Structure chimique du PEEK [97].

Le PEEK est très utilisé dans le domaine aéronautique, pour la fabrication des prothèses médicales, ainsi que les circuits imprimés flexibles. Il est caractérisé par une résistance chimique exceptionnelle, des propriétés mécaniques et thermiques extraordinaires ainsi que sa bio-compatibilité.



**Figure 4.8** – Éprouvettes en PEEK :

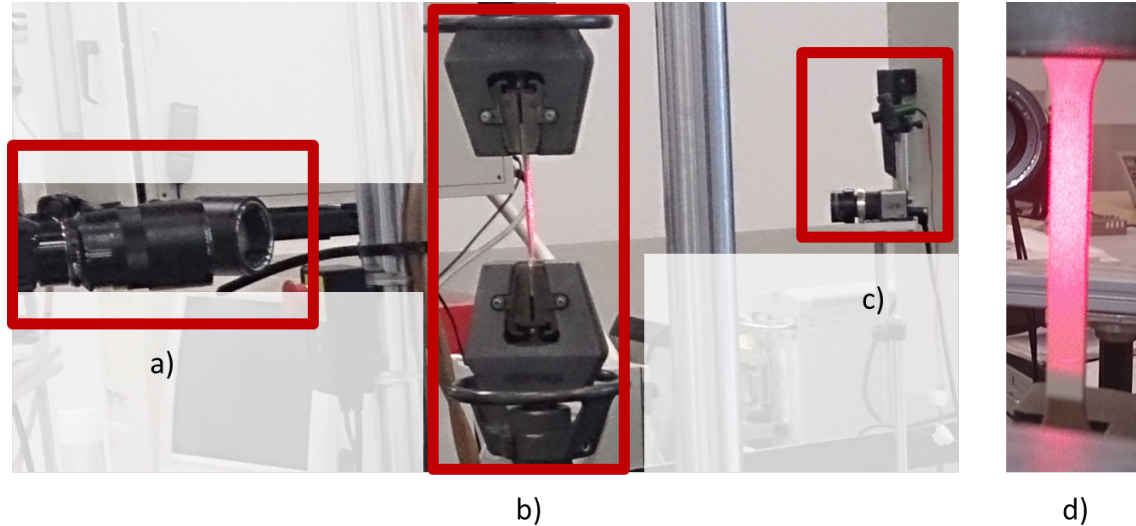
- a) Avant l'essai de traction (côté sans mouchetis).
- b) Côté avec mouchetis (pour la DIC), avant l'essai de traction.
- c) Après l'essai de traction (avec striction).

Le PEEK (pur) est de couleur pâle ambrée (figure 4.8) et, dans la plupart des cas, semi-cristallin et opaque à l'exception des films minces qui sont généralement amorphes et transparents.

Pour étudier le PEEK, on a réalisé un dispositif expérimental multi-instrumenté comprenant trois systèmes de mesure (figure 4.9) :

- Un banc de stéréo corrélation.
- Une machine de traction.
- Un montage de diffusion de la lumière.

Le montage a été réalisé au sein des locaux de l'Institut Clément Ader à Toulouse, en collaboration avec le groupe Métrologie, Identification, Contrôle et surveillance (MICS).



**Figure 4.9** – Montage multi-instrumenté et une photo mettant en évidence l'éclairage du laser du montage de diffusion de la lumière :

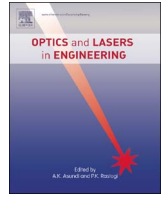
- a) Banc de stéréo corrélation.
- b) Machine de traction universelle.
- c) Montage de diffusion de la lumière.
- d) Photo mettant en évidence l'éclairage du laser du montage de diffusion de la lumière.

La caméra du système de diffusion de la lumière est placée perpendiculairement à la surface de l'éprouvette. Le banc de stéréo corrélation, sert, quand à lui, à analyser le déplacement et la déformation de la surface opposée, mouchetée, de l'éprouvette (figure 4.8b). Enfin, la machine de traction avec la centrale d'acquisition permettent d'imposer les déplacements et d'enregistrer simultanément l'évolution de la force et de la déformation.

Une fois que la traction commence, on lance en même temps les trois systèmes de mesure.

Les résultats de cette expérience sont présentés sous forme de l'article ci-après [24].

**4.4 Space-resolved diffusing wave spectroscopy measurements of the macroscopic deformation and the microscopic dynamics in tensile strain tests**



# Space-resolved diffusing wave spectroscopy measurements of the macroscopic deformation and the microscopic dynamics in tensile strain tests



Med-Yassine Nagazi<sup>a,b</sup>, Giovanni Brambilla<sup>b</sup>, Gérard Meunier<sup>b</sup>, Philippe Marguerès<sup>c</sup>, Jean-Noël Périé<sup>c</sup>, Luca Cipelletti<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, Montpellier, France

<sup>b</sup> Formulation, L'Union, France

<sup>c</sup> Université de Toulouse – Institut Clément Ader (ICA), UMR 5312 CNRS – INSA/UPS/Mines Albi/ISAE, 3, rue Caroline Aigle F-31400 Toulouse, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 21 March 2016

Received in revised form

13 July 2016

Accepted 14 July 2016

### Keywords:

Tensile test

Light scattering

Diffusing wave spectroscopy

Plasticity

## ABSTRACT

We couple a laser-based, space-resolved dynamic light scattering apparatus to a universal traction machine for mechanical extensional tests. We perform simultaneous optical and mechanical measurements on polyether ether ketone, a semi-crystalline polymer widely used in the industry. Due to the high turbidity of the sample, light is multiply scattered by the sample and the diffusing wave spectroscopy (DWS) formalism is used to interpret the data. Space-resolved DWS yields spatial maps of the sample strain and of the microscopic dynamics. An excellent agreement is found between the strain maps thus obtained and those measured by a conventional stereo-digital image correlation technique. The microscopic dynamics reveals both affine motion and plastic rearrangements. Thanks to the extreme sensitivity of DWS to displacements as small as 1 nm, plastic activity and its spatial localization can be detected at an early stage of the sample strain, making the technique presented here a valuable complement to existing material characterization methods.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The characterization of the mechanical properties of a material is a key step in the development of new materials, as well as in tests of existing materials for industrial applications and in quality control programs, e.g. during production. Mechanical tests typically consist in imposing a strain to the sample while measuring the resistance force exerted by it, or, alternatively, in measuring the strain for a given applied force. This is the case, e.g., of tensile tests, where a universal traction machine (UTM) imposes a tensile strain and measures the associated tensile force. These tests yield basic information on both the linear elasticity (e.g. via the Young modulus  $E$ ) and the sample behavior beyond the linear regime, up to mechanical failure. The latter may occur due to a sudden breakage, as in the fracture of fragile materials, or may stem from a very large, irreversible plastic deformation, as in ductile materials. More insight into the material behavior can be gained by coupling these macroscopic measurements to more local ones. A popular

example is the measurement of the full, mesoscopic strain field, rather than the global, macroscopic strain alone. This can be achieved using stereo-digital image correlation methods [1,2]. A stereo-correlation bench (SCB) consisting in a pair of cameras takes pictures of the sample surface during the mechanical test. The surface is treated in such a way to create a contrasted pattern, e.g. by spray-painting it with a dotted pattern. Digital Imaging Correlation (DIC) techniques are subsequently used to compute the strain field by following the displacement of regions of interests (ROIs) [1–3]. By examining the strain maps valuable information can be obtained, e.g. by detecting small deviations from the uniform strain field expected in the linear regime, which may reveal at an early stage strain localization that eventually will result in macroscopic damage, such as necking.

Spray-painting, however, comes with some limitations: for some materials, it may be difficult to select a suitable paint coat [4]. Furthermore, the paint film may partially detach from its substrate, especially for large strains [5,6], leading to artifacts in the measurement of the actual strain field. An appealing alternative is to illuminate the sample with laser light. Due to the coherence of the laser source, light backscattered or back-reflected by the sample forms a random interference pattern, termed speckle pattern [7]. The speckle pattern has a contrasted, grainy

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mohamed-yassine.nagazi@umontpellier.fr](mailto:mohamed-yassine.nagazi@umontpellier.fr) (M.-Y. Nagazi), [luca.cipelletti@umontpellier.fr](mailto:luca.cipelletti@umontpellier.fr) (L. Cipelletti).

appearance and the speckle size can be easily tuned by changing the aperture stop of the objective lens used to image the sample. Any displacement of the sample is mirrored by a displacement of the speckle pattern, so that the strain field may be reconstructed by using the same techniques as in conventional image correlation methods. However, this speckle pattern is extremely sensitive not only to a rigid displacement of the sample, but also to the relative motion of its constituents, on length scales that for turbid, multiply scattering materials can be as small as a fraction of nm [8]. As a consequence, contrary to the pattern obtained by spray painting, not only does the laser speckle pattern of a strained sample deform, but it also decorrelates.

While the decorrelation of the speckles in a sample under stress limits the possibility of following its macroscopic strain [3], it also provides an opportunity for characterizing the deformation field at the microscopic level. This has been recognized since the early developments of diffusing wave spectroscopy (DWS), a scattering technique in the multiple scattering regime [8]. In DWS, the decorrelation of the speckle pattern generated by a turbid sample illuminated by a laser beam can be quantitatively related to the relative motion of the objects responsible for the scattering. The latter may be, e.g., tracer particles in a fluid or embedded in a solid matrix, or, more generally, the fluctuations of the refractive index associated with variations of the local density or composition of the sample. While most studies have been devoted to the case where the microscopic dynamics is induced by thermal energy, as for Brownian motion, the case where the dynamics result predominantly from an applied strain or stress has also been investigated. Wu and coworkers have related the speckle decorrelation measured by DWS to the shear rate in a fluid under Poiseuille laminar flow [9]. Bicout et al. have generalized the approach of Ref. [9] to an arbitrary deformation [10], expressing the speckle pattern decorrelation as a function of the strain tensor. Their formalism has been used to analyze experimental speckle decorrelation data for a random close packing of sub-millimeter glass spheres subject to thermal expansion [11]. This experiment has highlighted the extreme sensitivity of the technique, since relative dilations as small as  $10^{-6}$  could be measured.

In Refs. [9–11] the speckle field was analyzed in the far field, such that the detector was illuminated by light issued from the whole scattering volume, with no spatial selectivity. In this configuration, the evolution of the speckle pattern is only due to the relative motion of the scatterers. A different approach has been introduced in a subsequent series of experiments by the group of Crassous et al. [12,13], where the speckle pattern was collected in an imaging geometry, such that different areas of the 2D detector corresponded to different regions of the sample, a slab of a solid material loaded on one side with a blade in a plane stress configuration. The measurements of [12,13] were performed well within the linear regime, for extremely small strains of order  $10^{-3}$  to  $10^{-5}$ , such that the sample was essentially immobile in the laboratory frame of reference and the strain field could be considered to be purely affine.

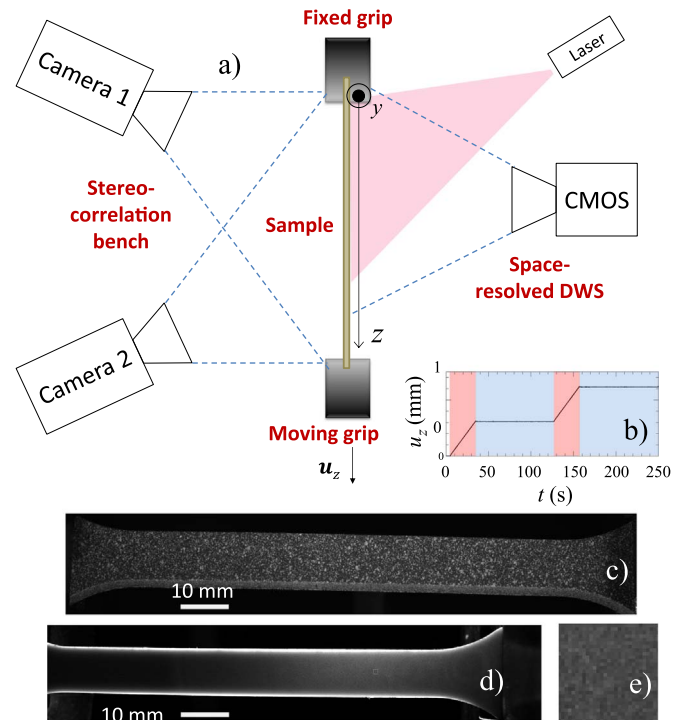
In this work, we apply space-resolved DWS to investigate the behavior of semi-crystalline and amorphous polymers during tensile stress tests. In contrast to Refs. [12,13], we explore both the linear and non-linear regime, with strains up to about 10%. This has two consequences: first, the sample is macroscopically deformed, the side held by the mobile grip of the UMT being displaced over several millimeters. We show that under these conditions PCI-DWS can be used to measure strain maps comparable to those obtained by conventional stereo-digital image correlation methods. Second, unlike in [12,13], the microscopic dynamics stems not only from the affine deformation associated with elastic response, but also from additional rearrangements. We show that these additional rearrangements allow one to detect

plasticity at an early stage, before the onset of its macroscopic manifestation (necking). The paper is organized as follows: in Section 2 we briefly describe the setup and the sample preparation. Section 3 deals with the data analysis methods, focusing in particular on space-resolved DWS. The experimental results are presented and discussed in Section 4, followed by some brief concluding remarks (Section 5).

## 2. Materials and setup

### 2.1. Samples

We perform tensile stress tests on polyether ether ketone (PEEK) samples. PEEK is a semi-crystalline thermoplastic polymer with applications in the automotive, aerospace, and chemical process industries. Samples are injection molded (PEEK grains by Evonik AG are heated at  $T = 375^\circ\text{C}$ ) to obtain the shape required by the ISO 527-2 standard. A picture of the specimen is shown in Fig. 1c: the width of the gage section is 10 mm, that of the grip section is 20 mm, the distance between shoulders is 109 mm, the overall length 170 mm and the thickness is 4 mm. The side shown in Fig. 1c has been spray-painted to obtain a random black and white pattern for measuring the sample deformation using a stereo-digital image correlation technique. For the quantitative interpretation of the microscopic dynamics, the following optical parameters have been used (see Section 4 for more details): refractive index  $n = 1.68$  [14], photon mean transport path  $\ell^* = 61.1\ \mu\text{m}$ , absorption length  $\ell_a = 9\ \text{mm}$ . To test the ability of



**Fig. 1.** Experimental setup. (a) Schematic side view of the experimental apparatus. The sample is held by two grips. The two cameras on the left are used for conventional stereo-imaging. The CMOS camera on the right images the laser light backscattered by the sample, for space-resolved DWS. (b) Time dependence of the displacement of the moving grip during the test, which alternates stretching phases (red shade) with relaxation phases (blue shade). For clarity, only the first 2 phases out of a total of 12 are shown. (c) Typical image of the specimen, as captured by the SCB. (d) Raw speckle image for PCI-DWS. (e) Zoom of a small portion of the speckle image, indicated by the white square in (d). (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this paper.)

PCI-DWS to capture the mesoscopic strain field, we also run complementary measurements on polypropylene reinforced by glass fibers (PPG), prepared following the protocol of Ref. [15]. The shape of the PPG specimen is the same as that of the PEEK sample, except for the distance between shoulders and the overall length, which are 95 mm and 156 mm, respectively.

## 2.2. Setup

Fig. 1a shows a schematic view of the setup. The sample is held in a vertical plane by the two grips of the UMT (model n. 8561, by Instron); the moving (bottom) grip can be pulled downward at a controlled speed. A force sensor (maximum load: 10 kN) measures the tensile force  $F_t$  exerted by the sample, which reaches at most 3.63 kN in our experiments. The maximum displacement of the moving grip is 7.43 mm. A conventional stereo-correlation bench (SCB) comprising CCD cameras 1 and 2 takes images of the sample surface in order to reconstruct the local displacement. Images are recorded at a rate of 0.1 Hz for subsequent processing with the stereo-DIC software. On the opposite side of the SCB, the sample is illuminated by a laser beam (Photon module by Prophotronics, with wavelength  $\lambda = 635$  nm, power 20 mW, linearly polarized) in order to perform space-resolved diffusing wave spectroscopy (PCI-DWS) measurements. The laser is located at 60 cm from the sample, which is illuminated under an angle of  $15^\circ$  with respect to the normal to the sample surface. A lens (not shown) is used to expand the laser beam so as to cover the full field of view of the CMOS camera, which images the sample surface. The laser beam has an elliptical cross-section, with  $1/e$  axes of approximately 10 cm and 2.5 cm in the sample plane. The CMOS camera (UI-3370CP by IDS GmbH) is located at 58 cm from the sample; it is equipped with a  $2048 \times 2048$  pixel<sup>2</sup> sensor, the pixel size being  $5.5 \times 5.5 \mu\text{m}^2$ . The field of view of the CMOS camera covers the full width of the sample and extends from the top grip to  $z = 93.5$  mm, about 85.7% of the sample height. The camera is run at a frame rate of 10 Hz, using an exposure time of 0.995 ms. The images are recorded on a hard disk and processed off-line as explained in Section 3.2. Stereo-DIC and PCI-DWS measurements are performed simultaneously.

The test consists of a series of 12 traction phases at a constant imposed speed of  $3.33 \times 10^{-2}$  mm s<sup>-1</sup>, each lasting 30 s. Between two consecutive traction phases, the sample is held at a constant strain for 90 s (relaxation phase). The graph in Fig. 1b shows the displacement  $u_z$  of the lower grip as a function of time  $t$ , for the first two traction and relaxation phases. Two sensors record both the lower grip displacement and the tensile force throughout the experiment. Self-locking grips are used, which results in a slight motion of the part of the grip in contact with the sample with respect to the part fixed to the apparatus, as seen by inspecting the images obtained by both the SCB and the PCI-DWS cameras. In the following, we systematically correct for this effect, so that all positions and velocities are measured with respect to a reference frame where the upper part of the sample is immobile.

## 3. Data analysis

### 3.1. Stereo-digital correlation imaging

An image of the sample as seen by the SCB cameras is shown in Fig. 1c. Commercial software (VIC-3D by Correlated Solutions) is used to measure 3D displacement fields on the specimen surface from images captured by the SCB [1].

The software is based on digital image correlation methods that quantify the displacement of a pattern painted on the sample surface. The analysis is performed by dividing each image in

regions of interest (ROIs), whose size on the sample is  $0.34 \times 0.31 \text{ mm}^2$ . For each ROI, the SCB software provides the displacement components along three orthogonal axes; in the following we will only focus on  $\Delta z$ , the component of the local displacement along the pulling direction.

### 3.2. Space-resolved diffusing wave spectroscopy (PCI-DWS)

Fig. 1d–e shows images of the sample illuminated by the laser beam: the distinctive speckle pattern is due to the interference between photons backscattered by the sample and emerging at the sample surface. The PEEK and PPG samples are highly turbid, due to significant spatial fluctuations of their refractive index. Thus, the photons undergo many scattering event before leaving the sample; within the DWS formalism, their path is described as a random walk with step size  $\ell^*$ , the photon mean transport path [8]. In conventional DWS, the detector is placed in the far field and the temporal evolution of the speckle pattern yields information only on the relative motion at the microscopic level, averaged over the whole illuminated sample volume. Here, by contrast, we use the Photon Correlation Imaging (PCI) configuration [16,17], where an image of the sample is formed. In PCI, each region of the detector corresponds to a well-defined region of the sample, so that spatially-resolved measurements of the dynamics are accessible. Additionally, any macroscopic drift of the sample entails a drift of the speckle image, so that a map of the sample strain can be obtained using cross-correlation methods similar to those applied in the analysis of the SCB images [17], but with no need to physically paint the sample surface.

In order to quantify both the microscopic relative motion and the macroscopic drift, the image is divided in ROIs. For each ROI, the key quantity to be computed is the two-time, spatio-temporal degree of correlation

$$C(z_{\text{ROI}}, \Delta y, \Delta z, t, \tau) = \frac{\langle I(y, z, t) I(y + \Delta y, z + \Delta z, t + \tau) \rangle_{z_{\text{ROI}}}}{\langle I(y, z, t) \rangle_{z_{\text{ROI}}} \langle I(y + \Delta y, z + \Delta z, t + \tau) \rangle_{z_{\text{ROI}}}} - 1, \quad (1)$$

where  $z_{\text{ROI}}$  is the  $z$  coordinate of the center of the ROI, which has the same width as the sample width and height 9.35 mm,  $I(y, z, t)$  is the intensity (corrected for the dark background and the uneven spatial distribution of the incident beam intensity as detailed in Ref. [18]) of a pixel of coordinates  $(y, z)$  at time  $t$ ,  $\Delta y$  and  $\Delta z$  are spatial shifts,  $\tau$  a time lag, and  $\langle \dots \rangle_{z_{\text{ROI}}}$  indicates an average over all pixels belonging to the ROI. For the sake of clarity, we first discuss the behavior of  $C$  in the absence of drift motion, we then switch to the case of a pure translation (no microscopic dynamics), and finally consider the general case where both microscopic dynamics and drift coexist.

The first case corresponds essentially to traditional DWS, as reviewed, e.g., in [8]. In the absence of drift, one sets  $\Delta y = \Delta z = 0$  in Eq. (1) and studies the two-time intensity autocorrelation function

$$g_2(z_{\text{ROI}}, t, \tau) - 1 = \beta^{-1} \langle C(z_{\text{ROI}}, 0, 0, t', \tau) \rangle_{t \leq t' \leq t+T}, \quad (2)$$

where  $C$  is averaged over a short time window to improve the statistics ( $T = 10$  s in this work) and  $\beta \lesssim 1$  is a setup-dependent constant [19] chosen such that  $g_2 - 1 \rightarrow 1$  for  $\tau \rightarrow 0$ . The intensity autocorrelation function is directly related to the mean squared displacement  $\langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle$  of the scatterers between time  $t$  and  $t + \tau$ : in the backscattering geometry of our experiments, one has [8]

$$g_2(z_{\text{ROI}}, t, \tau) - 1 = A \exp \left[ -2\gamma \sqrt{k_0^2 \langle \Delta r^2(t, \tau) \rangle + \frac{3\ell^*}{\ell_a}} \right], \quad (3)$$

with  $k_0 = 2\pi n \lambda^{-1}$  being the wave vector of the incident light,  $n$  the sample refractive index ( $n = 1.68$  for PEEK), and  $\gamma$  a numerical



coefficient that depends on the polarization of the incident and detected light. For a polarized incident beam, as in our experiments, Ref. [20] quotes  $\gamma = 1.5$  (respectively,  $\gamma = 2.7$ ) when a polarizer is used to detect only the light with polarization parallel (respectively, perpendicular) to the  $z$ -axis. In the experiments described below, no polarizer is placed in front of the detector; we thus use  $\gamma = 1.8$ , an average of the two values of Ref. [20] weighted by the relative intensity of the two polarization components of the backscattered light. The term  $3\ell^*/\ell_a$  accounts for light absorption [8], with  $\ell_a$  being the absorption length, i.e. the length over which the intensity of light propagating through the sample drops by a factor of  $e^{-1}$ . The normalization coefficient  $A = \exp(2\gamma\sqrt{3}\ell^*/\ell_a)$  insures that  $g_2(0) - 1 = 1$ .

The temporal dependence of  $\langle \Delta r^2 \rangle$  is ruled by the nature of the microscopic dynamics. During the traction phases, the sample undergoes an affine deformation and, possibly, additional non-affine microscopic displacements. Neglecting the drift associated with the average displacement of the scatterers and assuming that thermal motion is negligible, the mean square displacement for a sample undergoing affine deformation is [10–13]

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 3\ell^{*2}f[\mathbf{U}(\tau)], \quad (4)$$

where  $f(\mathbf{U}) = [\text{Tr}^2(\mathbf{U}) + 2\text{Tr}(\mathbf{U}^2)]/15$  is a function of the strain tensor  $\mathbf{U}$ . For a tensile strain in the  $z$  direction of constant rate  $\dot{\epsilon}$  applied to a material with Poisson's ratio  $\nu$ , one has

$$\mathbf{U}(\tau) = \begin{bmatrix} -\nu\dot{\epsilon}\tau & 0 & 0 \\ 0 & -\nu\dot{\epsilon}\tau & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon}\tau \end{bmatrix} \quad (5)$$

and hence

$$f[\mathbf{U}(\tau)] = \frac{(\dot{\epsilon}\tau)^2}{15} [(1 - 2\nu)^2 + 2(1 + 2\nu^2)]. \quad (6)$$

As shown by Eqs. (3) and (4), the decay rate of  $g_2 - 1$  depends on  $\ell^*$ . This is because in DWS photon paths separated by more than  $\ell^*$  are totally uncorrelated and do not contribute to  $g_2 - 1$ . Thus, the decay of  $g_2 - 1$  is essentially ruled by  $\ell^*\dot{\epsilon}$ , the speed at which two scatterers initially separated by a distance  $\ell^*$  move with respect to each other, due to the imposed strain.

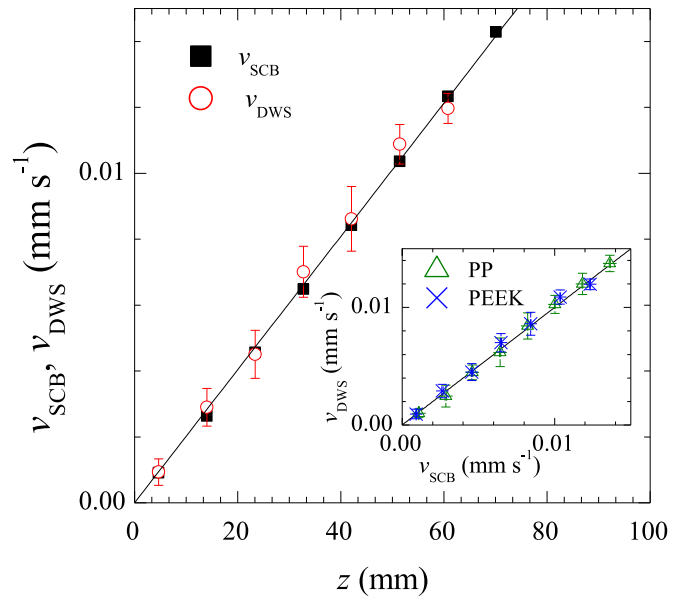
If the sample undergoes a pure translation, the spatio-temporal correlation coefficient  $C$  exhibits a peak at a spatial lag  $(\Delta y, \Delta z)$  corresponding to the rigid shift between times  $t$  and  $t + \tau$ . As long as no microscopic dynamics occur, the height of the peak is always the same, regardless of the magnitude of the displacement. By locating the position of the peak, the sample displacement can be obtained, similar to the image analysis by stereo-DIC. In order to obtain the displacement with sub-pixel resolution, we use a dedicated algorithm that is optimized for the case where the characteristic size of the pattern (i.e. the speckle size) is of the order of the pixel size [17]. The typical uncertainty on the displacement between two images is about 0.05 pixel, corresponding to 2.5  $\mu\text{m}$ .

In the general case, the sample both translates and undergoes some microscopic dynamics. This is the case of our tensile tests, where any given ROI is shifted in the  $z$  direction while being stretched. Thus, the speckle image both translates (due to the sample drift) and changes (due to the microscopic dynamics associated with the affine deformation and any additional plastic rearrangement). Accordingly,  $C$  exhibits a peak, whose position shifts in time and whose height decreases as  $\tau$  increases. As discussed in [17], in order to measure the microscopic dynamics one should in principle measure the height of the peak of  $C$ , rather than simply evaluating the correlation coefficient in  $\Delta y = \Delta z = 0$ , as in Eq. (2). However, we find no significant difference between the two methods, because the peak height decreases much more

rapidly than its position shifts. This is a consequence of the extreme sensitivity of DWS to the microscopic motion of the scatterers: from Eq. (3) one can estimate that  $g_2 - 1$  decreases by a factor of  $e$  when the mean squared displacement is as small as  $2.8 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ . In the following, we will therefore calculate  $g_2 - 1$  using the simpler formula Eq. (2).

#### 4. Results and discussion

We compare in Fig. 2 the velocity profile during the first traction phase, as measured by stereo-DIC and by PCI-DWS. The stereo-DIC velocity profile,  $v_{\text{SCB}}(z)$ , is calculated as the displacement between two consecutive images, divided by the time lag  $\tau = 10$  s. As seen in Fig. 2 (solid squares),  $v_{\text{SCB}}(z)$  increases linearly with the distance  $z$  from the fixed grip, as expected for a purely affine deformation. Indeed, the data are in excellent agreement with  $v_{\text{aff}}$ , the theoretical profile calculated assuming affine deformation (line in Fig. 2). The error bars, calculated as the standard deviation over the measured displacement for the ROIs at the same  $z$  but different coordinate  $y$  along the width of the sample, are smaller than the symbol size. The velocity profile obtained by PCI-DWS ( $v_{\text{DWS}}$ , open circles) is in very good agreement with both the theoretical expectations and the stereo-DIC one. To obtain  $v_{\text{DWS}}$ , we measure the displacement  $\Delta z_{\text{DWS}}(z_{\text{ROI}}, t, \tau)$  of a ROI located at  $z = z_{\text{ROI}}$  between times  $t$  and  $t + \tau$ . The  $\tau$  dependence of  $\Delta z_{\text{DWS}}$  is then fitted by a straight line through the origin, whose slope yields the local velocity between times  $t$  and  $t + \tau$ .  $v_{\text{DWS}}$  and its uncertainty are finally obtained as the average and standard deviation of the instantaneous velocity thus calculated, for  $t$  in the same 10-s interval as for the pair of SCB images. The choice of the maximum  $\tau$  for which the linear fit is performed is optimized for each ROI: if  $\tau$  is too small, the displacements are close to the measurement uncertainty, resulting in a poor determination of  $v_{\text{DWS}}$ . Conversely, if  $\tau$  is too large the speckle pattern is not only shifted, but it is also significantly shuffled, because of the relative motion of the scatterers associated with affine deformation, as discussed in Section



**Fig. 2.** Comparison of the velocity profiles. Main figure: velocity profiles during the first stretching phase as measured by conventional stereo-DIC ( $v_{\text{SCB}}$ , black squares) and by space-resolved DWS ( $v_{\text{DWS}}$ , open red circles), for a PEEK sample. The line indicates the imposed velocity profile, assuming a perfectly affine deformation. Inset:  $v_{\text{DWS}}$  vs.  $v_{\text{SCB}}$  for the same data as in the main panel (blue crosses) and for a PPG sample (open green triangles). (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this paper.)

3.2. This makes it impossible to detect the displacement in a reliable way using the cross-correlation methods sketched above. For the data of Fig. 2, typical values of the maximum delay used for determining  $v_{DWS}$  range from 2 to 5 s. We emphasize that this corresponds to displacements as small as 0.1 pixel, which highlights the importance of measuring the speckle motion with sub-pixel resolution. Finally, we note that the error bars on  $v_{DWS}$  are of order  $6 \times 10^{-4} \text{ mm s}^{-1}$ . This corresponds to a relative error of about 10% for an intermediate ROI, about a factor of 20 larger than the uncertainty on  $v_{SCB}$ . Part of this uncertainty may be due to slight fluctuations of the pulling velocity during the test, since  $(v_{DWS})$  is calculated by analyzing the 100 CMOS frames available during a 10 s interval, as opposed to  $v_{SCB}$  for which only two frames are used. Moreover, in our tests the illumination conditions were not optimized for PCI-DWS, due to the need to perform simultaneous measurements with both techniques. In particular, some white light from the SCB illumination leaked onto the PCI-DWS CMOS, introducing flare that further reduced the contrast of the speckle images, as seen in Fig. 1d–e. Indeed, in our experiment the speckle contrast is  $\beta = 0.03$ , a relatively low value due to the combined effect of flare, the depolarization effect of multiple scattering, light adsorption and the relatively small speckle size,  $w = 1.15$  pixels, with  $w$  being the standard deviation of a Gaussian fit to the spatial autocorrelation function of a speckle image. We emphasize however that, in spite of the non-optimal quality of the speckle images, there is an overall excellent agreement between  $v_{DWS}$  and  $v_{SCB}$ , which demonstrates the robustness of the PCI-DWS method. Finally, we note that even if the noise on  $v_{DWS}$  may be reduced by optimizing the setup, we expect it to be still larger than that achievable by conventional stereo-DIC. Indeed, both methods use cross-correlation techniques to detect the motion of a pattern; however, the painted pattern imaged by the SCB is essentially unmodified when stretching the sample, while the speckle pattern decorrelates quite rapidly, as a result of the microscopic motion associated with sample strain. Accordingly, it is more difficult to follow precisely the displacement of the speckle pattern than that of the painted surface. We note however that the very same sensitivity of DWS to the microscopic dynamics that here somehow limits the precision on  $v_{DWS}$  provides on the other hand vary valuable information on the microscopic motion and rearrangements associated with the macroscopic strain, as we shall discuss it in the following. The inset of Fig. 2 shows  $v_{DWS}$  vs  $v_{SCB}$ , for the PEEK sample (same data as in the main plot) and for a PP glass. In both cases, the data confirm that the two methods yield the same results, within experimental uncertainties. This validates PCI-DWS as an alternative or complementary method to conventional stereo-DIC to measure macroscopic sample deformation.

Both the SCB and PCI-DWS images show that for a large imposed displacement of the moving grip, the strain is no more uniform, but rather concentrates around  $z = 51 \text{ mm}$ , where the sample forms a distinctive neck, as shown in Fig. 3a. By simple visual inspection, the neck starts to be detectable after the 10-th stretching phase. We analyze both SCB and PCI-DWS data to assess whether such plastic deformation can be detected earlier by a more refined approach. Fig. 3b shows  $\Delta v = v_{SCB} - v_{aff}$ , the deviation of the SCB velocity profile with respect to affine deformation, for the 12 stretching phases. Up to the stretching phase  $k=4$ ,  $\Delta v$  is close to zero for all  $z$ , with no systematic behavior. For  $k \geq 7$ ,  $\Delta v$  develops a characteristic swinging appearance: close to the fix grip, the strain is less than expected ( $\Delta v < 0$ ), while it grows rapidly with  $z$  around the region where the neck will appear, and finally converges from above to the affine deformation value close to the moving grip ( $\Delta v \geq 0$ ). For the intermediate stretching phases,  $4 \leq k \leq 6$ , the behavior of  $\Delta v$  is difficult to be precisely assessed. On the one hand, deviations with respect to  $v_{aff}$  are comparable in magnitude to those of the first stretching phases, which

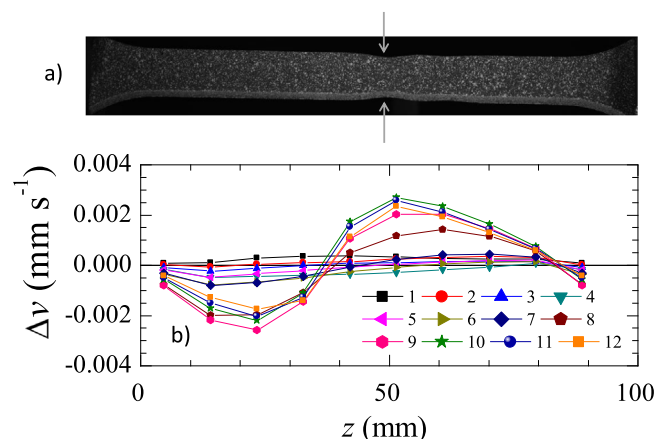


Fig. 3. Onset of plastic deformation. (a) Stereo correlation bench image of the PEEK sample after the 12-th traction phase. A neck is clearly visible (arrows). (b) Deviation of the velocity profile with respect to a purely affine deformation. Data are obtained with a conventional stereo-correlation bench, for  $1 \leq k \leq 12$  traction phases, as indicated by the labels.

may be interpreted that no deviations with respect to affine deformation are seen within experimental noise. On the other hand, a swinging behavior qualitatively similar to that seen at larger  $k$  appears to develop, which might be the signature of the onset of plasticity.

The deviations of the stretching speed with respect to an affine deformation shown in Fig. 3 are at most of a few  $10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$ , comparable to the typical uncertainty on  $v_{DWS}$ . Thus, it is not possible to observe them directly using PCI-DWS. Instead, we exploit the great sensitivity of DWS to the microscopic dynamics. The open circles of Fig. 4 show the intensity correlation function  $g_2 - 1$  measured during the first stretching phase, for a ROI with  $z_{ROI} = 23.375 \text{ mm}$ . The decay of the correlation function is due to the microscopic dynamics induced by the applied strain: we emphasize that no decay of  $g_2$  is seen over at least several thousands of seconds when the sample is left unperturbed. We first attempt to fit the correlation function with the theoretical form predicted for a purely affine deformation, Eqs. (3)–(6), assuming no absorption,  $\ell^*/\ell_a = 0$ . In the fit, the only

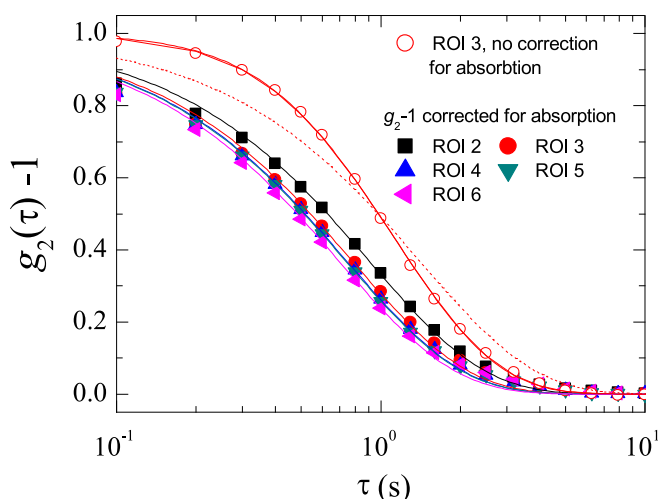
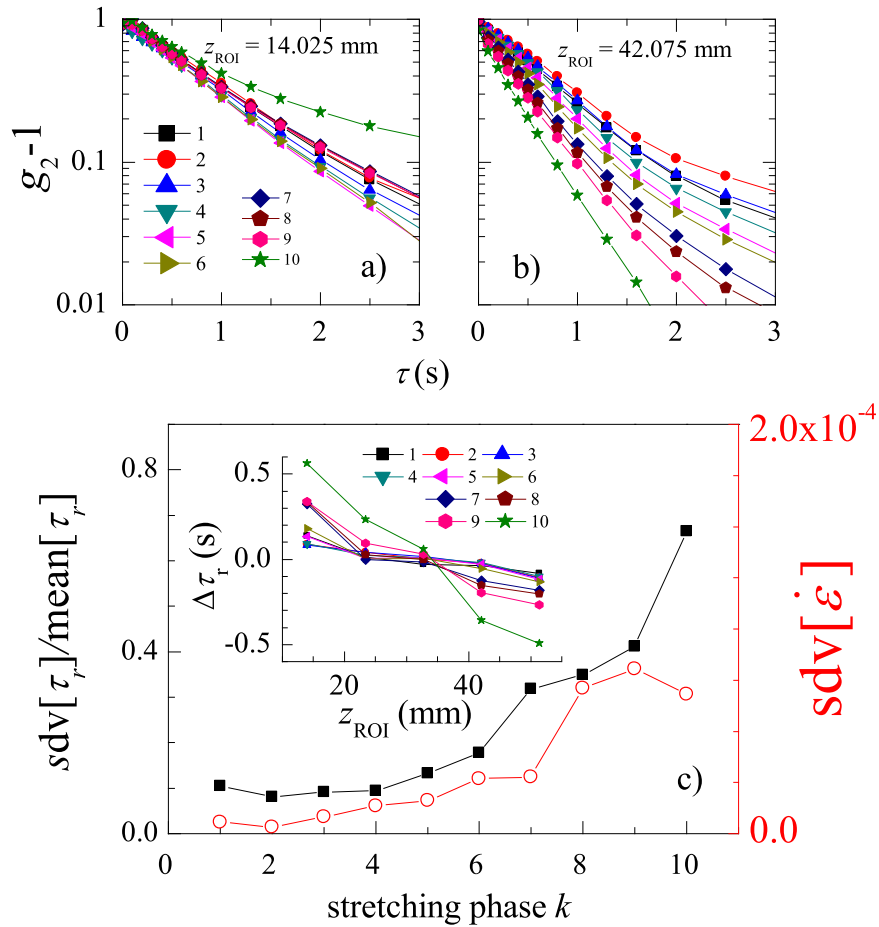


Fig. 4. Microscopic dynamics during the first traction phase. Intensity correlation function measured while applying a tensile deformation at constant strain rate. Open circles: raw data for a ROI located at  $z_{ROI} = 23.375 \text{ mm}$ . The dotted (solid) red lines are the predictions for a purely affine deformation, Eqs. (3)–(6), where the effect of absorption has not (has) been taken into account. Solid symbols:  $g_2 - 1$  corrected for the effect of absorption for ROIs with  $14.025 \text{ mm} \leq z_{ROI} \leq 51.425 \text{ mm}$ . The lines are fits for a purely affine deformation, yielding  $\dot{\epsilon} = (5.0 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this paper.)

adjustable parameter is the strain rate  $\dot{\epsilon}$ . The wave vector is fixed to  $k_0 = 1.66 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ , the Poisson ratio is set to  $\nu = 0.4$  [21], and  $\ell^* = 61.1 \mu\text{m}$  is measured independently using the method of Refs. [22–24]. As shown by the dotted line, the fit does not capture correctly the shape of  $g_2 - 1$ . By contrast, an excellent agreement (solid red line) is obtained when including the absorption term, with a fitted value  $\ell_a = 0.014 \text{ m}$ . Similar values of  $\ell_a$  are obtained by fitting the data for the other ROIs. In the following, we systematically correct  $g_2 - 1$  for the effects of absorption using  $\ell_a = (9 \pm 3) \text{ mm}$ , as obtained by averaging the results for all ROIs. Absorption-corrected intensity correlation functions are obtained by solving Eq. (3) for  $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$  using the experimental  $g_2 - 1$  and the known values of  $\gamma$ ,  $k_0$ ,  $\ell^*$  and  $\ell_a$ . The corrected  $g_2 - 1$  is then calculated from  $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ , using Eq. (3) with  $\ell^*/\ell_a = 0$ . Fig. 4 shows as solid symbols the absorption-corrected  $g_2 - 1$  for ROIs with  $14.025 \text{ mm} \leq z_{\text{ROI}} \leq 51.425 \text{ mm}$ . All data nearly collapse on a single curve, as expected if the decay rate is indeed controlled solely by the strain rate, which is the same throughout the sample. Moreover, the data are very well fitted by an exponential decay (solid lines), the behavior expected when the mean square displacement grows ballistically in time, as for a purely affine deformation at a constant rate. The only fit parameter is  $\dot{\epsilon}$ : by averaging the fit results for all ROIs we find  $\dot{\epsilon} = (5.0 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . This value is about 2.5 times larger than  $\dot{\epsilon} = 2.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , the macroscopic strain rate obtained from the displacement velocity of the bottom grip. This discrepancy may stem from non-affine displacements not accounted for by Eq. (5) that enhance the microscopic mobility. Indeed, numerical and experimental work on

amorphous systems has highlighted the importance of non-affine motion even in the linear regime, due to local fluctuations of the elastic modulus [25,26]. Such heterogeneity of  $E$  is likely to occur in PEEK, due to its complex structure, where crystalline domains coexist with amorphous regions. We furthermore note that a discrepancy between the strain measured by DWS and that expected from the macroscopic material properties was also observed in Ref. [12], although with an opposite trend, since the microscopic strain was found to be about 5 times smaller than the macroscopic one. As argued in [12], these differences may also stem from the approximations introduced in the DWS formalism (see e.g. [10,27,12] for more details), which result in some uncertainty on the precise value of the numerical prefactor  $1/15$  in Eq. (6). We thus conclude that DWS correctly captures the time dependence of the strain evolution and that Eqs. (3)–(6) allow one to retrieve the microscopic strain rate quantitatively, to within a factor of 2. The DWS data taken during the first stretching phase can then be used as a benchmark against which comparing the measurements for the successive stretching phases, in order to detect the onset of plasticity.

We take advantage of the imaging geometry of our DWS experiments to resolve the evolution of the dynamics during the stretching phases at different sample locations. Fig. 5 shows the absorption-corrected correlation functions for various stretching phases, for two ROIs, located at  $z_{\text{ROI}} = 14.075 \text{ mm}$  (a), close to the fixed grip and  $z_{\text{ROI}} = 42.075 \text{ mm}$  (b), close to where necking eventually occurs. To better appreciate the changes of the dynamics,  $g_2 - 1$  is plotted in a semilogarithmic scale, for which the



**Fig. 5.** Microscopic dynamics and plasticity. (a) Absorption-corrected intensity correlation functions measured in a ROI close to the fixed grip, for the first 10 stretching phases, as indicated by the label. (b) Same, for a ROI approximately located where a neck is macroscopically observable after the 10-th stretching phase. (c) Inset: difference between the local relaxation time of  $g_2 - 1$  and the spatially-averaged relaxation time as a function of ROI position. Data are labelled by the stretching phase  $k$ . (c) Main graph (left axis and solid squares): relative standard deviation of the relaxation time of  $g_2 - 1$  measured at different locations, as a function of the stretching phase. The increase of spatial fluctuations of the relaxation time for  $k \geq 5$  signals the onset of plasticity. Right axis and open circles: standard deviation of the local strain rate measured by the SCB.

ballistic motion associated with a purely affine deformation corresponds to a straight line. Close to the fixed grip (Fig. 5a), the dynamics are overall consistent with ballistic motion up to the stretching phase  $k=9$ . The decay becomes increasingly steeper up to  $k=5$ , although the change is modest. Beyond  $k=5$ , the decay rate follows an opposite trend: the dynamics are increasingly slower, in spite of that the macroscopically imposed strain rate remains the same. For  $k=10$  the dynamics strongly deviate from those expected for an affine deformation and the microscopic displacements are far more restricted than what expected from the imposed strain rate. For the ROI at  $z_{ROI} = 42.075$  mm (Fig. 5b) the scenario is completely different: the dynamics speed up continuously and significantly from one stretching phase to the next one, such that the relaxation rate for  $k=10$  is 2.6 times faster than that during the first stretching phase. The data shown in Fig. 5a and b suggest that additional microscopic displacements, most likely due to plastic activity, enhance the dynamics since the earliest stretching phases. However, as the accumulated strain grows, these dynamics become increasingly heterogeneous: plasticity tends to concentrate in the ROIs close to the region that eventually will form a neck, which in turn leads to a decrease of the dynamical activity in the other regions of the sample. This scenario is confirmed by inspecting the  $z$  dependence of  $\Delta\tau_r$ , the difference between the local relaxation time of  $g_2 - 1$  and its spatial average, as shown in the inset of Fig. 5c [ $\tau_r$  is defined by  $g_2(\tau_r) - 1 = \exp(-1)$ ]. Remarkably, the changes of the microscopic dynamics and their localization are observed since the first few stretching phases, earlier than the appearance of macroscopic heterogeneity in the strain and necking. These observations suggest that a convenient indicator of the onset of plasticity at the microscopic level may be obtained by quantifying the spatial heterogeneity of the dynamics. To this end, we measure for each ROI the relaxation time, and plot in Fig. 5c  $\sigma_{rel,\tau}$ , the standard deviation of  $\tau_r$  over all ROIs, normalized by its mean, as a function of the stretching phase  $k$  (left axis and solid squares). The growth of this indicator for  $k \geq 5$  reflects the increasing localization of the rearrangement dynamics:  $\tau_r$  decreases in the region that eventually will develop a macroscopic neck, while it grows in the other ROIs. For the sake of comparison, the open circles of Fig. 5c show the standard deviation of the strain rate obtained from the SCB data shown in Fig. 3b. Note that the changes in the strain rate are much smaller than those of the relative relaxation time (see the difference between the scales of the left and right  $y$  axes). Furthermore, a clear change of regime is seen only for  $k \geq 8$ , significantly later than for the DWS data. Therefore, these data demonstrate the great interest of PCI-DWS as a tool for investigating the non-linear material properties in mechanical tests.

## 5. Conclusions

We have introduced an original setup that couples space-resolved light scattering (PCI-DWS) to stereo-digital image correlation methods to characterize the mechanical behavior of polymer specimens undergoing tensile loading. Light scattering allows one to measure both the mesoscopic sample displacement, yielding space-resolved strain maps, and the microscopic dynamics. The strain maps obtained by PCI-DWS are fully consistent with those issued from the stereo-correlation bench. Contrary to SCB, light scattering measurements of the displacement field do not require the surface of the sample to be spray-painted, which is particularly interesting when there are concerns on the feasibility of spray coating; moreover, DWS-PCI probes the full thickness of the sample, and not only its surface, as for SCB. Thus, the method presented here is less sensitive to artifacts that may arise from a differential deformation of the surface vs. the bulk or from a loss of

stability of the spray coating, especially at large strains. In the tests presented here, the resolution on the displacement field retrieved by PCI-DWS is somehow worse than that of SCB, although there is certainly room for improvements, e.g. by optimizing the illumination conditions. A unique feature of DWS is the possibility of quantifying the microscopic dynamics down to length scales smaller than a nm. Here, the microscopic dynamics measured by DWS during the earlier traction phases was shown to be consistent with that expected for affine deformation. By contrast, as the strain is increased, PCI-DWS reveals deviations from linear elasticity and localized plastic activity, well before any macroscopic evidence of plasticity.

The requirements on the sample optical properties are those typical of DWS: as for the experiments presented here, photons should penetrate in the sample, as opposed to be reflected from its surface;  $\ell^*$  should be much smaller than the sample thickness  $L$ , so that multiple scattering conditions are met; the absorption length  $\ell_a$  should be larger than  $\ell^*$ , in order for the backscattered intensity to be high enough to be conveniently detected. Many materials such as semicrystalline or amorphous polymers and elastomers meet these criteria. For other materials, the method proposed here could also be used, with some modifications. For example, the mesoscopic strain field could be easily measured for reflecting objects such as metals, provided that their surface be rough on the micron scale, in order to backscatter light. In this case, however, no information on the microscopic bulk deformation may be retrieved. Nearly-transparent materials, for which  $L \gg \ell^*$ , could also be studied. In this case, the backscattered intensity would arise essentially from single scattering alone, as in Dynamic Light Scattering (DLS [19]). Space-resolved DLS has already been applied to investigate the strain field of soft colloidal gels [28] and biological gels [29] under the action of gravity or internal stresses: it should be straightforward to extend it to harder materials such as plastics. Since single scattering probes microscopic motion on length scales larger than DWS, we expect DLS to be less sensitive to the microscopic rearrangements. While this is a disadvantage if one is interested in detecting the microscopic precursors of plasticity, such a lesser sensitivity allows a higher precision to be attained on the mesoscopic strain maps.

The work presented here highlights the great potential of PCI-DWS as a complementary tool to investigate the response of a material to a mechanical drive, both at the mesoscopic and microscopic level. Further developments of this method may include its application to other kinds of perturbations, such as temperature jumps or thermal cycling.

## Acknowledgments

We thank J. Crassous for helpful discussions. This work has been supported by the ANRT under Contract no. 2014/0109 and by the ANR (FAPRES, Grant no. ANR-14-CE32-0005-01).

## References

- [1] Sutton MA, Orteu JJ, Schreier H. Image correlation for shape, motion and deformation measurements: basic concepts, theory and applications. New York: Springer Science & Business Media; 2009.
- [2] Ye J, André S, Farge L. Kinematic study of necking in a semi-crystalline polymer through 3D Digital Image Correlation. *Int J Solids Struct* 2015;59:58–72.
- [3] Pan B, Qian K, Xie H, Asundi A. Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review. *Meas Sci Technol* 2009;20(6):062001.
- [4] El-Hajjar RF, Petersen DR. Adhesive polyvinyl chloride coatings for quantitative strain measurement in composite materials. *Compos Part B: Eng* 2011;42(7):1929–36.
- [5] Grytten F, Daiyan H, Polanco-Loria M, Dumoulin S. Use of digital image

- correlation to measure large-strain tensile properties of ductile thermoplastics. *Polym Test* 2009;28(6):653–60.
- [6] Le Cam J-B. A review of the challenges and limitations of full-field measurements applied to large heterogeneous deformations of rubbers. *Strain* 2012;48(2):174–88.
- [7] Goodman JW. *Speckle phenomena in optics: theory and applications*. Englewood: Roberts and Company; 2007.
- [8] Weitz DA, Pine DJ. Diffusing-wave spectroscopy. In: Brown W (Ed.), *Dynamic light scattering*. Oxford: Clarendon Press; 1993. p. 652–720.
- [9] Wu X-L, Pine DJ, Chaikin PM, Huang JS, Weitz DA. Diffusing-wave spectroscopy in a shear flow. *J Opt Soc Am B* 1990;7(1):15.
- [10] Bicout D, Maynard R. Diffusing wave spectroscopy in inhomogeneous flows. *Phys A: Stat Mech Appl* 1993;199(3):387–411.
- [11] Crassous J. Diffusive wave spectroscopy of a random close packing of spheres. *Eur Phys J E* 2007;23(2):145–52.
- [12] Erpelding M, Amon A, Crassous J. Diffusive wave spectroscopy applied to the spatially resolved deformation of a solid. *Phys Rev E* 2008;78(4):046104.
- [13] Erpelding M, Dollet B, Faisant A, Crassous J, Amon A. Diffusing-wave spectroscopy contribution to strain analysis. *Strain* 2013;49(2):167–74.
- [14] Wiederseiner S, Andreini N, Epely-Chauvin G, Ancey C. Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: a review. *Exp Fluids* 2011;50(5):1183–206.
- [15] Etcheverry M, Barbosa SE. Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement. *Materials* 2012;5(12):1084–113.
- [16] Duri A, Sessoms DA, Trappe V, Cipelletti L. Resolving long-range spatial correlations in jammed colloidal systems using photon correlation imaging. *Phys Rev Lett* 2009;102:085702–4.
- [17] Cipelletti L, Brambilla G, Maccarrone S, Caroff S. Simultaneous measurement of the microscopic dynamics and the mesoscopic displacement field in soft systems by speckle imaging. *Opt Express* 2013;21:22353–66.
- [18] Duri A, Bissig H, Trappe V, Cipelletti L. Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics. *Phys Rev E* 2005;72(November):051401–17.
- [19] Berne BJ, Pecora R. *Dynamic light scattering*. New York: Wiley; 1976.
- [20] MacKintosh FC, Zhu JX, Pine DJ, Weitz DA. Polarization memory of multiply scattered light. *Phys Rev B* 1989;40(13):9342–5.
- [21] Giraud I. *Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables: influence sur le comportement mécanique des composites PEEK/ Fibres de carbone* [Ph. D. thesis]. Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse; July 2011.
- [22] Haskell RC, Svaasand LO, Tsay T-T, Feng T-C, McAdams MS, Tromberg BJ. Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfer. *J Opt Soc Am A* 1994;11(10):2727.
- [23] Kienle A, Patterson MS. Improved solutions of the steady-state and the time-resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium. *J Opt Soc Am A* 1997;14(1):246.
- [24] Blaise A, Baravian C, Dillet J, Michot L, André S. Characterization of the mesostructure of HDPE under in situ uniaxial tensile test by incoherent polarized steady-light transport. *J Polym Sci B: Polym Phys* 2012;50(5):328–37.
- [25] Tanguy A, Wittmer JP, Leonforte F, Barrat J-L. Continuum limit of amorphous elastic bodies: a finite-size study of low-frequency harmonic vibrations. *Phys Rev B* 2002;66(17):174205. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174205>.
- [26] Basu A, Wen Q, Mao X, Lubensky TC, Janmey PA, Yodh AC. Nonaffine displacements in flexible polymer networks. *Macromolecules* 2011;44(6):1671–9.
- [27] Bicout D, Maret G. Multiple light scattering in Taylor–Couette flow. *Phys A: Stat Mech Appl* 1994;210(1):87–112.
- [28] Brambilla G, Buzzaccaro S, Piazza R, Berthier L, Cipelletti L. Highly nonlinear dynamics in a slowly sedimenting colloidal gel. *Phys Rev Lett* 2011;106:118302.
- [29] Lieleg O, Kayser J, Brambilla G, Cipelletti L, Bausch AR. Slow dynamics and internal stress relaxation in bundled cytoskeletal networks. *Nat Mater* 2011;10:236–42.

L'influence des réarrangements induits par une traction dans le régime linéaire sur la dynamique microscopique a été décrite dans la littérature [17, 18]. Il existe un formalisme reliant la fonction de corrélation  $g_2(\tau) - 1$  au tenseur de déformation lors de la phase de déformation linéaire (éq. 6 section 4.4). Entre autres, parmi les paramètres qui entrent en jeu pour appliquer ce formalisme, il y a le libre parcours moyen du transport des photons  $\ell^*$  (défini dans la section 2.2.2). Ce paramètre, dépendant de la turbidité et donc du taux de cristallinité de l'échantillon, est une caractéristique optique inconnue pour la plupart des matériaux plastiques comme il était le cas pour le PEEK.

Afin de comparer la dynamique microscopique qu'on mesure à celle attendue lors du régime élastique, il fallait déterminer le  $\ell^*$  pour le PEEK. Pour ce faire, on a utilisé la méthode décrite dans la section 4.5.

## 4.5 Mesure de $\ell^*$

Afin de mesurer  $\ell^*$ , j'ai utilisé une technique optique dite ISLT (Incoheren steady light transport)[15]. Pour un échantillon opaque, il est possible d'utiliser cette technique en rétrodiffusion.

Le principe est de mesurer la décroissance de l'intensité d'une tâche lumineuse obtenue en éclairant l'échantillon avec un laser focalisé, en fonction de la distance  $r$  au centre de la tâche. Cette méthode définit la relation entre  $\ell^*$ , l'intensité et le rayon d'un spot laser.

D'après la référence [15], l'intensité varie selon la loi :

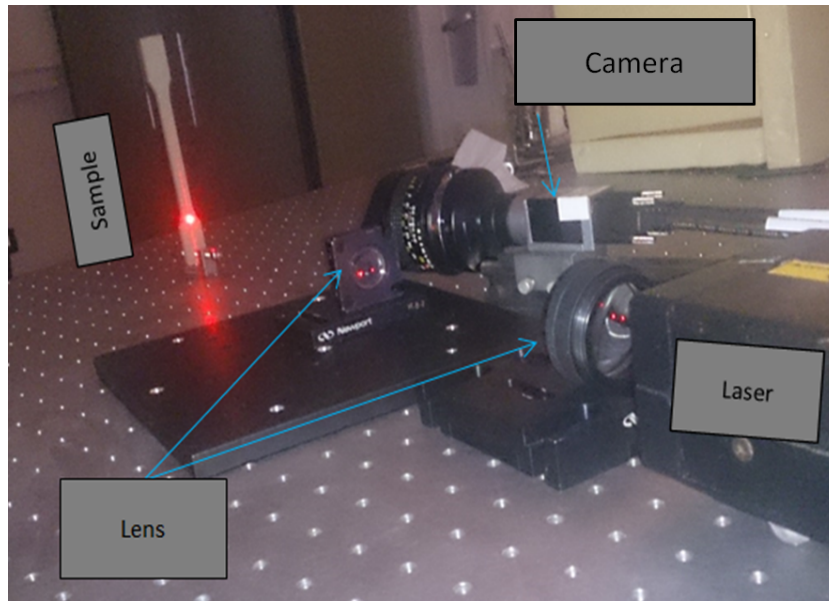
$$I(r) = \frac{1}{(\ell^*)^2} \left[ \frac{0.0398}{(1 + (\frac{r}{\ell^*})^2)^{3/2}} + \frac{0.0928}{(5.444 + (\frac{r}{\ell^*})^2)^{3/2}} \right] \quad (4.1)$$

$$+ 0.0597 \left( \frac{1}{(1 + (\frac{r}{\ell^*})^2)^{1/2}} - \frac{1}{(5.444 + (\frac{r}{\ell^*})^2)^{3/2}} \right) \quad (4.2)$$

En effet, si  $\ell^*$  est faible cela veut dire que le parcours nécessaire au photon pour avoir une marche aléatoire est faible et que le volume exploré par le photon avant de ressortir est faible aussi, ce qui générera un rayon réduit, et inversement si  $\ell^*$  est important.

En réalisant la mesure de l'extinction de l'intensité d'un spot laser en fonction de  $r$  avec le montage représenté dans figure 4.10, il est possible de déterminer le libre parcours moyen du transport des photons  $\ell^*$ , en ajustant l'équation 4.1 au profil de  $I(r)$ , avec  $\ell^*$  le paramètre d'ajustement.

Le montage est composé d'un laser, de deux lentilles (conjuguées) permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon ( $< 4.5\mu m$  de diamètre) et d'une caméra pour imager le spot en rétrodiffusion.



**Figure 4.10** – Montage pour le mesure du libre parcours moyen du transport des photons  $\ell^*$  en utilisant la méthode ISLT en rétrodiffusion [15] mettant en évidence les composants.

Dans un premier temps, afin de vérifier le fonctionnement du montage et de s'assurer de la fiabilité de la méthode, une mesure a été réalisée sur deux suspensions de particules de polystyrène.

La taille des particules de polystyrène est égale à  $1\mu m$  et leur indice de réfraction à la longueur d'onde  $\lambda = 635nm$  est égal à 1.587.

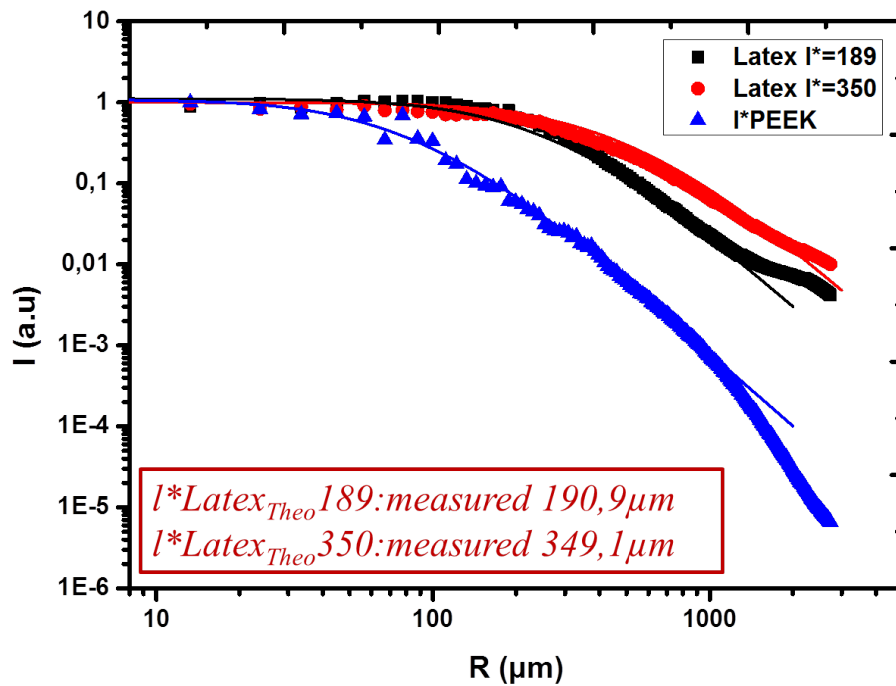
Connaissant ces paramètres, j'ai utilisé un logiciel qui se base sur à la théorie de Mie [25, 99, 100] pour déterminer la valeur théorique de  $\ell^*$ , en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\ell^* = \frac{2d}{3\phi Q(1-g)S} \quad (4.3)$$

avec  $d$  diamètre des particules,  $\phi$  la fraction volumique,  $g$  le facteur d'asymétrie optique (ou d'anisotropie) [101],  $Q$  est le facteur d'efficacité [102] et  $S$  facteur de structure déterminé grâce à l'approximation de Percus-Yevick [103] :

$$S = (1 - \phi)^4(1 + 2\phi)^{-2} \quad (4.4)$$

La mesure du premier échantillon donne un  $\ell^* = 190.9\mu m$  pour un  $\ell_{tho}^*$  théorique de  $189\mu m$ , et la deuxième mesure donne un  $\ell^* = 349.1\mu m$  pour un  $\ell_{tho}^*$  théorique de  $350\mu m$  (figure 4.11).



**Figure 4.11** – Mesure du libre parcours moyen du transport des photons  $l^*$  en utilisant la méthode ISLT en rétrodiffusion [15]

Une fois la fiabilité de la mesure validée, on a pu mesurer le  $l^*$  du PEEK en obtenant  $l^*_{peek} = 61 \mu\text{m}$ . Cette valeur a été utilisée pour comparer la fonction de corrélation  $g_2(\tau) - 1$  qu'on mesure à partir des images speckles lors d'un essai de traction dans le régime élastique, avec celle décrite dans [17, 18] à partir du tenseur de déformation lors de la phase de déformation linéaire (éq. 6 section 4.4). Le résultat a été présenté dans l'article (section 4.4).

## 4.6 Mesure du coefficient de Poisson

Cette section décrira une idée suggérée par le formalisme introduit dans [17, 18], concernant une nouvelle méthode pour déterminer le coefficient de Poisson  $\nu$ .

Comme on l'a vu précédemment (section 4.4 éq. 6), une relation existe entre la fonction de corrélation  $g_2(\tau) - 1$ , le tenseur de déformation, le coefficient de Poisson  $\nu$  et  $l^*$ .

Connaissant le tenseur de déformation<sup>2</sup>, la fonction de corrélation<sup>3</sup>  $g_2(\tau) - 1$  et le

2. Généralement, lors des essais mécaniques on mesure la force et le déplacement qui donnent le tenseur de déformation.

3. La fonction de corrélation  $g_2(\tau) - 1$  peut être mesurée comme elle est décrite dans la section



libre parcours moyen du transport des photons<sup>4</sup>  $\ell^*$ , le seul paramètre qui reste inconnu est le coefficient de Poisson  $\nu$ .

Pour le déterminer, on peut le laisser comme paramètre d'ajustement de la fonction de corrélation  $g_2(\tau) - 1$  en fonction du tenseur de déformation (figure 4.13).

D'après l'éq. 6 section 4.4, la fonction de corrélation  $g_2(\tau) - 1$  dépend de la fonction  $f(U)$  :

$$f(U) = \frac{1}{15} [Tr^2(U) + 2Tr(U^2)] \quad (4.5)$$

où  $U$  tenseur de déformation.

Pour une traction uniaxiale, l'équation 4.5 devient :

$$f(U) = \frac{(\dot{\epsilon}\tau)^2}{15} [(1 - 2\nu)^2 + 2(1 + 2\nu^2)] \quad (4.6)$$

Dans un premier temps, on remarque que  $f(U)$  n'est pas monotone en fonction du coefficient de Poisson  $\nu$  (éq. 4.6), donc deux valeurs possibles du paramètre libre  $\nu$  donnent le même ajustement.

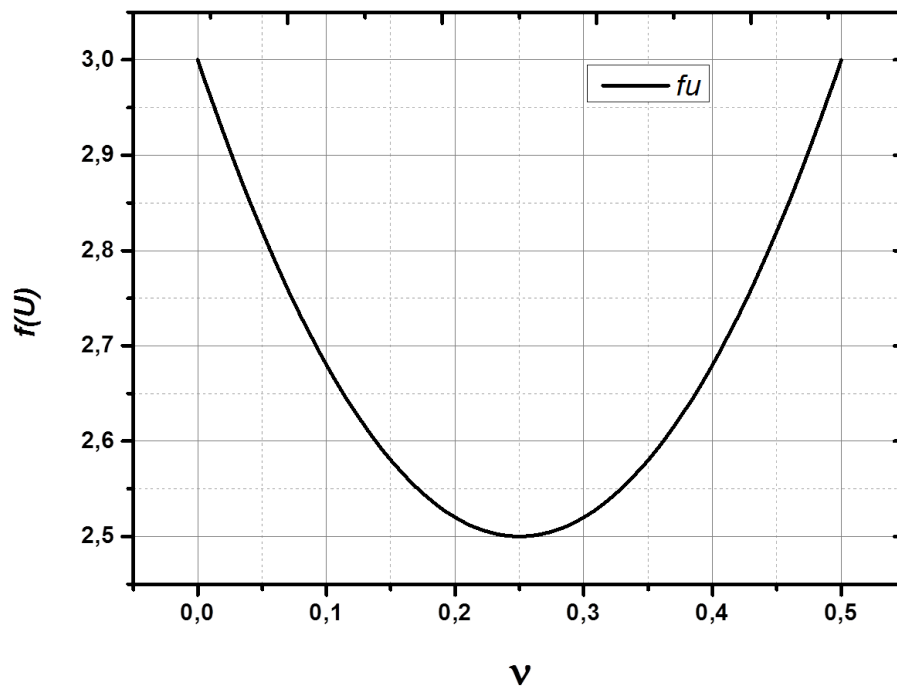


Figure 4.12 – Évolution de la fonction  $f_u$  en fonction de  $\nu$

D'autre part, la variation de  $f(U)$  en fonction du  $\nu$  (autour de 16% dans la plage des valeurs physiquement acceptables de  $\nu$ ) est malheureusement faible par rapport

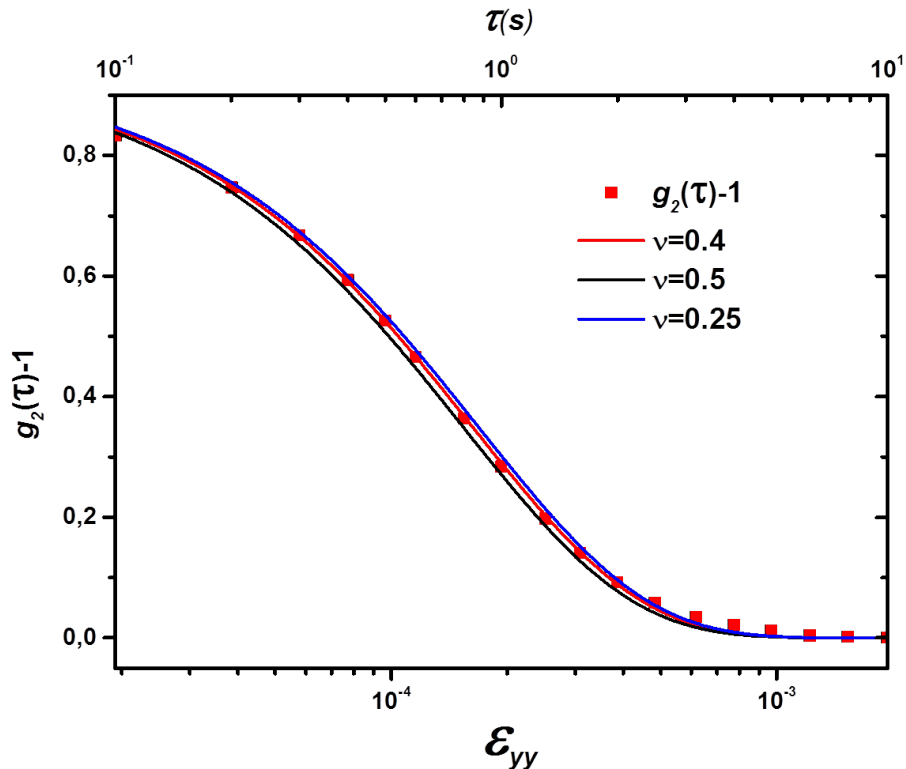
2.2.2, en utilisant le montage de diffusion de lumière.

4.  $\ell^*$  est mesuré comme on l'a introduit précédemment dans la section 4.5.

aux incertitudes liées au pré-facteur  $\frac{1}{15}$  dans l'équation 4.5 d'après [17].

Finalement, si on trace l'ajustement avec un coefficient de Poisson  $\nu = 0.4$ , valeur trouvée par F. Boyer au cours de sa thèse [104] pour le même PEEK, on remarque une bonne qualité d'ajustement (la courbe rouge figure 4.13).

Par ailleurs, si on se met dans les deux cas extrêmes  $\nu = 0.25$  et  $\nu = 0.5$  en gardant les mêmes paramètres d'ajustement figure 4.13, on remarque que le changement du coefficient de Poisson  $\nu$  n'a pas un impact notable sur la fonction de corrélation.



**Figure 4.13** – Influence du coefficient de Poisson sur la fonction de corrélation  $g_2(\tau) - 1$

- ) La courbe rouge représente le modèle avec un coefficient de Poisson  $\nu = 0.4$ .
- ) La courbe noire représente le modèle avec un coefficient de Poisson  $\nu = 0.5$ .
- ) La courbe bleu représente le modèle avec un coefficient de Poisson  $\nu = 0.25$ .

En conclusion, l'idée de déterminer le coefficient de Poisson à partir de la fonction de corrélation  $g_2(\tau) - 1$  était prometteuse, mais d'après la discussion de cette section, on se rend compte que dans la pratique la forme de  $g_2(\tau) - 1$  n'est pas suffisamment sensible aux variations de  $\nu$ .

**À retenir :**

- On a introduit un montage multi-instrumenté, original et multi-échelle, composé par trois systèmes de mesure :
  - Une machine universelle de traction (*UTM*) permettant d'imposer un essai de traction et de mesurer la force et le déplacement.
  - Un banc de stéréo corrélation permettant de construire une carte de déformation de la surface de l'éprouvette.
  - Un montage de diffusion multiple de la lumière *PCI-DWS* qui permet de suivre, à la fois, une information mésoscopique et la dynamique microscopique.
  
- La comparaison entre les cartes de déformations de la surface de l'échantillon, obtenues à travers la corrélation d'image classique (DIC) et celles obtenues avec le montage de *PCI-DWS*, a montré une bonne cohérence entre les deux instruments de mesure. Par ailleurs, il faudrait noter que pour la *PCI-DWS*, la réalisation d'un mouchetis n'est pas obligatoire, ce qui nous épargne le temps d'application et surtout les risques de décollement de la peinture pour le mouchetis (spécialement à grandes déformations).
  
- On a pu suivre la dynamique microscopique lors d'un essai de traction dans les deux régimes (élastique et plastique). Lors du régime linéaire, la dynamique mesurée est cohérente avec ce qu'on attendait lors d'une déformation affine. En revanche, en augmentant la déformation, on a pu détecter et localiser une déviation du régime linéaire due à des réarrangements plastiques.

# Chapitre 5

## Dynamique microscopique et relaxation de la contrainte dans un polymère semi-cristallin

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Comportement mécanique des polymères semi-cristallins</b>	<b>100</b>
5.1.1	Influence du taux de déformation	100
5.1.2	Influence de la température	101
5.1.3	Influence du taux de cristallinité	102
<b>5.2</b>	<b>Fragmentation et cavitation dans les polymères semi-cristallins</b>	<b>103</b>
5.2.1	Glissement cristallin	103
5.2.2	Cavitation	104
<b>5.3</b>	<b>Relaxation structurelle</b>	<b>108</b>
5.3.1	Relaxation structurelle en fonction de la température	108
5.3.2	Essai de relaxation	110
5.3.3	Pourquoi choisir un essai de relaxation ?	111
5.3.4	Modélisation du comportement	112
<b>5.4</b>	<b>Relation entre la dynamique microscopique et la relaxation de la contrainte</b>	<b>114</b>
5.4.1	Essai mécanique imposé	114
5.4.2	Dynamique microscopique	117
5.4.3	Dynamique microscopique lors de la relaxation de la contrainte	120

---

*"If you want to shine like a sun. First burn like a sun"*

A.PJ Abdul Kalam

Ce chapitre exposera le deuxième volet des résultats des essais présentés dans le chapitre 4, obtenus en couplant un montage de diffusion multiple de la lumière *PCI-DWS* avec une machine de traction.

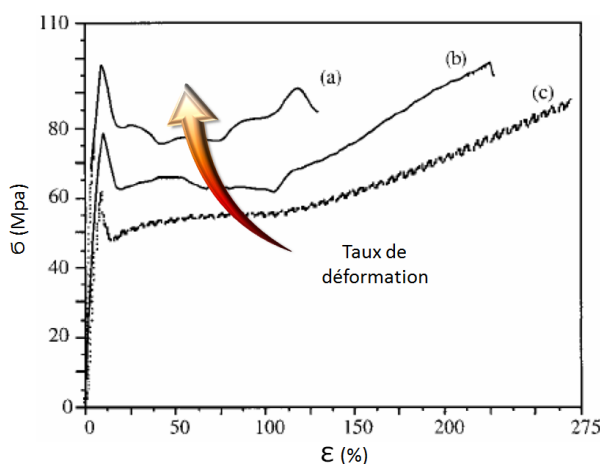
Il se focalisera sur ce qui se passe lors des phases de relaxation de la contrainte dans un polymère semi-cristallin. Dans un premier temps, on discutera brièvement le comportement attendu d'après la littérature. Dans la section 5.1, on présentera l'influence de différents paramètres (taux de déformation, taux de cristallinité et température) sur le comportement caractéristique des polymères semi-cristallins lors des essais mécaniques. Par la suite, la section 5.2 détaillera les mécanismes irréversibles dus à la phase cristalline dans le régime plastique. Dans le reste du chapitre, on discutera nos expériences sur le PEEK. On exposera d'abord le protocole d'essai choisi dans la section 5.3, en expliquant les raisons de ce choix. Enfin, la section 5.4 présentera les résultats des essais réalisés, en soulignant l'évolution de la dynamique microscopique et la relation avec la mesure de la contrainte.

## 5.1 Comportement mécanique des polymères semi-cristallins

Dans la section 4.2.2, on a introduit les mécanismes engagés à différentes échelles dans un polymère semi-cristallin lors d'un essai de traction. Le comportement de cette famille de matériaux lors d'une sollicitation mécanique dépend de trois paramètres principaux : le taux de déformation, la température et le taux de cristallinité.

### 5.1.1 Influence du taux de déformation

Le comportement des polymères semi-cristallins dépend fortement du taux de déformation (la vitesse de traction par exemple).

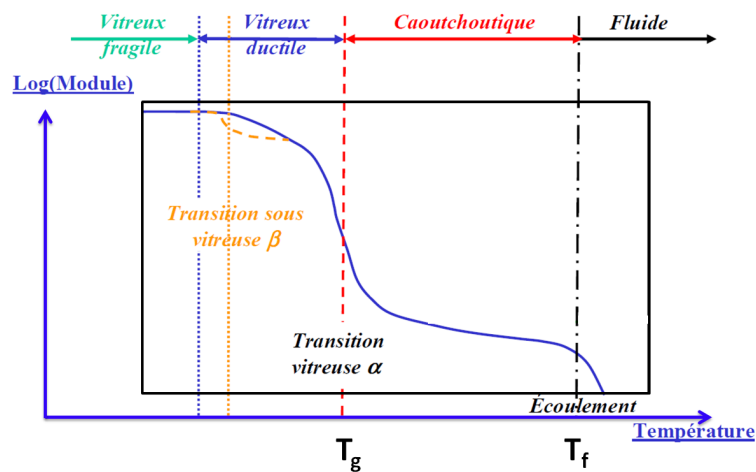


**Figure 5.1** – Courbe de contrainte en fonction de la déformation pour un polymère semi-cristallin (PEEK) à différents taux de déformation lors d'un essai de traction, (a)  $230 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $0.5 \text{ s}^{-1}$  et (c)  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [105]

On remarque sur la courbe de la contrainte en fonction de la déformation (fig. 5.1) que le module élastique et la rigidité augmentent avec la vitesse, et inversement. Par contre, si la vitesse de sollicitation est très importante, le risque d'engendrer un comportement fragile devient conséquent.

### 5.1.2 Influence de la température

Très généralement, pour un polymère semi-cristallin, il existe deux températures déterminantes à identifier : la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température de fusion  $T_f$ .



**Figure 5.2** – Évolution du module en fonction de la température, en mettant en évidence les différents états et transitions.

Si  $T < T_g$ , la matrice amorphe du polymère est dans un état vitreux. Dans la phase cristalline, les macromolécules sont rangées et alignées. La mobilité des molécules diminue avec la baisse de la température.

Si  $T_g < T < T_f$ , le polymère est dans un état caoutchoutique. La phase cristalline reste intacte et la phase amorphe subit des réarrangements. Ces réarrangements sont dus à l'activation thermique et à la rupture des liaisons de faibles énergies entre les molécules.

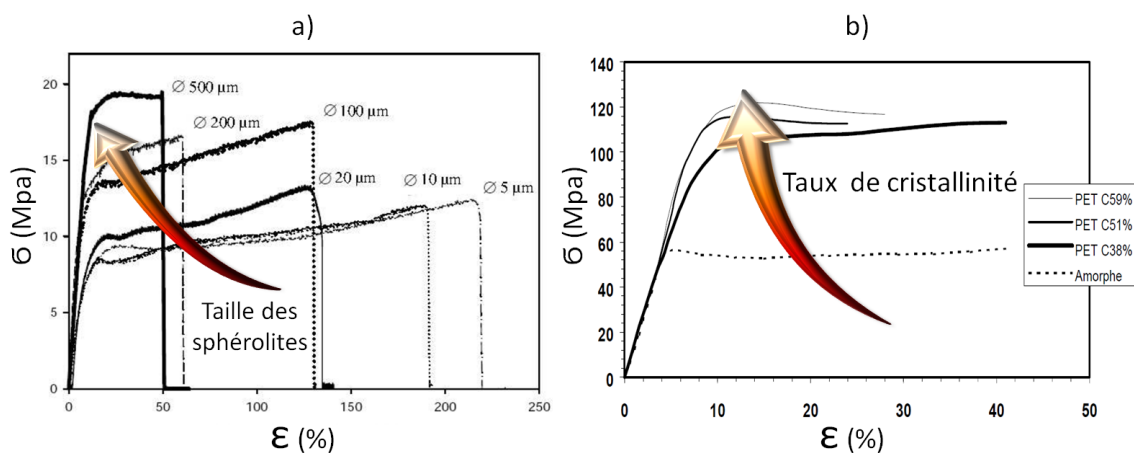
Si  $T > T_f$ , le polymère est dans un état fluide. La phase cristalline est complètement fondue. Les molécules (celles provenant de la phase cristalline et celles provenant de la phase amorphe) forment des pelotes et le matériau s'écoule comme un fluide viscoélastique.

À haute température, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente la mobilité. Le nombre de liaisons de type Van der Waals diminue et les rotations moléculaires (changements de conformations) sont plus aisées, ce qui libère les mouvements moléculaires.

### 5.1.3 Influence du taux de cristallinité

De nombreux travaux ont mis en évidence l'influence de la structure cristalline (densité, taille...) sur le comportement des polymères semi-cristallins [94].

Les travaux de C.Thomas [106] ont mis en évidence l'influence de la phase cristalline sur les propriétés mécaniques. L'augmentation de la taille des sphérolites s'accompagne d'une augmentation de la taille des lamelles et du taux de cristallinité, induisant une augmentation du module élastique [81], de la rigidité mais aussi de la fragilité [107] (fig. 5.3).



**Figure 5.3** – Courbe contrainte-déformation pour un polymère semi-cristallin.

- a) Effet de la taille des sphérolites (poly(1-butène), PB) [108].
- b) Effet du taux de cristallinité (Polyéthylène téréphtalate, PET) [107].

Par ailleurs, C.Thomas a également étudié la plasticité de ce genre de matériaux à l'échelle microscopique, en couplant un essai de traction à la microscopie à force atomique.

Il a suivi la déformation macroscopique et il l'a comparée à la déformation locale des sphérolites. Les deux informations mesurées suivent une loi de déformation affine sur toute la gamme de déformations.

Des mesures de diffusion de rayons X à grands angles ont permis de révéler l'apparition d'un cisaillement au niveau des lamelles et ont mis en évidence le phénomène de fragmentation des lamelles cristallines (fig. 4.5). Ce phénomène s'est révélé être un processus très important lors d'une déformation plastique [108].

Le phénomène de fragmentation des lamelles cristallines a été bien abordé dans la littérature [11, 80, 88, 109, 110], il est souvent accompagné, dans ce genre de matériaux, de l'apparition de cavitations dans la structure [12, 96, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117].

Les deux phénomènes seront abordés en quelques détails dans la section 5.2.

## 5.2 Fragmentation et cavitation dans les polymères semi-cristallins

Le mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines, présenté dans la figure 4.5, constitue le mécanisme principale de toutes déformations plastiques et des réarrangements irréversibles dans les polymères semi-cristallins.

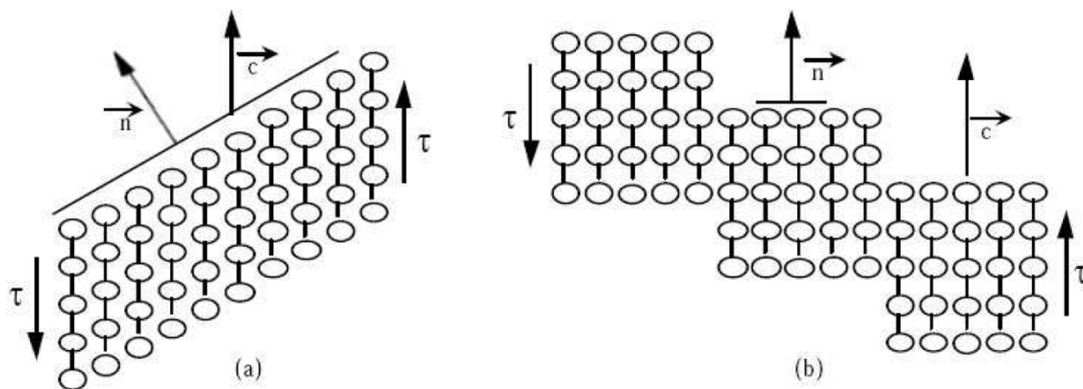
Dans ce type de matériaux, ce mécanisme est généralement accompagné par l'apparition de microvides dans les phases amorphes, qui évoluent avec l'augmentation de la déformation [113].

Cette section sera dédiée à expliquer ces deux phénomènes et à souligner la relation entre eux.

### 5.2.1 Glissement cristallin

Sous traction, une fois la phase amorphe étirée, les lamelles cristallines sont fortement sollicitées. Compte tenu des types des liaisons et des interactions atomiques (covalentes le long de la chaîne et de Van der Waals entre chaînes voisines), le mouvement le plus facile est le glissement (cisaillement) au niveau des chaînes parallèles à la direction de la traction.

Il est possible de distinguer deux types de glissement : glissement homogène et glissement hétérogène [109].



**Figure 5.4** – Schéma des deux mécanismes de glissement : (a) glissement homogène, (b) glissement hétérogène [109].

La figure 5.4 schématise les deux glissements possibles des lamelles cristallines. Le vecteur  $\vec{n}$  représente la normale aux lamelles,  $\tau$  le sens du cisaillement et  $\vec{c}$  représente la direction de l'axe de la chaîne.

Dans les échantillons à morphologie sphérolitique, comme le PEEK, les deux glissements coexistent. Ces mécanismes sont considérés comme la cause principale de la fragmentation des lamelles cristallines qui provoque la morphologie fibrillaire aux grandes déformations (fig. 4.5).



S. André et *al.* ont utilisé une technique de diffusion multiple de la lumière statique, dite ISLT (Incoherent steady light transport) en rétrodiffusion, pour suivre l'anisotropie à l'échelle microscopique dans des échantillons de HDPE (High density Poly-Ethylene) [16, 15]. Cette technique permet de détecter la plasticité, due à la fragmentation des lamelles cristallines, avec une grande sensibilité.

L'analyse réalisée consiste à suivre la longueur du libre parcours moyen du transport des photons  $\ell^*$ . En effet, la variation de  $\ell^*$  est liée au blanchiment de l'échantillon. Cet effet est dû à une fluctuation de densité dans la zone blanchie.

Dans la littérature, le blanchiment est souvent relié à la formation de microvides dans la phase amorphe [112, 117].

Les mécanismes provoquant ce phénomène seront détaillés dans la section 5.2.2.

### 5.2.2 Cavitation

Comme mentionné précédemment, dans les polymères semi-cristallins le phénomène de fragmentation cristalline est généralement accompagné par l'apparition de microvides dans la phase inter-lamellaire amorphe, qu'on appellera cavitations.

Ce phénomène a été bien étudié dans la littérature, ce qui a permis de définir les mécanismes et les différentes étapes qui génèrent les cavitations.

Il est possible de diviser les mécanismes provoquant l'apparition des cavitations en trois étapes (I, II, III) (fig. 5.5) [96].

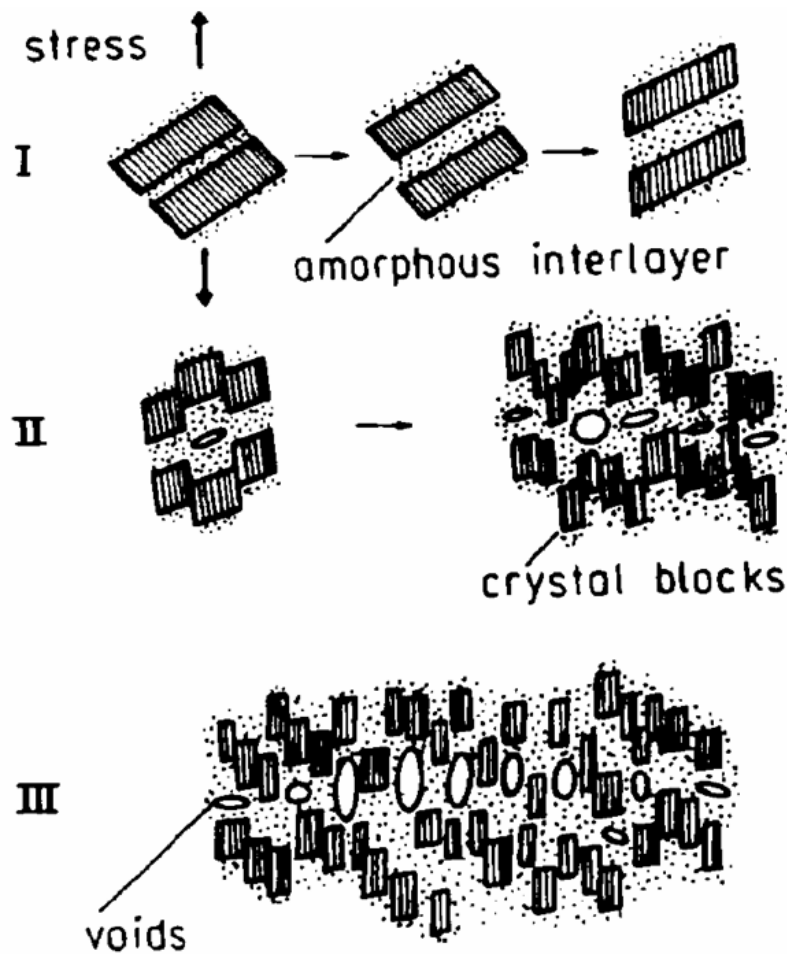


Figure 5.5 – Étapes de formation de cavitations dans un polymère semi-cristallin [96].

Tout d’abord, sous sollicitation, la phase inter-lamellaire amorphe se déforme et les lamelles cristallines s’orientent selon l’axe de la traction, c’est l’étape I.

La deuxième étape commence une fois la déformation associée à la contrainte seuil de plasticité (‘yield stress’) est dépassée. Les lamelles cristallines se fragmentent en blocs individuels, d’environ 10 à 30nm de taille (fig. 5.5). Ce phénomène local engendre des vides sub-microscopiques de forme ellipsoïdale au niveau de la phase inter-lamellaire amorphe.

En augmentant la déformation, ces vides provoquent une concentration de contrainte dans leur voisinage, favorisant la fragmentation des lamelles cristallines adjacentes et impliquant, par conséquent, un processus de déformation locale (striction).

Ce processus augmente la probabilité de création ultérieure de craquelures ainsi que la formation de fibrilles entre ces vides (fig. 5.6).

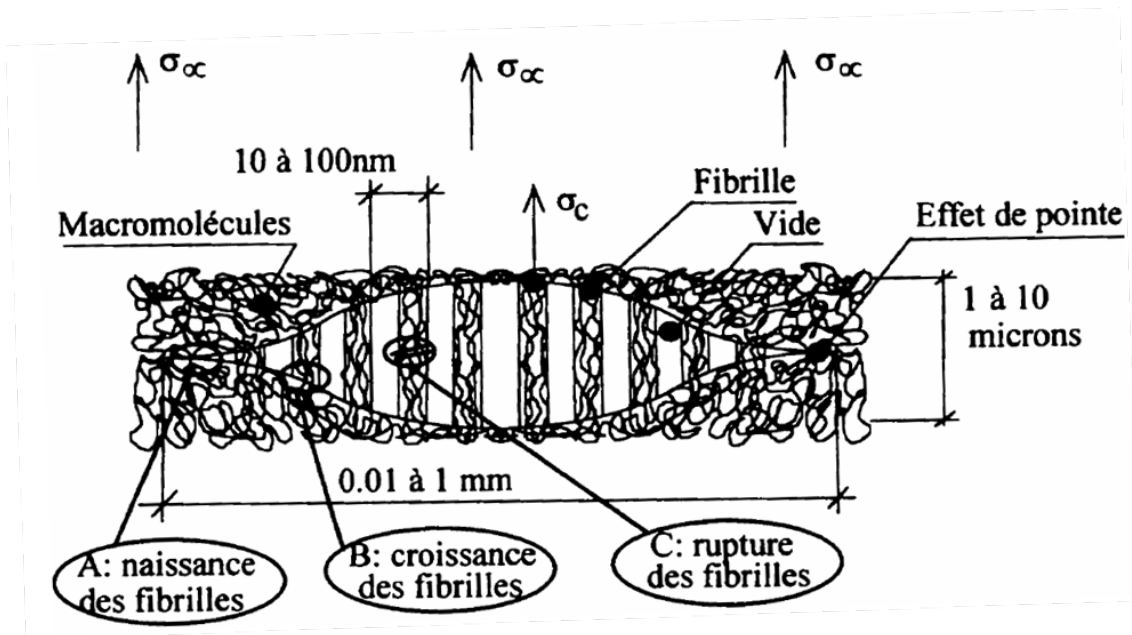


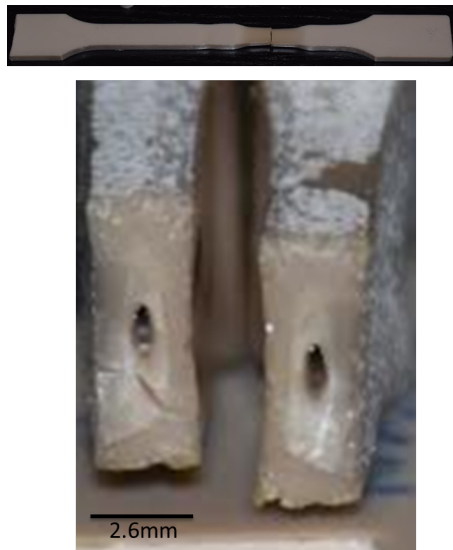
Figure 5.6 – Microstructure d’une craquelure : dimensions caractéristiques associées et évolution de la morphologie fibrillaire [115].

En continuant à augmenter la déformation, la troisième étape consiste à une transmission longitudinale de la fragmentation pour donner lieu à une morphologie fibrillaire.

En raison de l’alignement des molécules, les fibrilles devraient posséder un module d’environ 1 à 2 ordres de grandeur supérieure à la contrainte seuil de plasticité (‘yield stress’) des cristaux aléatoirement répartis dans un polymère.

Finalement, la coalescence latérale de ces vides provoque une zone de déformation locale sous la forme d’une craquelure .

Pour le PEEK utilisé dans nos expériences, si on va jusqu’à la rupture de l’éprouvette, on remarque qu’une craquelure de taille comparable à celle typiquement discutée dans la littérature est à l’origine de la défaillance (fig. 5.7).



**Figure 5.7** – Photos d'une éprouvette de PEEK après rupture. La photo en bas montre la section de l'échantillon.

### Outils de suivi des cavitations

La diffraction des rayons X à petits angles (SAXS) a été très utilisée pour suivre l'apparition et l'évolution des cavitations dans ce type de matériaux lors d'un essai de traction [12, 114]. Des analyses de différents types de polyéthylène (PE, un polymère semi-cristallin) montrent qu'il est possible de détecter des phénomènes de cavitation homogène, ce qui consiste à former des cavités tout le long de l'échantillon, ou bien des cavitations hétérogènes localisées au niveau de la striction [113].

Comme on l'a vu précédemment, la diffusion multiple statique de la lumière couplée à un essai mécanique, peut être utilisée pour détecter ce phénomène. Lors des essais de traction sur des échantillons de polyéthylène, le phénomène de blanchiment pourrait être lié à des groupements de cavitations qui se développent initialement dans des régions inter-lamellaires [111].

Dans un polymère vitreux renforcé par des particules caoutchouteuses nanométriques, il est possible de déterminer le nombre et la taille des cavités en fonction de la déformation appliquée à l'échantillon avec la diffusion multiple statique de la lumière [116]. Dans ce type d'expériences, la fraction volumique ou la taille des vides doivent être considérées comme des valeurs statistiques moyennes.

## 5.3 Relaxation structurelle

### 5.3.1 Relaxation structurelle en fonction de la température

L'étude des propriétés mécaniques dynamiques des polymères semi-cristallins permet de mettre en évidence des mécanismes de relaxation qui sont provoqués par des mouvements plus ou moins importants au niveau structurel.

D'une façon générale, il est possible de classer les relaxations structurelles d'un polymère semi-cristallin en fonction de la température en trois familles [118, 119].

- Les relaxations  $\alpha$  si  $T \geq T_g$ .
- Les relaxations  $\beta$  si  $T < T_g$ .
- Les relaxations  $\gamma$  si  $T \ll T_g$ .

Il faut noter que les processus responsables de la relaxation sont situés majoritairement dans les régions amorphes.



**Figure 5.8** – Différents types de relaxations en fonction de la température pour un polymère semi-cristallin.

Si  $T > T_f$ , la relaxation d'un polymère semi-cristallin peut être interprétée par le modèle de reptation [120].

Il est possible de déterminer un temps caractéristique de reptation proportionnel au cube de la masse molaire  $M$  :

$$\tau_r = M^{3.4} \approx M^3 \quad (5.1)$$

Ce mouvement se fait à l'intérieur d'un tube virtuel formé par les contraintes topologiques. Le temps nécessaire pour que la chaîne polymérique sorte du tube virtuel permet de définir le temps de reptation  $\tau_r$ .

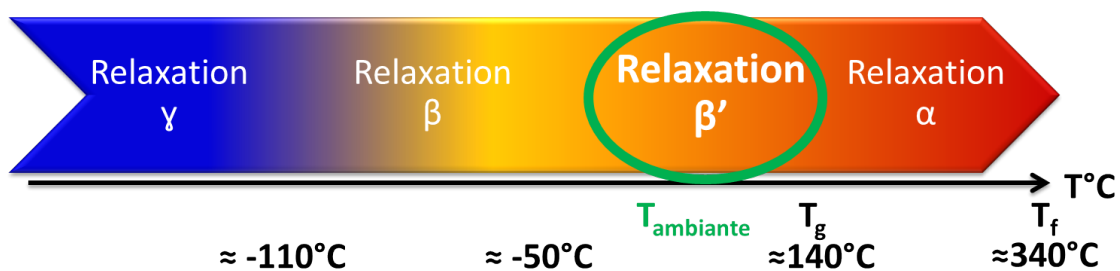
Donc, à l'état fondu, le phénomène de reptation permet de relaxer les enchevêtrements des chaînes.

**PEEK**

Pour le PEEK, les travaux de C. Bas [121, 122] démontrent, à travers des analyses mécanique dynamique (DMA) et des essais thermodynamiques (DSC), qu'il est possible d'identifier une relaxation supplémentaire, dite  $\beta'$  entre  $\alpha$  et  $\beta$ .

Ceci nous amène à une classification en quatre familles de relaxation :

- Les relaxations  $\alpha$ , associées à la transition vitreuse (influencent la structure) [118].
- Les relaxations sous-vitreuses  $\beta'$ , impliquant des **mouvements coopératifs des chaînes macromoléculaires**.
- Les relaxations sous-vitreuses  $\beta$ , impliquant des mouvements non coopératifs des chaînes macromoléculaires.
- Les relaxations sous-vitreuses  $\gamma$ , impliquant des mouvements non coopératifs de molécules extérieures à la chaîne polymère.



**Figure 5.9** – Différents types de relaxations en fonction de la température pour le PEEK.

Cette dernière classification, issue d'études approfondies, prend en considération les spécificités du PEEK. Elle est plus adaptée à nos échantillons que la classification générale de la figure 5.8. Donc, c'est cette classification qui sera adoptée pour la suite du raisonnement.

Vu que nos essais ont été réalisés à température ambiante, d'après la figure 5.9, les relaxations qu'on va discuter dans la section 5.4 seront de type  $\beta'$ . Comme mentionné auparavant, ces relaxations sont associées à des mouvements coopératifs des chaînes macromoléculaires.

Pour des détails plus approfondis au sujet de la relaxation  $\beta'$ , les références [121, 122] se consacrent principalement à ce sujet.

### 5.3.2 Essai de relaxation

Un essai de relaxation de la contrainte peut être décomposé en deux étapes : le chargement et la relaxation [123].

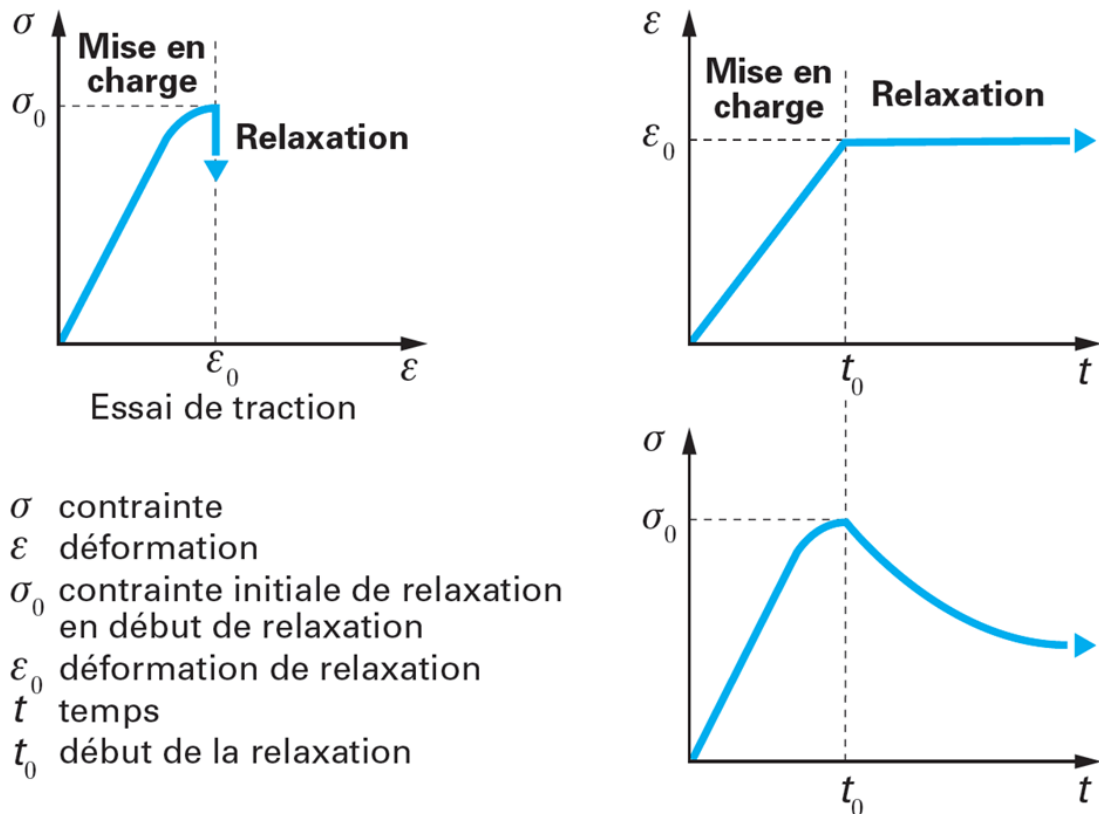


Figure 5.10 – Principe d'un essai de relaxation de la contrainte [123]

#### Le chargement

Il peut être assimilé à un essai de traction. On impose une déformation à une vitesse donnée et on mesure la force et le déplacement en même temps.

Dès que l'éprouvette atteint une déformation préalablement fixée, le processus du chargement s'arrête et la relaxation proprement dite commence.

#### La relaxation

Au cours de la relaxation, la déformation imposée est maintenue constante, et la contrainte chute en tendant vers une valeur constante (un plateau).

- Si l'échantillon a un comportement purement élastique, la contrainte sera proportionnelle à la déformation, donc elle aura une valeur constante durant toute la relaxation.
- Si l'échantillon a un comportement purement visqueux, la contrainte chutera au cours de la relaxation en tendant vers zéro.

- Si l'échantillon a un comportement viscoélastique ou viscoplastique, la contrainte chutera au cours de la relaxation en tendant vers une valeur asymptotique différente de zéro.

### 5.3.3 Pourquoi choisir un essai de relaxation ?

Dans le chapitre 4, on a présenté des résultats obtenus au cours des phases de traction sur l'échantillon. On a vu que la technique de diffusion multiple de la lumière est sensible, à la fois, aux déplacements rigides, ce qui permet de suivre la déformation de la surface de l'éprouvette, et à la dynamique microscopique.

Lors d'un essai de traction, cette dynamique microscopique est gouvernée par la déformation affine imposée aux diffuseurs.

Pour s'affranchir de la contribution, on a imposé des phases de relaxations au cours desquelles l'échantillon est parfaitement fixe (fig. 5.10).

Au cours de ces phases, on suit l'évolution de la contrainte induite par la déformation imposée en fonction du temps, ainsi de la dynamique microscopique.

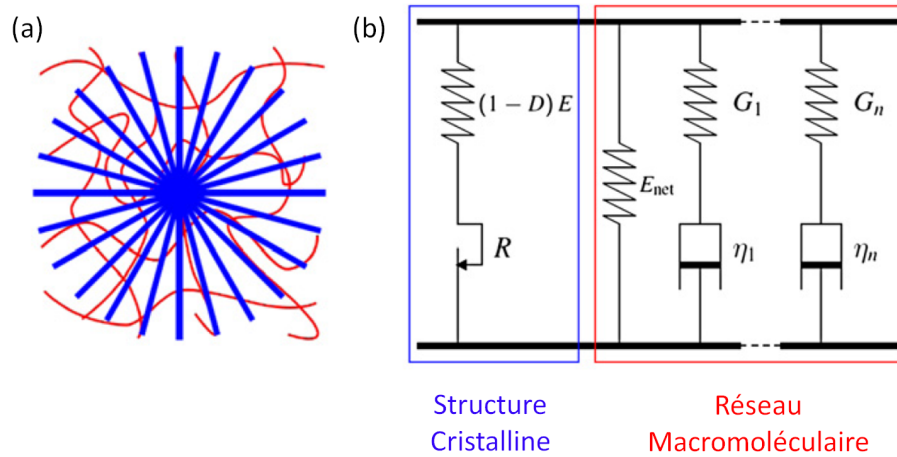
La section 5.4 sera consacrée à étudier les liens entre la variation de la contrainte et la dynamique microscopique, suivant des déformations de plus en plus grandes permettant d'explorer les différences entre le régime linéaire et plastique ainsi que différentes régions de échantillon.

Le matériau et le dispositif expérimental utilisés sont les mêmes introduits dans les sections 4.3 et 4.4 du chapitre précédent.



### 5.3.4 Modélisation du comportement

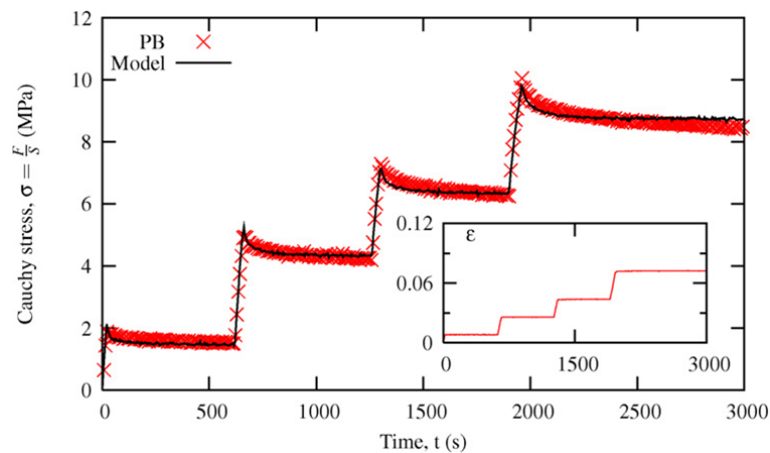
Dans la littérature, ils existent des modèles divers pour simuler le comportement des semi-cristallins lors des essais mécaniques. F. Detrez a proposé en particulier un modèle constitutif (pour le Polybutène, PB) qui repose sur la considération d'un réseau macromoléculaire consolidé par la phase cristalline [109, 124].



**Figure 5.11** – (a) : Schéma structurel d'un polymère semi-cristallin, (b) : Modèle constitutif du comportement d'un polymère semi-cristallin [109].

Le modèle associe tous les phénomènes visqueux aux régions amorphes et tout réarrangement plastique à la structure cristalline. En particulier, le réseau macromoléculaire amorphe a un comportement viscoélastique décrit par un modèle de Maxwell généralisé, associant  $n$  éléments *ressort-amortisseur* en parallèle. Pour la structure cristalline, le comportement élastoplastique est décrit par un modèle de Saint-Venant, qui associe un ressort et un patin assemblés en série.

Pour des essais de traction avec relaxations sur le Polybutène (PB), ce modèle permet de décrire le comportement de la contrainte (fig. 5.12).



**Figure 5.12** – Relaxation de la contrainte en fonction du temps pour différentes déformations imposées à 20°C [109].

À l'échelle moléculaire, des simulations de la dynamique ont permis d'étudier la déformation plastique des polymères semi-cristallins [125]. L'étude est focalisée sur le régime de l'adoucissement de contrainte, dominé par la déformation des lamelles cristallines (via les mécanismes de fragmentations introduits dans la section 5.2), et le régime de durcissement qui coïncide avec l'alignement des chaînes selon l'axe de traction (l'apparition de la morphologie fibrillaire).

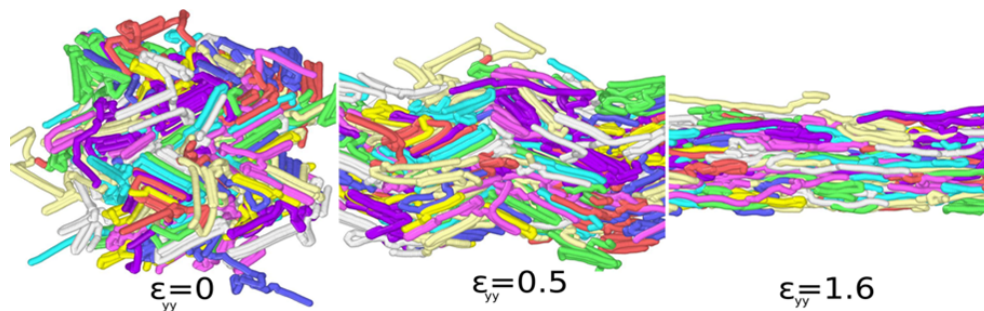


Figure 5.13 – Représentation d'un polymère semi-cristallin à différentes déformations [125].

Cette simulation a souligné que les mécanismes de déformation plastique sont associés à des échelles de longueur de l'ordre de  $100\text{nm}$  et que, pour les semi-cristallins, les propriétés mécaniques sont principalement dues aux lamelles cristallines (plus que la structure sphérolitique).

Pour les semi-cristallins, le taux de déformation est un paramètre déterminant des propriétés mécaniques. Son influence sur la stabilité de la striction a été mise en évidence dans la littérature [126] (fig. 5.14a).

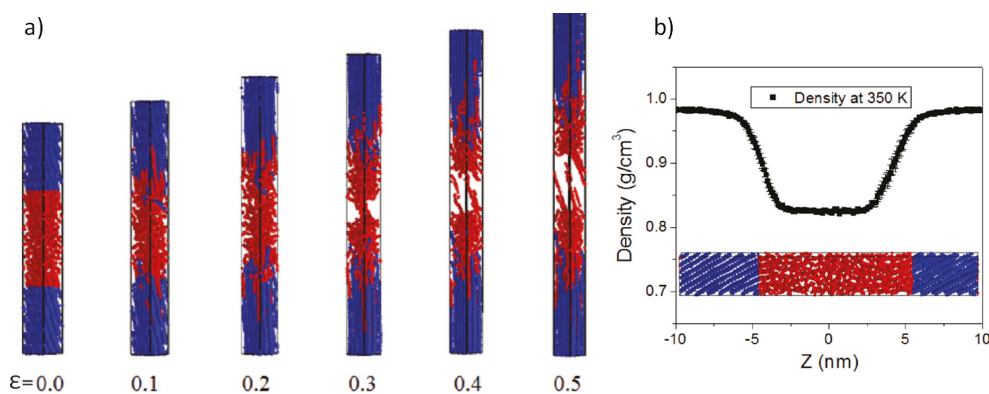


Figure 5.14 – a) Représentation d'un polymère semi-cristallin (polyéthylène) à différentes déformations ; b) Densité en fonction de la hauteur de l'éprouvette [126].

On remarque, en suivant la densité à différentes régions de l'éprouvette de polyéthylène, que l'apparition des cavités s'illustre au niveau de la striction (fig. 5.14b).

## 5.4 Relation entre la dynamique microscopique et la relaxation de la contrainte

### 5.4.1 Essai mécanique imposé

L'essai réalisé se compose d'une succession de cycles : le chargement et la relaxation. L'éprouvette est soumise à une traction à une vitesse constante  $v = 2\text{mm}/\text{min}$ . Lorsque la déformation choisie est atteinte, la traction est arrêtée, la déformation est maintenue constante et l'éprouvette entre dans la phase de la relaxation pendant 90s. Ce protocole (traction-relaxation) est répété à neuf reprises sur le même échantillon, avec la même vitesse de traction et le même pas de déformation (d'environ 1%). La durée de la relaxation a été fixée à 90s suite à des essais préliminaires qui ont permis de détecter un plateau d'effort après cette durée.

Comme introduit dans section 4.3, l'essai est suivi par trois systèmes de mesures, soit un banc de stéréo corrélation, une machine de traction (avec sa cellule d'acquisition) et un montage de diffusion de la lumière.

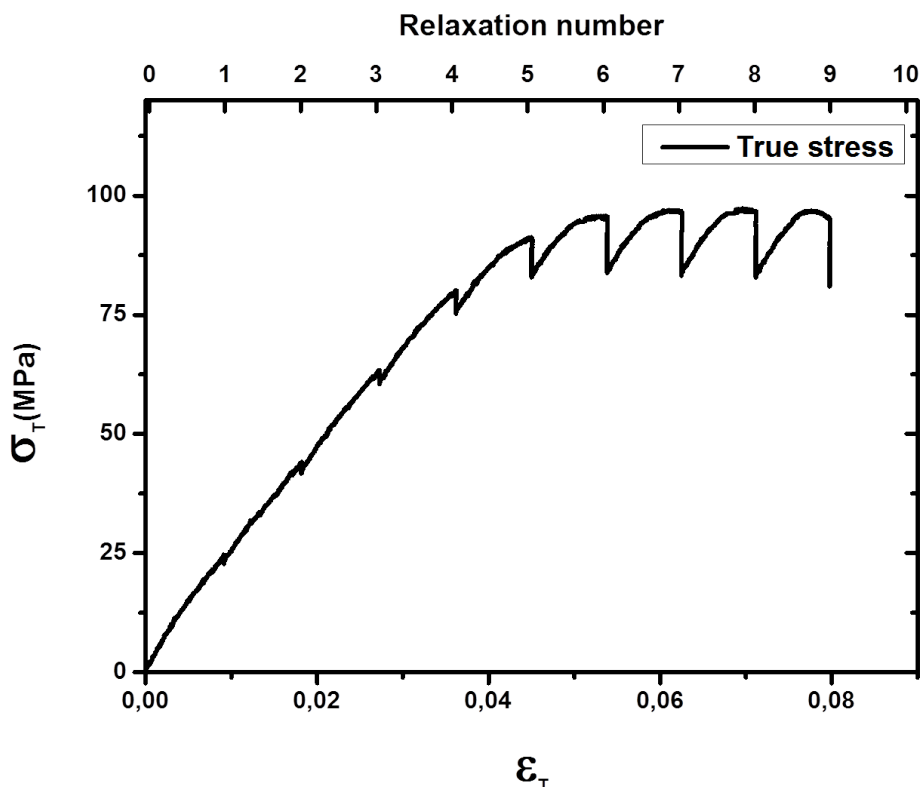
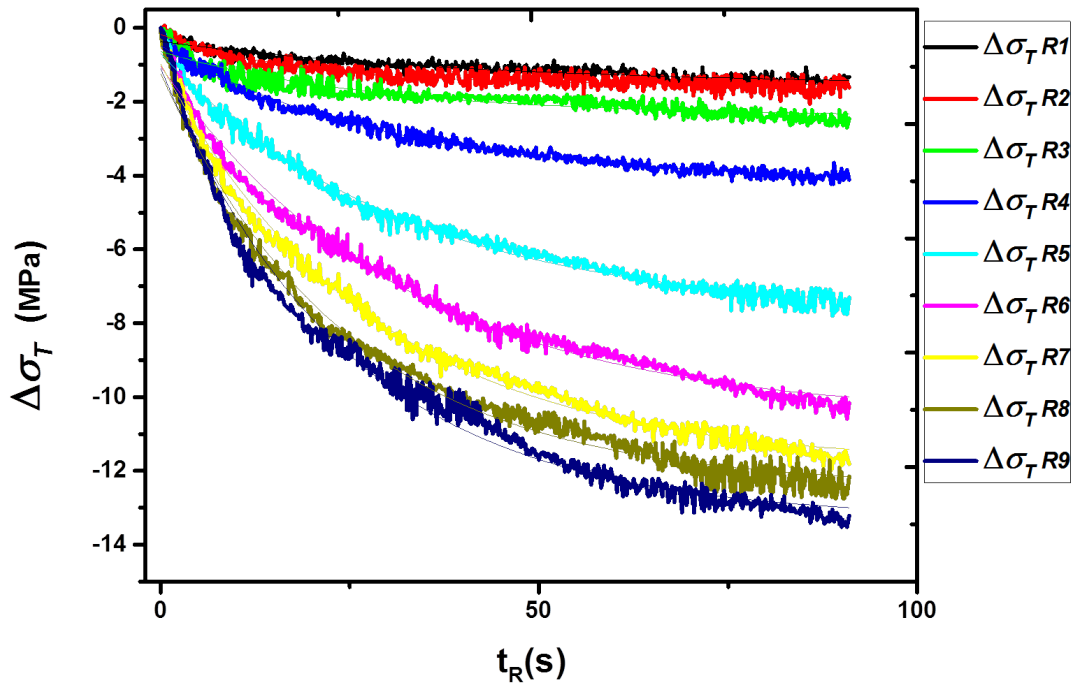


Figure 5.15 – Contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour un éprouvette de PEEK.

La courbe (fig. 5.15) représente la contrainte vraie (éq. 1.3) en fonction de la déformation vraie (éq. 1.4) pour toute la durée de l'essai.

Par ailleurs, on a calculé, pour chaque phase de relaxation, la variation de la contrainte  $\Delta\sigma_T$  (fig. 5.16), avec  $\Delta\sigma_T(t) = \sigma_T(t) - \sigma_T(t = 0)$ , où  $t = 0$  correspond au début de la phase de relaxation.



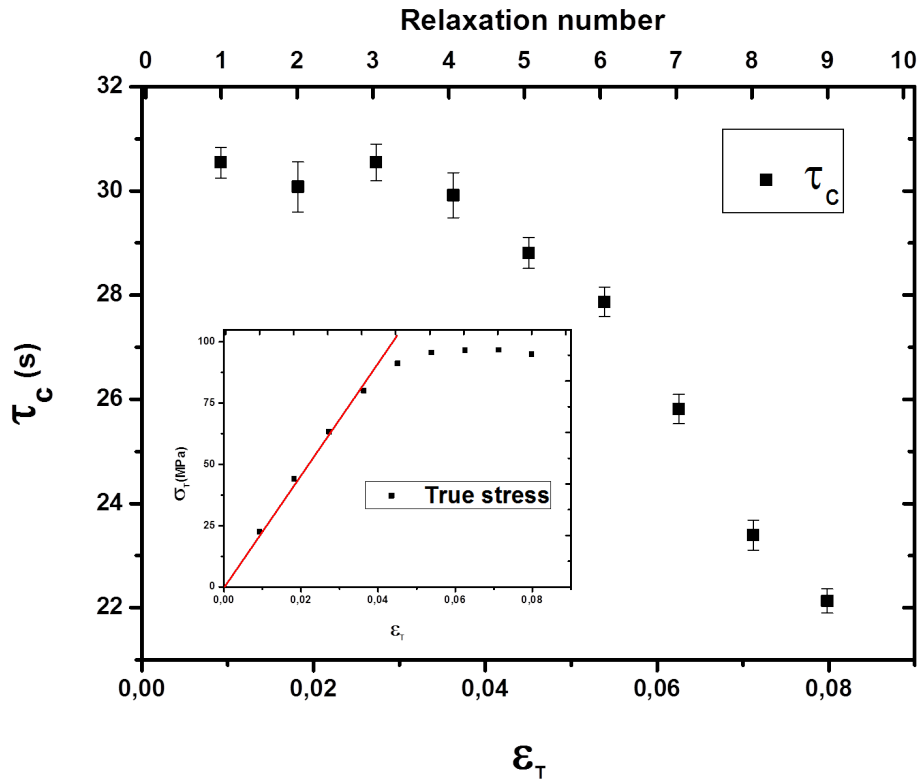
**Figure 5.16** – Variation de la contrainte vraie en fonction du temps de la relaxation  $t$  pour les différentes phases de relaxation et ajustements suivant une exponentielle simple, Eq. 5.2.

L'idée derrière cette opération est de suivre la variation de la contrainte vraie  $\Delta\sigma_T$  en fonction du temps de la relaxation, voir si elle suit une loi en particulier et voir comment elle évolue en fonction de la déformation.

On remarque qu'une loi exponentielle simple décrit convenablement la relaxation de la contrainte en fonction du temps, et ce, pour différentes déformations.

Afin de mieux comparer les relaxations en fonction de la déformation, on détermine un temps caractéristique  $\tau_c$  pour chaque phase de relaxation, en réalisant un ajustement selon la loi :

$$\Delta\sigma_T = \sigma_0 \left( \exp\left(-\frac{t_R}{\tau_c}\right) - 1 \right) \quad (5.2)$$



**Figure 5.17** – Temps caractéristique de la relaxation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie.

La figure 5.17 représente l'évolution du temps caractéristique de la relaxation de la contrainte vraie  $\tau_c$  en fonction de la déformation vraie.

On remarque, pour les quatre premières phases de relaxation, que  $\tau_c$  fluctue légèrement autour d'une valeur moyenne d'environ 30s. Par la suite, une fois le régime linéaire dépassé (insert fig. 5.17), on remarque une tendance décroissante du temps caractéristique entre la cinquième et la neuvième relaxation.

Ce comportement de  $\tau_c$  appuie la vision introduite dans la section 4.2.2, en confirmant l'existence de deux mécanismes distincts qui s'engagent pour relaxer la contrainte selon la nature de la déformation (réversible ou irréversible).

D'autre part, il faut noter qu'en augmentant la déformation, l'amplitude de la relaxation est de plus en plus importante. Cela laisse penser à une augmentation de l'activité de réarrangement avec l'augmentation de la déformation.

### 5.4.2 Dynamique microscopique

Afin d'avoir une idée sur la dynamique spontanée de l'échantillon (avant toute sollicitation) et sur la stabilité du montage de la diffusion multiple de la lumière qui va être utilisée pour suivre la dynamique microscopique, on a mesuré la fonction de corrélation pour une éprouvette fixée entre les mors de la machine de traction à température ambiante avant toute sollicitation. La courbe (a) de la figure 5.18 montre que, sur des centaines de secondes, la fonction de corrélation est constante et égale à 1, ce qui signifie qu'il n'existe aucune dynamique mesurable sur cette gamme de temps.

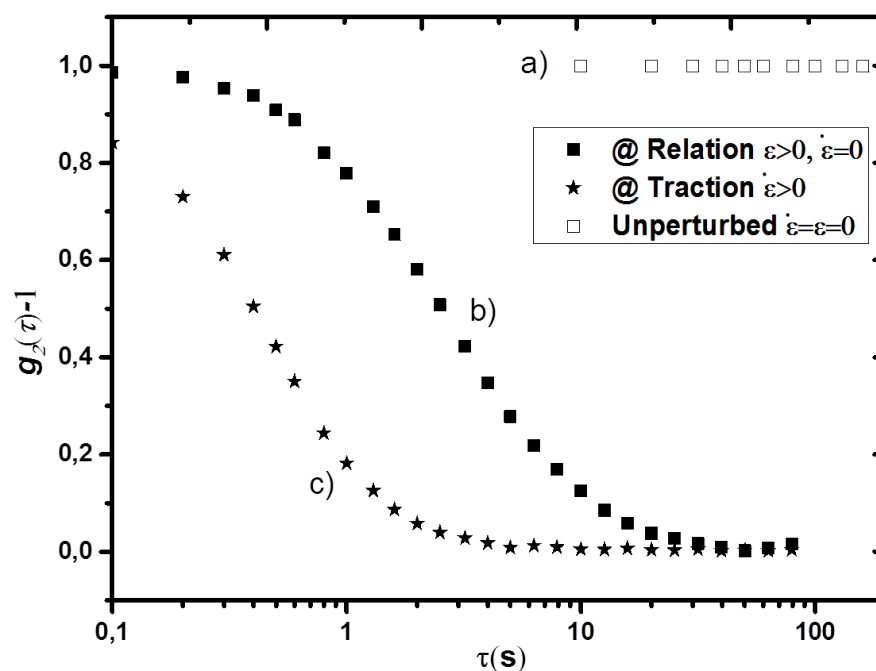


Figure 5.18 – Fonctions de corrélation  $g_2(\tau) - 1$  à différents états de sollicitations.

La figure 5.18 contient également deux autres fonctions de corrélation (b et c), une calculée lors de la première phase de traction où la dynamique est essentiellement due aux déformations affines imposées par la traction (c) [24], et l'autre (b) lors d'une phase de relaxation.

On remarque que cette dernière chute au cours du temps, mais d'une façon plus lente que la courbe (c). Cela signifie que, même lorsque l'éprouvette est macroscopiquement fixe, une fois soumise à une déformation, elle présente une dynamique microscopique. Néanmoins, cette dynamique est nettement ( $\approx 10$  fois) plus lente que celle lors d'une phase de traction.

Ce premier résultat nous a encouragé à approfondir l'étude et le suivi de la dynamique microscopique lors des différentes phases de relaxation.

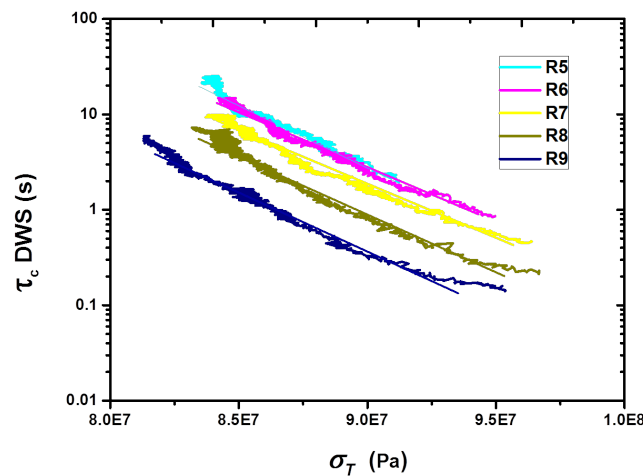
Arrivé à ce niveau la question qu'on s'est posée concerne la taille caractéristique de ce qui diffuse la lumière dans notre échantillon. Étant donné la complexité structurale du matériau étudié (des macromolécules, des lamelles cristallines et des sphérolites), il n'est pas évident d'identifier a priori cette taille caractéristique. En effet, toute fluctuation d'indice de réfraction contribue à l'intensité diffusée.

Afin d'estimer la taille des diffuseurs, une première approche a été de calculer des fonctions de corrélation pour des différentes phases de relaxation et d'en extraire un temps caractéristique. Ensuite, on utilise la loi proposée par Eyring (éq. 5.3) [127] qui stipule que le temps de la relaxation microscopique  $\tau_r$  varie selon une loi essentiellement de type Arrhenius et que la dynamique est associée aux réarrangements de zones de volume  $V$  au sein de l'échantillon, réarrangements induits par la contrainte  $\sigma$ .

Sous ces hypothèses, Eyring propose l'équation suivante :

$$\tau_r = A\sigma \sinh^{-1}\left[\frac{\sigma V}{2k_B T}\right] \quad (5.3)$$

avec  $A$  un paramètre d'ajustement,  $\sigma$  la contrainte,  $\tau_r$  le temps caractéristique,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.



**Figure 5.19** – Temps caractéristiques en fonction de la contrainte pour différentes phases de relaxations.

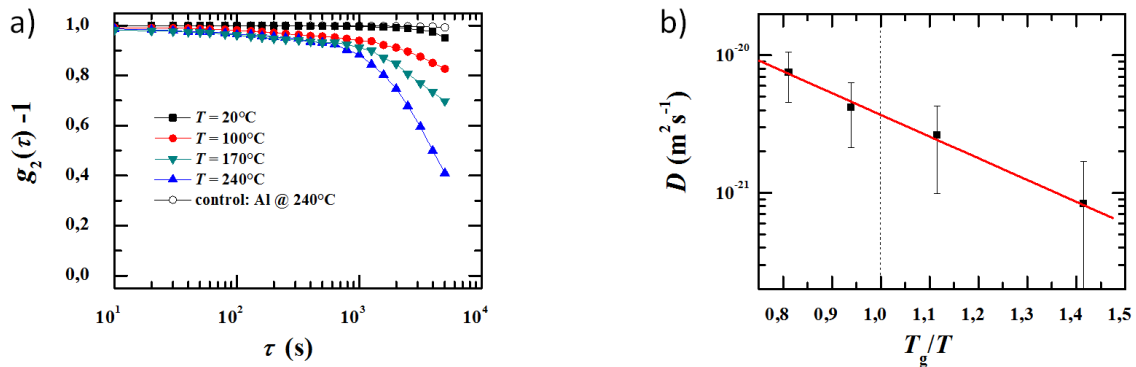
La figure 5.19 montre le résultat de l'ajustement de la loi d'Eyring (éq. 5.3) à nos données, qui donne une valeur du volume d'activation  $V = (1.5 \pm 0.2)^3 nm^3$ . Cette première approche suggère que nos mesures sondent la dynamique sur des échelles nanométriques.

Afin de confirmer le résultat obtenu, on a réalisé une série des mesures pour comparer la dynamique spontanée du PEEK à celle de polymères vitreux. Zhang et ses collaborateurs [128] ont mesuré des coefficients de diffusion pour des polymères vitreux, dont ils connaissent la taille des diffuseurs, aux alentours de leurs températures

de transition vitreuse.

Inspiré de leur protocole, les essais qu'on a réalisés consistaient à mesurer la dynamique spontanée du PEEK non sollicité à différentes températures, en s'approchant de  $T_g$  (fig. 5.20a).

À partir de ces mesures, on extrait des temps caractéristiques qu'on convertit en coefficients de diffusion pour chaque température à travers l'équation 2.34. La figure 5.20b représente les coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de température de la mesure normalisée par la température de la transition vitreuse  $T_g$ .



**Figure 5.20** – a) Fonctions de corrélation pour une éprouvette en PEEK à différentes températures, b) Coefficient de diffusion en fonction de température de transition vitreuse divisée par la température de l'essai.

On trouve qu'aux alentours de  $T_g$ ,  $D$  vaut  $4 \cdot 10^{-21} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Cette valeur correspond à la valeur typique reportée en littérature pour le coefficient de diffusion d'un segment de chaîne dans les polymères vitreux.

Par analogie avec les résultats trouvés dans la littérature, on a pu donc estimer une taille caractéristique sondée de l'ordre du  $\text{nm}$ , ce qui correspond à l'ordre de grandeur d'un segment de polymère (fig. 4.4). Ce résultat confirme celui trouvé à travers le formalisme d'Eyring.

Grâce aux deux approches utilisées, on a pu déterminer l'échelle de grandeur qu'on sonde avec la diffusion multiple de la lumière dans un matériau semi-cristallin complexe comme le PEEK.



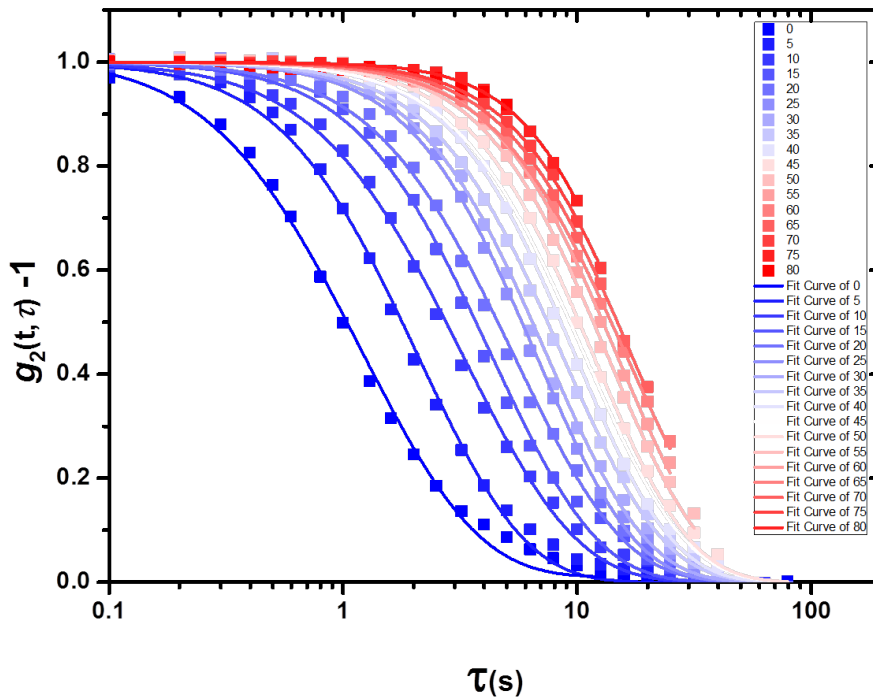
### 5.4.3 Dynamique microscopique lors de la relaxation de la contrainte

Dans le section précédente 5.4.2, on a vu que même lors de la relaxation, lorsque l'échantillon est macroscopiquement figé, une fois soumis à une déformation, il présente une dynamique à l'échelle microscopique (fig. 5.18).

Le but de cette section est d'étudier l'évolution de la dynamique microscopique en fonction de la déformation, d'explorer les liens entre la dynamique microscopique et la relaxation macroscopique et d'exploiter la résolution spatiale offerte par le dispositif développé pour mieux comprendre l'origine microscopique des phénomènes spatialement hétérogènes observés.

#### Évolution de la dynamique microscopique lors d'une phase de relaxation

On souhaite analyser l'évolution de la dynamique microscopique au cours du temps lors d'une phase de relaxation. Pour ce faire, on a calculé des fonctions de corrélation à différents instants de la relaxation.



**Figure 5.21** – Fonctions de corrélation  $g_2(t, \tau) - 1$  à différents temps  $t$  de la relaxation numéro 6 (■) et ajustements suivant l'équation 5.5 (—).

La figure 5.21 représente des fonctions de corrélation calculées à partir de  $t = 0$ s après le début de la relaxation (la courbe bleue), jusqu'à 80s (la courbe rouge) avec un pas de 5s.

On remarque que les fonctions de corrélation ne sont pas identiques (superposées) au cours d'une même phase de relaxation et que leur chute est de plus en plus lente au

cours du temps.

Ce résultat signifie que la dynamique n'est pas stationnaire et qu'elle devient de plus en plus lente au cours de la relaxation, ce qui correspond à un phénomène de 'vieillessement' de la dynamique.

Afin de caractériser l'évolution de cette dynamique au cours du temps d'une phase de relaxation, on a ajusté les fonctions de corrélation  $g_2(t, \tau) - 1$  selon l'équation 5.5.

$$g_2(t, \tau) - 1 = \alpha \exp(2\gamma \sqrt{\beta}) \exp(-2\gamma \sqrt{\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau) \rangle k_0^2 + \beta}) \quad (5.4)$$

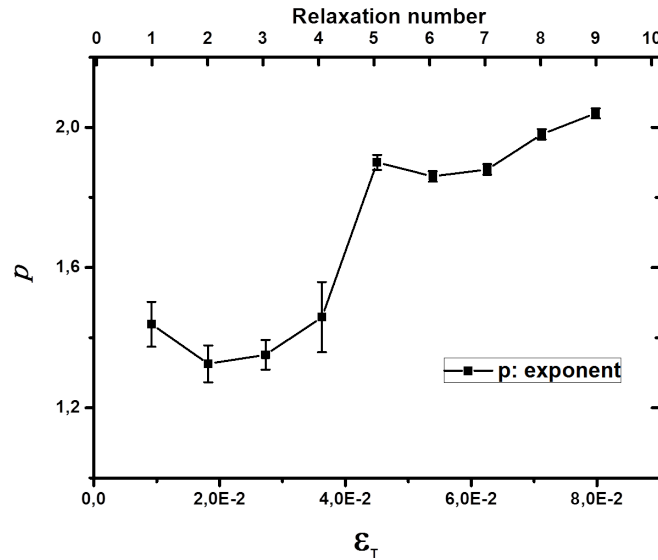
$$= \alpha \exp(2\gamma \sqrt{\beta}) \exp\left(-2\gamma \sqrt{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^p + \beta}\right) \quad (5.5)$$

avec  $\beta = 3 \frac{\ell^*}{\ell_{abs}}$  (introduit dans la section 4.4) et  $\alpha \approx 1$ ,  $p$ ,  $\tau_0$  paramètres d'ajustement.

Le choix a été porté sur cette expression générale pour suivre la dynamique microscopique car, contrairement au cas du chapitre 4 où on connaissait, a priori, la nature de l'évolution du  $\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle$  en fonction du temps  $\tau$  lors des essais de traction<sup>1</sup>, ici lors des phases de relaxations on ignore comment  $\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle$  évolue du temps  $\tau$ .

Ce formalisme nous évite de faire des hypothèses a priori sur la nature d'évolution du déplacement carré moyen en fonction du temps, et nous permet de la caractériser en suivant le paramètre  $p$  (fig. 5.22).

L'exposant  $p$  est quasiment constant pour chaque phase de relaxation, les barres d'erreur représentées dans la figure 5.22 représentent l'écart type de  $p$  tout le long d'une phase de relaxation donnée.



**Figure 5.22** – Exposant  $p$  obtenu en ajustant les données avec l'équation 5.5, pour les déformations  $\epsilon_T$  correspondant aux différentes phases de relaxation.

1. Où on a ajusté les fonctions de corrélation  $g_2(t, \tau) - 1$  selon l'équation 5.4.

La figure 5.22, représentant l'évolution de l'exposant  $p$  en fonction de la déformation vraie, montre deux comportements différents.

Pour les quatre premières phases de relaxation, l'exposant  $p \approx 1.4$ , décrit une dynamique 'supra-diffusive', intermédiaire entre une dynamique diffusive et une dynamique balistique. En revanche, entre la cinquième et la neuvième relaxation  $p \approx 2$  décrivant une dynamique 'balistique'.

Cette différence de comportement lors des quatre premières relaxations et celui pour les relaxations suivantes est en accord avec le comportement macroscopique observé dans la figure 5.17, où on remarque que les quatre premières phases correspondent au régime linéaire, alors que pour les phases successives la relation contrainte-déformation n'est plus linéaire.

Les travaux de M. D. Ediger [129] présentent des mesures, à travers des techniques optiques, de la mobilité moléculaire dans des polymères vitreux sous sollicitation mécanique lors de tests à contrainte imposée.

Les différences par rapport à nos mesures résident dans la complexité structurelle supplémentaire de nos échantillons ainsi que dans le protocole de la sollicitation mécanique imposé car eux, ils réalisent des essais de fluage [130] et non pas de relaxation. Ces travaux révèlent plusieurs points intéressants concernant la relation entre la dynamique microscopique et l'information mécanique macroscopique. Ils soulignent la dépendance de la mobilité moléculaire de la déformation instantanée et son historique ainsi que sa nature (élastique, plastique).

Cette observation nous a encouragés à approfondir les analyses de différentes phases de relaxations à différentes déformations.

### Relation entre la dynamique microscopique et l'information macroscopique

Connaissant les différences entre les deux régimes qu'on sonde dans nos essais en termes de la relation contrainte-déformation ainsi qu'en terme de mécanismes engagés, il est judicieux de diviser la discussion de la relation entre la dynamique microscopique mesurée et la relaxation de la contrainte vraie ( $\Delta\sigma_T$ ) en deux parties, selon la nature de la déformation.

Dans un premier temps, on va discuter la relation constatée dans le régime linéaire, soit pour les quatre premières phases de relaxation. Par la suite, on abordera les phases du régime plastique.

#### ◆ Relaxations dans le régime linéaire

On sait d'après ce qu'on a vu précédemment dans la section 4.2.2, que les mécanismes engagés lors de ce régime sont phénoménologiquement différents de ceux ayant lieu dans le régime plastique. Dans ce régime (à faible déformation) la zone cristalline est intacte et la relaxation de la contrainte est due aux mouvements coopératifs des chaînes amorphes.

On a souligné dans la section 5.1.1 l'influence du taux de déformation sur le comportement de ce genre de matériaux lors d'un essai de traction. En effet, la phase amorphe engagée dans ce régime est un édifice de chaînes désordonnées et aléatoirement enchevêtrées. Si le taux de déformation imposé à l'échantillon est relativement important, les chaînes n'ont pas le temps de se réarranger d'une façon optimale lors de la traction. Cela implique une distribution de déformations des chaînes, avec certaines chaînes qui ont été déformées plus que d'autres et qui vont partiellement relaxer vers l'état d'équilibre lors de la phase de relaxation.

Si ce réarrangement correspondait à un mouvement simple de rétractation des chaînes "trop" étirées, on s'attendrait à une dynamique balistique, avec  $p = 2$ . Dans notre cas, on sonde une dynamique intermédiaire entre diffusive et balistique,  $p \approx 1.4$ . Cette valeur peut être due à une distribution des vitesses de rétractation engendrée par l'hétérogénéité microscopique de l'échantillon, ou bien à une contribution de mouvement de nature diffusive.

Dans cette image simple de la relaxation microscopique, la rétractation de chaque chaîne engendre une diminution de la contrainte proportionnelle à la variation de sa longueur, par analogie au comportement d'un réseau de ressorts connectés où la relaxation de la contrainte est due aux déformations du réseau sans changer sa connectivité.

Dans ce scénario, on s'attend que la relaxation de la contrainte soit proportionnelle aux déplacements des chaînes amorphes.

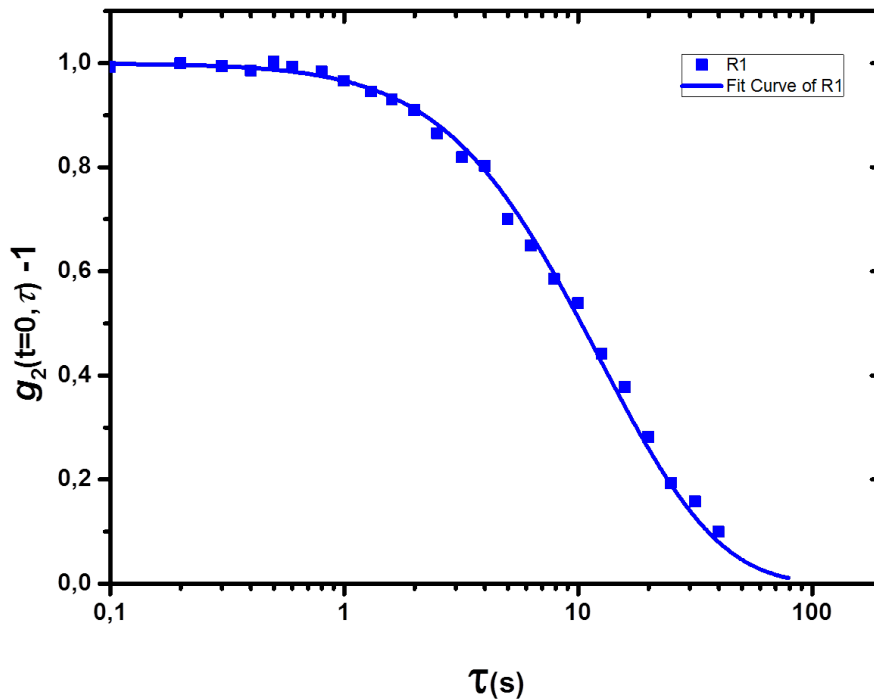
$$-\Delta\sigma_T(\tau) \propto \langle \Delta\vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/2} \quad (5.6)$$

où  $-\Delta\sigma_T(\tau) = \sigma_T(0) - \sigma_T(\tau) > 0$  est l'excès de la contrainte par rapport à la valeur asymptotique à la fin de la phase de la relaxation.

Afin de tester cette hypothèse, on doit déterminer  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle$ .

Contrairement à ce qui se passe dans le régime plastique (fig. 5.21, par exemple), en observant l'information microscopique à travers la fonction de corrélation mesurée au début de la première phase de relaxation,  $g_2(t=0, \tau) - 1$ , on remarque une dynamique relativement lente reflétant une quantité réduite de réarrangements (fig. 5.23).

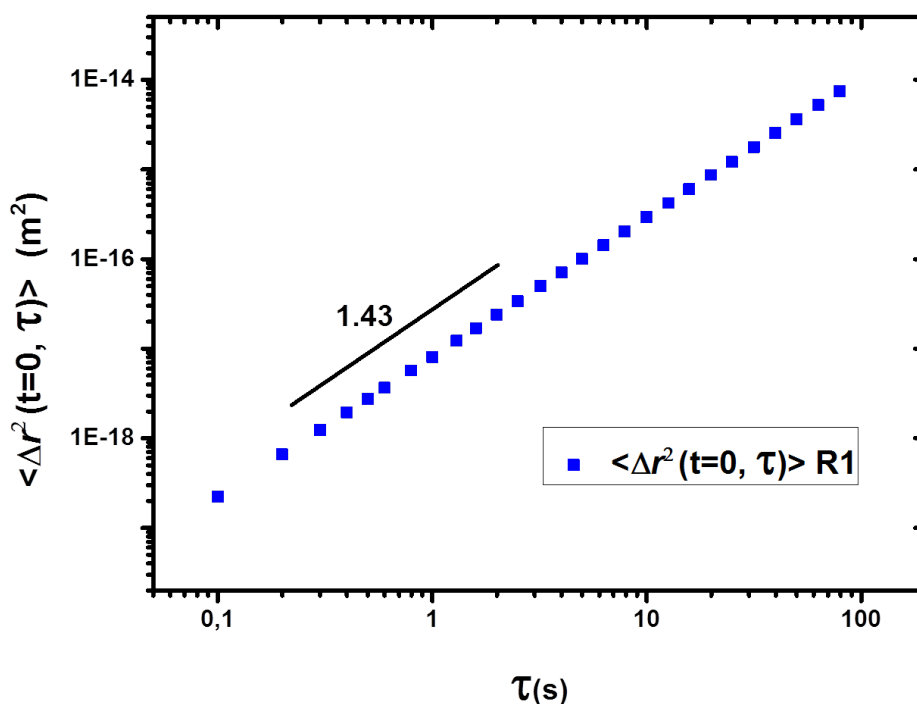
En particulier, le temps caractéristique de la décroissance de la fonction de corréla-



**Figure 5.23** – Fonction de corrélation  $g_2(t=0, \tau) - 1$  dès le début de la première relaxation (■) et ajustement suivant l'équation 5.4 (—).

tion est comparable à celui de la relaxation macroscopique. Donc, dans ce cas, on peut extraire  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle$  directement à partir de  $g_2(t=0, \tau) - 1$  à travers l'équation 5.4 et étudier son évolution avec la variation de la contrainte vraie.

La figure 5.24 représente le déplacement carré moyen  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle$  calculé à partir de l'ajustement (éq. 5.4) de la fonction de corrélation montrée à la figure 5.23.

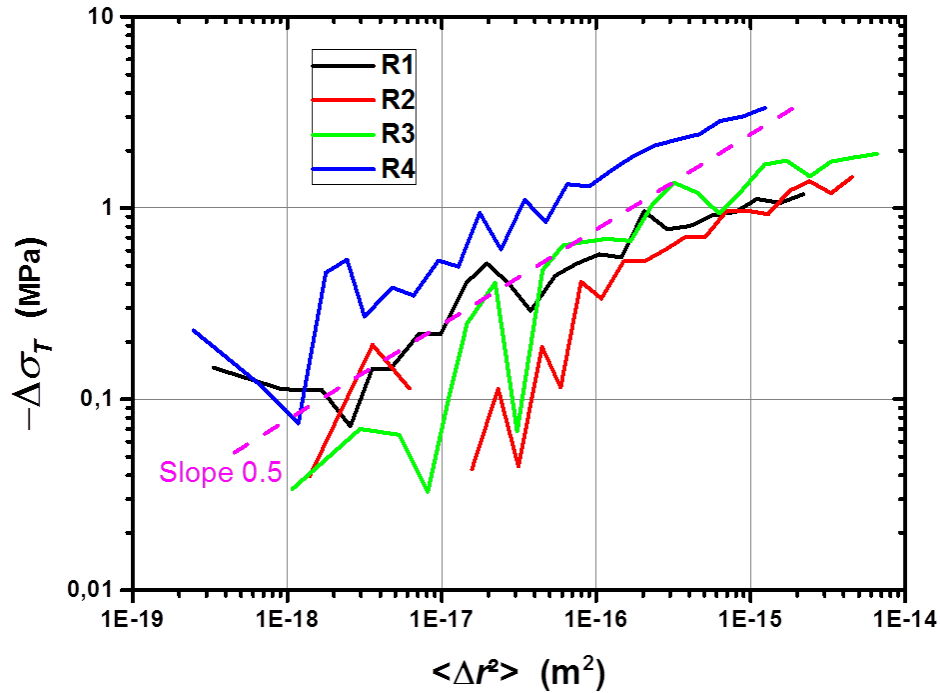


**Figure 5.24** – Déplacement carré moyen  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle$  en fonction du temps, lors de la première phase de relaxation.

Dans ce régime, la dynamique microscopique se caractérise par des mouvements relativement lents, qui permettent la relaxation de l'excès de contrainte lorsque les déplacements microscopiques sont, en moyenne, de l'ordre de  $\sqrt{10^{-14}m^2} = 100nm$ .

À première vue, les déplacements microscopiques qu'on a mesurés peuvent sembler élevés. Néanmoins, le caractère de coopérativité des réarrangements des chaînes lors de la relaxation de la contrainte, reporté dans la littérature [121, 122] et discuté dans la section 5.3.1, pourrait expliquer cet ordre de grande.

La figure 5.25 représente l'opposé de la variation de la contrainte vraie  $\Delta\sigma_T$ , en fonction de  $\langle\Delta\vec{r}^2(0,\tau)\rangle$ .



**Figure 5.25** – L'opposé de la variation de la contrainte vraie en fonction de la dynamique microscopique  $\langle\Delta\vec{r}^2(t=0,\tau)\rangle$  pour différentes phases de relaxations à différentes déformations dans le régime linéaire.

On constate que, expérimentalement, une pente  $\approx 0.5$  confirme l'image simple proposée en introduisant l'équation 5.6.

◆ *Relaxations dans le régime plastique*

Dans ce régime, les mécanismes lors de la relaxation de la contrainte impliquent des phénomènes complètement différents de ceux ayant lieu dans le régime linéaire. Afin d'explorer l'évolution de la dynamique microscopique dans le régime plastique, on propose un autre modèle phénoménologique permettant de faire le lien entre l'information microscopique et l'information macroscopique.

On fait l'hypothèse que la relaxation de la contrainte ainsi que la dynamique microscopique sont dues à des réarrangements irréversibles. Microscopiquement, ces réarrangements s'accumulent pour donner lieu à la nucléation et à la croissance des cavités microscopiques discutées dans la littérature (voir section 5.2). Au niveau de la réponse macroscopique, on s'attend que chaque réarrangement diminue l'excès de contrainte  $-\Delta\sigma_T$ .

En effet, si on modélise l'échantillon comme étant formé par réseau de ressorts (voir section 5.3.4), ces réarrangements correspondraient à la rupture une partie de ces liaisons. Dans un test à déformation imposée, si le nombre de réarrangements n'est pas excessif, l'échantillon maintient son intégrité macroscopique (le réseau ne dépercole pas). Toutefois, la contrainte nécessaire à maintenir la déformation imposée diminue, proportionnellement au nombre de liaisons qui ont été cassées.

Soit  $A(t)$  une quantité proportionnelle au nombre des réarrangements entre deux instants  $t$  et  $t + \tau$  par unité de volume. D'après notre image simple, on s'attend que  $A(t)$  décroît au cours du temps, étant donné que la contrainte macroscopique relaxe et la dynamique microscopique ralentit.

- ★ Si la dynamique microscopique associée aux réarrangements est diffusive, on aura une relation de proportionnalité entre  $\langle \Delta\vec{r}^2 \rangle$  et  $A(t)$ , car chaque réarrangement est associé à un déplacement microscopique et des déplacements microscopiques successifs s'additionnent de façon aléatoire. On a donc

$$\langle \Delta\vec{r}^2(t, \tau) \rangle \propto \int_t^{t+\tau} A(t') dt' \quad (5.7)$$

- ★ Si la dynamique microscopique associée aux réarrangements est balistique, on aura une relation de proportionnalité entre  $\langle \Delta\vec{r}^2 \rangle^{1/2}$  et  $A(t)$

$$\langle \Delta\vec{r}^2(t, \tau) \rangle^{1/2} \propto \int_t^{t+\tau} A(t') dt' \quad (5.8)$$

Dans ce cas de figure, les déplacements associés à des réarrangements successifs sont corrélés, au sens qu'ils impliquent des mouvements le long d'une direction qui persiste au cours du temps.

Nous généralisons ces raisonnements en émettant l'hypothèse que

$$\langle \Delta\vec{r}^2(t, \tau) \rangle^{1/p} = \int_t^{t+\tau} A(t') dt', \quad (5.9)$$



avec  $1 \leq p \leq 2$  et où, par simplicité, on a inclus la facteur multiplicatif dans  $A(t)$ .

Dans le cadre de notre modélisation, nous rappelons qu'on s'attend à ce que le taux de relaxation de la contrainte soit proportionnel au taux des réarrangements, ce qui donne

$$-\frac{d\Delta\sigma_T}{dt} \propto A(t)$$

et donc

$$-\Delta\sigma_T(\tau) \propto \int_0^\tau A(t') dt' \quad (5.10)$$

En suivant notre raisonnement, d'après les équations 5.9 et 5.10, on obtient

$$-\Delta\sigma_T(\tau) \propto \langle \Delta\tilde{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/p} \quad (5.11)$$

Nous soulignons que cette relation est différente de l'équation 5.6, en raison d'un facteur 2 dans l'exposant de  $\langle \Delta\tilde{r}^2(t=0, \tau) \rangle$ , (l'éq. 5.6 stipulait  $-\Delta\sigma_T(\tau) \propto \langle \Delta\tilde{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/2}$ ).

Nous voulons tester l'équation 5.11. On sait, d'après la figure 5.16, que la relaxation de la contrainte est significativement plus importante lors du régime plastique (par rapport au régime linéaire). En effet, une fois le seuil de plasticité atteint, la déformation fait intervenir, en plus de la phase amorphe, la phase cristalline du matériau à travers les mécanismes de fragmentations introduits dans la section 5.2.1. À titre d'exemple, en regardant l'information microscopique à travers la fonction de corrélation au début de la sixième phase de relaxation (fig. 5.21), on remarque une dynamique rapide, reflétant une quantité importante de réarrangements sur une courte fenêtre temporelle. Donc, contrairement à ce qui se passe dans le régime linéaire, dans ce régime une seule fonction de corrélation au début de la relaxation,  $g_2(t=0, \tau) - 1$ , ne permet pas de suivre la dynamique microscopique tout le long de la relaxation car, au bout d'environ 10s  $g_2(t=0, \tau) - 1 \simeq 0$ . Aucune information fiable ne peut être extraite de la fonction de corrélation pour  $\tau \gtrsim 10s$ , à cause du bruit de données lorsque  $g_2(\tau) - 1$  est très proche de 0.

Pour faire face à ce problème, on a développé un processus d'analyse à quatre étapes permettant de suivre la dynamique tout le long de la relaxation :

- 1) Pour différents instants  $t$  de la phase de relaxation, à travers l'équation 5.4, on détermine  $\langle \Delta\tilde{r}^2(t, \tau) \rangle$  pour un retard  $\tau \ll \tau_0$ . En pratique, on choisit  $\tau$  tel que  $g_2(t, \tau) - 1 \approx 0.8$  (ce qui correspond à une perte de  $\approx 20\%$  de corrélation).
- 2) En utilisant l'équation 5.9, on estime  $A(t)$  via la relation  $\langle \Delta\tilde{r}^2(t, \tau) \rangle^{1/p} = \int_t^{t+\tau} A(t') dt' \approx \tau A(t + \frac{\tau}{2})$ , avec  $A(t)$  quantité de réarrangements par unité de temps (introduite précédemment). Cette approximation est d'autant plus valable que  $\tau$  est petit, d'où le choix d'un petit retard au point 1).

3) Les étapes 1) et 2) sont répétées afin de construire  $A(t)$  pour tout  $t$  de la relaxation.

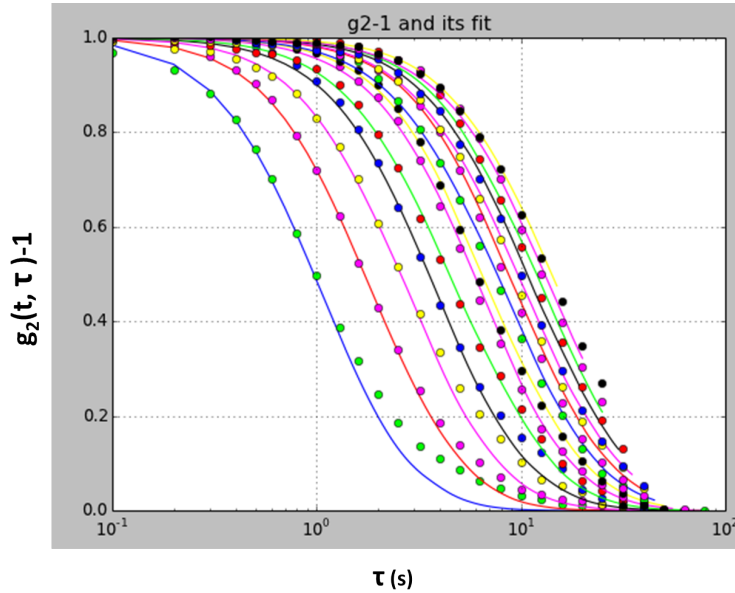
Une fois  $A(t)$  obtenue, le déplacement carré moyen mesuré à partir du début de la phase de relaxation,  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle$ , est calculé à travers l'équation 5.9 :

$$\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle = \left[ \int_0^\tau A(t') dt' \right]^p$$

4) Afin de vérifier notre approche et d'optimiser le choix de  $p$ , on calcule les fonctions de corrélation  $g_2(t, \tau) - 1$  à travers l'équation 5.4, en utilisant les  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau) \rangle$  calculés à partir de  $A(t)$  et en utilisant l'équation 5.9.

Les point 1) à 4) sont itérés en variant  $p$  et la valeur retenue est celle qui minimise l'écart type entre les  $g_2(t, \tau) - 1$  expérimentales et celles obtenues via le modèle. L'écart type entre le modèle et les données est typiquement  $\lesssim 0.015$ .

La figure 5.26 montre, à titre d'exemple, les  $g_2(t, \tau) - 1$  expérimentales lors de la sixième phase de relaxation et l'ajustement via le modèle.

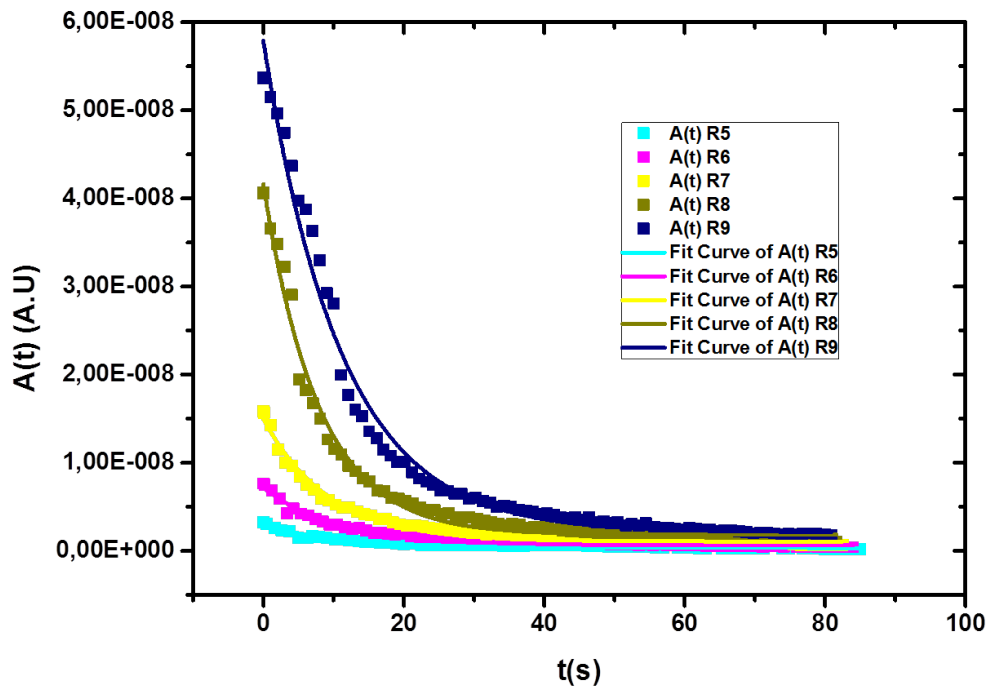


**Figure 5.26** – Fonctions de corrélation expérimentales  $g_2(t, \tau) - 1$  à différents temps  $t$  de la relaxation numéro 6 (•) et l'ajustement via le modèle (—).

Dans ce régime, les réarrangements qui permettent de relaxer l'excès de contrainte font intervenir la phase cristalline via les mécanismes de fragmentations et la création des cavitations pour aller jusqu'à la formation de la morphologie fibrillaire à grandes déformations (sec. 5.2).

Ces mécanismes favorisent un mouvement coordonné dans la même direction plutôt qu'un mouvement aléatoire diffusif, ceci explique le changement de l'exposant  $p \approx 2$  dans ce régime, observé dans la figure 5.22.

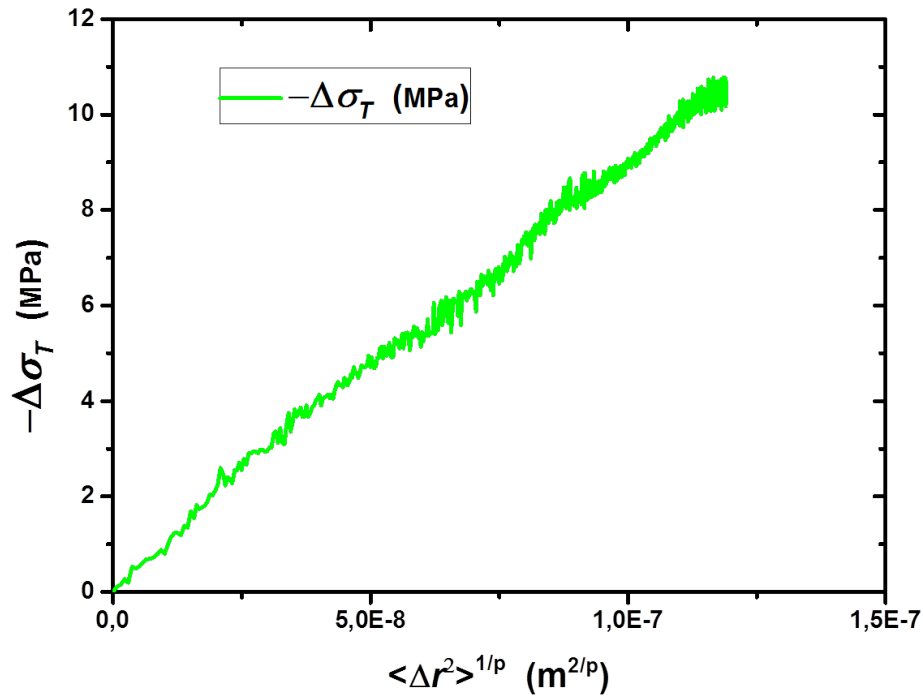
En suivant la quantité d'événements de réarrangements par unité de temps  $A(t)$  dans ce régime, on remarque que  $A(t)$  peut être convenablement représentée par une loi de décroissance exponentielle (fig. 5.27).



**Figure 5.27** – Quantité d'événements de réarrangements par unité de temps  $A(t)$  en fonction du temps de relaxation  $t$  pour différentes déformations (■) et ajustement selon une loi de décroissance exponentielle simple (-).

Si on fait l'analogie avec la loi de décroissance suite à une désintégration radioactive, tout phénomène où le nombre de réarrangements est proportionnel au nombre d'éléments non réarrangés et où la probabilité par unité de temps d'un réarrangement est constante, donne une décroissance exponentielle du nombre de réarrangements par unité de temps.

Nous sommes maintenant en position de tester la relation simple (éq. 5.11) entre  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle$  et  $-\Delta \sigma_T(t)$ . Pour ce faire, on trace directement l'opposé de la variation de la contrainte vraie en fonction de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/p}$ , en éliminant le temps  $\tau$ .

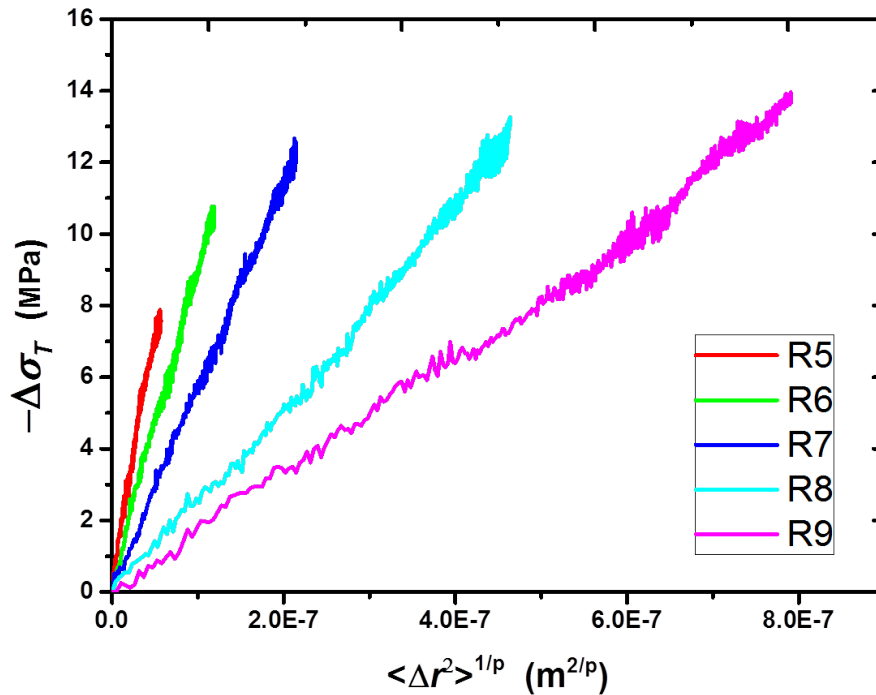


**Figure 5.28** – L’opposé de la variation de la contrainte vraie en fonction de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/p}$  lors de la cinquième phase de relaxation.

La figure 5.28 montre expérimentalement une relation linéaire entre l’information macroscopique et l’information microscopique. Cette relation confirme donc l’approche théorique introduite précédemment par la modélisation phénoménologique (Eq. 5.11).

Nous avons vérifié cette relation pour les différentes phases de relaxation à différentes déformations dans ce régime.

La figure 5.29 représente l’opposé de la variation de la contrainte vraie en fonction de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/p}$  pour différentes phases de relaxations à différentes déformations, allant de R5 à ( $\epsilon_T = 4.5\%$ ) jusqu’à R9 à ( $\epsilon_T = 8\%$ ).



**Figure 5.29** – L’opposé de la variation de la contrainte vraie en fonction de la dynamique microscopique  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/p}$  pour différentes phases de relaxation à différentes déformations.

On remarque que, pour toutes les relaxations, la relation de linéarité entre l’opposé de la chute de la contrainte et la dynamique microscopique est maintenue. Néanmoins, on remarque que cette relation évolue en fonction de la déformation. En effet, on s’aperçoit que la dynamique microscopique  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/p}$  augmente avec la déformation cumulée. Autrement dit, au fur et à mesure que la déformation devient plus importante, la relaxation de la contrainte nécessite de réarrangements microscopiques plus importants, ce qui est en accord avec la discussion de la section 5.4.3.

Nous remarquons que les déplacements microscopiques à la fin de la phase de relaxation varient ici entre  $\sqrt{\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle} = 131nm$  pour la cinquième phase de relaxation jusqu’à  $1596nm$  pour la neuvième phase de relaxation. Dans tous les cas, il s’agit de mouvements bien plus importants que dans les quatre premières phases de relaxation, dans le régime linéaire.

Évolution de la dynamique microscopique en fonction de la déformation

Afin d’avoir une vision globale de l’évolution de la dynamique microscopique à toutes les phases de relaxation à différentes déformations, on va suivre les déplacements carrés moyens cumulés<sup>2</sup> durant toute phase de relaxation  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0s, \tau=90s) \rangle$ .

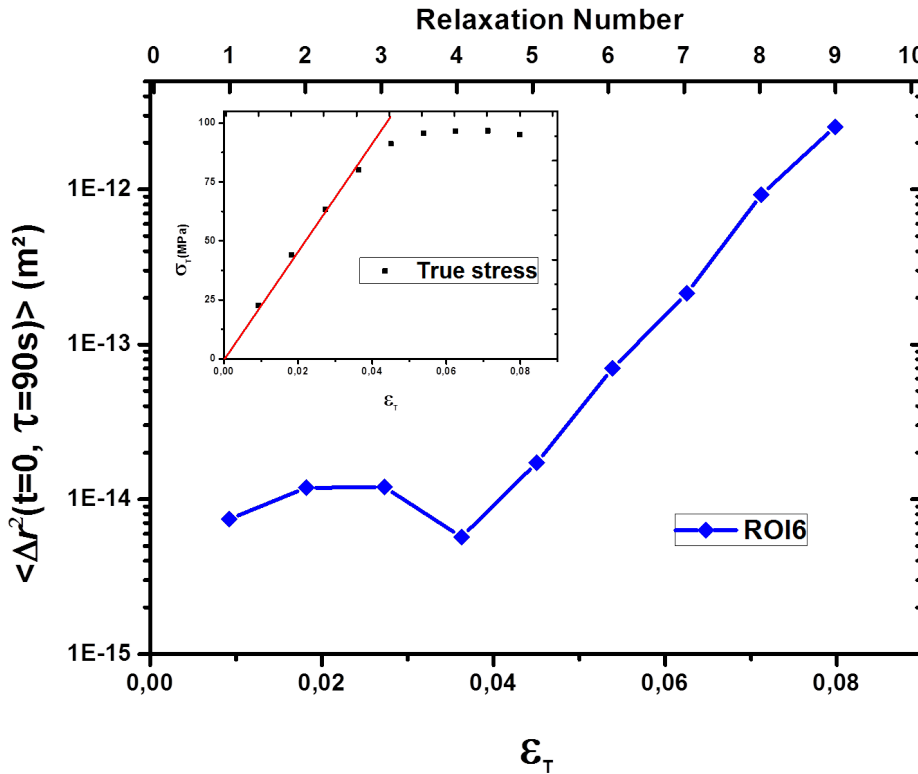


Figure 5.30 – Déplacements carrés moyens lors d’une phase de relaxation  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau=90s) \rangle$  en fonction de la déformation imposée.

La figure 5.30 montre que les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau=90s) \rangle$  évoluent en fonction de la déformation.

Il est possible de distinguer très clairement deux comportements complètement différents.

Pour les quatre premières phases de relaxation, on observe qu’un déplacement carré moyen plus au moins constant et relativement faible permet de relaxer la contrainte vers sa valeur asymptotique. Ceci est cohérent les caractéristiques de relaxation due à la phase amorphe uniquement dans ce régime (sec. 4.2.2).

À partir de  $\approx 4\%$  de déformation, on remarque un changement total du comportement. On remarque que le déplacement carré moyen total augmente en fonction de la déformation. Cela signifie que les réarrangements microscopiques associés à la relaxation de la contrainte deviennent de plus en plus importants.

2. Calculés à travers l’équation 5.4 dans le régime linéaire et à travers l’équation 5.9 pour le régime plastique

En effet, à partir de la cinquième relaxation, on n'est plus dans le régime linéaire (insert fig. 5.30). Les réarrangements microscopiques nécessaires pour relaxer la contrainte font intervenir également la phase cristalline, par le biais de mécanismes complexes et irréversibles détaillés dans la section 5.2.

À travers ces résultats, on a remarqué que les réarrangements microscopiques évoluent qualitativement et quantitativement en fonction de la déformation et de sa nature (réversible ou irréversible), en fournissant une image microscopique cohérente avec les mécanismes décrits dans la littérature [129] qui, au niveau de la dynamique, n'avaient pas pu être testé directement.

### Résolution spatiale

Un autre point pertinent, discuté également dans les travaux de M. D. Ediger [129], est l'hétérogénéité spatiale de la dynamique. M. D. Ediger et ses collaborateurs démontrent que la plasticité crée une dynamique spatialement hétérogène dans l'échantillon. Ceci suggère qu'il existe une relation complexe entre les mouvements microscopiques et l'écoulement plastique.

Ce résultat nous a motivés à comparer la dynamique microscopique à différentes régions du l'éprouvette. Grâce au dispositif développé (voir sec. 4.3) et à la technique utilisée, il nous est possible de faire des mesures résolues spatialement. Un exemple d'image speckle obtenue avec le montage utilisé est représenté sur la figure 5.31.



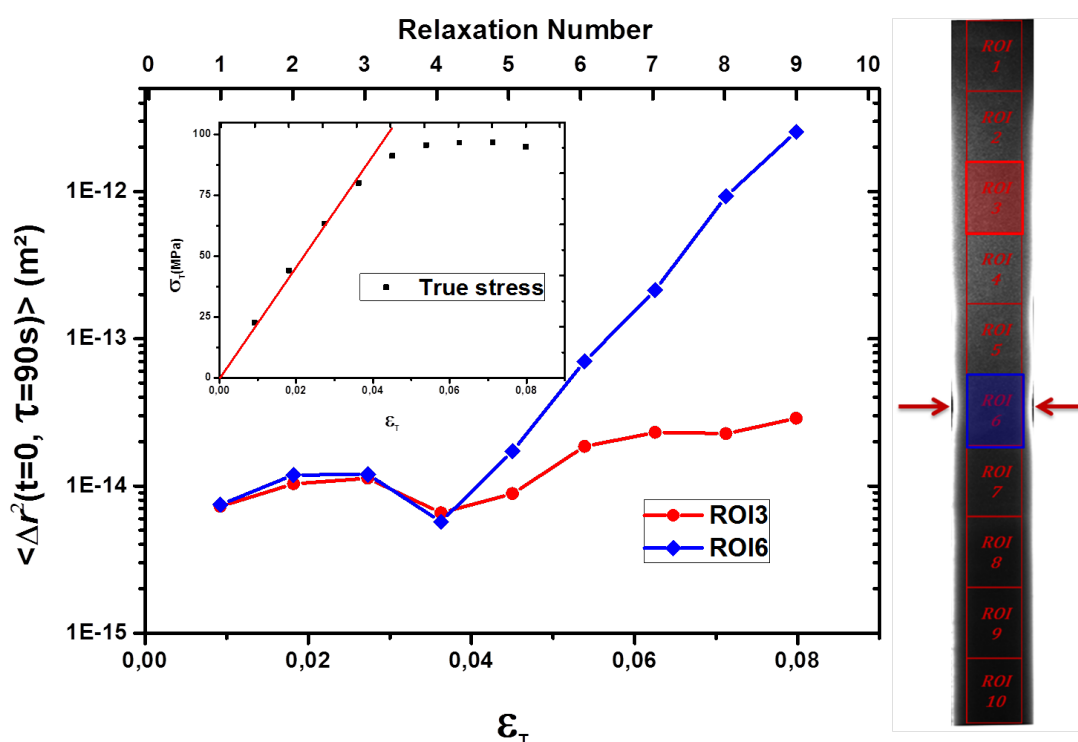
**Figure 5.31** – Représentation du choix des ROIs sur une image speckle de l'éprouvette de PEEK.

La figure 5.31 représente une image speckle découpée en 10 ROIs verticalement

adjacentes, où chaque ROI correspond à une région bien déterminée sur l'éprouvette. On remarque que le profil gaussien du laser utilisé engendre un niveau inhomogène d'illumination de l'échantillon. Pour s'affranchir de ce handicap, nos analyses vont se restreindre sur les ROIs éclairées d'une façon satisfaisante et présentant assez de signaux exploitables, soit les ROIs de 2 à 7.

Les résultats discutés précédemment, proviennent des analyses de la ROI 6 qui se trouve à 51.425 mm du mors fixe (voir sec. 4.4).

Maintenant, on va étudier la ROI 3, qui se trouve à 23.375 mm du mors fixe, afin de sonder le caractère homogène ou hétérogène de la dynamique<sup>3</sup>.



**Figure 5.32** – Hétérogénéité spatiale de la dynamique microscopique :

Déplacements carrés moyens lors d'une phase de relaxation  $\langle \Delta \vec{r}^2(t = 0, \tau = 90s) \rangle$  en fonction de la déformation imposée, pour deux ROIs dont la position est indiquée dans l'image speckle à droite, qui met en évidence les ROIs et la zone de striction.

Les quatre premières phases de relaxation, se distinguent par une quantité relativement faible de déplacements carrés moyens ainsi qu'un comportement spatialement homogène. Cela signifie que, dans le régime linéaire, des mouvements microscopiques homogènes spatialement et relativement restreints permettent de relaxer la contrainte vers sa valeur asymptotique.

3. Afin de simplifier la discussion, on compare ici deux ROIs représentatives, l'analyse toutes les ROIs est disponible en annexe (fig. A.1).



À partir de la relaxation numéro cinq, on constate une augmentation importante des déplacements carrés moyens, ainsi que l'apparition d'un phénomène d'hétérogénéité spatial significatif.

Ce changement de comportement indique le changement de la nature des réarrangements d'élastiques homogènes à plastiques hétérogènes (localisés).

Une fois la plasticité atteinte, on peut distinguer deux comportements complètement différents des deux ROIs. En effet, les réarrangements microscopiques se localisent spatialement au niveau d'une région donnée où le processus de fragmentation de la partie cristalline est déclenché, notamment la ROI 6 dans notre cas.

En continuant à augmenter la déformation, on augmente les réarrangements localisés nécessaires pour relaxer la contrainte globale, et par conséquent l'hétérogénéité.

Ce résultat confirme, par une mesure microscopique directe, les mécanismes proposés dans la littérature [129].

Par ailleurs, en comparant l'emplacement des ces ROIs par rapport à la zone de striction qui apparaît macroscopiquement après neuf tractions (fig. 5.32.b), soit à  $\approx 8\%$  de déformation, on remarque que la ROI qui présente les réarrangements microscopiques les plus importants est la ROI où la striction va avoir lieu.

Donc, concrètement, à partir de la relaxation cinq ( $\approx 4.5\%$  de déformation), la ROI 6 subit des réarrangements importants pour relaxer la majeure partie de la contrainte alors que, les ROIs plus lointaines de la future striction (notamment la ROI 3) ne participent que marginalement à la relaxation.

D'après ce qu'a vu précédemment, il existe toujours une relation entre la dynamique microscopique et la relaxation de la contrainte macroscopique.

Par contre, une fois le régime linéaire dépassé, on remarque que ces réarrangements microscopiques deviennent spatialement hétérogènes et se localisent au niveau de la région de la future défaillance (striction-rupture).

Un point clé à souligner est que la localisation de l'activité dynamique microscopique précède l'apparition de tout signe macroscopique de localisation de la déformation. On remarque donc ici le caractère "précurseur" de la dynamique microscopique par rapport à la défaillance macroscopique du matériau. Cet aspect constitue le message principal des travaux sur la fracture dans les élastomères, discutés dans le chapitre suivant 6.

**À retenir :**

- Il est possible de mesurer une dynamique microscopique lorsque l'échantillon est macroscopiquement figé, lors d'une phase de relaxation de la contrainte.
- On a montré comment détecter le changement de la nature des mécanismes engagés pour relaxer la contrainte en suivant la dynamique microscopique.
- On a introduit une méthode permettant de suivre l'évolution de la quantité de réarrangements lors des phases de relaxations, en soulignant la différence phénoménologique entre le régime linéaire et le régime plastique.
- On a dévoilé une différence entre ces deux régimes en terme de quantité de réarrangements et d'hétérogénéité spatiale :
  - Dans le régime linéaire, des réarrangements relativement **faibles** et **spatialement homogènes** permettent de relaxer la contrainte.
  - Dans le régime plastique, des réarrangements relativement **importants** et **spatialement hétérogènes** sont observés, avec l'accentuation du critère d'hétérogénéité en augmentant la déformation.
- On a caractérisé la relation entre la dynamique microscopique et la relaxation de la contrainte en relevant la différence entre les deux régimes :
  - Dans le régime linéaire :  $\sigma_T(\tau) \propto \langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/2}$
  - Dans le régime plastique :  $\sigma_T(\tau) \propto \langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{1/p}$ ,  $p \approx 2$



# Chapitre 6

## Précurseurs microscopiques de la fracture dans un élastomère

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Fracture dans les polymères</b> . . . . .	<b>140</b>
6.1.1	Propagation de la fissure dans les polymères vitreux . . . . .	141
6.1.2	Propagation de la fissure dans les élastomères . . . . .	143
<b>6.2</b>	<b>Précurseurs de la fracture</b> . . . . .	<b>148</b>
<b>6.3</b>	<b>Préparation des échantillons de PDMS</b> . . . . .	<b>150</b>
<b>6.4</b>	<b>Instrument développé</b> . . . . .	<b>152</b>
<b>6.5</b>	<b>Précurseurs microscopiques de la fracture</b> . . . . .	<b>155</b>
6.5.1	Protocole d'essai . . . . .	155
6.5.2	Dynamique microscopique . . . . .	157
6.5.3	Cartographie de la dynamique microscopique . . . . .	162
<b>6.6</b>	<b>Évolution de la force lors des phases de relaxation</b> . . . . .	<b>164</b>
<b>6.7</b>	<b>Échantillon vierge (sans entaille)</b> . . . . .	<b>168</b>
<b>6.8</b>	<b>Dynamique microscopique lors de la propagation d'une fissure dans un élastomère</b> . . . . .	<b>173</b>

---

*"The greatest barrier to success is the fear of failure"*

Sven Goren Eriksson

Ce chapitre exposera des résultats obtenus en utilisant le prototype d'instrument développé au cours de cette thèse.

Il se focalisera sur la fracture dans les élastomères et la dynamique microscopique qui précède la rupture. Dans un premier temps, on introduira d'une façon générale le processus de la fracture dans les polymères et le mécanisme de la propagation de la fissure, en faisant le lien entre les polymères vitreux et les élastomères (sec. 6.1). Dans la section 6.2, on décrira brièvement des essais abordés en littérature et consacrés à la détection de précurseurs de la fracture dans des matériaux hétérogènes à travers la mesure de l'activité acoustique. Ensuite, dans la section 6.3, on présentera le matériau étudié, en détaillant le protocole de synthèse. Dans la section 6.4, on exposera le prototype développé, en justifiant le choix de chaque composant. Les sections 6.5, 6.6 et 6.7 contiendront les résultats d'une sélection d'essais réalisés avec le prototype, en abordant le protocole choisi, en expliquant les raisons de ce choix et en soulignant le potentiel de la technique utilisée à détecter des précurseurs microscopiques de la fracture macroscopique. Enfin, la section 6.8 présentera des mesures de la dynamique microscopique au niveau de la zone de dissipation avant la propagation de la fissure.

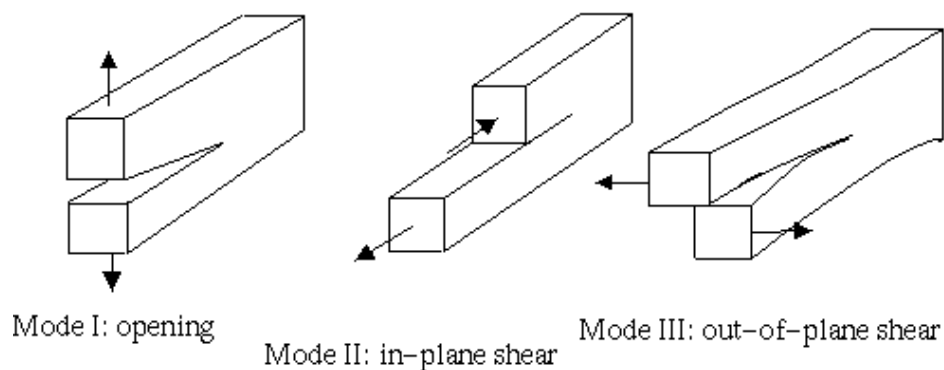
## 6.1 Fracture dans les polymères

La fracture dans les polymères est un sujet très vaste et toujours d'actualité dans le monde de la recherche. Si on veut approfondir l'étude de ce sujet, cela nécessitera une thèse pour chaque famille de polymères.

Dans ce chapitre, on abordera les notions de bases associées à cette thématique et on essaiera de rajouter notre pierre à l'édifice en présentant des résultats obtenus à travers des protocoles innovants qu'on a mis en place.

Le lecteur désirant des informations plus approfondies au sujet de la fracture peut consulter les références [96, 131, 132], par exemple.

D'une façon générale, il est possible de distinguer trois modes principaux de fracture, comme le montre la figure 6.1.



**Figure 6.1** – Les trois modes principaux de fracture [81].

On parle de mode I ‘mode d’ouverture’ (*opening mode*) quand la contrainte imposée est orthogonale au plan de la propagation de la fracture. Ce mode est traduit par un écartement angulaire des lèvres de l’entaille.

Le mode II ‘mode de glissement plan’ (*sliding mode, in-plane shear*) est observé quand la contrainte imposée cisaille l’échantillon dans la direction de la propagation de la fracture. Ce mode se traduit par un glissement longitudinal des lèvres de l’entaille.

Finalement, le mode III ‘mode de glissement anti-plan’ (*tearing mode, out-of-plane shear*) correspond à la situation où la contrainte imposée cisaille l’échantillon dans la direction perpendiculaire à celle de la propagation de la fracture. Ce mode se traduit par un glissement des lèvres de l’entaille perpendiculairement à sa longueur.

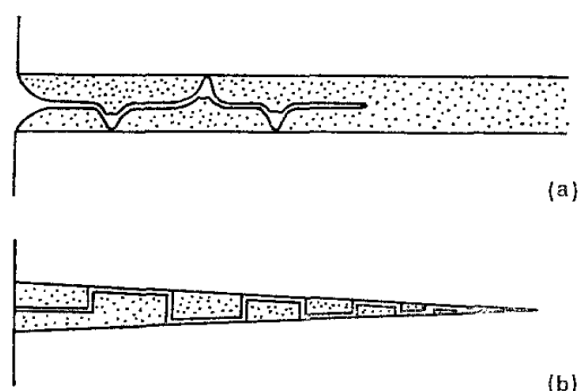
Dans notre cas, la totalité des essais ont été réalisés en suivant le mode I. Ce mode est celui qui requiert la plus faible contrainte pour propager l’entaille ; par conséquent, il est considéré comme le moins favorable pour le matériau et c’est la raison pour laquelle il est communément employé pour estimer la ténacité d’un matériau [81].

### 6.1.1 Propagation de la fissure dans les polymères vitreux

Dans le chapitre précédent (sec. 5.2), on a introduit le principe de craquelure dans les polymères vitreux semi-cristallins soumis à un essai de traction.

Dans une étude relativement élargie [133] de neuf polymères vitreux, huit ont montré que la fissure d’un polymère est due à l’apparition et la coalescence des craquelures. Ce résultat confirme la généralité de ce processus pour ce genre de matériaux.

Dans le même contexte, une étude de la surface de fracture d’un échantillon de polystyrène [134] (polymère amorphe) a montré que la fissure est nucléée dans une craquelure et que son trajet et sa forme dépendent de la distribution des craquelures.



**Figure 6.2** – Représentation schématique des mécanismes de la propagation de la fissure dans des craquelures [134].

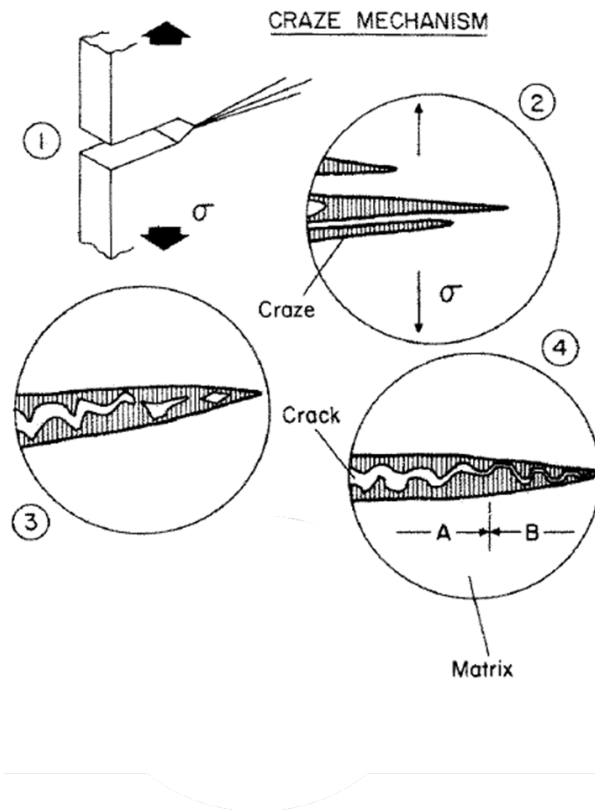
Dans ce cas, la propagation de la fissure peut suivre l’un des deux processus représentés dans la figure 6.2 :

- (a) Ouverture des craquelures et séparation finale par rupture des chaînes.
- (b) Séparation le long de l’interface entre la craquelure et le polymère.

Le premier mécanisme de propagation, fig. 6.2a, est celui discuté dans la section 5.2 résultant de la coalescence des cavités. Ce processus est associé à la propagation lente de la fissure dans les craquelures épaisses.

Le deuxième mécanisme, caractéristique de la propagation de la fissure à grande vitesse dans des craquelures fines, engendre des îlots de craquelures qui adhèrent l'une à l'autre provoquant une dislocation à l'interface (fig. 6.2b). Dans ce cas, puisque la section des craquelures est très mince, la taille des îlots devient plus fine à l'approche de la pointe de la fissure [134].

Les deux mécanismes (fig.6.2) peuvent se chevaucher pour certains types de polymères vitreux, comme présenté dans la figure 6.3, où les quatre images représentent :



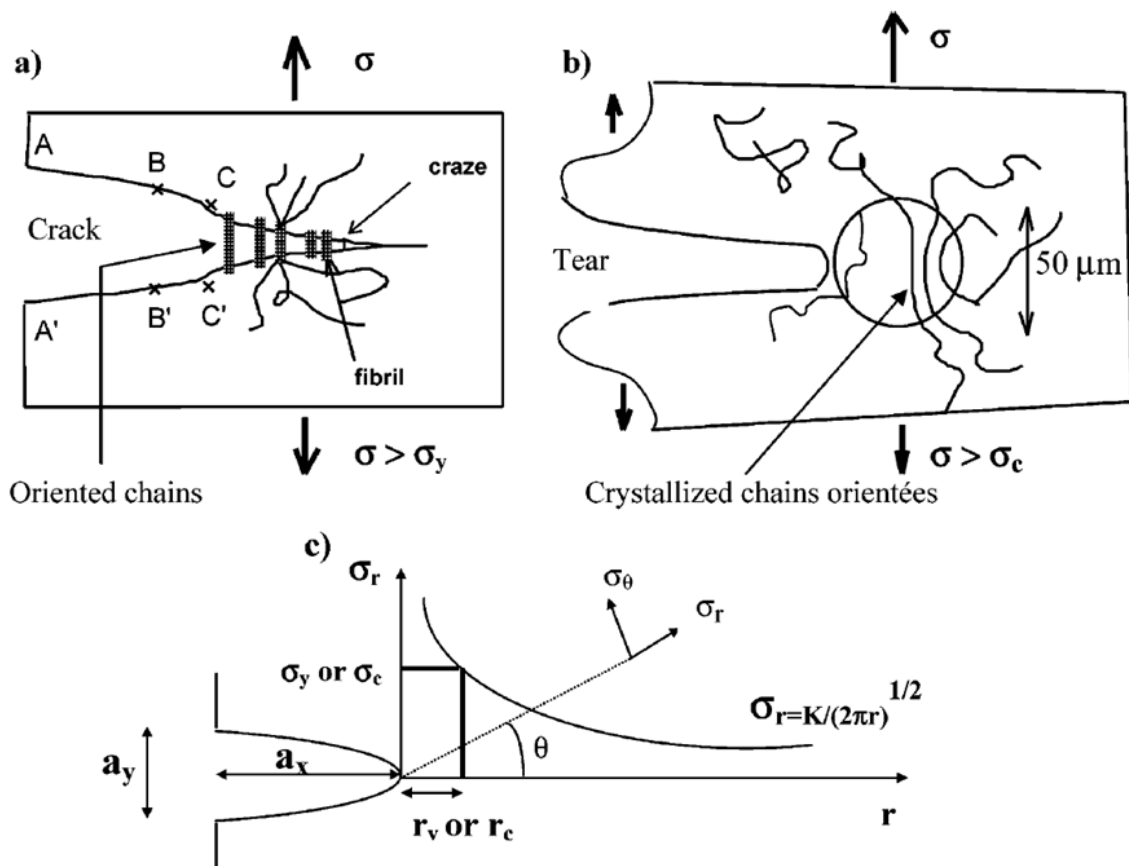
**Figure 6.3** – Représentation schématique généralisée de la propagation de la fissure dans des craquelures [96].

1. La direction de la contrainte et l'orientation des craquelures dans l'échantillon.
2. La croissance des craquelures individuelles.
3. La coalescence des vides pour la formation de la fissure (c'est le cas décrit dans la figure 6.2a).
4. L'accélération de la propagation de la fissure à travers les craquelures (c'est le cas décrit dans la figure 6.2b).

### 6.1.2 Propagation de la fissure dans les élastomères

#### Élastomères non renforcés

Le processus de propagation de la fissure résultante de la coalescence des cavités, introduit précédemment pour les polymères vitreux (sec. 6.1.1), peut être étendu pour le caoutchouc naturel [135].



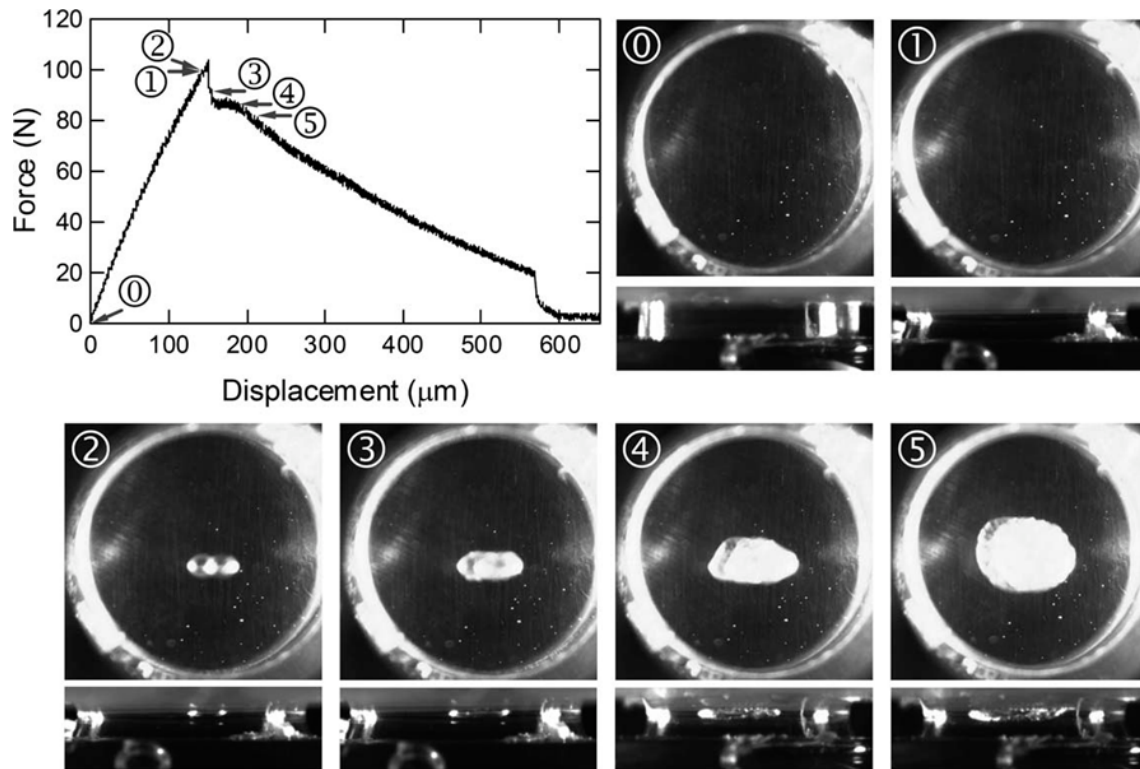
**Figure 6.4** – a, b) Orientation des chaînes autour de la tête de la fissure dans les élastomères amorphes.  
c) Distribution de la contrainte autour d'une fissure [135].

L'influence des craquelures, qui se caractérisent par la morphologie fibrillaire (discutée dans la section 5.2), a été étudiée avec des mesures de diffraction des rayons X. Ces mesures, mettant en avant l'orientation des chaînes autour de la fissure, ont permis de réaliser une carte de cristallinité de l'échantillon et ont relié ce résultat à la distribution de la contrainte [135].

D'autre part, A. Cristiano et al. ont utilisé une méthode en géométrie confinée pour étudier la défaillance des élastomères [136].

Des tests de compressions couplés à l'imagerie ont montré que l'échantillon (Polyuréthane, PU) casse à cause de la croissance d'une cavité nucléée dans la région de concentration des contraintes (fig. 6.5).





**Figure 6.5** – Force en fonction du déplacement à différentes déformations avec les images correspondantes [136].

Des essais à différentes températures sur le même échantillon ont montré que le développement de la fissure n'est pas proportionnel au module de Young  $E$ , mais dépend du rapport entre l'énergie de la fracture  $G$  et  $E$ .

La comparaison entre différents échantillons a montré qu'un matériau qui contient à la fois des enchevêtrements et des réticulations est plus résistant et moins susceptible à l'apparition des cavitations.

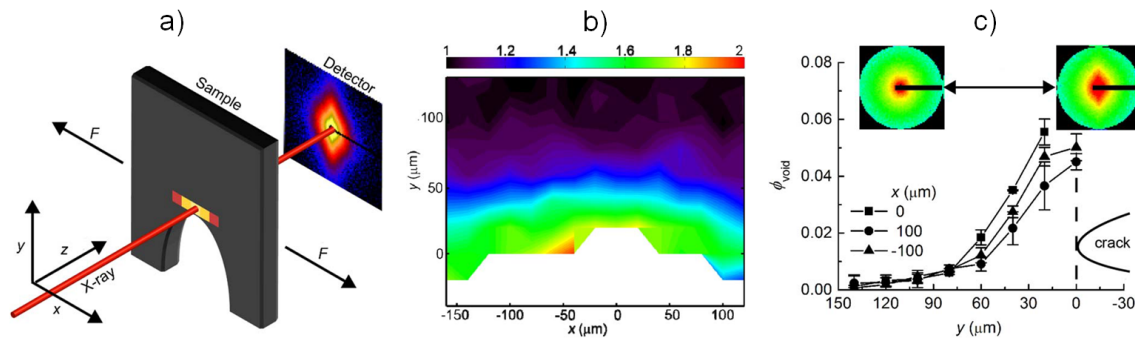
### Élastomères renforcés

Très couramment, dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques, les élastomères sont renforcés par des charges.

Une étude d'un élastomère chargé avec des particules de caoutchouc a démontré que l'influence des particules sur les propriétés mécaniques de l'échantillon présente une transition abrupte à une certaine fraction volumique [137], et qu'au-dessous de cette concentration, les charges n'interagissent pas.

En effet, il existe une distance critique entre les particules à laquelle cette transition se passe. Donc, pour renforcer un échantillon il est nécessaire que la distance moyenne entre les particules soit inférieure à cette distance critique [131].

Les travaux de Zhang [138] ont étudié la nanocavitation autour de la tête de la fissure dans un copolymère chargé très utilisé dans l'industrie de caoutchouc (Styrene Butadiene Rubber chargé de particules de noir de carbone). Dans des conditions de chargements quasi-statiques, un balayage de rayons X est utilisé pour sonder la zone de la tête de la fissure, en démontrant ainsi l'existence d'une zone d'endommagement contenant des nanovides dans la matrice.



**Figure 6.6** – a) Configuration de l'expérience de balayage des rayons X.

b) Carte en code couleur du rapport de diffusion  $\frac{Q}{Q_0}$  dans le plan  $(x,y)$  autour de la tête de la fissure.

c) Fraction volumique du vide  $\Phi_{\text{void}}$  le long du plan de fissure  $y$  [138].

Dans la configuration utilisée (fig. 6.6a),  $x$  est la direction de traction,  $y$  est la direction de propagation de la fissure et  $z$  est la direction du faisceau qui est pointé sur la tête de la fissure.

La figure 6.6b présente une carte en code couleur du rapport de diffusion  $\frac{Q}{Q_0}$  dans le plan  $(x,y)$  autour de la tête de la fissure.  $Q$  est l'invariante de diffusion, qui est proportionnelle à la fraction volumique des diffuseurs [138], et  $Q_0$  est l'invariante de diffusion référence avant le début de la traction. Cette carte met en évidence l'augmentation de  $Q$  près de tête de la fissure à une déformation imposée (90% dans ce cas). Cette évolution est expliquée par la présence d'autres diffuseurs par rapport à l'image référence, identifiés comme étant des nanovides.

Le suivi de la fraction volumique du vide  $\Phi_{\text{void}}$  le long du plan de fissure  $y$  autour de la tête de la fissure à des distances  $x$  fixes par rapport à l'axe de la fissure (fig. 6.6c) a démontré l'augmentation de la fraction volumique du vide  $\Phi_{\text{void}}$  près de la tête de la fissure.

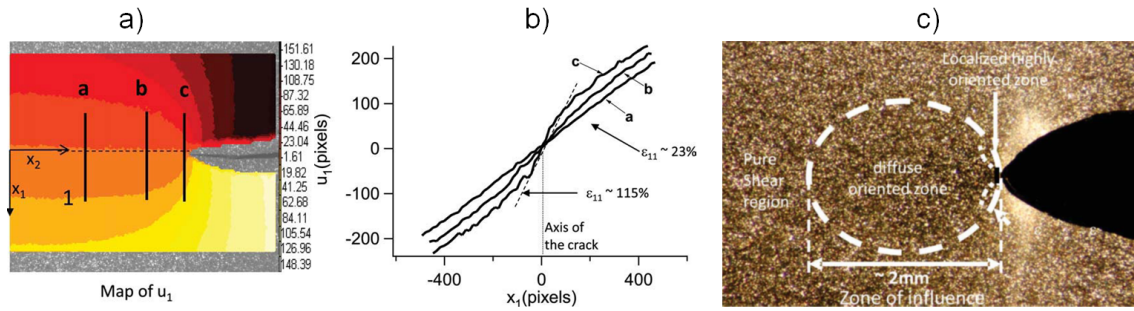
Les inserts de la figure 6.6c représentent deux diagrammes de diffusion typiques à deux distances différentes de la tête de la fissure, 150 mm (à gauche) et 20 mm (à droite). Ils mettent en évidence l'effet de l'anisotropie dû à l'apparition des vides. La flèche à deux têtes indique la direction de traction,  $x$  est la direction de traction et  $y$  est la direction de propagation de fissure.

La taille de la zone où les cavités sont présentes dépend de la déformation, l'historique des chargements et le taux maximum de dissipation d'énergie  $G$ .

Par ailleurs, ces travaux ont démontré que les nanovides apparaissent avant la rupture et ils ont souligné qu'une modélisation réaliste de la propagation de la fissure dans ce genre de matériaux doit prendre en considération un certain niveau de compressibilité près de la tête de la fissure.

D'autre part, Mzabi et ses collaborateurs ont proposé une caractérisation du champ de déformation près de la tête de la fissure par corrélation d'images (DIC) durant un essai de chargement cyclique [139].

Ils ont démontré l'existence d'une zone de process (de dissipation, d'activité) fortement localisée près de la tête de la fissure (fig. 6.7).



**Figure 6.7** – a) Carte en code couleur du champ de déplacement  $u_1$  obtenu par DIC en fonction de la position  $x_1$  (vertical) et  $x_2$  (horizontal).

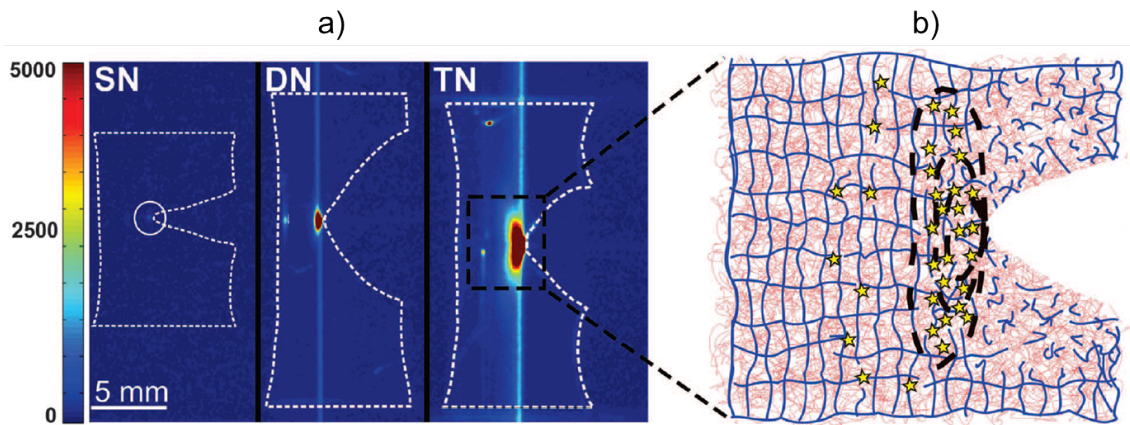
b) Déplacement  $u_1$  en fonction de la distance le long de la direction  $x_1$  (perpendiculaire à la direction de propagation de la fissure) pour les trois lignes de positions représentées sur la figure a).

c) Schéma des zones de déformation devant la pointe de la fissure. [139].

Par ailleurs, les auteurs ont souligné le fait que, pour différents échantillons (différentes concentrations de charges et différentes concentrations d'agent réticulant), la vitesse de propagation de la fissure en fonction de l'énergie de dissipation locale  $G_{local}$  suit une même tendance. En revanche, en fonction de l'énergie macroscopique dissipée  $G$ , la même vitesse de propagation montre une différence qui peut atteindre deux ordres de grandeur pour les différents échantillons.

Une autre façon pour suivre la propagation de la fissure dans un élastomère renforcé a été introduite dans les travaux de Durcot et *al.* [140]. les auteurs ont réalisé un renforcement du module et de la ductilité d'un élastomère en introduisant des chaînes pré-étirées d'une façon isotrope qui vont dissiper l'énergie avant la fracture de l'échantillon.

Par ailleurs, ils ont utilisé des molécules de réticulation chimio-luminescentes qui émettent de la lumière quand les liaisons qu'elles forment se rompent. Ces molécules ont permis de suivre la propagation de la fissure par des méthodes optiques.



**Figure 6.8** – Cartographie de l'endroit où les liaisons se rompent pendant la propagation de la fissure [140].

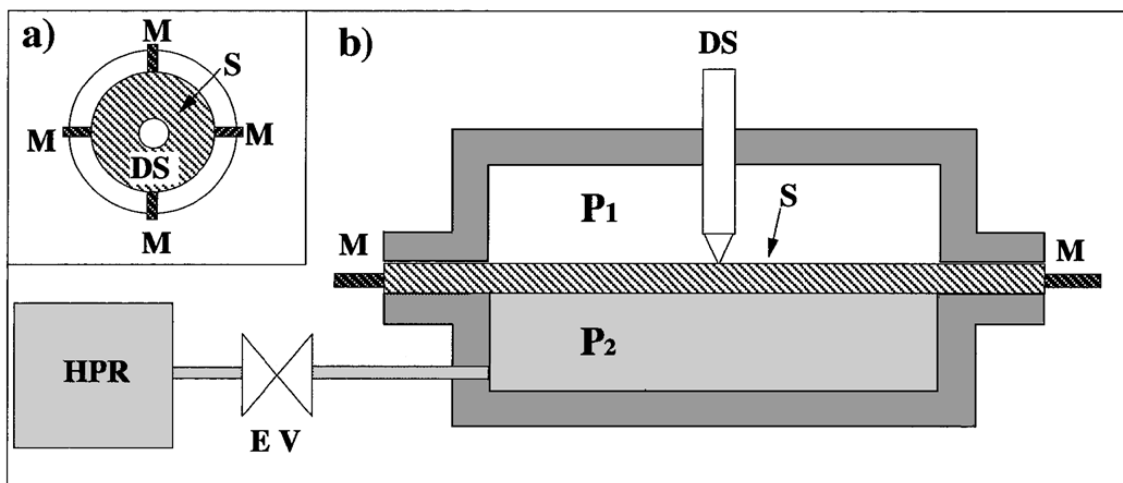
Les images en code couleur (fig. 6.8a) montrent la propagation de la fissure sur des échantillons pré-entailés en mettant en évidence l'émission lumineuse due à la rupture des liaisons dans les échantillons SN (simple network), DN (double network) et TN (triple network). La taille et la géométrie de l'échantillon sont indiquées en pointillés blancs. Les lignes verticales dans l'image DN et TN sont dues aux artefacts du détecteur. Dans DN et TN, les taches loin de la pointe de fissure sont dues à la réflexion de la lumière sur les hétérogénéités de surface et ne correspondent pas à une émission de lumière locale.

La figure 6.8b représente schématiquement le mécanisme de rupture des liens sacrificiels devant la pointe de fissure pour l'échantillon TN (ou DN). Le premier réseau est représenté en bleu et les deuxième et troisième réseaux sont en rouge.

## 6.2 Précurseurs de la fracture

La littérature consacrée à ce sujet est moins riche. Parmi les travaux qui se sont intéressés à cette thématique, on peut citer les recherches de S. Ciliberto [141, 142, 143] qui se sont focalisés sur la fracture des matériaux hétérogènes (plâtre, bois ou fibres de verre).

En imposant une pression sur l'échantillon, ces auteurs ont enregistré l'activité acoustique de l'échantillon à travers quatre microphones piézoélectriques comme le montre la figure 6.9.



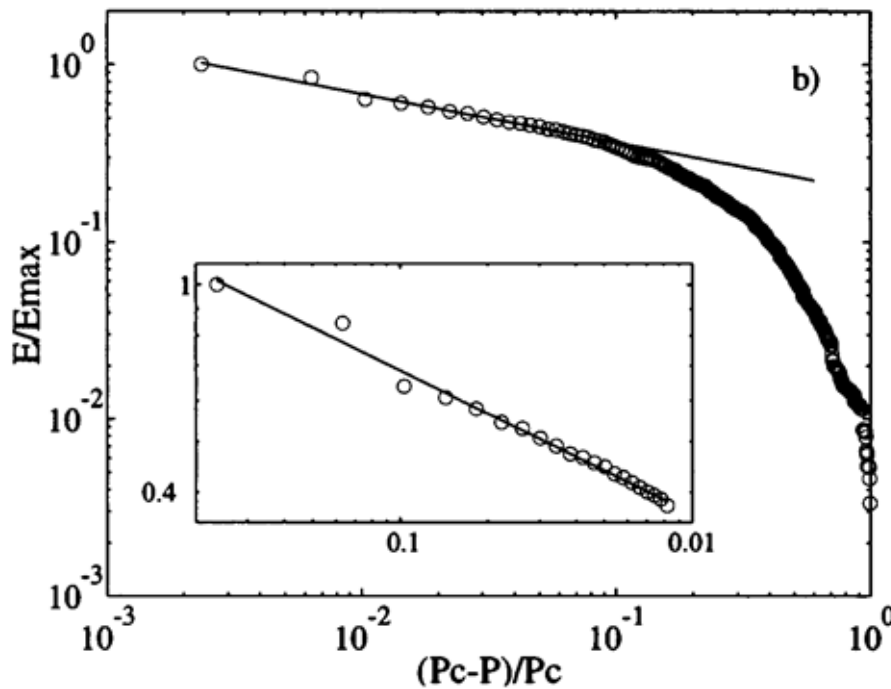
**Figure 6.9** – Représentation schématique de la configuration de l'expérience [141]. a) Vue de dessus. S : échantillon ; M : microphones ; DS : capteur de déplacement. b) Vue de côté. EV : vanne électronique. HPR : réservoir haute pression.

En analysant les émissions acoustiques, il est démontré qu'un échantillon en bois soumis à une pression subit des microfractures avant la fracture macroscopique.

Pour ce faire, à partir des signaux acoustiques, la position des microfractures ( $\pm 6\text{mm}$ ) et l'énergie dissipée sont calculées. Les auteurs ont montré que la fracture macroscopique est due à la coalescence de plusieurs microfractures à partir d'une charge critique donnée. En effet, les statistiques des mesures énergétiques suggèrent fortement que la fracture peut être considérée comme un phénomène critique.

Par ailleurs, les auteurs ont souligné le fait que la répartition des événements d'énergie acoustique émise par l'échantillon suit une loi de puissance, et qu'il existe un exposant critique pour l'énergie près de la fracture.

À pression uniformément imposée, le taux d'endommagement, mesuré à travers l'énergie acoustique émise par l'échantillon, présente une divergence critique près du point de la rupture. Plus précisément, les auteurs ont démontré que l'énergie cumulée  $E$  en fonction de la pression réduite  $(P_c - P)/P_c$  augmente en suivant une loi de puissance (fig. 6.10).



**Figure 6.10** – L'énergie cumulée normalisée  $E/E_{max}$  en fonction de la pression réduite  $(P_c - P)/P_c$ , où  $E_{max}$  est l'énergie totale,  $P$  est la pression appliquée et  $P_c$  est la pression de fracture de l'échantillon ( $\circ$ ) et un ajustement de puissance (—) près de  $P_c$ . L'insert est un zoom près de  $P_c$  [141].

Toujours en suivant l'activité acoustique, les travaux de Deschanel [144] se sont concentrés sur le processus de la rupture des matériaux hétérogènes, des mousses polyuréthane et des résines époxy poreuses de différentes densités sous sollicitations mécaniques (essais de traction, essais de fluage).

Ces travaux ont démontré l'interdépendance entre le degré d'hétérogénéité de l'échantillon et la progression du processus de la rupture. Plus le matériau est désordonné, plus d'événements précurseurs à la fracture finale sont observés.

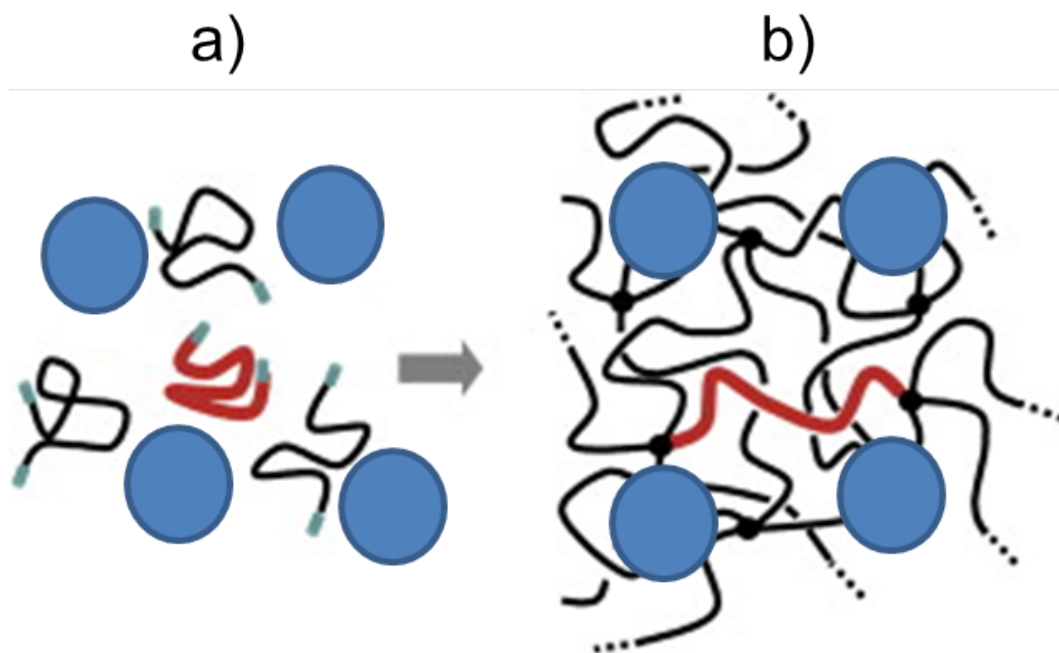
### 6.3 Préparation des échantillons de PDMS

Le matériau qu'on va étudier dans ce chapitre est le PolyDiMethylSiloxane (PDMS). Le PDMS est un élastomère largement utilisé dans la fabrication des microstructures, dans les applications microfluidiques et dans les applications de micro-ingénierie.

Le kit de produit utilisé est le Sylgard 184 de chez Dow Corning, il est le plus couramment utilisé dans les applications microfluidiques.

Afin d'assurer des conditions de diffusion multiple de la lumière, on rajoute dans le polymère une très faible fraction volumique  $\Phi = 0.0005$  de particules traceuses de  $TiO_2$  de  $300nm$  de diamètre. Nous soulignons que, à cette faible concentration, les particules n'interagissent pas et n'influencent pas les propriétés mécaniques de l'échantillon. De plus, le diamètre des particules est bien supérieur à la taille caractéristique du réseau (mesh size), typiquement de l'ordre de  $1 - 10nm$ . Par conséquent, les particules sont piégées dans le réseau et leur mouvement suit celui du réseau.

Une fois les particules dispersées dans le polymère, on rajoute l'agent réticulant à une concentration de 10%, on mélange jusqu'à homogénéisation et on met sous vide jusqu'à la disparition de toutes les bulles d'air incorporées lors de la préparation.



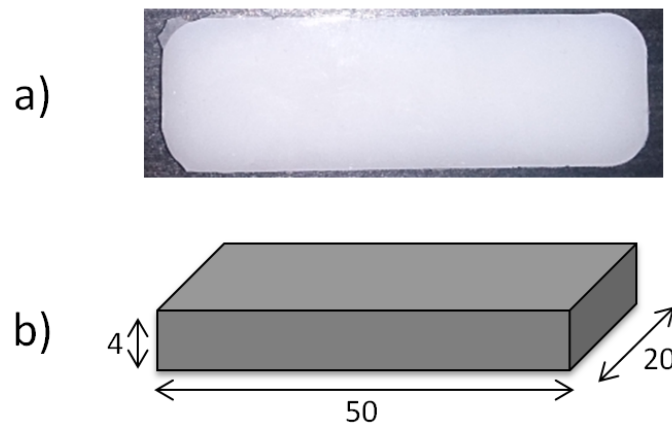
**Figure 6.11** – Préparation de l'échantillon.

a) Mélange du polymère avec les particules traceuses de  $TiO_2$  et l'agent réticulant. b) Polymère réticulé avec les particules traceuses piégées dans le réseau.

Ensuite, le mélange est coulé dans une plaque contenant quatre moules rectangulaires de dimensions identiques ; longueur =  $50mm$ , largeur =  $20mm$  et hauteur (épaisseur) =  $4mm$  (fig. 6.12b).

Finalement, la plaque est mise à  $90^\circ C$  pendant 1h pour induire la réticulation (fig. 6.11b).

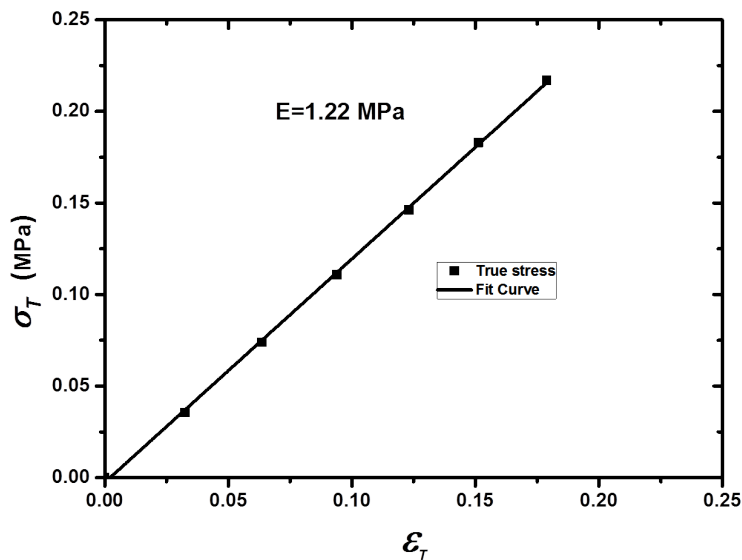
La figure 6.12a montre une photo de l'échantillon après réticulation et démoulage.



**Figure 6.12** – a) Photo de l'échantillon final de PDMS.  
 b) Représentation schématique de l'échantillon synthétisé avec ses dimensions en *mm*.

Une fois la synthèse terminée, on procède à une caractérisation mécanique de nos échantillons.

La figure 6.13 présente la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie lors d'un essai de traction. Ces mesures ont été réalisées avec un instrument développé au cours de cette thèse, qui sera détaillé dans la section 6.4.



**Figure 6.13** – Contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour un échantillon de PDMS.

Cette courbe nous permet d'extraire un module élastique  $E = 1.22\text{MPa}$ , module cohérent avec les valeurs reportées dans la littérature [145, 146]. Par ailleurs, nous remarquons que, comme pour la plupart des élastomères, le coefficient de Poisson du PDMS vaut  $\nu = 0.5$  [147].



## 6.4 Instrument développé

L'un des objectifs clé fixés au début de mes travaux consistait à développer un prototype d'instrument permettant une caractérisation *in-situ* de solides mous. Cette section présente l'instrument développé et utilisé pour l'étude du PDMS réticulé.

Avant d'arriver à la configuration finale présentée ci-après (fig. 6.14 et fig. 6.15), il est indispensable de noter que plusieurs configurations intermédiaires ont été établies avant de converger au résultat final<sup>1</sup>.

Ces configurations intermédiaires ont permis d'avoir des résultats pertinents qui ont confirmé le potentiel de la technique utilisée, tout en permettant d'optimiser la configuration finale.

Une fois qu'on a validé la méthode de mesure, toutes les évolutions effectuées au cours du développement étaient dans le but d'optimiser et d'adapter l'information proposée dans l'optique d'une éventuelle commercialisation d'un appareil de ce type. Les défis majeurs rencontrés au cours notre développement s'illustrent dans trois problématiques principales.

Le premier défi est de proposer un instrument compact, de dimensions raisonnables, qui ne nécessite pas une installation spécifique et qui peut être facilement utilisé sur une paillasse. L'instrument doit aussi présenter une interface ergonomique permettant d'avoir un résultat optimal et simple à comprendre (sec. 2.3.2).

Le deuxième défi est de rendre la production de l'instrument la plus facile possible. Cela passe par la conception, le choix des éléments optiques, des composants électroniques et mécaniques qui minimisent la marge d'erreur lors de la production.

Le troisième défi, et pas le moindre, est le coût de l'instrument. Il était indispensable de tester différentes gammes de composants (laser, caméra, moteur...) afin d'optimiser le développement pour proposer une solution viable tout en gardant la qualité du résultat et sans brider l'instrument.

La figure 6.14 illustre une représentation schématique de la configuration finale de l'instrument développé.

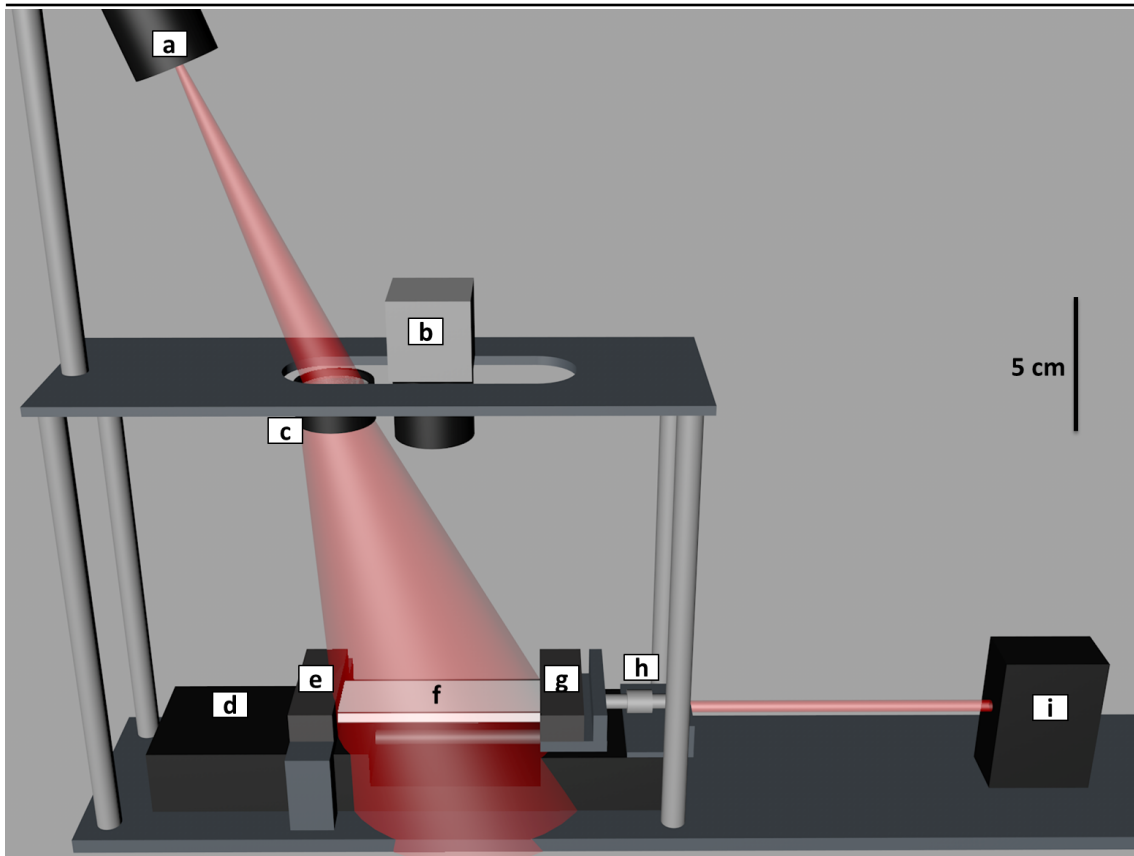
Il est possible de distinguer deux parties principales qui constituent l'instrument : une partie permettant l'analyse optique donnant accès à la dynamique microscopique et une partie pour imposer la sollicitation mécanique et acquérir l'information macroscopique classique (force, déplacement).

La partie optique est constituée d'un laser (fig. 6.14a), d'une optique diffractive (fig. 6.14b) et d'une caméra montée d'un objectif (fig. 6.14c).

Le laser (DOE-D638-60-3-F(20x100) de chez Picotronic) a une longueur d'onde  $\lambda = 638\text{nm}$ , il permet d'éclairer l'échantillon. Le faisceau passe à travers une optique diffractive (ED1-S50 de chez Tholabs) qui permet de générer un motif rectangulaire pour éclairer la totalité de l'échantillon (fig. 6.14f) d'une façon homogène. Il faudrait insister sur le fait que, dans notre configuration, le faisceau laser éclaire la totalité de

---

1. L'historique du développement est détaillé en annexe (figures : B.1, B.2, B.3, B.4 et B.5)



**Figure 6.14** – Représentation schématique de l'instrument développé :

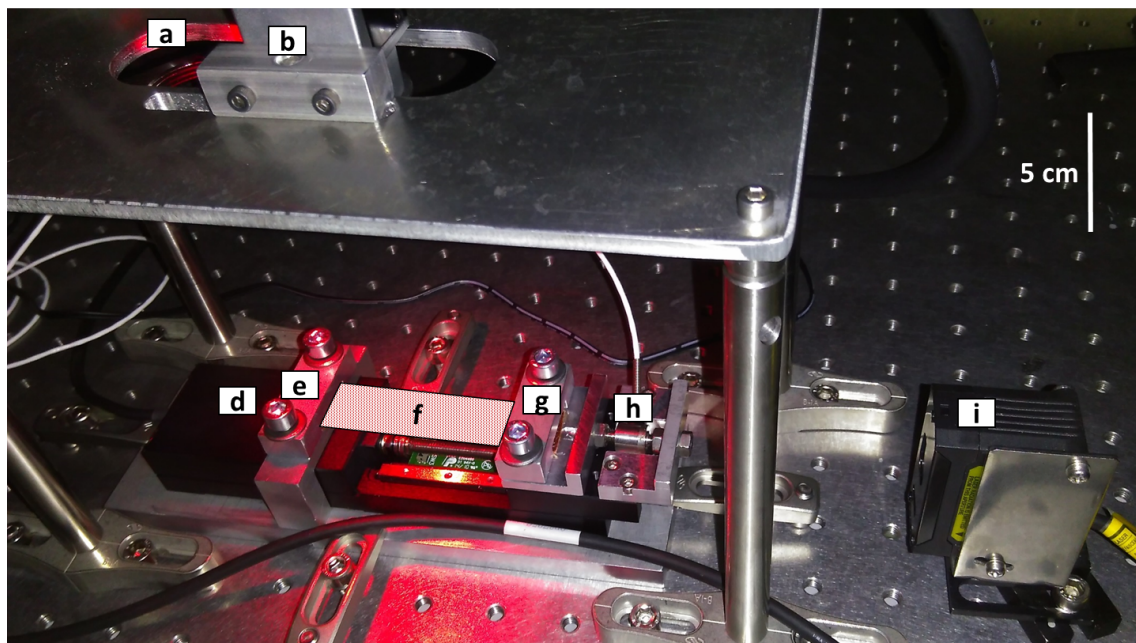
- a) Laser.
- b) Caméra + diaphragme + objectif.
- c) Optique diffractive.
- d) Moteur.
- e) Mors fixe.
- f) Échantillon.
- g) Mors Mobile.
- h) Capteur de force.
- i) Capteur de déplacement laser.

l'échantillon d'une façon homogène car classiquement, dans les configurations de diffusion de la lumière, le laser est focalisé sur une surface relativement petite de l'échantillon. Le troisième composant de la partie optique est l'ensemble ; caméra (Ac2000-340km de chez Basler), diaphragme et objectif. Cet ensemble permet l'acquisition des images speckles dans la configuration imagerie introduite dans la section 2.3.

La deuxième partie "mécanique" de l'instrument est celle qui permet d'imposer le protocole de l'essai mécanique (traction, relaxation, compression, fatigue...) et de mesurer la force et le déplacement.

Elle est constituée d'un moteur d'une force maximale  $120N$  avec une course maximale de  $50mm$  (MTS50/M-Z8 de chez Thorlabs) (fig. 6.14d), de deux mors (un fixe et un mobile, fig. 6.14e et fig. 6.14g, respectivement) qui vont fixer l'échantillon, d'un capteur de force miniature (FTCS100NM510 de chez Mesurex) (fig. 6.14h) qui opère en traction et en compression avec une plage de mesure de  $\pm 120N$  et d'un capteur de déplacement laser (IL-065 de chez Keyence) (sans contact (fig. 6.14i)) qui va permettre de suivre les déplacements de la partie mobile avec une exactitude  $\pm 2\mu m$ .

La figure 6.15 montre une photo de l'instrument en cours d'utilisation.



**Figure 6.15** – Photo de l'instrument développé : *MultiScaleRheo2D*®.

- a) Laser.
- b) Caméra + diaphragme + objectif.
- c) Optique diffractive.
- d) Moteur.
- e) Mors fixe.
- f) Échantillon.
- g) Mors Mobile.
- h) Capteur de force.
- i) Capteur de déplacement laser.

## 6.5 Précurseurs microscopiques de la fracture

Cette section présentera l'un des premiers résultats obtenus en couplant une mini-machine de traction avec un montage de *PCI-DWS*<sup>2</sup>.

### 6.5.1 Protocole d'essai

Afin d'explorer la dynamique microscopique dans un élastomère soumis à une sollicitation mécanique, on a réalisé un essai de traction avec relaxations.

Lors des phases de traction, la dynamique microscopique est gouvernée par les mouvements affines de diffuseurs induits par la déformation imposée [24]. Afin de s'affranchir de cette dynamique imposée, on ne s'intéressera qu'à ce qui se passe lors des phases de relaxations (à différentes déformations).

La figure 6.16 montre le protocole de déplacements imposés.

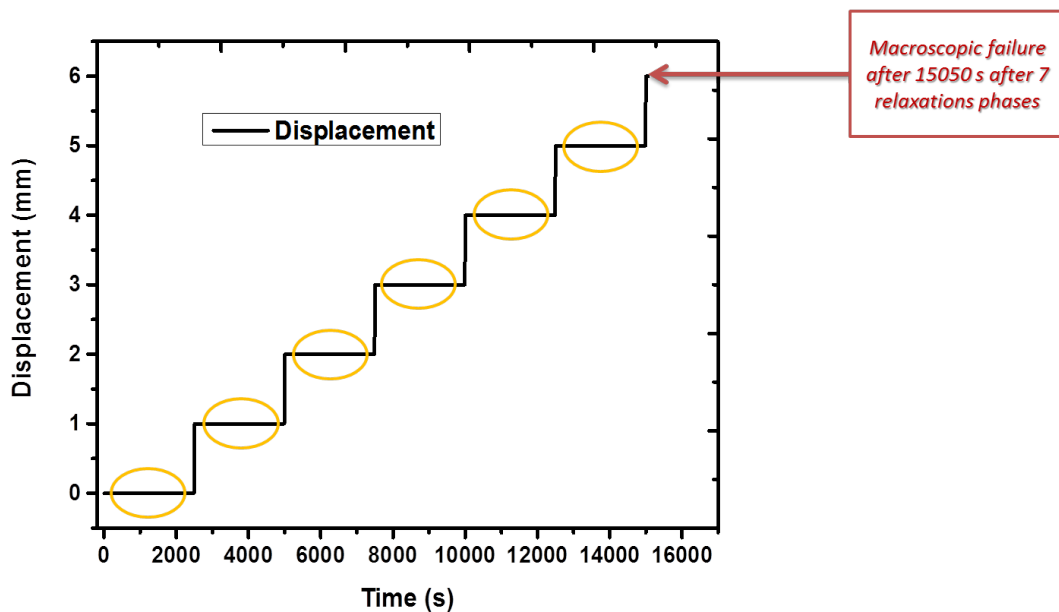


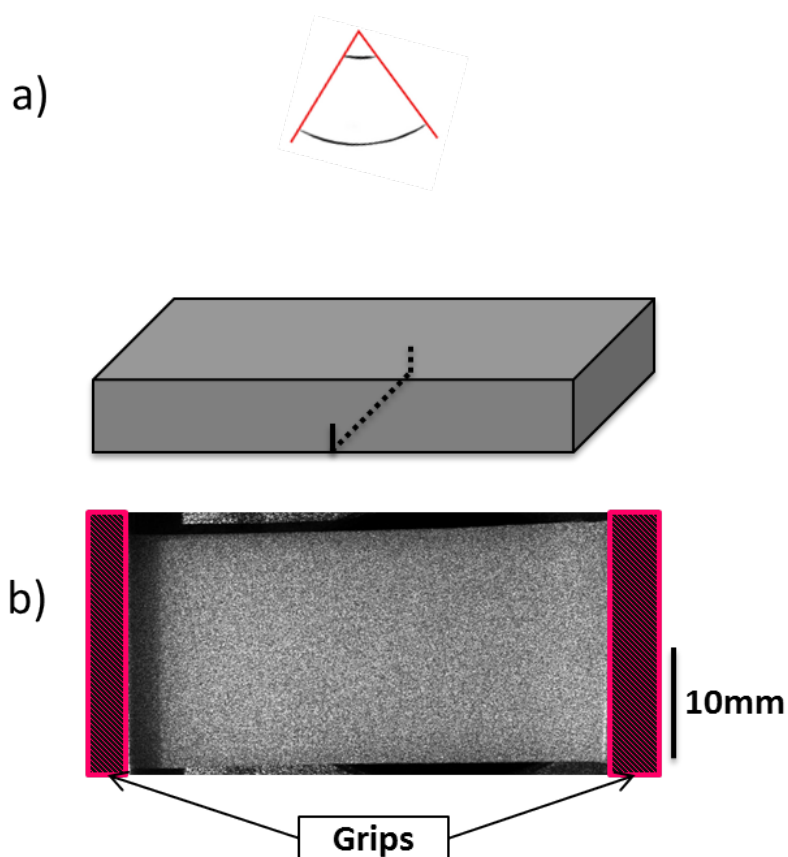
Figure 6.16 – Protocole de déplacements imposés.

L'essai réalisé se compose d'une succession de cycles : la traction et la relaxation. Un pas de 3.3% de déformation nominale est imposé à chaque cycle à une vitesse constante  $v = 1\text{mm/s}$  correspondant à environ  $\dot{\epsilon} = 33.10^{-3}\text{s}^{-1}$ . Lorsque la déformation choisie est atteinte, elle est maintenue constante et l'éprouvette entre dans la phase de la relaxation pendant 2500s. Ce protocole (traction-relaxation) est répété jusqu'à la fracture macroscopique de l'échantillon.

2. La configuration utilisée est détaillée dans en annexe (fig. B.1 et B.2)

L'échantillon étudié est celui introduit dans la section 6.3, sur lequel on réalise une entaille de 1mm de profondeur qui traverse toute sa largeur, afin de localiser la fracture.

La figure 6.17a montre une représentation schématique de l'échantillon mettant en évidence l'entaille réalisée.



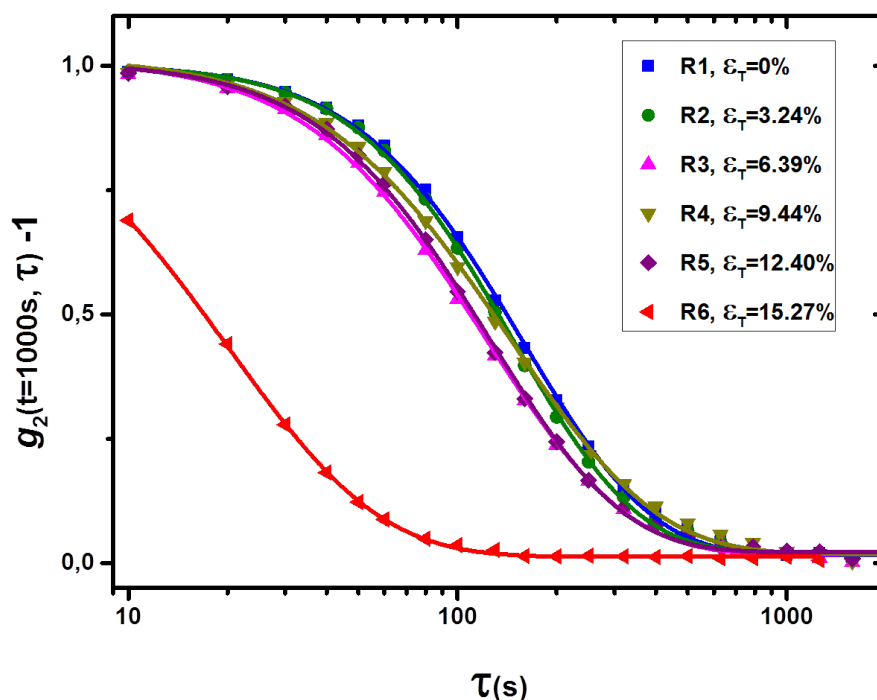
**Figure 6.17** – a) Représentation schématique de l'échantillon mettant en évidence l'entaille réalisée.  
b) Image speckle<sup>3</sup> de l'échantillon monté sans la machine de traction.

L'échantillon est fixé entre les mors de la machine de traction qui permet de réaliser l'essai mécanique. Le montage de diffusion de la lumière permet d'acquérir des images speckles semblables à celle représentée sur la figure 6.17b.

3. Le contraste a été ajusté pour faciliter la visualisation de l'échantillon.

### 6.5.2 Dynamique microscopique

Pour suivre la dynamique microscopique, on a calculé des fonctions de corrélation  $g_2(t, \tau) - 1$  pour différents instants  $t$  lors de chaque phase de relaxation.



**Figure 6.18** – Fonctions de corrélation  $g_2(t = 1000s, \tau) - 1$  à différentes phases de relaxation (■) et différents ajustements suivant l'équation 5.5 (—)

La figure 6.18 représente des fonctions de corrélation calculées à  $t = 1000s$  après le début de la relaxation pour les six premières phases de relaxation.

On remarque l'existence de deux familles de courbes. Pour les cinq premières phases de relaxation, jusqu'à 12.40% de déformation vraie, les fonctions de corrélation sont semblables et indiquent ainsi une dynamique microscopique similaire.

En revanche, au cours de la sixième relaxation à  $\epsilon_T = 15.27\%$ , on constate un comportement complètement différent.

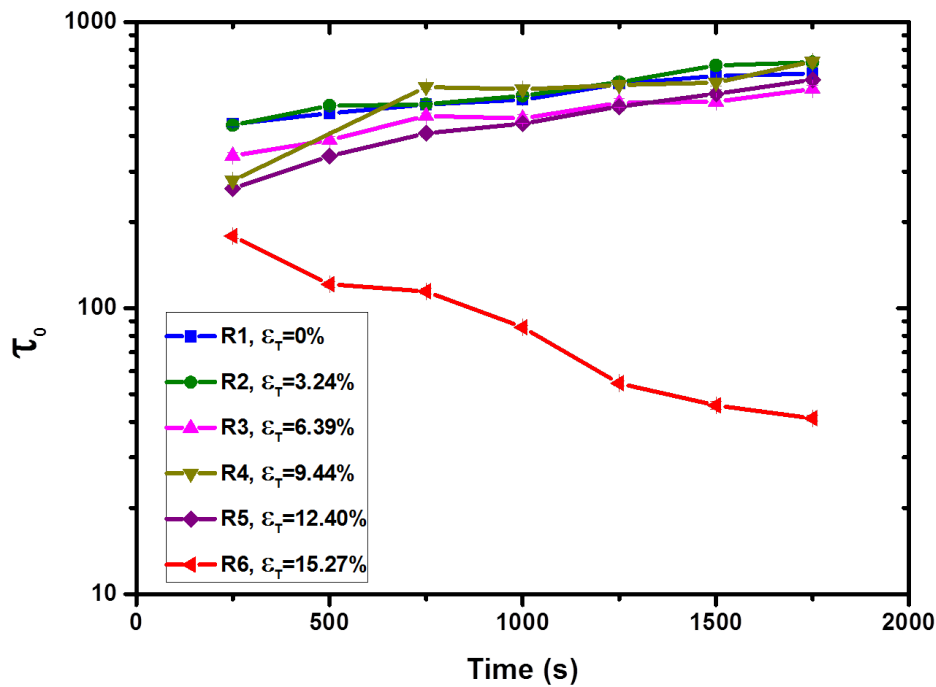
En effet, on observe une dynamique microscopique relativement lente pour les cinq premières phases de relaxation, qui s'accélère au cours de la sixième phase de relaxation. À cette déformation, l'échantillon est macroscopiquement inaltéré mais il montre un changement significatif de sa dynamique microscopique.

Afin de mieux caractériser l'évolution de cette dynamique, on a ajusté les fonctions de corrélation  $g_2(t, \tau) - 1$  selon l'équation 5.5.

Dans un premiers temps, les ajustements réalisés pour les cinq premières phases de relaxation ont permis de déterminer le paramètre  $\beta$  lié à l'absorption (sec. 4.4). Ce

paramètre n'évolue pas au cours de l'essai et il sera fixé à la valeur moyenne trouvée grâce aux ajustements, soit  $\beta = 0.02$ .

Une fois  $\beta$  fixé, on va suivre l'évolution des paramètres  $\tau_0$  et  $p$  qui permettent d'interpréter et de comparer les comportements au cours d'une phase de relaxation, ainsi qu'entre différentes phases à différentes déformations.



**Figure 6.19** – Évolution du temps caractéristique  $\tau_0$  en fonction du temps  $t$  de la relaxation pour différentes phases de relaxation à différentes déformations.

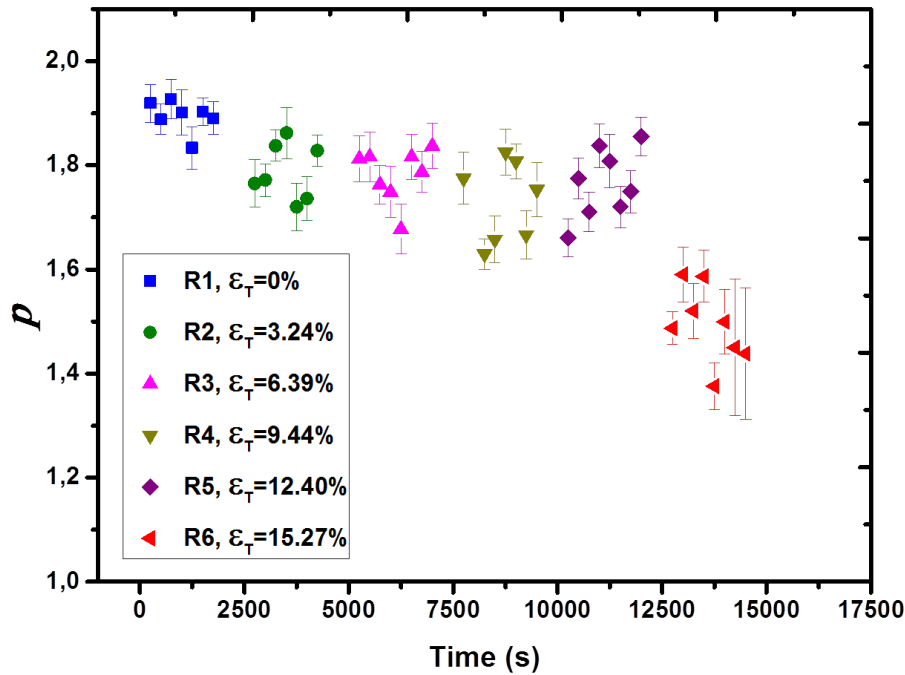
La figure 6.19 représente l'évolution du temps caractéristique  $\tau_0$  en fonction du temps de la relaxation  $t$  pour différentes phases de relaxation à différentes déformations.

On remarque la confirmation de l'existence de deux familles de courbes avec des comportements complètement différents. Pour les cinq premières phases de relaxation jusqu'à 12.40% de déformation vraie, le temps caractéristique  $\tau_0$  augmente au cours de la relaxation. Cela signifie que la dynamique microscopique a tendance à ralentir au cours de la relaxation. Ce comportement rappelle celui observé pour le PEEK (chapitre 5) et suggère que le système évolue vers un état d'équilibre. Par contre, au cours de la sixième relaxation, on constate une décroissance marquée de  $\tau_0$ , qui indique une accélération de la dynamique microscopique à 15.27% de déformation vraie.

Un point clé à souligner est le fait que ce changement de comportement est détecté lorsque l'échantillon est toujours intact et n'est accompagné d'aucune manifestation

macroscopique.

Les ajustements de  $g_2(t, \tau) - 1$  permettent également de suivre l'évolution de l'exposant  $p$  qui est lié à la nature des dynamiques mesurées.



**Figure 6.20** – Évolution de l'exposant  $p$  en fonction du temps de la totalité de l'essai, incluant les six phases de relaxation à différentes déformations.

La figure 6.20 représente l'évolution de l'exposant  $p$  en fonction du temps de la totalité de l'essai, où chaque couleur désigne une phase de relaxation donnée à une déformations donnée.

Cette figure confirme l'existence de deux types de dynamiques microscopiques différentes. Pour les cinq premières phases de relaxation, jusqu'à 12.40% de déformation vraie, l'exposant  $p \approx 1.8$  décrit une dynamique de nature plutôt proche de balistique, pour laquelle on aurait  $p = 2$ . En revanche, au cours de la sixième relaxation, on constate un changement de la nature de la dynamique,  $p$  baisse à  $\approx 1.5$ , révélant une évolution vers une dynamique de nature diffusive (pour laquelle on aurait  $p = 1$ ) à 15.27% de déformation vraie.

À partir des résultats des figures 6.18, 6.19 et 6.20, on peut conclure qu'en suivant la dynamique microscopique, il est possible de détecter des précurseurs de la fracture macroscopique qui a lieu à 18.06% de déformation vraie.

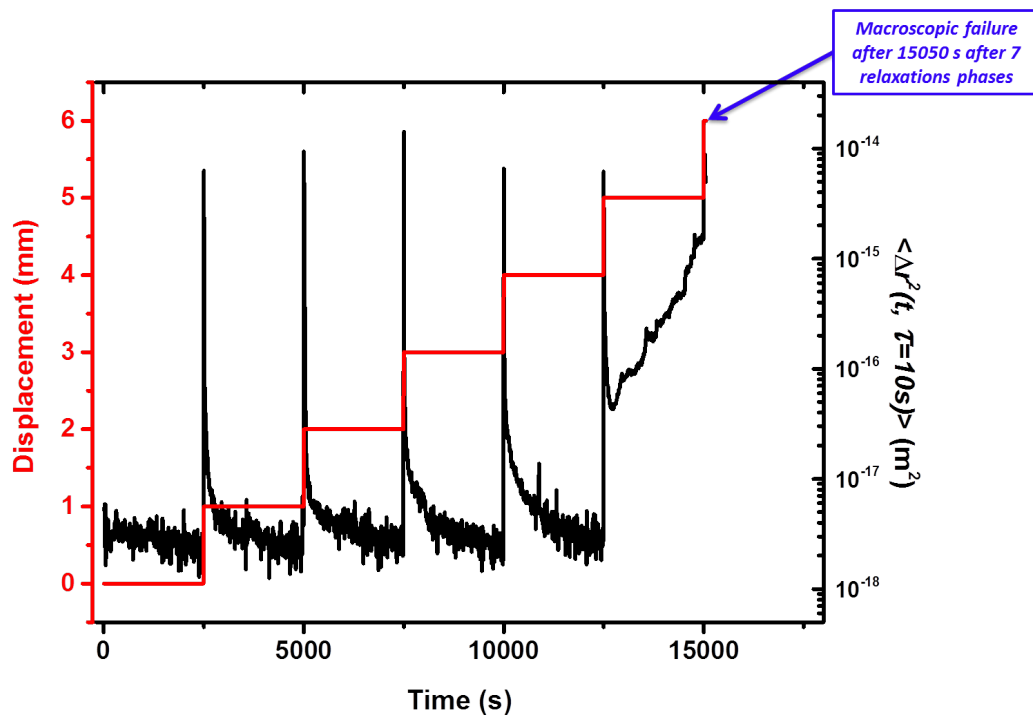


Une façon intéressante de caractériser l'évolution de la dynamique microscopique, tout en évitant l'ajustement des fonctions de corrélation et l'analyse de ses paramètres, est de suivre les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau) \rangle$  à un retard  $\tau$  fixe. Cela signifie qu'on va suivre les déplacements carrés moyens des diffuseurs entre l'instant  $t$  et l'instant  $t + \tau$  à tout instant  $t$  de l'essai.

Cette approche présente l'avantage de mesurer l'évolution de la dynamique microscopique avec un seul paramètre, ce qui simplifierait la présentation des données à des utilisateurs non experts dans le cadre d'une éventuelle commercialisation d'un instrument basé sur des mesures de ce type.

Le choix du retard  $\tau$  est fait de telle sorte qu'on puisse détecter toute évolution significative de la dynamique microscopique, tout en gardant  $\tau$  le plus petit possible.

Suite à plusieurs analyses à différents retards, on va suivre les déplacements carrés moyens à un retard de 10s,  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$ .



**Figure 6.21** – Les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  et les déplacements imposés<sup>4</sup>.

La figure 6.21 représente les déplacements imposés et les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  en fonction du temps.

D'après le suivi macroscopique, la fracture de l'échantillon a lieu à 18.06% de déformation vraie, 50s après le début de la septième relaxation.

En suivant les  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  on remarque que pour les cinq premières phases de relaxation  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  relaxe en fonction du temps, ce qui signifie que la dynamique microscopique ralentit au cours temps. Par contre, au cours de la relaxation

4. La figure C.1 en annexe représente les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  et les déplacements rigides de la surface de l'échantillon.

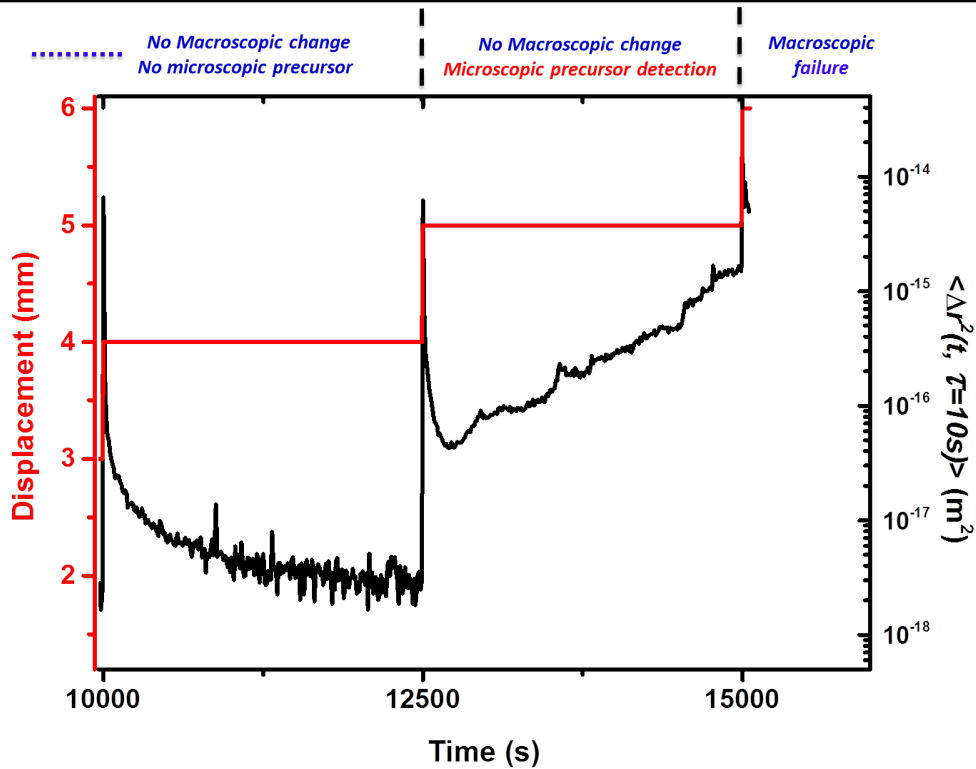


Figure 6.22 – Zoom sur la cinquième, la sixième et le début de la septième relaxation de la figure 6.21.

numéro 6, alors que macroscopiquement l'échantillon est parfaitement fixe, on remarque un comportement totalement différent de la dynamique microscopique. La valeur de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  augmente au cours du temps. Cette augmentation, qui atteint plusieurs ordres de grandeur, signifie que la dynamique microscopique devient de plus en plus rapide alors que macroscopiquement l'échantillon est immobile. Cet indicateur constitue un précurseur dynamique microscopique de la fracture macroscopique qui, dans ce cas, se passe après  $\approx 2500s$  du début de la croissance de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  et pour une déformation vraie de 2.79% plus importante que celle du début de la croissance.

Le suivi des  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  confirme les observations faites précédemment sur l'accélération et le changement de la nature de la dynamique microscopique (fig. 6.20 et fig. 6.19, respectivement).

En plus des avantages mentionnés précédemment, cette approche permet d'une façon naturelle d'exploiter l'indicateur unique de la dynamique pour créer des cartes de l'activité dynamique de l'échantillon, comme nous le verrons dans la prochaine section.

### 6.5.3 Cartographie de la dynamique microscopique

Afin d'approfondir l'exploration de ce précurseur microscopique, et grâce à la résolution spatiale de la technique utilisée, on a divisé nos images speckles en 9 ROIs comme montré sur la figure 6.23, ensuite on a calculé le  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour chaque ROI.

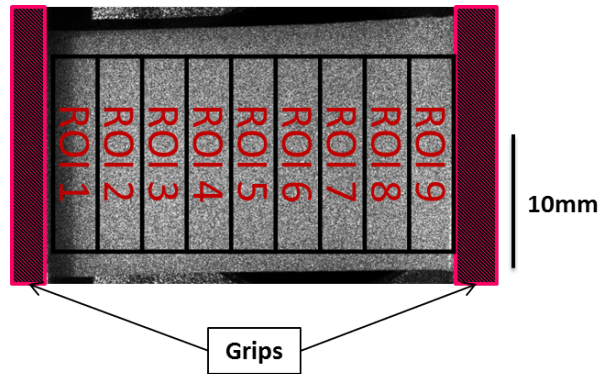


Figure 6.23 – Image speckle mettant en évidence les différentes ROIs analysées.

Comme la figure 6.24 le montre, cette analyse résolue spatialement permet de tracer les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour les 9 ROIs choisies.

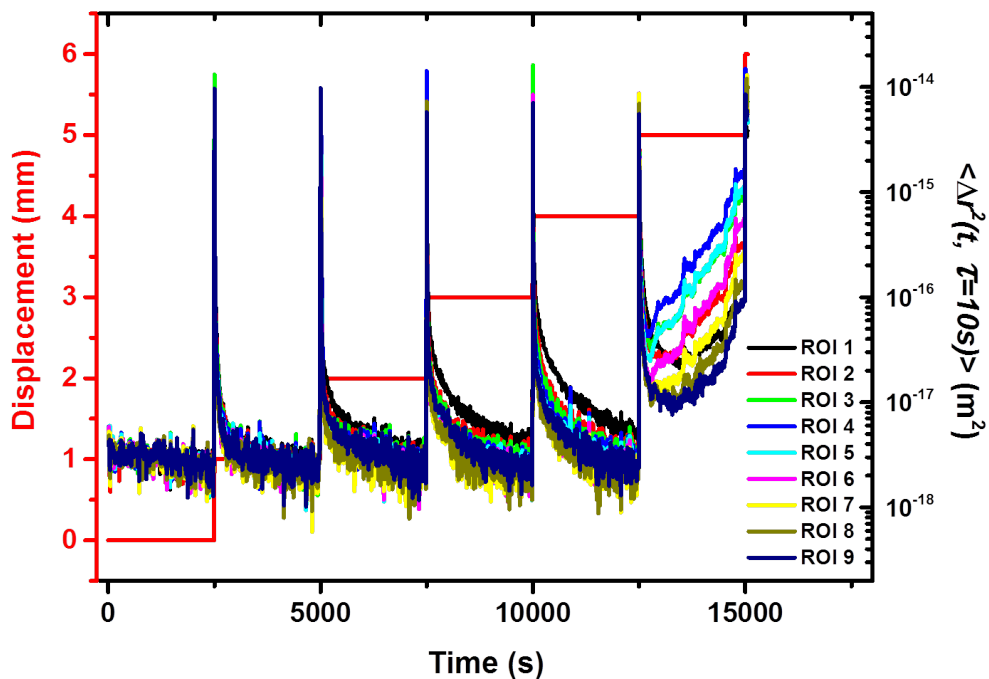


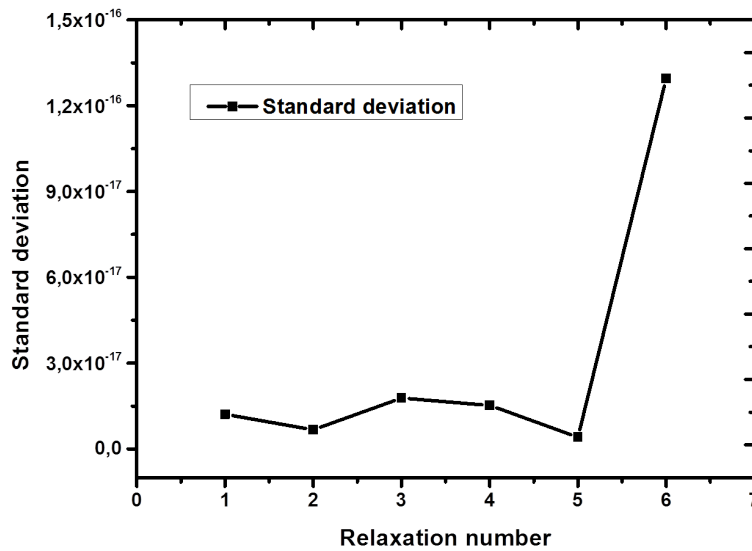
Figure 6.24 – Les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour plusieurs ROIs.

On remarque que la tendance globale des  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour toutes les ROIs

est similaire.

Pour toutes les ROIs, lors des cinq premières phases de relaxation, après chaque traction,  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  diminue en fonction du temps, ce qui signifie que la dynamique microscopique ralentit au cours temps. Au cours de la relaxation numéro 6, alors que macroscopiquement l'échantillon est parfaitement fixe, la valeur de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  augmente au cours du temps et cette accélération touche toutes les ROIs.

Cependant, en calculant l'écart type des moyennes de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour  $t$  allant du début jusqu'à la fin de chaque phase de relaxation pour toutes les ROIs, on s'aperçoit que ce changement de scénario est accompagné par une accentuation de l'hétérogénéité spatiale<sup>5</sup> (fig. 6.25).

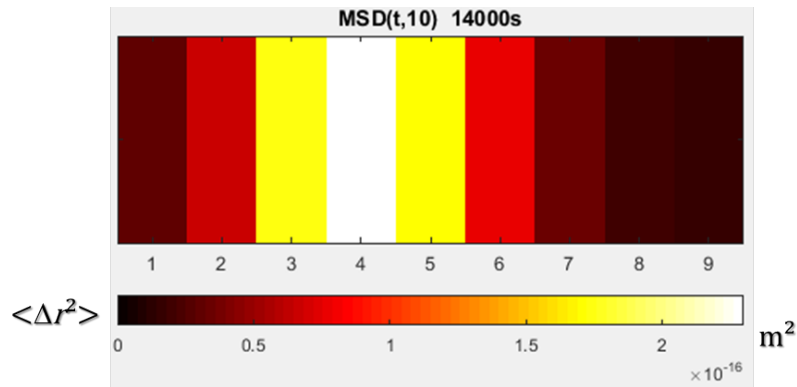


**Figure 6.25** – Écart type des moyennes de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour  $t$  allant du début jusqu'à la fin de chaque phase de relaxation pour toutes les ROIs (fig. C.2), pour toute phase de relaxation.

Afin de mieux suivre cette hétérogénéité, on s'est focalisé sur la sixième relaxation et on a construit des cartographies en code couleur décrivant l'évolution du  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  en fonction du temps pour les différentes ROIs.

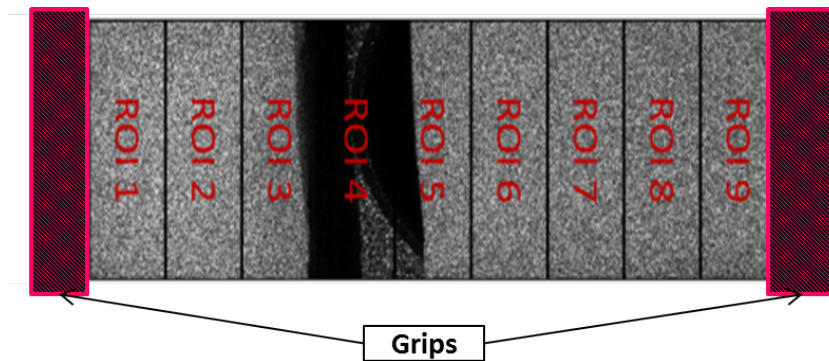
La figure 6.26 montre un exemple d'une carte de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  à l'instant  $t = 14000s$ , lors de la sixième phase de relaxation. On remarque que la dynamique est hétérogène et que cette hétérogénéité est loin d'être aléatoire. En effet, l'accélération de la dynamique microscopique est concentrée autour de la ROI numéro 4 qui présente le niveau de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  le plus important (couleur claire). Cette tendance est vérifiée pendant toute la phase de la relaxation.

5. La figure C.2 (en annexe) représente la moyenne de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour  $t$  allant du début jusqu'à la fin de chaque phase de relaxation pour toutes les ROIs.



**Figure 6.26** – Cartographie en code couleur de l'activité microscopique de l'échantillon pour les différentes ROIs lors de la phase de relaxation  $n^{\circ}6$ .

En comparant cette carte en code couleur avec une image speckle après la fracture (fig. 6.27), on remarque que la ROI présentant la dynamique microscopique la plus importante est la ROI où l'échantillon se casse.



**Figure 6.27** – Image speckle après la fracture lors de la phase de relaxation  $n^{\circ}7$ .

À partir de ce résultat, on peut dire qu'on est capable non seulement de détecter un précurseur microscopique de la fracture mais également de le localiser spatialement.

## 6.6 Évolution de la force lors des phases de relaxation

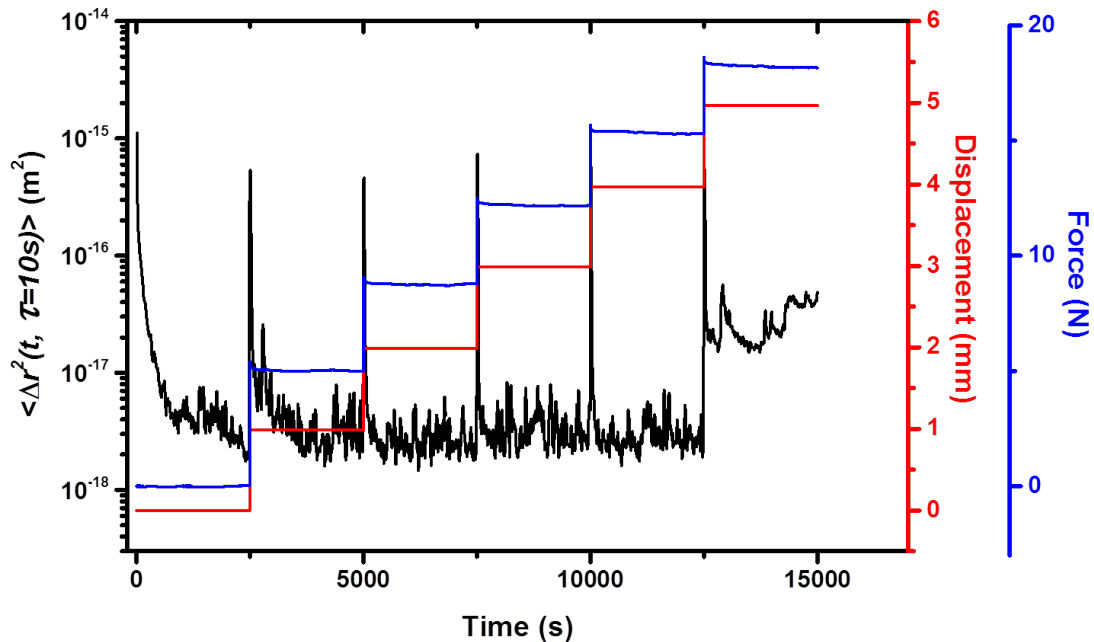
Les résultats présentés dans la section 6.5 nous semblent très intéressants et illustrent le potentiel de la technique utilisée. Cependant, ils ont été obtenus avec une configuration instrumentale intermédiaire (fig. B.1 et B.2 en annexe) qui n'est pas optimale pour une éventuelle commercialisation à cause de la technicité nécessaire pour le montage ainsi qu'à cause du coût des composants qui la constituent. De plus, dans cette configuration, il manque la mesure de la force (le capteur de force n'était pas encore intégré).

De ce fait, la configuration ultérieure, introduite dans la section 6.4, a été modifiée afin de remédier principalement à ces deux problèmes.

Une fois que la nouvelle configuration a été opérationnelle, on a réalisé le même essai décrit dans la section 6.5.1, sur le même type d'échantillon (sec. 6.3) préparé avec une entaille de même type (fig.6.17).

Par rapport à l'ancienne configuration utilisée dans la section 6.5, les principales différences du nouveau montage peuvent se résumer dans le fait qu'il permet de mesurer la force, les déplacements du mors mobile et qu'on utilise un nouveau laser avec une autre longueur d'onde.

La figure 6.28 présente les trois informations que l'instrument fournit et qu'on va discuter dans la suite.



**Figure 6.28** – Les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  (courbe noire), les déplacements du mors mobile (courbe rouge) et la force (courbe bleue).

On y retrouve deux informations macroscopiques ‘classiques’ pour les essai mécaniques : la mesure des déplacements du mors mobile (courbe rouge) et la mesure de la force (courbe bleue), ainsi qu’une information microscopique : le déplacement carré moyen  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  (courbe noire).

Tout d’abord, on discute les informations macroscopiques, soit la mesure de la force et la mesure du déplacement.

On remarque que, quelque soit la phase de relaxation, l’échantillon est parfaitement fixe entre les mors de la machine de traction et la force est maintenue tout le long des phases de relaxation. Ces deux informations nous permettent de dire que, durant tout

l'essai, l'échantillon est macroscopiquement intact. De plus, des mesures analogiques à celles présentées pour le PEEK pendant la phase de traction (chapitre 4) ont permis de vérifier que l'échantillon ne subit aucun mouvement de dérive lors des phases de relaxation, ce qui exclut la possibilité d'un glissement au niveau des mors.

Maintenant, on va s'intéresser à l'information microscopique  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour les différentes phases de relaxation qui constituent l'essai. On observe un comportement similaire à celui constaté dans l'essai présenté précédemment avec la configuration antérieure (fig. 6.21). On remarque pour les cinq premières phases de relaxation, après chaque traction, que  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  décroît en fonction du temps, ce qui signifie que la dynamique microscopique ralentit au cours du temps. Au cours de la relaxation numéro 6, alors que macroscopiquement l'échantillon est parfaitement fixe et à force maintenue, on remarque à nouveau un comportement totalement différent de la dynamique microscopique, indiqué par le fait que  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  augmente de deux ordres de grandeur. Cette augmentation signifie que la dynamique microscopique devient plus rapide alors que, macroscopiquement, l'échantillon est immobile.

Ce résultat démontre la reproductibilité de la détection d'un précurseur microscopique de la fracture macroscopique. De plus, les mesures la nouvelle configuration montrent que, contrairement au cas de la dynamique microscopique, aucun signal précurseur de la fracture n'est visible dans les mesures macroscopiques habituelles (déplacement des mors, déplacement rigide de l'échantillon, force).

Les mesures de la dynamique microscopique s'avèrent donc être une méthode très sensible et puissante pour détecter les précurseurs de la défaillance.

Le résultat présenté dans figure 6.21 montre que la fracture macroscopique se passe juste au début la septième relaxation, peu après avoir ajouté un pas = 2.79% de déformation vraie supplémentaire par rapport à la déformation à laquelle le précurseur dynamique a été détecté.

Pour vérifier ce qui se passe si on ne rajoute pas une déformation supplémentaire une fois le précurseur détecté, nous avons fait un essai où on a maintenu la déformation constante à partir du moment où on détecte le précurseur et, en même temps, on a continué l'acquisition jusqu'à la fracture macroscopique.

La figure 6.29 présente  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$ , la force et le déplacement pour la totalité de cet essai.

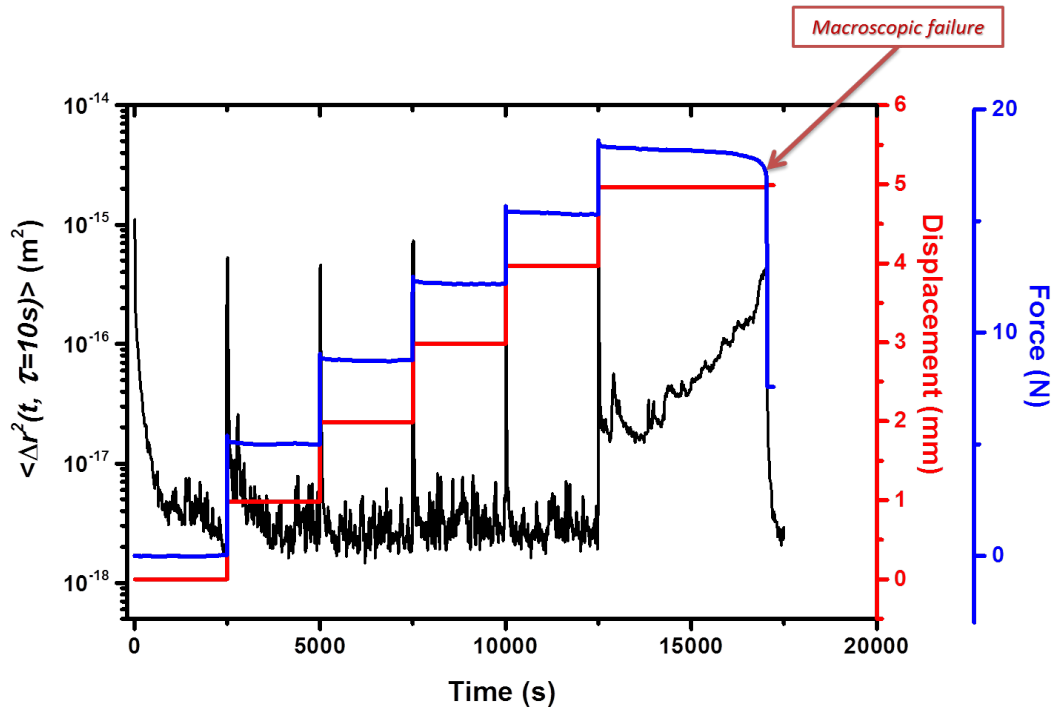


Figure 6.29 – Les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta r^2(t, \tau = 10s) \rangle$  (courbe noire), la mesure des déplacements du mors mobile (courbe rouge) et la mesure de la force (courbe bleue).

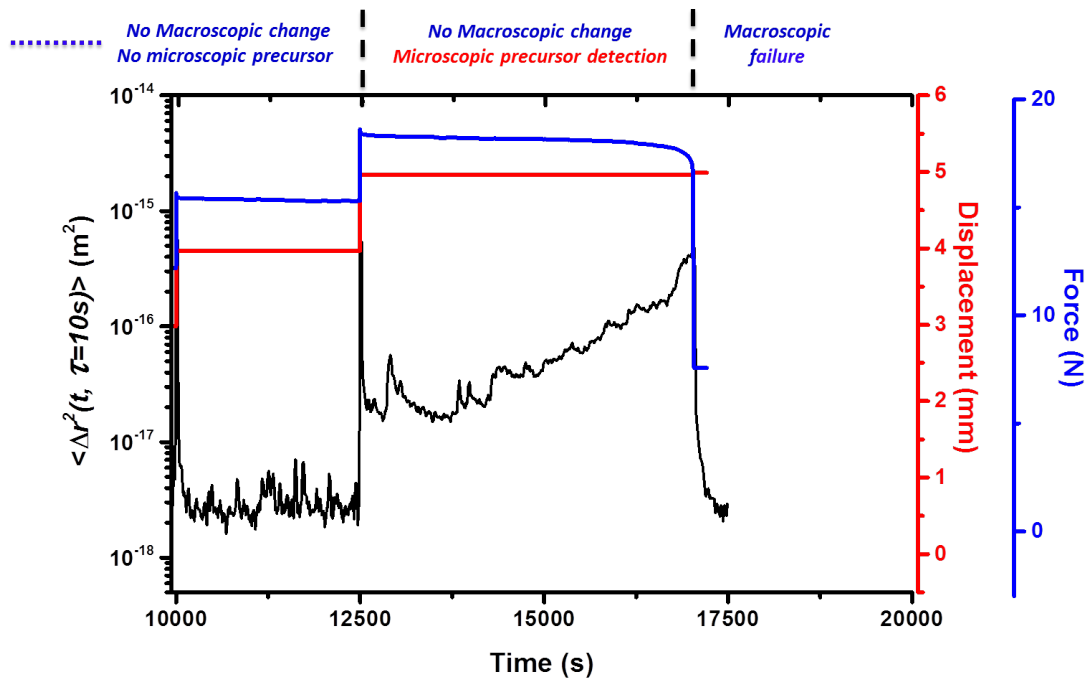


Figure 6.30 – Zoom sur la cinquième et la sixième phase de relaxation de la figure 6.29.



On remarque que, à déformation constante, le déplacement carré moyen  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  continue à augmenter au cours du temps, jusqu'à la fracture macroscopique. Cela signifie que la dynamique microscopique de l'échantillon change de comportement environ 4500s avant la défaillance macroscopique et que l'échantillon se fracture même si on n'applique pas une ultérieure marche de déformation (comme c'était le cas dans l'essai de la fig. 6.21), à condition d'attendre suffisamment longtemps.

On en déduit que l'accélération de la dynamique constitue effectivement un pré-curseur microscopique qui précède la défaillance macroscopique de plusieurs milliers de secondes, même dans le cas où la sollicitation macroscopique reste invariée.

## 6.7 Échantillon vierge (sans entaille)

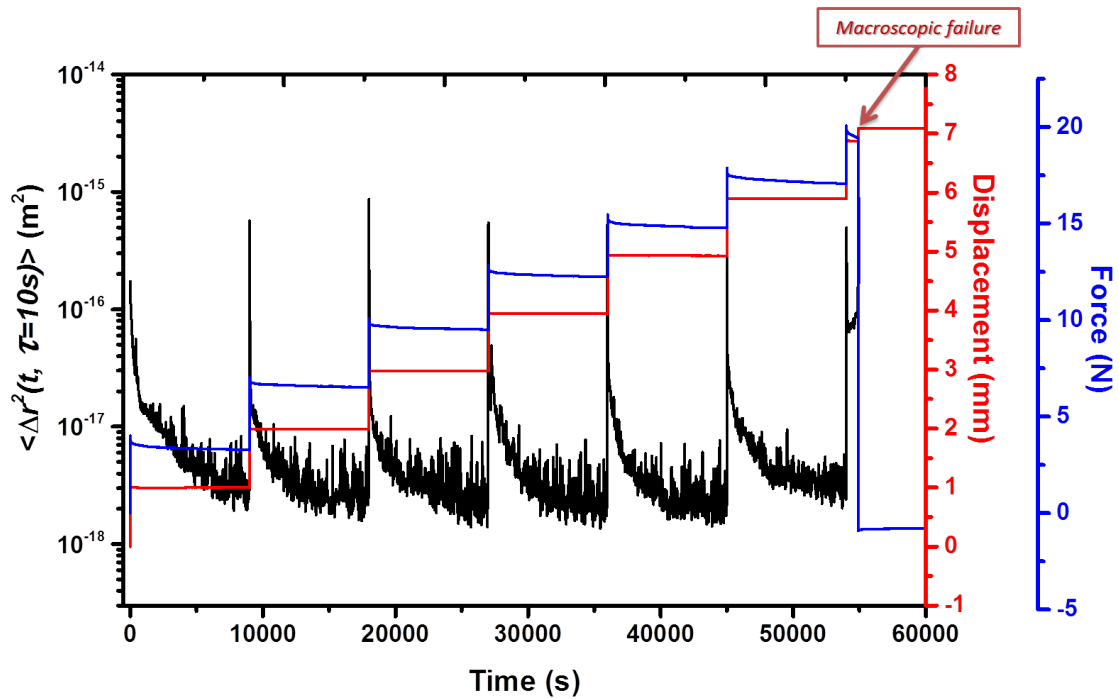
Dans tous les essais présentés précédemment on a toujours pré-endommagé l'échantillon, en réalisant une entaille afin de provoquer et de localiser la rupture.

Dans l'expérience qu'on va discuter ci-après, on présentera le cas où un échantillon vierge, sans pré-endommagement, est soumis à un essai mécanique.

L'échantillon qu'on va étudier est toujours le même PDMS présenté dans la section 6.3, qu'on va soumettre à une suite de tractions avec relaxations selon un protocole très semblable à celui imposé précédemment, avec une succession d'étirements avec un pas de déformation nominale = 3.3% à une vitesse de 1mm/s, jusqu'à la rupture macroscopique. La seule différence dans ce protocole par rapport à celui imposé précédemment est la durée des phases de relaxation. Dans cet essai, on va imposer des relaxations de 9000s (contre 2500s précédemment).

Comme dans la section 6.6, lors de l'essai on va mesurer deux informations macroscopiques : la force et les déplacements, et une information microscopique : le déplacement carré moyen  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$ .

La figure 6.31 présente les trois informations que l'instrument fournit et qu'on va discuter ci-après.



**Figure 6.31** – Les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  (courbe noire), la mesure des déplacements du mors mobile (courbe rouge) et la mesure de la force (courbe bleue).

Comme pour l’essai précédent (sec. 6.6), les informations macroscopiques, soit la mesure de la force et la mesure du déplacement, présentent le même comportement (fig. 6.31) quelle que soit la phase de relaxation et ce jusqu’à la rupture de l’échantillon à  $t \approx 55000s$ . On remarque que, quelle que soit la phase de relaxation, l’échantillon est parfaitement fixe entre les mors de la machine de traction, et la force est maintenue tout le long des phases de relaxation. Ces deux informations nous permettent de dire que, durant tout l’essai, l’échantillon est macroscopiquement intact et qu’aucun précurseur de la défaillance n’est visible dans les signaux macroscopiques de force et de déplacement.

Maintenant, on va s’intéresser à l’information microscopique  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour les différentes phases de relaxations de l’essai. On remarque pour les six premières phases de relaxation, jusqu’à  $t = 54000s$ , que  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  diminue au cours du temps, ce qui signifie que la dynamique microscopique ralentit au cours du temps.

En revanche, dès le début de la relaxation numéro 7 à 20.78% de déformation vraie, alors que macroscopiquement l’échantillon est encore parfaitement fixe et intègre (fig. 6.32), on remarque un comportement totalement différent de la dynamique microscopique. Le niveau de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  augmente de deux ordres de grandeur. Cette augmentation signifie que la dynamique microscopique devient plus rapide alors que macroscopiquement l’échantillon est immobile.

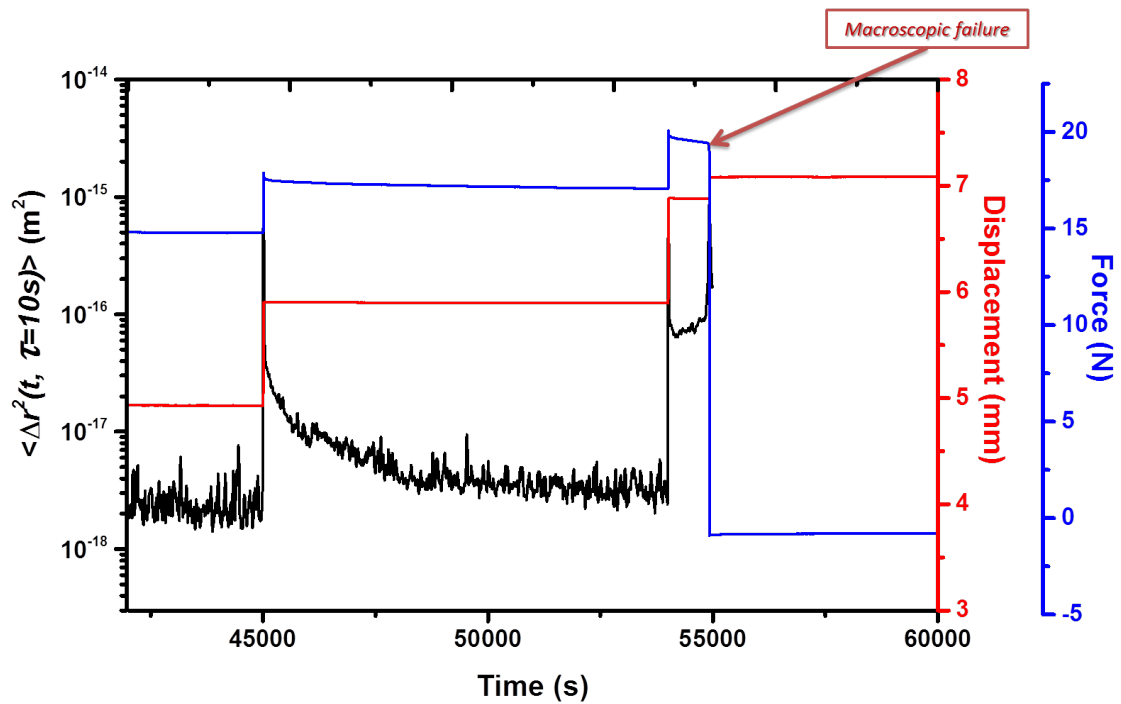
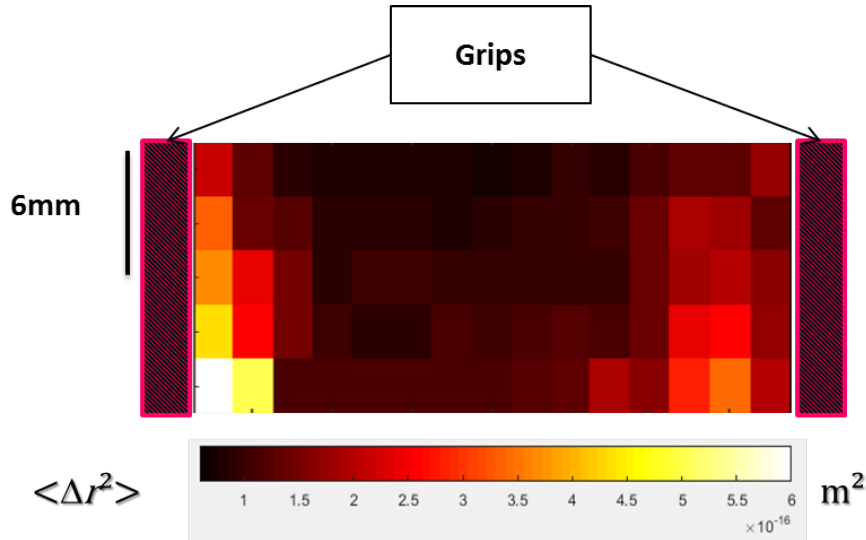


Figure 6.32 – Zoom sur la sixième et la septième phase de relaxation de la figure 6.29.

À partir de ce résultat, on peut dire que la méthode utilisée permet de détecter un précurseur microscopique de la fracture même pour un échantillon vierge qui, dans ce cas, casse environ 1000s après sa détection<sup>6</sup>.

6. L'essai de la figure 6.29 suggère que l'échantillon de la figure 6.31 se serait cassé même sans appliquer une ultérieure marche de déformation à  $t = 54000s$ . Dans ce cas, il est probable que la défaillance se serait passée encore plus tard.

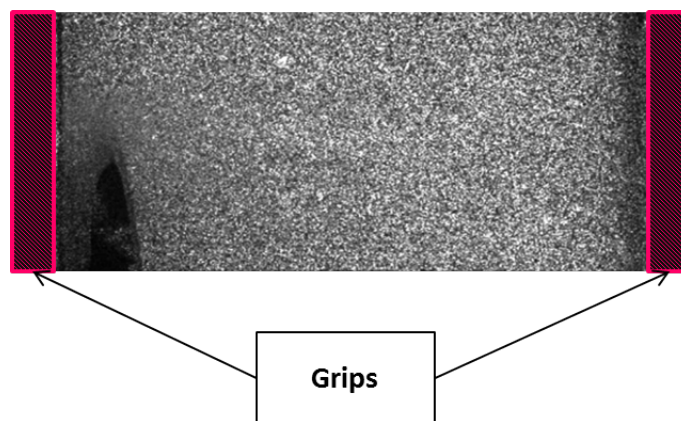
Pour approfondir l'analyse de cet essai, on a découpé notre image speckle en 75 ROIs et on a suivi l'évolution des déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour chaque ROI lors de la septième phase de relaxation.



**Figure 6.33** – Cartographie en code couleur de l'activité microscopique de l'échantillon pour les différentes ROIs au début de la phase de relaxation  $n^{\circ}7$  ( $t = 54020s$ , environ  $1000s$  avant la fracture).

La figure 6.33 montre un exemple d'une carte du  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  à l'instant  $t = 54020s$ . On remarque que la dynamique est spatialement hétérogène, et que cette hétérogénéité n'est pas aléatoire. L'accélération de la dynamique microscopique est concentrée autour des ROIs proches des mors de serrage et en particulier dans la partie en bas et à gauche de l'image. Ces zones présentent le niveau de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  le plus important.

En comparant cette carte en code couleur avec une image speckle au cours de la fracture (fig. 6.34), on remarque que, effectivement, la ROI présentant la dynamique microscopique la plus importante bien avant la défaillance est la ROI où la fissure se produira environ  $1000s$  plus tard.



**Figure 6.34** – Image speckle<sup>7</sup> au cours de la fracture,  $t = 54930s$ .

Dans ce cas (échantillon vierge), le fait que l'échantillon casse près d'un mors peut être expliqué par un pré-endommagement (involontaire) et donc la concentration des contraintes dans cette zone. En effet, l'échantillon subit un serrage important afin d'éviter tout glissement au cours de l'essai mécanique.

Ce résultat confirme qu'on est capable, non seulement de détecter et de localiser un précurseur microscopique de la fracture sur des échantillons pré-endommagés, mais également sur des échantillons vierges.

### Simulations numériques

Dans le but de mieux comprendre ce qui se passe au niveau microscopique lors de l'accélération de la dynamique, on a entamé une collaboration avec le groupe de K. Martens (Liphy Grenoble) afin de simuler nos essais.

En dépit du fait que cette étude est toujours en cours et qu'elle ne fait pas partie de la thèse, il nous semble intéressant de reporter ici les lignes générales qui semblent se dessiner.

Les simulations ont permis de détecter deux types de comportements différents selon le taux de déformation. Au cours des phases de relaxation à faible déformation, on constate des réarrangements du réseau relativement faibles, qui ne sont pas associés à des ruptures des liens. Ces réarrangements du réseau à connectivité fixée engendrent une dynamique microscopique de nature plutôt balistique ( $p \approx 2$ ), en accord avec nos observations expérimentales (fig. 6.20). En revanche, en augmentant la déformation et en se rapprochant de la fracture macroscopique, on observe une prolifération de ruptures des liens, ce qui induit une dynamique microscopique différente, avec des mouvements aléatoires qui génèrent une baisse de l'exposant  $p$ .

---

7. Le contraste a été ajusté pour mieux voir la fracture.

## 6.8 Dynamique microscopique lors de la propagation d'une fissure dans un élastomère

Dans la littérature, le sujet de la propagation d'une fissure a été largement étudié. Dans son ouvrage, Painter a proposé une représentation simplifiée qui illustre très bien le rôle de la concentration des contraintes autour de la tête d'une fissure (fig.6.35).

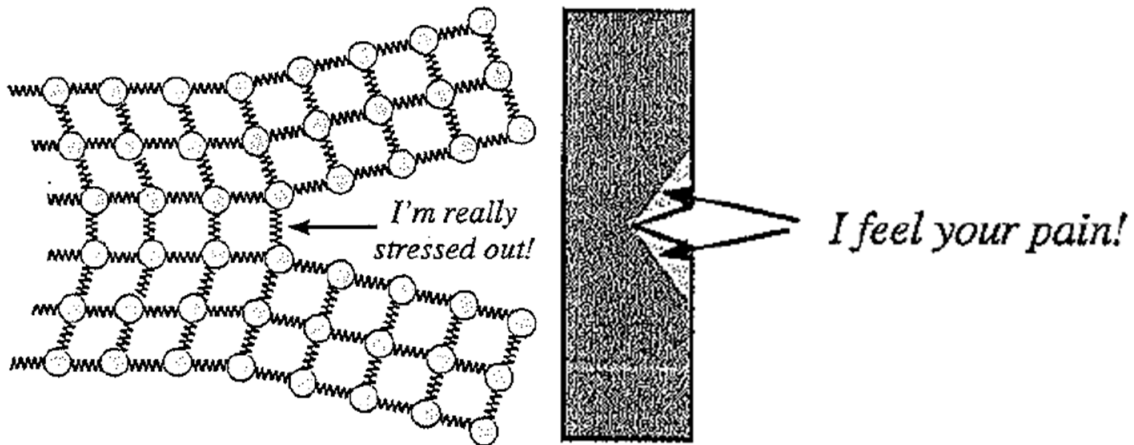


Figure 6.35 – Représentation simplifiée de la concentration des contraintes autour de la tête d'une fissure [148].

Par ailleurs, comme il est illustré dans la figure 6.36, l'existence d'une zone de dissipation ("process zone") autour de la tête de la fissure constitue un élément fondamental dans la modélisation de la propagation d'une fracture.

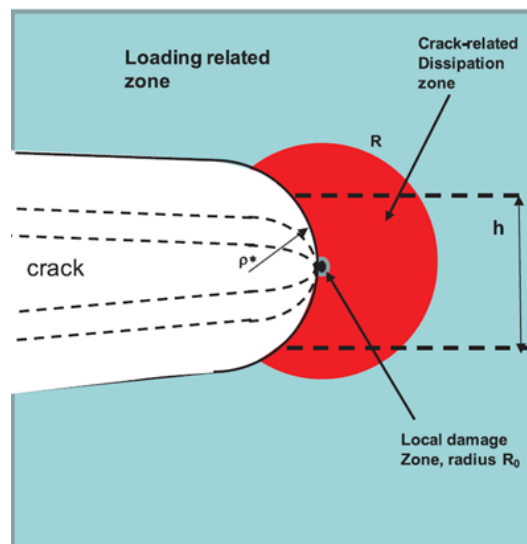


Figure 6.36 – Représentation schématique de la propagation d'une fissure dans un échantillon mou [132].

Dans la figure 6.36,  $R$  est le rayon de la zone de dissipation,  $R_0$  est le rayon de zone locale endommagée et  $h$  est l'épaisseur de l'échantillon.

Inspirés des illustrations précédentes (fig. 6.35 et fig. 6.36), nous avons testé la possibilité de suivre la dynamique microscopique autour de la fissure lors d'un essai de traction avec relaxation.

Lors de cet essai, on s'intéressera uniquement à la dynamique microscopique lors des phases de relaxation (à différentes déformations) afin de s'affranchir de la dynamique induite par les mouvements affines dus à la traction imposée.

La figure 6.37 montre le protocole de déplacements imposé.

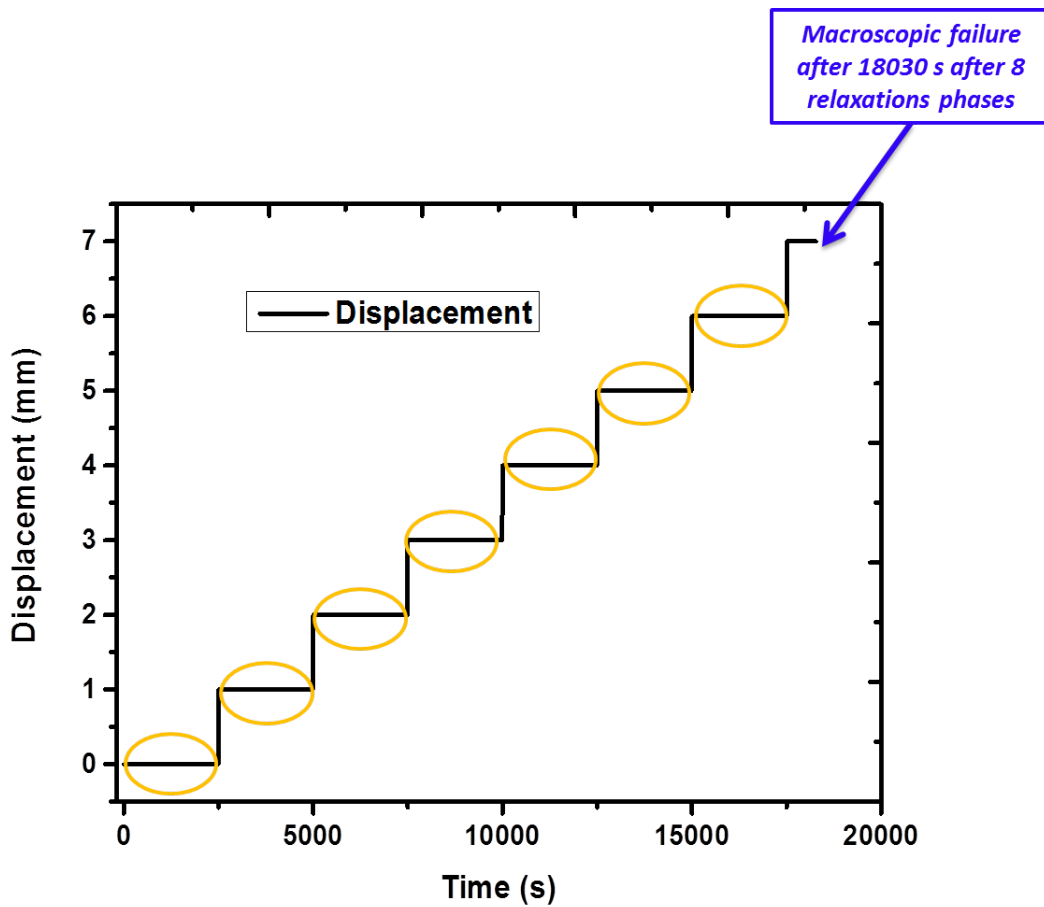
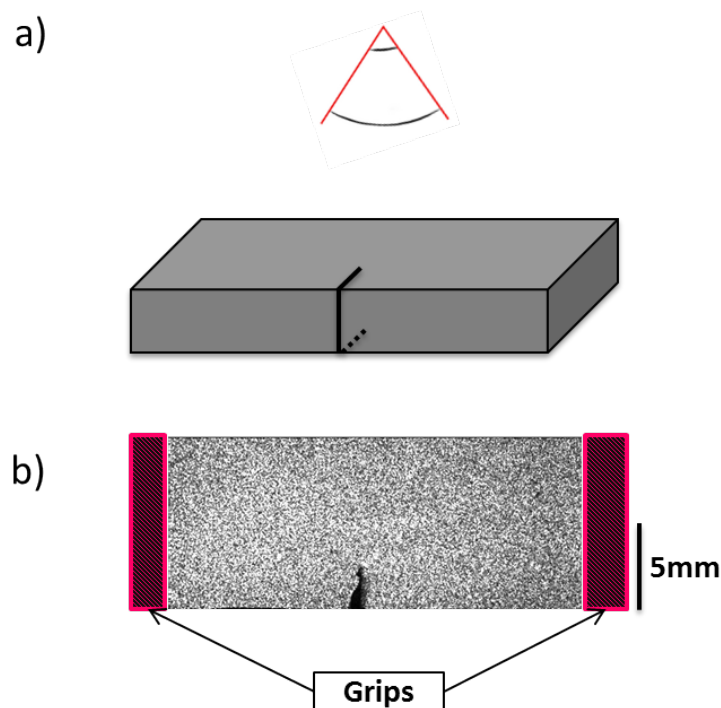


Figure 6.37 – Protocole de déplacements imposés.

L'essai est donc identique à celui décrit dans la section 6.5.1. Il se compose d'une succession de cycles de traction et de relaxation. Un pas de 3.3% de déformation nominale est imposé à chaque cycle, à une vitesse constante  $v = 1\text{mm/s}$ . Lorsque la déformation choisie est atteinte, elle est maintenue constante et l'éprouvette entre dans la phase de relaxation pendant 2500s. Ce protocole (traction-relaxation) est répété jusqu'à la fracture macroscopique de l'échantillon.

L'échantillon étudié est celui introduit dans la section 6.3 sur lequel on réalise une entaille, différente de celle des sections 6.5 et 6.6, de 1mm de profondeur et qui traverse toute l'épaisseur de l'échantillon. La figure 6.38a montre une représentation schématique de l'échantillon mettant en évidence l'entaille réalisée. Cette géométrie nous permettra de suivre la propagation de la fissure.



**Figure 6.38** – a) Représentation schématique de l'échantillon mettant en évidence l'entaille réalisée. b) Image speckle<sup>8</sup>.

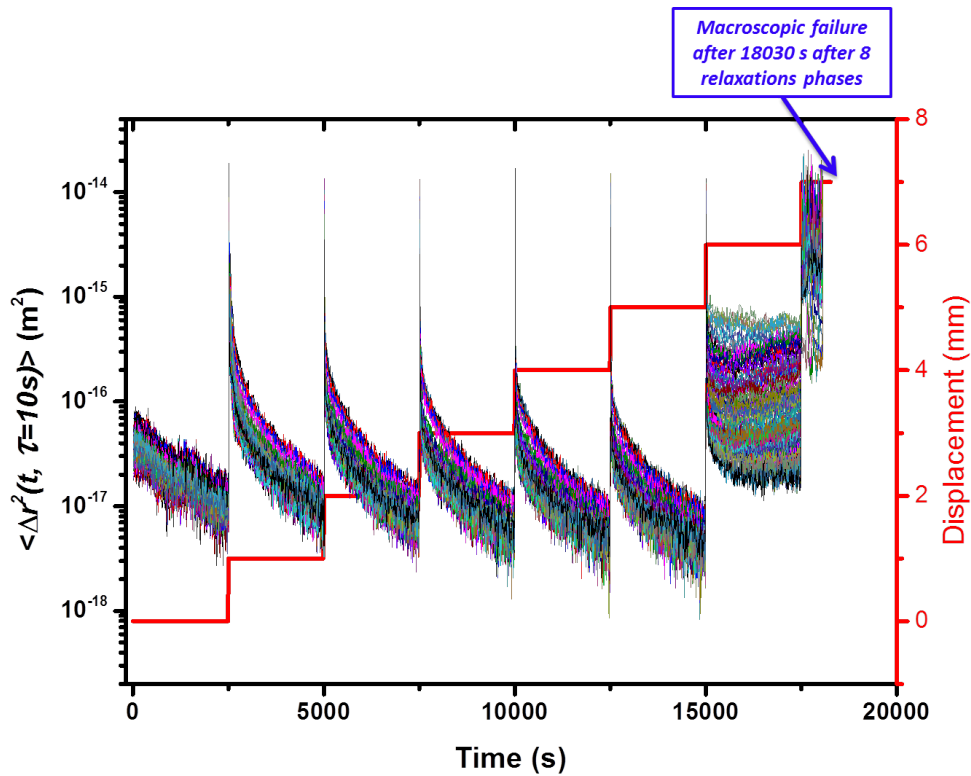
L'échantillon est fixé entre les mors de la machine de traction et le montage de diffusion de la lumière permet d'acquérir des images speckles semblables à celles représentées sur la figure 6.38b.

Afin de caractériser l'évolution de la dynamique microscopique, on va suivre les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  en fonction du temps, pour plusieurs ROIs sur l'échantillon.

Il faut noter que les ROIs sont localisées d'une façon permettant de contourner la région où se trouve la fissure ouverte.

8. Le contraste a été ajusté pour mieux voir l'entaille.





**Figure 6.39** – Dynamique microscopique (déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau) \rangle$ ) et déplacement macroscopique imposé<sup>9</sup>.

La figure 6.21 représente l'étirement macroscopique imposé et les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  en fonction du temps.

D'après le suivi macroscopique, la fracture de l'échantillon a lieu à 20.78% de déformation vraie, au cours de la huitième relaxation.

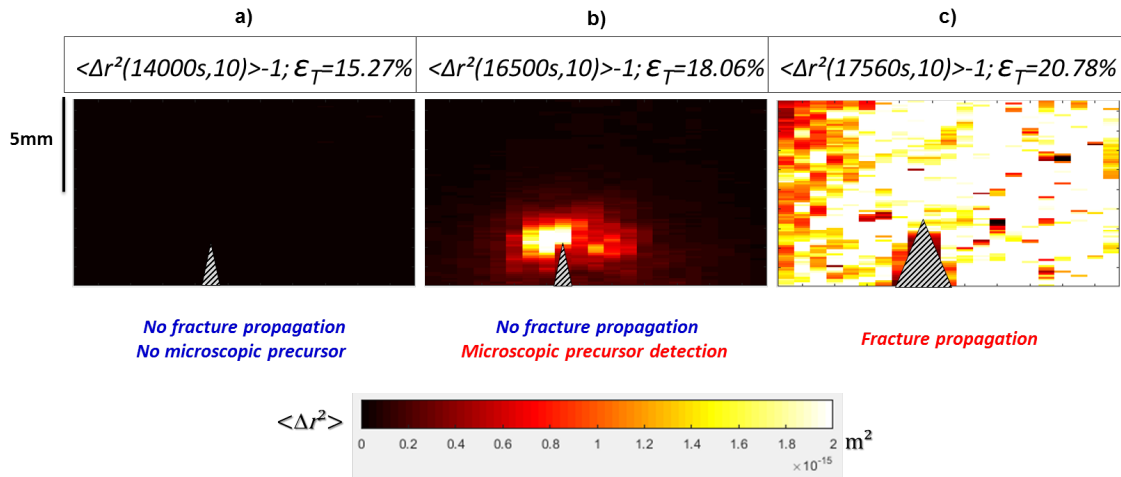
En suivant les  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$ , on remarque un comportement similaire pour toutes les ROIs. On observe, pour les six premières phases de relaxation, une baisse des  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  au cours du temps, ce qui signifie que la dynamique microscopique ralentit. Au cours de la relaxation numéro 7, alors que macroscopiquement l'échantillon est parfaitement fixe et la fissure n'a pas avancé, on remarque un changement total du comportement microscopique. La valeur de  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  augmente de plus qu'un ordre de grandeur pour certaines ROIs et le caractère d'hétérogénéité spatiale est accentué.

Cet indicateur constitue un précurseur dynamique microscopique de la fracture macroscopique qui, dans ce cas, se passe après  $\approx 3000s$  et à une déformation vraie 2.72% plus importante que lors de sa détection.

Nous retrouvons donc un comportement similaire à celui des essais décrits précédemment.

9. La figure C.3 en annexe représente les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau) \rangle$  et les déplacements rigides de la surface de l'échantillon.

Afin de mieux suivre l'hétérogénéité spatiale, on a construit des cartographies en code couleur décrivant l'activité dynamique microscopique en fonction du temps pour les différentes ROIs.



**Figure 6.40** – Cartographie en code couleur de l'activité microscopique de l'échantillon pour les différentes ROIs lors de la phase de relaxation  $n^{\circ}7$ .

La figure 6.40 présente trois exemples de cartes de l'activité dynamique à différents instants de l'essai. Chaque carte représente les  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  à une déformation donnée au cours de l'essai.

Au cours des six premières phases de relaxation (jusqu'à 15.27% de déformation vraie), l'activité microscopique est relativement faible et plutôt homogène pour les 1995 ROIs analysées, comme le montre la figure 6.40a.

À partir de 18.06% de déformation vraie, au cours de la septième relaxation, on détecte un phénomène d'hétérogénéité. Les ROIs autour de l'entaille présentent une dynamique microscopique significativement plus importante que celle mesurée sur le reste des ROIs de l'échantillon (fig. 6.40b). Cette localisation de la dynamique microscopique rappelle la dissipation de l'énergie dans la zone de la dissipation ("process zone") de la figure 6.36).

Nous soulignons toutefois que ce résultat est obtenu ici avant la propagation de la fissure est non pas pendant la propagation. De plus, nous remarquons que la zone de forte activité dynamique s'étend sur des tailles macroscopiques, de l'ordre de 1mm.

À 20.78% de déformation vraie, au cours de la huitième relaxation, on constate la propagation de la fissure, qui induit des mouvements qui dominent les mesures de la dynamique microscopique et qui se termine par la fracture de l'échantillon en deux morceaux après 530s (fig. 6.40c).

Ce résultat montre le potentiel de la technique utilisée pour sonder la dynamique microscopique avec une résolution spatiale lors de la formation et de la propagation d'une fissure. Cependant, il reste, pour le moment, un résultat préliminaire qui mérite

d'être approfondi en explorant davantage l'évolution et la distribution, temporelle et spatiale, de la dynamique microscopique. Cela pourrait amener des éléments de réponses à la problématique fondamentale concernant la séparation entre la zone de dissipation et le volume de l'échantillon [132] (zone rouge et bleue respectivement fig.6.36).

**À retenir :**

- On a présenté un prototype d'instrument permettant de réaliser des mesures *in-situ* de la dynamique microscopique lors d'une sollicitation mécanique. En plus des informations macroscopiques communément mesurées lors des essais mécaniques (contrainte et déformation), on a proposé une caractérisation à l'échelle microscopique, via des mesures de diffusion multiple de la lumière.
- On a démontré l'existence d'un précurseur dynamique microscopique de la fracture macroscopique, qu'on arrive à détecter des milliers de secondes avant tout signe macroscopique de la défaillance.
- Grâce à la résolution spatiale de la méthode utilisée, on a démontré qu'on peut localiser spatialement le précurseur de la fracture macroscopique.
- Finalement, on a souligné le potentiel de la technique utilisée pour amener des éléments de réponses à l'étude de la propagation d'une fissure, en suivant la dynamique microscopique autour de la tête de la fissure.



# Conclusion générale

*"If Opportunity Doesn't Knock, Build a Door"*

Milton Berle

Dans le cadre de ces travaux, on a proposé la caractérisation "multi-échelle" des matériaux mous à travers des montages originaux permettant à la fois d'avoir des mesures macroscopiques (température, contrainte, déformation) et microscopiques (dynamique sur des échelles spatiales du  $nm$  aux centaines de  $nm$ ).

La technique de caractérisation microscopique adoptée, la diffusion multiple de la lumière résolue spatialement (*PCI-DWS*), forme le fil conducteur pour de tous les développements qui ont été réalisés au cours de cette thèse.

La thèse a été réalisée dans le cadre d'un contrat CIFRE avec l'entreprise Formulaction, spécialisée dans la conception et la commercialisation d'instruments pour la caractérisation de la matière molle, notamment basés sur la diffusion de la lumière. L'un des objectifs clé a été donc d'explorer les potentialités de la *PCI-DWS* dans une large gamme de problèmes et pour des échantillons très variés, afin d'en déterminer atouts et limites en vu d'une possible commercialisation.

Dans un premier temps, dans le chapitre 3, la méthode de caractérisation microscopique *PCI-DWS* a été couplée avec une sollicitation thermique, pour l'étude des transitions de phases dans les échantillons à base de corps gras.

Cette configuration a permis de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons lors d'une rampe de température et donc de caractériser les propriétés liées à leur fabrication.

La comparaison du signal lié à la transition de phase obtenu via la technique optique adoptée avec les résultats des méthodes communément utilisées pour caractériser ce genre de matériaux (calorimétrie, Rayons X) a montré une très bonne corrélation entre les différentes techniques. De plus, nos mesures ont permis de comprendre l'origine de ce signal (mouvements collectifs dus au changement du volume lors des transitions

de phase). La solution qu'on a proposée offre des résultats très satisfaisants pour la caractérisation des matériaux à base de corps gras, en accord avec la littérature, tout en évitant les risques de dénaturation liés à l'échantillonnage délicat de ce type de matériaux comme dans le cas de la DSC appliquée au chocolat.

Un autre avantage est la possibilité d'obtenir une cartographie de la dynamique microscopique permettant de suivre l'évolution microscopique de différentes régions de l'échantillon. La pertinence de cette approche résolue spatialement s'illustre dans les analyses des échantillons présentant des hétérogénéités (macroscopiques ou microscopiques).

Dans le chapitre 4, on a présenté une caractérisation de la dynamique microscopique lors d'un essai de traction sur le PEEK, un polymère semi-cristallin. L'essai a été réalisé via un montage multi-instrumenté original composé de trois systèmes de mesure :

- Une machine universelle de traction (UTM) permettant d'imposer un essai de traction et de mesurer la force et le déplacement.
- Un banc de stéréo corrélation permettant de construire une carte de la déformation de la surface de l'éprouvette.
- Un montage de *PCI-DWS* qui permet de suivre, à la fois, le champ de déformation mésoscopique et la dynamique microscopique de l'échantillon.

On a détaillé, comment en couplant la diffusion de la lumière à une machine de traction universelle, il nous est possible de suivre la déformation résolue spatialement d'une éprouvette [24], sans avoir recours à quelconque traitement de surface, ce qui nous épargne le temps d'application et surtout les risques de décollage de la peinture du mouchetis (spécialement à grandes déformations).

D'autre part, on a pu suivre la dynamique microscopique lors d'un essai de traction dans les deux régimes (linéaire et plastique). On a démontré que dans le régime linéaire, la dynamique mesurée est cohérente avec ce qu'on attend lors d'une déformation affine. En revanche, en augmentant la déformation, on a pu détecter et localiser une déviation par rapport au régime linéaire, due à des réarrangements plastiques.

Par la suite, dans le chapitre 5, nous avons démontré l'intérêt de notre montage multi-instrumenté pour comprendre les mécanismes microscopiques contribuant à la relaxation de la contrainte lors des phases de relaxation (à déformation fixe), dans des essais de traction suivie de relaxation.

On a montré qu'il est possible de suivre la dynamique microscopique lorsque l'échantillon est macroscopiquement figé. On a mis en évidence un changement de la nature des mécanismes engagés dans la relaxation de la contrainte selon que la déformation imposée soit dans le régime linéaire ou dans le régime plastique.

En particulier, nous avons montré que :

- Dans le régime linéaire, des mouvements microscopiques relativement **faibles** et **spatialement homogènes** permettent de relaxer la contrainte.
- Dans le régime plastique, des réarrangements relativement **importants** et **spatialement hétérogènes** sont observés, avec l'accentuation du critère d'hétérogénéité en augmentant la déformation.

Nous avons mis en évidence une relation simple entre la dynamique microscopique et la relation de la contrainte :

-Dans le régime linéaire :  $-\Delta\sigma_T(\tau) \propto \langle \Delta\vec{r}^2(t,\tau) \rangle^{1/2}$

-Dans le régime plastique :  $-\Delta\sigma_T(\tau) \propto \langle \Delta\vec{r}^2(t,\tau) \rangle^{1/p}$

Des arguments simples nous ont permis de rationaliser ces résultats.

Dans le chapitre 6, on a présenté un prototype d'instrument que nous avons développé afin de réaliser des mesures *in-situ* de la dynamique microscopique lors d'une sollicitation mécanique.

Cet instrument, beaucoup moins encombrant que la machine de traction utilisée dans les chapitres 4 et 5, est adapté à l'étude de matériaux moins rigides (par rapport à ceux étudiés dans les chapitres 4 et 5), avec un module de Young de l'ordre de la dizaine aux centaines de *kPa*. Nous l'avons utilisé lors d'une étude de la dynamique microscopique d'un élastomère, le PDMS, à travers de tests de traction et relaxation de la contrainte.

Le résultat le plus marquant qu'on a obtenu est l'existence d'un précurseur dynamique microscopique de la fracture macroscopique, qu'on peut détecter des milliers de secondes avant tout signe macroscopique de la défaillance.

Grâce à la résolution spatiale de la technique utilisée, on a mis en évidence la localisation spatiale des précurseurs de la fracture macroscopique.

Finalement, on a souligné le potentiel de la technique utilisée pour amener des éléments de réponses à la problématique de la propagation d'une fissure, en suivant la dynamique microscopique dans la zone de dissipation.

Si les travaux de cette thèse ont permis d'éclaircir certains aspects de la relation entre comportement macroscopique et dynamique microscopique dans des matériaux mous sous sollicitation, ils ont aussi soulevé des questions nouvelles, notamment concernant une modélisation plus approfondie de la dynamique observée.

Il nous semble que ces questions témoignent de la richesse des informations qu'on peut obtenir grâce aux méthodes introduites au cours de la thèse.





# Chapitre 7

## Perspectives

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Actions à court terme</b> . . . . .	<b>186</b>
7.1.1	Essais mécaniques à haute température . . . . .	186
7.1.2	Matériaux à base de corps gras . . . . .	186
<b>7.2</b>	<b>Actions à moyen terme</b> . . . . .	<b>187</b>
7.2.1	Suivi du séchage . . . . .	187
7.2.2	Dynamique microscopique et relaxation de la contrainte dans un nanocomposite . . . . .	189
7.2.3	Dynamique microscopique lors d'un essai de fatigue . . . . .	192
<b>7.3</b>	<b>Actions de développement</b> . . . . .	<b>197</b>
7.3.1	Cartographie thermique . . . . .	197

---

*"If you can't stop thinking about it, don't stop working for it"*

Michael Jordan

Ce chapitre décrira quelques essais complémentaires qui nous semblent intéressants à réaliser dans un futur proche, ainsi que des résultats spécialement prometteurs obtenus lors des essais préliminaires réalisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, dans la section 7.1, on présentera les actions programmées afin d'affiner quelques détails relatifs à la rédaction d'articles. Par la suite, dans la section 7.2, on présentera des résultats qui nous semblent particulièrement intéressants et qui méritent, à notre avis, d'être approfondis. La sous-section 7.2.1 contiendra une expérience permettant de suivre des processus de séchage et de vieillissement d'un échantillon présentant une évolution spatialement hétérogène. Dans la sous-section 7.2.2, on exposera des essais analogues à ceux réalisés sur le PEEK présentés dans le chapitre 5. Ces essais sont réalisés, avec l'instrument décrit dans le chapitre 6, sur un copolymère chargé par des nanoparticules, dans le but de vérifier la généralité de la relation entre la relaxation macroscopique et la dynamique microscopique observée pour le PEEK. Dans la sous-section 7.2.3, on exposera des essais mécaniques de fatigue avec pour objectif de voir si, au bout d'un certain nombre de cycles, on détecte un précurseur microscopique et ce avant toute évolution macroscopique. Enfin, dans la section 7.3, on présentera des actions de développement à plus long terme qu'on juge intéressantes. On décrira une version modernisée de l'instrument développé dans le chapitre 6, qui va permettre de fournir une cartographie thermique en plus du suivi de l'information macroscopique et de la dynamique microscopique.

## 7.1 Actions à court terme

### 7.1.1 Essais mécaniques à haute température

Le suivi de la dynamique spontanée du PEEK à différentes températures (20°C, 100°C, 170°C, 240°C) présenté dans la section 5.4.2 constitue un résultat notable. Afin de mieux exploiter ce résultat, on a engagé une stagiaire en Master 2 avec comme mission de coupler la mesure à haute température avec une sollicitation mécanique. Dans un premier temps, on réalisera le même protocole d'essai utilisé dans les chapitres 4 et 5, soit des essais de tractions et de relaxations sur le PEEK, à différentes températures, au-dessous et au-delà de la température de transition vitreuse et à différents taux de déformations. Le but de ces nouvelles expériences est de caractériser le changement de comportement microscopique en fonction de la température et du taux de déformation pour mieux comprendre les mécanismes microscopiques en jeu. Par la suite, on explorera la généralité de la relation entre la relaxation macroscopique et la dynamique microscopique présentée dans le chapitre 5, observée à température ambiante, pour suivre son évolution en fonction de la température. Par ailleurs, on souhaiterait tester d'autres polymères vitreux (par exemple le Polyéthylène ou le Polystyrène), afin de vérifier la généralité des comportements observés.

### 7.1.2 Matériaux à base de corps gras

En collaboration avec le laboratoire des Polymères, Biopolymères et Surfaces (PBS) de Rouen, on va finaliser un article qui contiendra des essais de microcalorimétrie sur

la paraffine (matériau à base de corps gras), ainsi que des essais de diffusion de lumière couplés avec une sollicitation thermique et des essais de rayons X couplés à une rampe de température sur le chocolat.

## 7.2 Actions à moyen terme

### 7.2.1 Suivi du séchage

Parmi les pistes intéressantes à suivre et à approfondir, liées à la détection d'hétérogénéités dynamiques, on peut citer le suivi du séchage des peintures et des revêtements en utilisant la *PCI-DWS*.

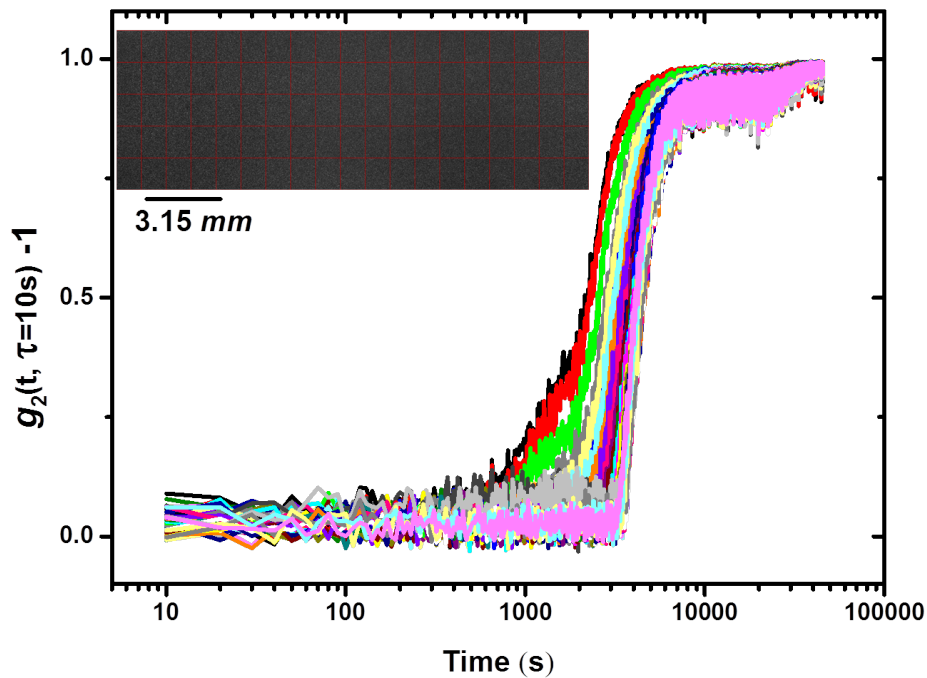
Le séchage et le vieillissement des peintures et des revêtements présentent une multitude de phénomènes complexes. Afin de répondre à la demande croissante d'amélioration de la qualité des peintures et des revêtements, il est essentiel de comprendre les mécanismes microscopiques qui provoquent ces phénomènes. La caractérisation classique à travers des techniques d'imagerie conventionnelles reste très limitée, car la dynamique est typiquement hétérogène et étendue sur un large éventail d'échelles temporelles (fig. 7.1). En outre, la turbidité élevée des peintures empêche une caractérisation sur toute l'épaisseur de la couche par les méthodes d'imagerie usuelles.

Dans la littérature, la diffusion multiple de la lumière a été utilisée pour suivre le séchage des peintures [149], des revêtements [150] et des suspensions colloïdales [151]. Le point commun entre tous ces échantillons est leur aptitude à bien diffuser la lumière.

Notre défi était de généraliser l'utilisation de cette technique de mesure sur des échantillons noirâtres qui absorbent fortement la lumière. Nous étions motivés par une application bien précise : le suivi du séchage d'une couche uniforme de pâte électronique à température ambiante.

Les pâtes électroniques représentent un bon sujet de test pour deux raisons. D'une part, malgré leurs aspects macroscopiquement homogènes, leur composition complexe permet de supposer un rôle important des hétérogénéités microscopiques lors du séchage. D'autre part, les besoins industriels ont encouragé notre idée ; les distributeurs, qui nous ont fourni les échantillons, ont souligné le besoin d'une solution permettant de vérifier l'homogénéité de leurs préparations spécialement dans le secteur de la fabrication d'écrans plasma.

Pour réaliser notre essai, la pâte électronique a été bien mélangée et puis étalée sur un substrat en céramique, avec un étaleur qui permet d'avoir une hauteur homogène de la couche égale à  $250\mu\text{m}$ .



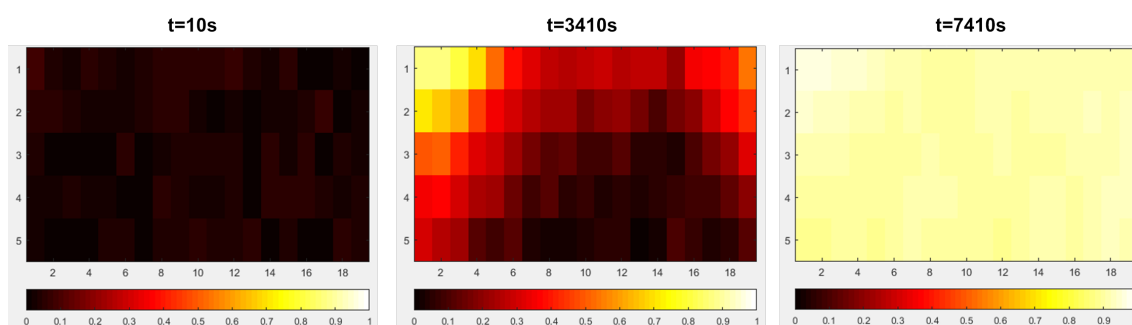
**Figure 7.1** – Degré de corrélation  $g_2(t, \tau = 10s) - 1$  pour 95 ROIs en fonction du temps, lors du séchage d'une pâte électronique sur un substrat en céramique. Insert : image speckle mettant en évidence les ROIs analysées.

La figure 7.1 représente le degré de corrélation entre deux images séparées par un retard  $\tau = 10s$  à tout instant  $t$  de l'essai, pour 95 ROIs. Chaque ROI a une taille de  $1.05 \times 1.2 mm^2$ , comme représenté sur l'insert de la figure 7.1.

Au début de l'essai et jusqu'à  $t \approx 1000s$ , on constate une dynamique rapide, traduite par un degré de corrélation bas pour toutes les ROIs. Par la suite, la dynamique ralentit d'une façon spatialement hétérogène entre  $t \approx 1000s$  et  $t \approx 6000s$ , pour atteindre un degré de corrélation quasi-constant pour toutes les ROIs à partir de  $t \approx 7000s$ .

D'après la figure 7.1, pour une pâte électronique, le processus de séchage montre des hétérogénéités spatiales. Afin de mieux suivre ce phénomène, il est possible de construire des cartographies en code couleur décrivant la dynamique microscopique.

La figure 7.2 montre trois exemples de cartes en code couleur décrivant la dynamique microscopique à différents instants de l'essai.



**Figure 7.2** – Cartes en code couleur des degrés de corrélation  $g_2(t, \tau = 10s) - 1$  pour 95 ROIs en fonction du temps.

Les couleurs claires correspondent à un niveau de corrélation élevé, donc à une faible activité dynamique, et les couleurs sombres correspondent à un faible niveau de corrélation, donc à une activité dynamique rapide.

On observe, sur la première carte ( $t = 10s$ ), une dynamique rapide pour toutes les ROIs, ce qui s'explique par le fait que la pâte électronique est encore liquide. Par la suite, la deuxième carte ( $t = 3410s$ ) montre des hétérogénéités spatiales qui illustrent un front de séchage de l'échantillon. Enfin, à  $t = 7410s$ , on constate que l'activité dynamique ralentit et s'homogénéise pour toutes les ROIs.

Cette expérience préliminaire souligne le potentiel du montage développé pour suivre les processus de séchage et de vieillissement d'un échantillon opaque et présentant une évolution spatialement hétérogène.

## 7.2.2 Dynamique microscopique et relaxation de la contrainte dans un nanocomposite

Dans l'optique de vérifier la généralité de la relation entre la relaxation macroscopique et la dynamique microscopique, présentée dans le chapitre 5 pour le PEEK, on a étudié un copolymère chargé par des nanoparticules, en collaboration avec A.C. Genix, J. Oberdisse et A. Banc, chercheurs au L2C.

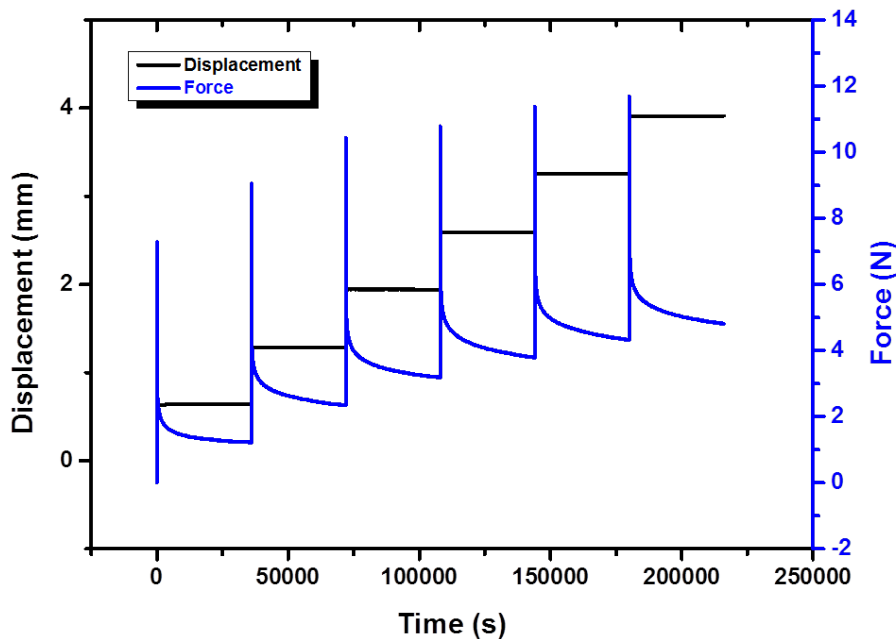
On a décidé d'explorer le Styrene Butadiene Rubber (SBR) chargé par des nanoparticules de silice, étant donné que ce système était disponible et bien étudié auparavant au sein de notre laboratoire [152] et qu'il présente à la fois un fort intérêt fondamental et industriel.

Pour ce faire, on a imposé un essai de traction à déformation imposée sur un échantillon de SBR chargé à 10% de nanoparticules de silice (fig. 7.3). Le copolymère est mélangé avec les particules de silice dans un broyeur industriel à  $150^\circ C$ , ensuite pressé sous vide à  $60^\circ C$ . Ce processus génère des échantillons qui font typiquement  $3 \pm 1mm$  d'épaisseur et  $70mm$  de longueur, et qui sont découpés pour avoir une largeur de  $15mm$ .



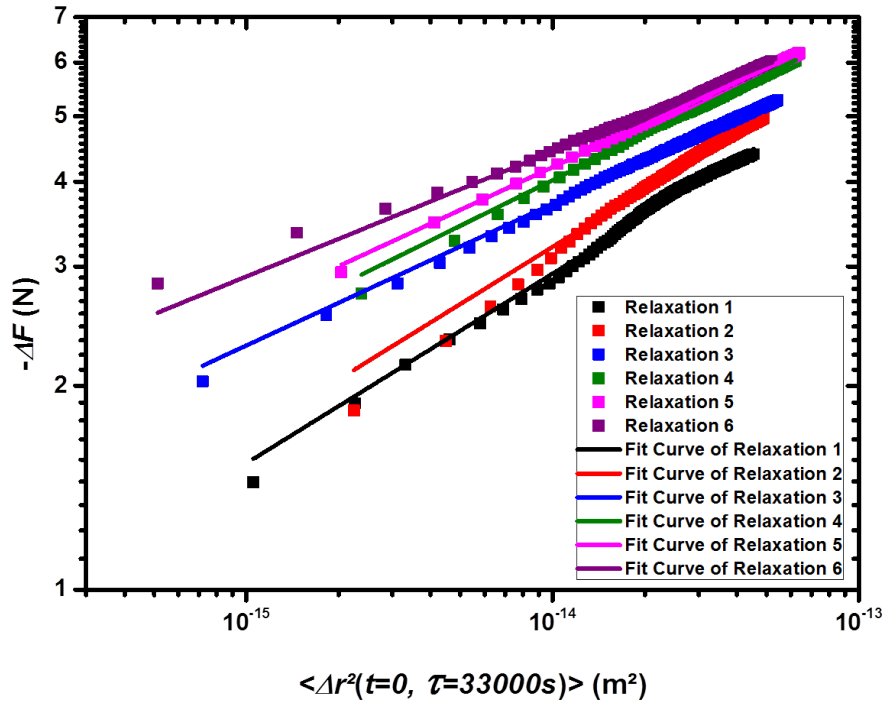
**Figure 7.3** – Échantillon de SBR chargé à 10% de nanoparticules de silice.

L'essai réalisé se compose d'une succession de cycles : le chargement et la relaxation. L'éprouvette est soumise à une traction à une vitesse constante  $v = 1\text{mm/s}$ . Lorsque la déformation  $\varepsilon = 2\%$  est atteinte, la traction est arrêtée, la déformation est maintenue constante et l'éprouvette entre dans la phase de la relaxation pendant 36000s. Ce protocole (traction-relaxation) est répété à six reprises sur le même échantillon, avec la même vitesse de traction et le même pas de déformation (2%). La figure 7.4 représente le protocole imposé via les déplacements et la force mesurés au cours de temps.



**Figure 7.4** – Force et déplacements en fonction du temps.

En essayant de faire l'analogie avec les résultats présentés pour le PEEK, la figure 7.5 représente l'inverse de la variation de la force  $\Delta F$  en fonction des déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \bar{r}^2(t=0, \tau=33000\text{s}) \rangle$  mesurés pour les différentes phases de relaxation, avec  $-\Delta F(t) = F(t=0) - F(t) \geq 0$  et  $t=0$  le début de la phase de relaxation.



**Figure 7.5** – Inverse de la relaxation de la force en fonction du déplacement carré moyen pour différentes phases de relaxation.

On remarque qu’il existe une relation assez simple entre l’information macroscopique  $\Delta F$  et  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle$ . L’existence d’une telle relation constitue une forte analogie avec le comportement du PEEK.

En revanche, pour ce matériau, la relation suit une loi de puissance avec un exposant relativement faible par rapport au PEEK :

- Pour les deux premières relaxations, à 2% et 4% de déformation :

$$-\Delta F(\tau) \propto \langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{\approx 0.28}$$

- Pour les quatre relaxations suivantes, de 6% à 12% de déformation :

$$-\Delta F(\tau) \propto \langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau) \rangle^{\approx 0.2}$$

Les essais effectués sur le SBR chargé par des nanoparticules de silice ont montré des résultats prometteurs qui méritent d’être approfondis pour comprendre l’origine physique des différences observées par rapport au PEEK.

Cette approche semble encourageante au point qu’une partie d’un projet ANR avec A.C. Genix va être consacrée, sous la forme d’un postdoc, à approfondir ces études sur le SBR à différentes fractions volumiques de particules de silice.



### 7.2.3 Dynamique microscopique lors d'un essai de fatigue

Un autre protocole d'essai a été testé au cours de cette thèse, consistant à imposer des déformations cycliques aux échantillons. En gardant une amplitude de déformation constante et dans le régime linéaire, l'idée derrière ces essais est de voir si, au bout d'un certain nombre de cycles, on détecte un changement de comportement dû à la fatigue de l'échantillon. En particulier, on s'interroge si la dynamique microscopique pourrait être plus sensible que la mesure de la contrainte à un éventuel changement de l'échantillon.

#### Échantillons minces en silicone chargé de nanoparticules sphériques de nickel

On a réalisé des essais, avec l'instrument développé, sur deux échantillons minces en silicone chargé de nanoparticules sphériques de nickel de  $100\text{nm}$  de diamètre. Le taux de charge de  $0.3\%$  est identique pour les deux échantillons qui font typiquement  $1.3\text{mm}$  d'épaisseur et  $50\text{mm}$  de longueur, et qui sont découpés pour avoir une largeur de  $15\text{mm}$ . En revanche, la technique de dispersion des particules est différente pour les deux échantillons. Dans l'un des films (qu'on appellera 'Ultrasound'), les particules sont dispersées par ultrasons, ce qui génère une dispersion homogène donnant un aspect opaque. Par contre, l'autre échantillon (qu'on appellera 'No Ultrasound') est quasi-transparent et on y observe des agrégats macroscopiques de particules. Le choix est porté sur ces échantillons dans le cadre d'une collaboration de l'entreprise Formulation avec l'Institut Carnot CIRIMAT<sup>1</sup>, suite à leurs besoins de comparer les différents protocoles de synthèse et de caractériser leur impact sur la dynamique microscopique.

#### Caractérisation mécanique

On a réalisé une caractérisation mécanique des échantillons, le module de Young est aux alentours de  $0.65\text{MPa}$  pour les deux films (fig. 7.6).

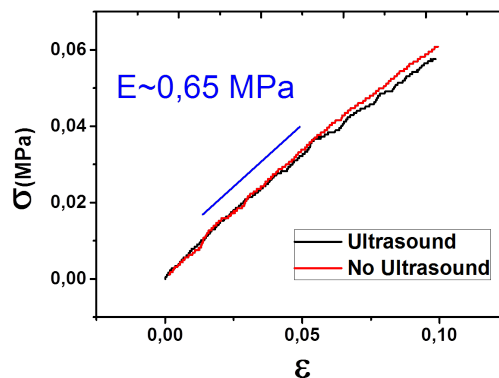


Figure 7.6 – Contrainte nominale en fonction de la déformation nominale.

1. Laboratoire de physique des polymères-Université Paul Sabatier.

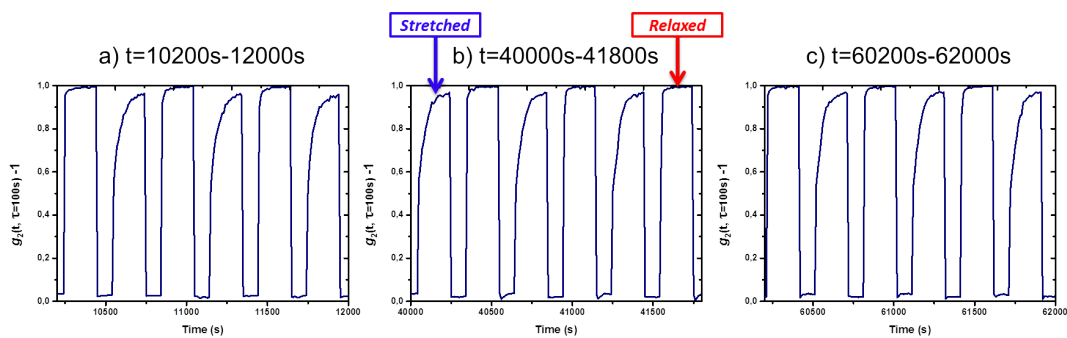
## Dynamique microscopique

### Protocole :

Le protocole consiste à imposer aux deux échantillons une cinquantaine de cycles de déformation  $\varepsilon = 6.6\%$ , à la limite du régime élastique (fig. 7.6). Chaque cycle dure 600s, 300s à un état déformé et 300s à un état relaxé. Le passage entre les deux états se fait à une vitesse de  $1\text{mms}^{-1}$

### Mesure :

Afin de suivre la dynamique microscopique, on calcule la fonction de corrélation  $g_2(t, \tau = 100\text{s}) - 1$  pour tout instant  $t$  de l'essai.



**Figure 7.7** –  $g_2(t, \tau = 100\text{s}) - 1$  à différents instants  $t$  de l'essai pour l'échantillon 'Ultrasound'.

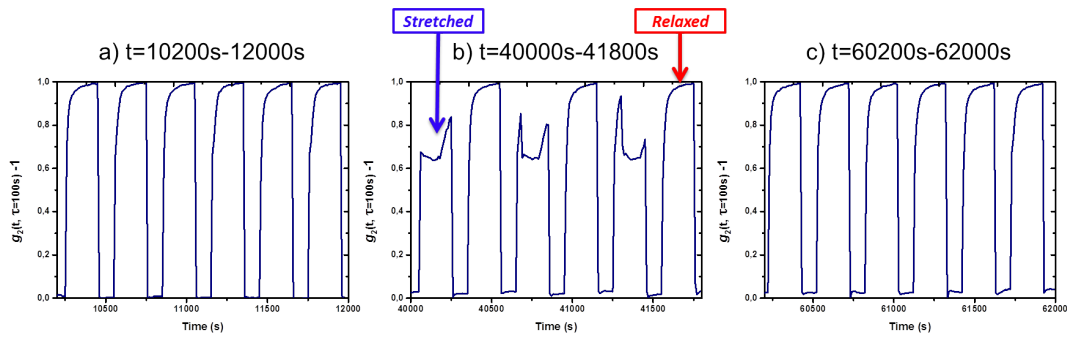
La figure 7.7 représente  $g_2(t, \tau = 100\text{s}) - 1$  en fonction du temps pour l'échantillon 'Ultrasound' sur 3 fenêtres de 1800s à différents instants de l'essai. On remarque que, à tout instant de l'essai, la dynamique présente un comportement répétitif.

Le niveau de corrélation entre les deux états avec  $\varepsilon$  différent est essentiellement nul, à cause des déplacements importants induits par la déformation affine et par toute autre contribution non-affine.

La corrélation entre états avec le même  $\varepsilon$  (0% ou 6.6%, respectivement) est proche de 1, ce qui indique peu de réarrangements lorsque l'échantillon est maintenu à une déformation fixée.

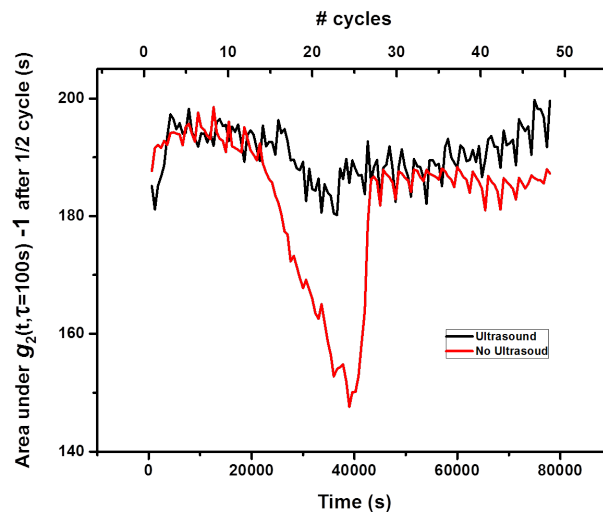
Nous remarquons, toutefois, que la dynamique est relativement plus lente à l'état relaxé qu'à l'état étiré. Les caractères généraux de ce scénario persistent pendant toute la durée de l'essai.

En revanche, pour l'échantillon 'No Ultrasound' (fig 7.8), on détecte un changement de la dynamique microscopique autour de  $t = 40000\text{s}$ , lorsque l'échantillon est à l'état étiré (fig. 7.8b).



**Figure 7.8** –  $g_2(t, \tau = 100s) - 1$  à différents instants  $t$  de l'essai pour l'échantillon 'No Ultrasound'.

Afin de mieux suivre cette information, on a calculé l'aire sous la courbe  $g_2(t, \tau = 100s) - 1$  sur chaque demi-cycle qui correspond à l'état étiré (fig. 7.9).



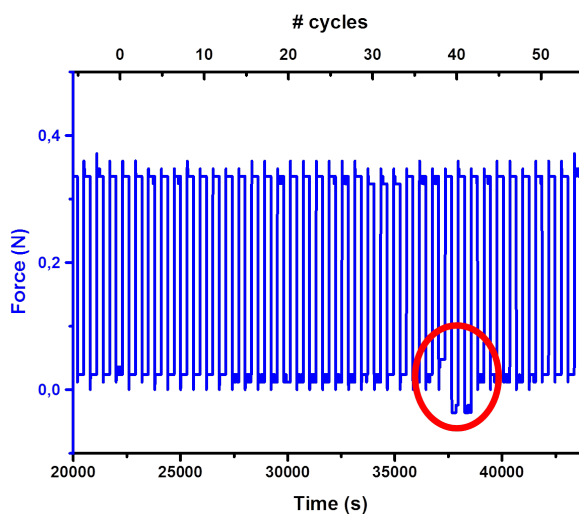
**Figure 7.9** – Aire sous la courbe  $g_2(t, \tau = 100s) - 1$  intégrée sur chaque demi-cycle des phases étirées.

Pour le film 'Ultrasound', la mesure fluctue autour d'une valeur moyenne pendant tout l'essai (courbe noire). On ne voit pas d'indicateurs microscopiques dus à la fatigue.

En revanche, pour l'échantillon 'No Ultrasound' (courbe rouge), on remarque une chute significative du niveau de corrélation après une dizaine de cycles (après environ 5h).

Cette chute est due à une accélération de la dynamique microscopique qui peut être expliquée par des réarrangements des agrégats. Une fois que ce phénomène est passé, on retrouve une dynamique stationnaire, la mesure fluctue autour d'une valeur moyenne proche de celle de l'échantillon 'Ultrasound' jusqu'à la fin de l'essai.

En regardant de près la réponse de la force (fig. 7.10), on détecte un événement inattendu autour de  $t = 38000s$ .



**Figure 7.10** – Force au cours du temps de l’essai.

Cet événement coïncide avec le pic de l’accélération de la dynamique microscopique, phénomène qu’on détecte bien avant toute indication macroscopique.

Ce résultat nous semble prometteur et nous encourage à approfondir les études en suivant ce protocole pour d’autres matériaux.

À titre d’exemple, une problématique qu’on envisage d’étudier est l’impact des produits cosmétiques sur l’élasticité de la peau. Notre idée est de réaliser ce genre de caractérisation sur des échantillons de peaux synthétiques traités de façons différentes et de vérifier si la dynamique microscopique montrera des différences liées au traitement réalisé et, éventuellement, avant le changement macroscopique.

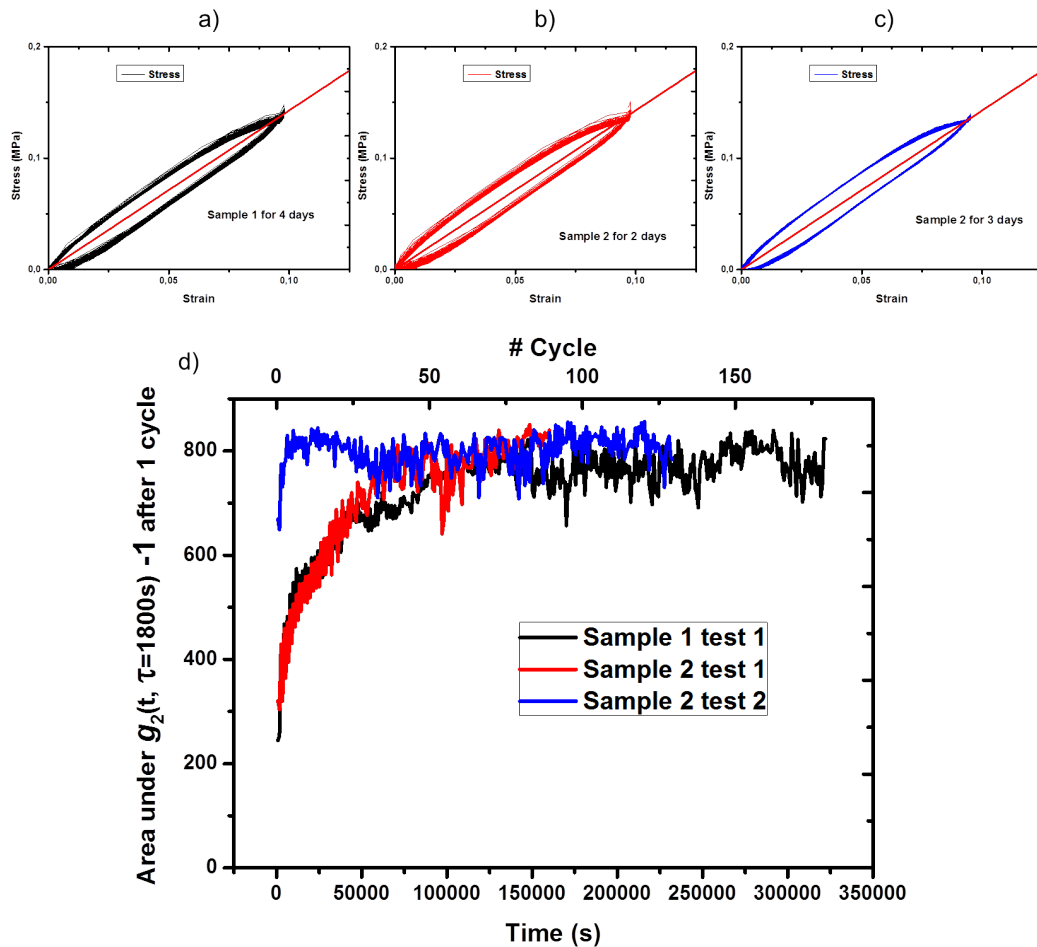
### PDMS réticulé

Dans le même esprit d’essai de fatigue, on a réalisé des essais sur deux échantillons de PDMS réticulés, préparés en suivant le protocole introduit dans la section 6.3 du chapitre 6.

L’essai mécanique consiste à imposer une succession de cycles de déformation nominale  $\varepsilon = 10\%$ , dans le régime élastique. Les figures 7.11a, 7.11b et 7.11c représentent la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour les trois essais réalisés, et la figure 7.11d représente l’aire sous la courbe  $g_2(t, \tau = 1800s) - 1$  intégrée sur chaque demi-cycle<sup>2</sup>.

Le fait qu’on n’a pas imposé le même nombre de cycles pour les trois essais est lié au fait qu’on explorait différents protocoles.

2. un cycle dure 1800s, 900s à un état déformé et 900s à un état relaxé.



**Figure 7.11** – a, b, c) Contrainte en fonction de la déformation.  
d) Aire sous la courbe  $g_2(t, \tau = 1800s) - 1$  intégrée sur chaque demi-cycle.

La courbe noire de la figure 7.11d décrit la dynamique microscopique de l'échantillon. On remarque l'existence d'un premier régime transitoire qui dure  $\approx 50$  cycles, ensuite la courbe retrouve un régime stationnaire jusqu'à la fin de l'essai après  $\approx 175$  cycles. Afin de vérifier la fiabilité de l'existence des deux régimes et qu'il ne s'agit pas simplement d'un artefact, on a refait le même essai (courbe rouge) sur un nouveau échantillon préparé exactement de la même façon. Cette vérification a permis de confirmer l'existence de deux régimes.

Lors du régime transitoire, l'aire décrivant la dynamique microscopique augmente d'un cycle à l'autre. Cela signifie que la dynamique ralentit en augmentant le nombre des cycles. Ce ralentissement peut être dû à deux raisons.

La première raison serait une mauvaise fixation de l'échantillon entre les mors. On pourrait imaginer que, au début de l'essai, des microglissements pourraient avoir lieu. Ces glissements vont diminuer au cours du temps une fois l'échantillon trouve une position d'équilibre. Néanmoins, cette hypothèse semble peu probable vu que ce régime dure  $\approx 50$  cycles ( $\approx 10000s$ ).

La deuxième cause peut être liée à l'existence de réarrangements microscopiques lo-

calisés irréversibles dans le régime élastique qui évoluent avec le nombre de cycles. Ce phénomène rappelle l'existence de "soft spots"/"hot spots" dans les systèmes amorphes, discutée dans la littérature. Ce phénomène a été mis en évidence, par exemple, dans les milieux granulaires lors des essais de cisaillement [21], ainsi que par des expériences numériques à travers un essai cyclique à basse fréquence sur un matériau vitreux [153]. Dans notre cas, on peut imaginer que des "soft spots" soient réarrangés lors des premiers cycles et qu'ils atteignent une configuration plus stable suite aux réarrangements. Le nombre de "soft spots" susceptibles de se réarranger diminuerait donc au cours du temps, ce qui expliquerait le ralentissement de la dynamique, jusqu'à atteindre un état stationnaire.

Afin de déterminer rigoureusement la cause provoquant ce premier régime, on a refait le même essai sur un échantillon déjà sollicité. Donc, si le régime transitoire subsiste, cela signifierait que ce régime est probablement lié à un artefact, tel qu'une mauvaise fixation de l'échantillon. Sinon (si le régime transitoire disparaît), cela signifierait que ce régime pourrait être expliqué par des arguments portants sur les "soft spots" évoqués ci-dessus.

La courbe bleue (fig. 7.11d) représente le dernier essai de fatigue sur le même échantillon sollicité lors de l'essai de la courbe rouge.

On remarque la disparition du régime transitoire, cela suggère fortement que ce régime est effectivement dû à un mécanisme de type "soft spots" et non pas à un artefact, tel qu'un problème de fixation de l'échantillon.

## 7.3 Actions de développement

### 7.3.1 Cartographie thermique

En espérant avoir mis en évidence l'intérêt et l'utilité d'étudier des matériaux sous sollicitation avec l'emploi simultané de différentes techniques permettant de sonder des quantités à différentes échelles, on présentera dans cette section un développement futur qui me semble très intéressant.

Comme perspective de développement et de recherche ultérieure, on envisage une version modernisée de l'instrument présenté dans chapitre 6. Une méthode qui s'avère particulièrement prometteuse consiste à coupler les mesures thermiques et mécaniques qu'on a exploitées au cours de cette thèse.

Cette approche va permettre de fournir une cartographie thermique [14] en plus du suivi de l'information macroscopique et la dynamique microscopique.

Pour ce faire, il est possible d'utiliser une caméra infra-rouge à double capteur, l'un thermique et l'autre optique (fig.7.12).



**Figure 7.12** – Exemple d'un couple d'images acquises avec la caméra thermique à double capteur.

Grâce au progrès technologique, cette possibilité est devenue envisageable étant donné la baisse des prix de ce type de caméra ainsi que l'amélioration des performances proposées. À titre d'exemple, la figure 7.12 a été réalisée en utilisant la caméra FLIR Duo, disponible au prix d'environ 940 euros.

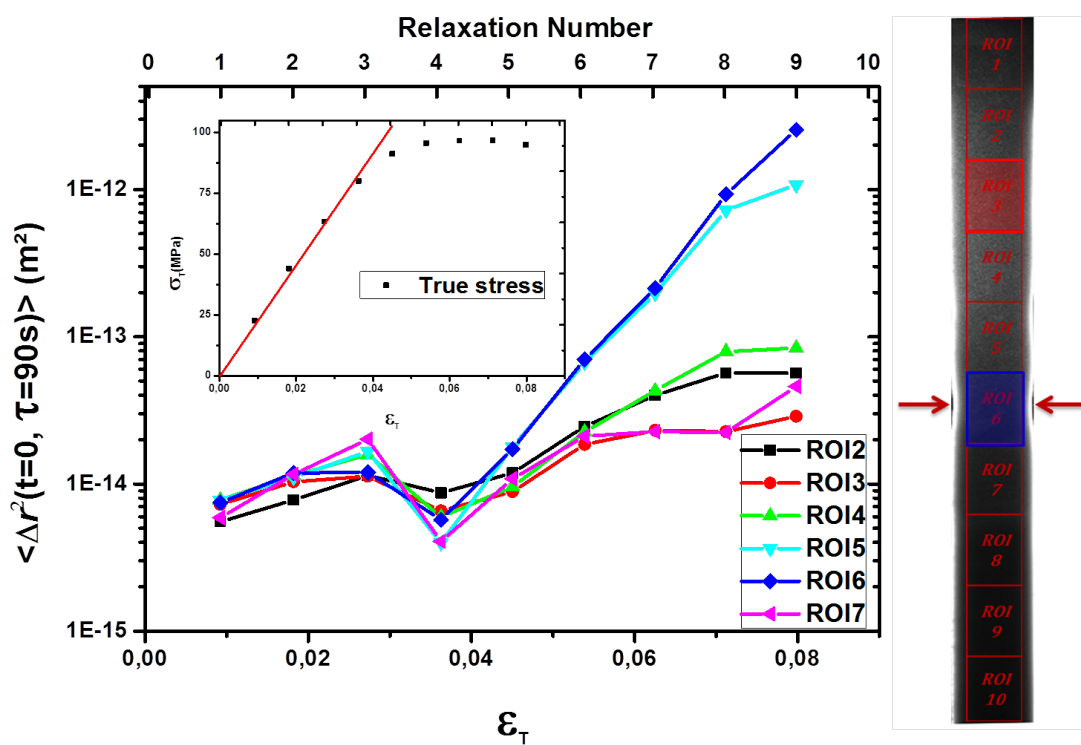
Je pense que cette perspective de développement est pleinement représentative de l'esprit de ma thèse et illustre parfaitement l'idée que j'ai essayé de véhiculer à travers l'association de différentes techniques qui permettent une caractérisation à différentes échelles.

# Annexes

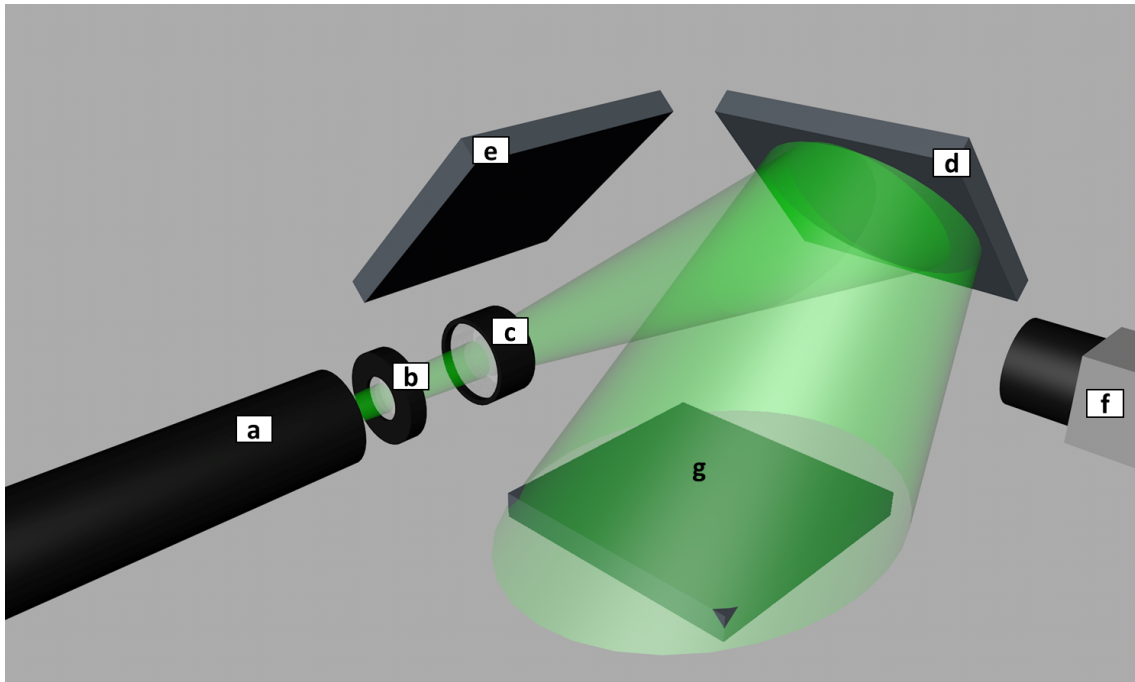
*"The harder thing to do and the right thing to do are usually the same thing "*

Steve Maraboli



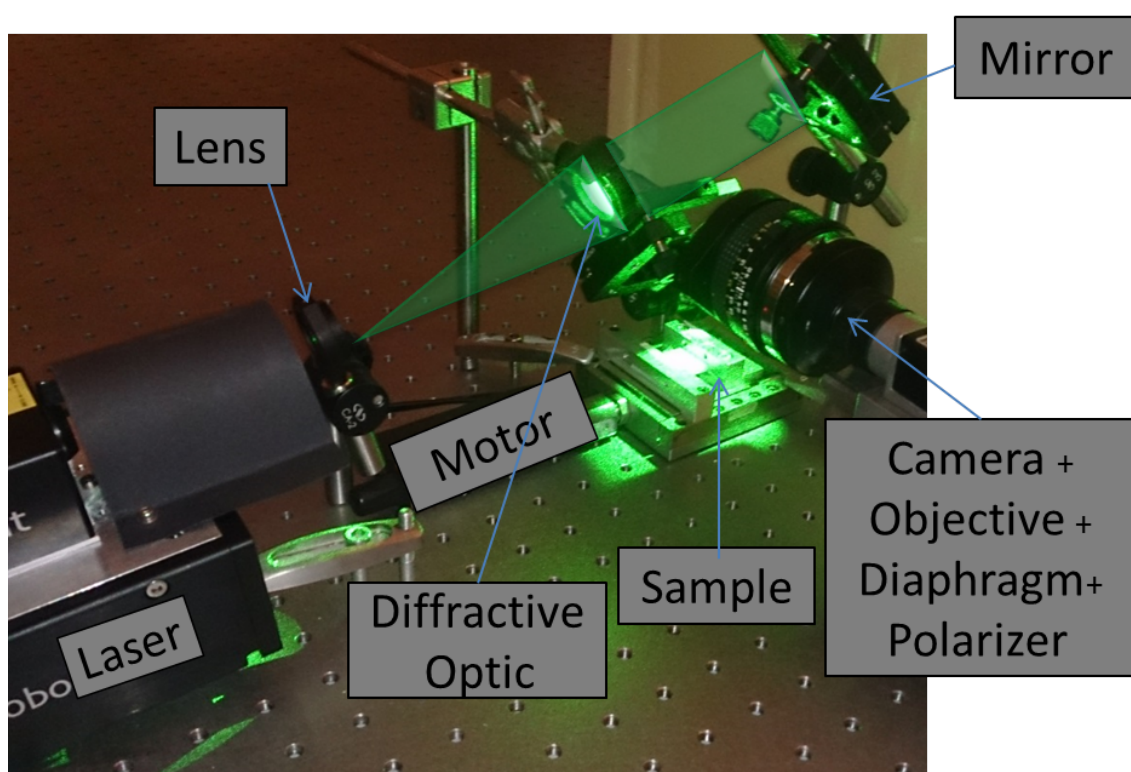


**Figure A.1** – Hétérogénéité spatiale de la dynamique microscopique : Déplacements carrés moyens lors d'une phase de relaxation  $\langle \Delta \vec{r}^2(t=0, \tau=90s) \rangle$  en fonction de la déformation imposée, pour différentes ROIs dont la position est indiquée dans l'image speckle à droite, qui met en évidence les ROIs et la zone de striction.

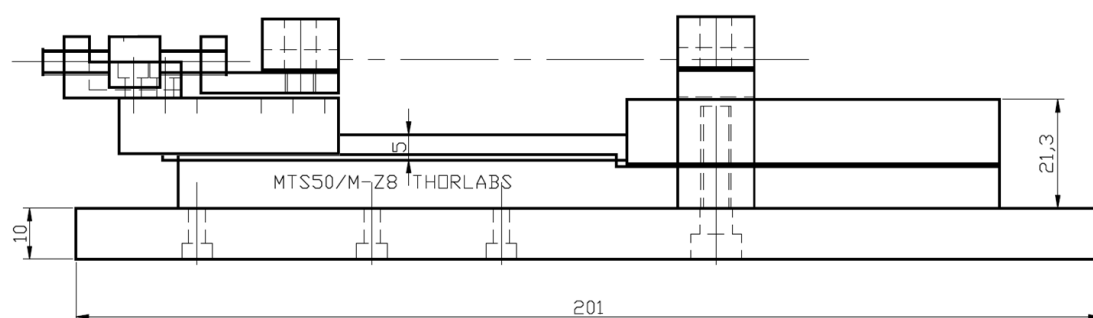


**Figure B.1** – Représentation schématique d'une configuration intermédiaire (photo fig. B.2) du développement de l'instrument présenté au chapitre 6 :

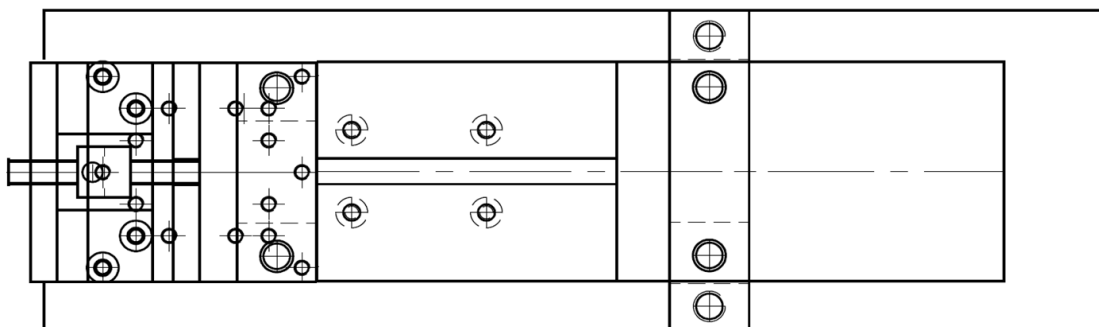
- a) Laser.
- b) Lentille divergente.
- c) Optique diffractive.
- d) Miroir permettant d'éclairer l'échantillon.
- e) Miroir permettant à la camera (f) d'imager l'échantillon.
- f) Caméra + diaphragme + objectif.
- g) L'échantillon fixé entre les mors de la machine de traction.



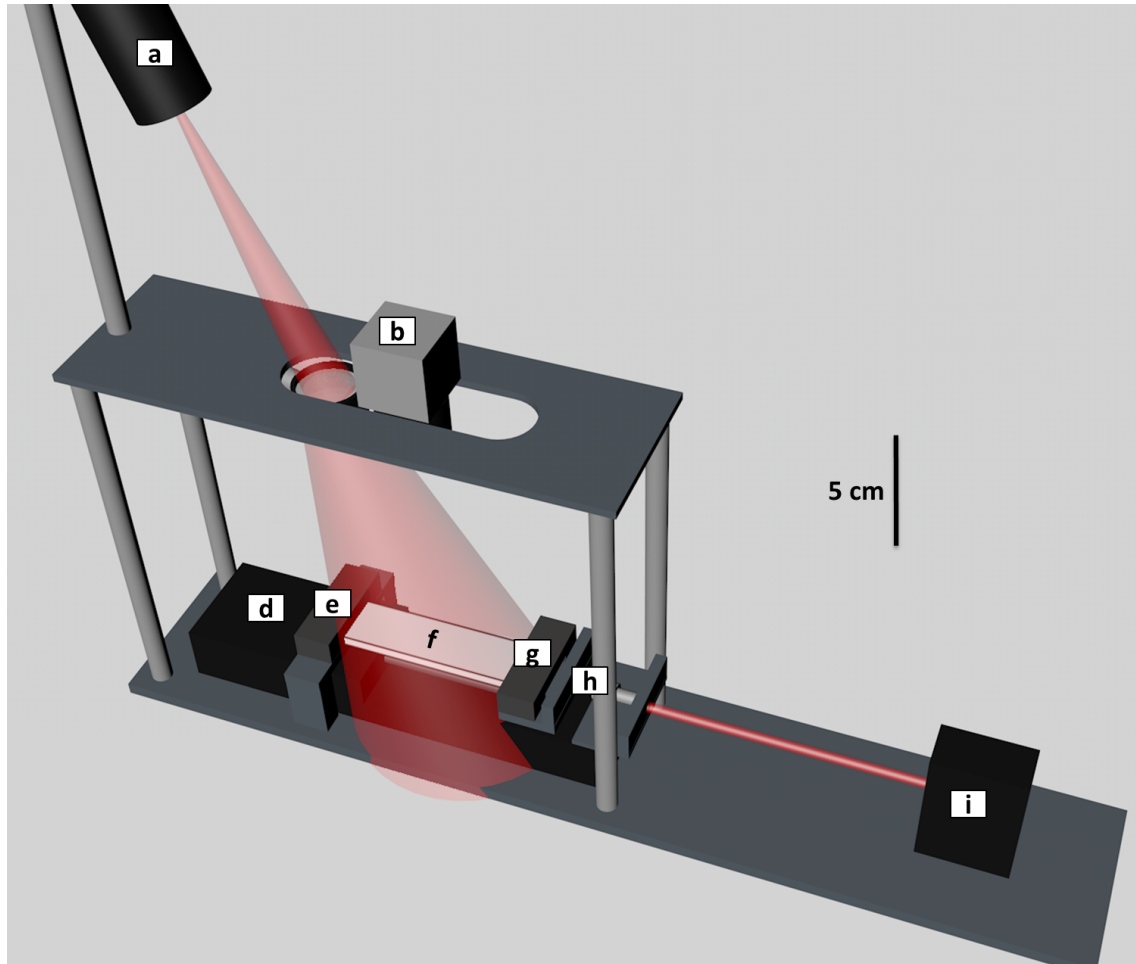
**Figure B.2** – Photo d'une configuration intermédiaire du développement de l'instrument présenté au chapitre 6.



**Figure B.3** – Vu de côté du plan du prototype développé (l'instrument présenté au chapitre 6).

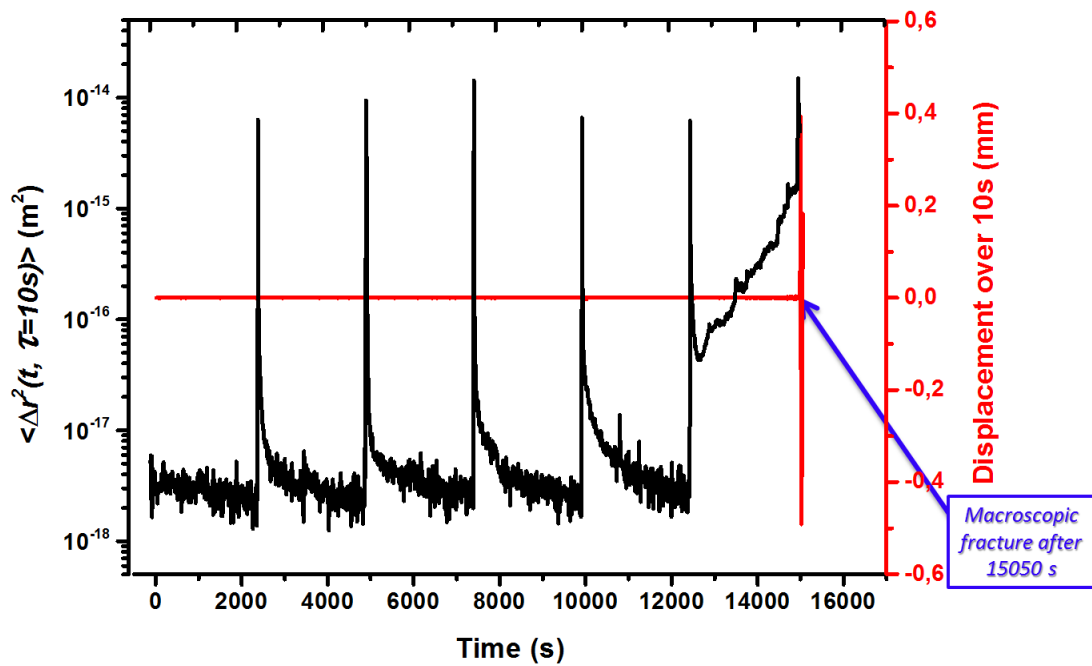


**Figure B.4** – Vu de dessus du plan du prototype développé (l'instrument présenté au chapitre 6).



**Figure B.5** – Représentation schématique du prototype développé, présenté au chapitre 6 :

- a) Laser.
- b) Caméra + diaphragme + objectif.
- d) Moteur.
- e) Mors fixe.
- f) Échantillon.
- g) Mors Mobile.
- h) Capteur de force.
- i) Capteur de déplacement laser.



**Figure C.1** – Les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta \vec{r}^2(t, \tau = 10s) \rangle$  et les déplacements rigides de la surface de l'échantillon  $\delta x(t, \tau = 10s)$ .

L'axe des ordonnées à droite (fig. C.1) représente les déplacements rigides de la surface de l'éprouvette. On remarque que pour les six premières phases de relaxations (jusqu'à  $t = 15000s$ ) l'échantillon est parfaitement fixé. C'est en imposant la septième traction à  $t = 15000s$  à 18.06% de déformation vraie, qu'on commence à mesurer des déplacements rigides et que 50s plus tard, l'échantillon se casse en deux morceaux à  $t = 15050s$ .

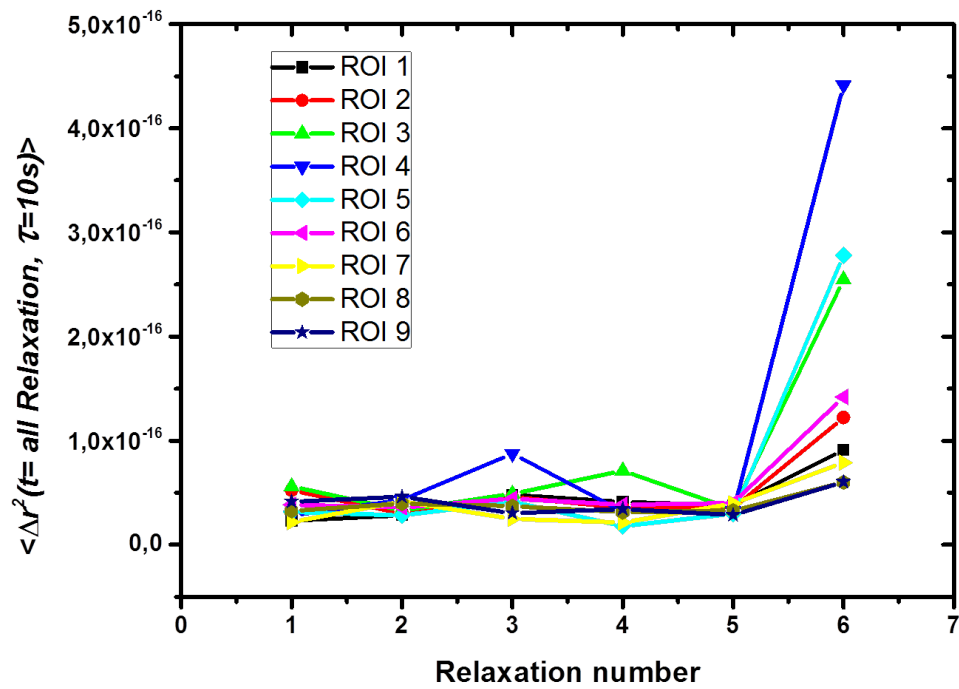
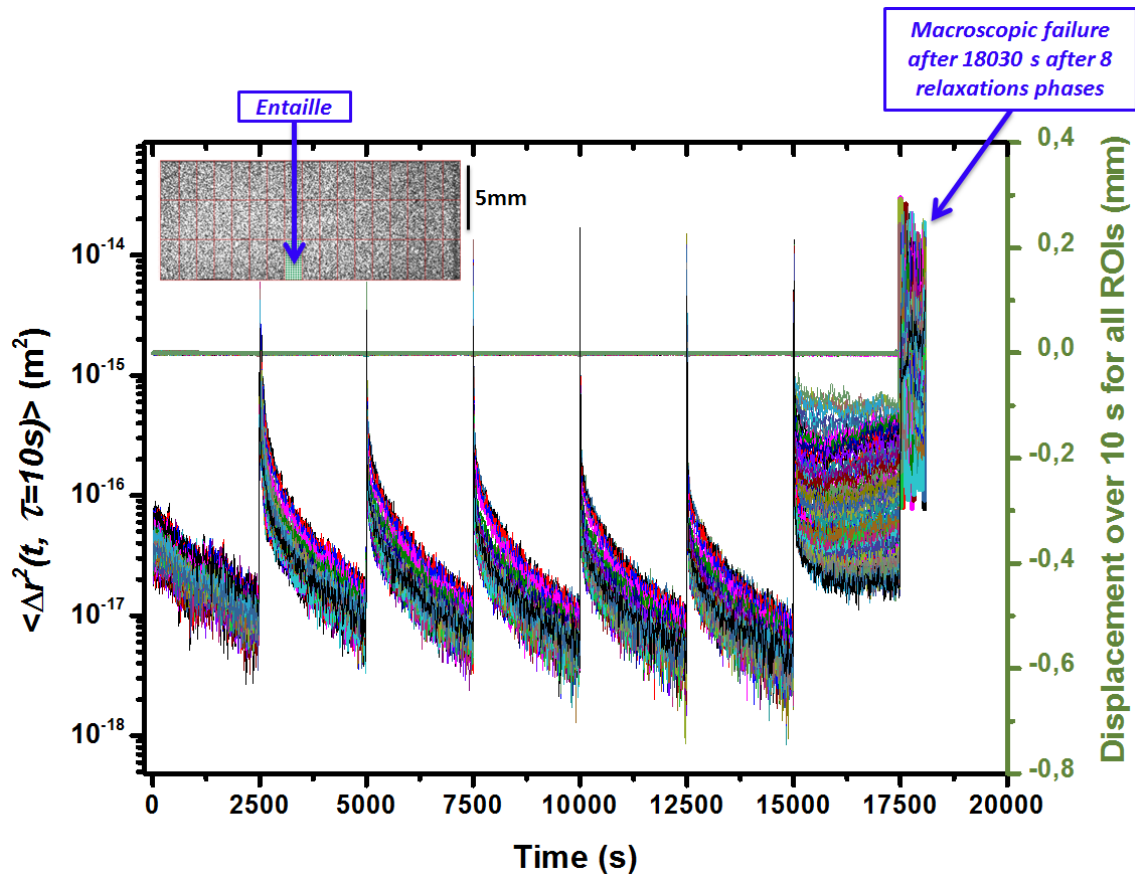


Figure C.2 – Moyenne de  $\langle \Delta r^2(t, \tau = 10s) \rangle$  pour  $t$  allant du début jusqu'à la fin de chaque phase de relaxation, pour toutes les ROIs.



**Figure C.3** – Les déplacements carrés moyens  $\langle \Delta r^2(t, \tau = 10s) \rangle$ , les déplacements rigides de la surface de l'échantillon  $\delta x(t, \tau = 10s)$  pour plusieurs ROIs et une image de speckle découpée en ROIs.

L'axe des ordonnées à droite (fig. C.3) représente les déplacements rigides de la surface de l'éprouvette pour toutes les ROIs analysées. On remarque que pour les sept premières phases de relaxations (jusqu'à  $t = 17500s$ ) l'échantillon est parfaitement fixé. À partir de la huitième phase de relaxation ( $t = 17500s$ ) à 20,78% de déformation vraie, on commence à mesurer des déplacements rigides qui correspondraient au début de la propagation de la fissure. 530s plus tard, l'échantillon est cassé en deux morceaux.





# Bibliographie

- [1] C. W. Macosko, *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*. Wiley-VCH Publishers, 1994.
- [2] M. T. Valentine, *Mechanical and microstructural properties of biological materials*. PhD thesis, Harvard University Cambridge, Massachusetts, 2003.
- [3] D. T. N. Chen, Q. Wen, P. A. Janmey, J. C. Crocker, and A. G. Yodh, “Rheology of Soft Materials,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 1, no. 1, pp. 301–322, 2010.
- [4] A. P. Borelli and R. J. Schmidt, *Advanced mechanics of materials*. New York : John Wiley & Sons, 6th ed., 2003.
- [5] K. J. Laidler, *The world of physical chemistry*. Oxford University Press, USA, 1993.
- [6] N. J. Coleman and D. Q. Craig, “Modulated temperature differential scanning calorimetry : A novel approach to pharmaceutical thermal analysis,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 135, no. 1, pp. 13 – 29, 1996.
- [7] A. P. Holt, P. J. Griffin, V. Bocharova, A. L. Agapov, A. E. Imel, M. D. Dadmun, J. R. Sangoro, and A. P. Sokolov, “Dynamics at the polymer/nanoparticle interface in poly (2-vinylpyridine)/silica nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 5, pp. 1837–1843, 2014.
- [8] R. Guillou, E. Le Bourhis, P. Goudeau, P. O. Renault, P. Godard, D. Faurie, G. Geandier, C. Mocuta, and D. Thiaudière, “Nano-structuration effect on the mechanical behavior of gold thin films studied by 2d synchrotron x-ray diffraction,” *Surface and Coatings Technology*, 2016.
- [9] B. Pan, K. Qian, H. Xie, and A. Asundi, “Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement : a review,” *Measurement Science and Technology*, vol. 20, no. 6, p. 062001, 2009.
- [10] S. Djaziri, S. Gleich, H. Bolvardi, C. Kirchlechner, M. Hans, C. Scheu, J. M. Schneider, and G. Dehm, “Are Mo<sub>2</sub>BC nanocrystalline coatings damage resistant? Insights from comparative tension experiments,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 289, pp. 213–218, 2016.

- [11] L. Farge, J. Boisse, J. Dillet, S. André, P-A. Albouy, and F. Meneau, "WAXS study of the lamellar/ fibrillar transition for a semicrystalline polymer deformed in tension in relation with the volume strain evolution," *Journal of Polymer Science : Polymer Physics*, 2015.
- [12] F. Addiego, S. Patlazhan, K. Wang, S. André, S. Bernstorff, and D. Ruch, "Time-resolved small-angle X-ray scattering study of void fraction evolution in high-density polyethylene during stress unloading and strain recovery : SAXS study of void fraction evolution in HDPE," *Polymer International*, vol. 64, no. 11, pp. 1513–1521, 2015.
- [13] L. Farge, S. André, F. Meneau, J. Dillet, and C. Cunat, "A Common Multiscale Feature of the Deformation Mechanisms of a Semicrystalline Polymer," *Macromolecules*, vol. 46, no. 24, pp. 9659–9668, 2013.
- [14] S. André, N. Renault, Y. Meshaka, and C. Cunat, "From the thermodynamics of constitutive laws to the thermomechanical experimental characterization of a semicrystalline polymer from IR imaging," *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, vol. 24, no. 1, pp. 1–20, 2012.
- [15] S. André, C. Baravian, N. Renault, and C. Cunat, "In situ mechanical characterization of polymers with the association of three optical techniques," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 7, p. 071919, 2007.
- [16] C. Baravian, S. André, N. Renault, N. Moumini, and C. Cunat, "Optical techniques for in situ dynamical investigation of plastic damage," *Rheologica Acta*, vol. 47, no. 5-6, pp. 555–564, 2008.
- [17] M. Erpelding, A. Amon, and J. Crassous, "Diffusive wave spectroscopy applied to the spatially resolved deformation of a solid," *Physical Review E*, vol. 78, no. 4, 2008.
- [18] M. Erpelding, B. Dollet, A. Faisant, J. Crassous, and A. Amon, "Diffusing-Wave Spectroscopy Contribution to Strain Analysis : Diffusing-Wave Spectroscopy Contribution to Strain Analysis," *Strain*, vol. 49, no. 2, pp. 167–174, 2013.
- [19] A. Le Bouil, A. Amon, S. McNamara, and J. Crassous, "Emergence of Cooperativity in Plasticity of Soft Glassy Materials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 24, p. 246001, 2014.
- [20] A. Le Bouil, A. Amon, J.-C. Sangleboeuf, H. Orain, P. Bésuelle, G. Viggiani, P. Chasle, and J. Crassous, "A biaxial apparatus for the study of heterogeneous and intermittent strains in granular materials," *Granular Matter*, vol. 16, no. 1, pp. 1–8, 2014.
- [21] A. Amon, V. B. Nguyen, A. Bruand, J. Crassous, and E. Clément, "Hot Spots in an Athermal System," *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 13, 2012.
- [22] P. Snabre and D. Habouzit, "Chauffage, endommagement et exsudation des matériaux semi-cristallins à base de corps gras," *21ème Congrès Français de Mécanique, 26 au 30 août 2013, Bordeaux, France (FR)*, 2013.

- [23] A. Kermarec, *Exsudation et rhéophysique des matériaux hétérogènes solide/liquide à base de corps gras*. PhD thesis, Université Bourdeaux 1, 2011.
- [24] M.-Y. Nagazi, G. Brambilla, G. Meunier, P. Margueres, J.-N. Perie, and L. Cipelletti, “Space-resolved diffusing wave spectroscopy measurements of the macroscopic deformation and the microscopic dynamics in tensile strain tests,” *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 88, pp. 5 – 12, 2017.
- [25] C. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley Science Paperback Series.
- [26] P. N. Pusey, “Using General Principles,” in *Neutrons, X-Rays and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (N. H. D. Series, ed.), ch. 1, 2002.
- [27] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation : Physical Chemistry : A Series of Monographs*. Academic Press, 2013.
- [28] P. N. Pusey, “Dynamic Light Scattering,” in *Neutrons, X-Rays and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (N. H. D. Series, ed.), no. May, ch. 9, 2002.
- [29] J. W. Goodman, *Statistical properties of laser speckles patterns*. Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- [30] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering (With application to Chemistry, Biology, and Physics)*. 1976.
- [31] D. A. Weitz and D. J. Pine, “Diffusing-wave spectroscopy,” in *Dynamic Light Scattering* (W. Brown, ed.), Oxford : Clarendon Press, 1993.
- [32] H. Bissig, *Dynamics of two evolving systems : coarsening foam and attractive colloidal particles*. PhD thesis, University of Fribourg, 2004.
- [33] S. Kirsch, V. Frenz, W. Schärtl, E. Bartsch, and H. Sillescu, “Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, pp. 1758–1761, 1996.
- [34] E. Bartsch, V. Frenz, J. Baschnagel, W. Schärtl, and H. Sillescu, “The glass transition dynamics of polymer micronetwork colloids. A mode coupling analysis,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 3743–3756, 1997.
- [35] L. Cipelletti and D. A. Weitz, “Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, pp. 3214–3221, 1999.
- [36] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D. J. Pine, “Multispeckle diffusing-wave spectroscopy : A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, pp. 2336–2344, 2002.

- [37] A. Duri, *Dynamique spatialement et temporellement hétérogène dans la relaxation lente de la matière molle vitreuse*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2006.
- [38] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, and L. Cipelletti, “Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics,” *Physical Review E*, vol. 72, no. 5, p. 051401, 2005.
- [39] V. Roger, *Viscosité et dynamique microscopique dans les suspensions colloïdales concentrées*. PhD thesis, Université de Montpellier, 2015.
- [40] A. Duri, B. Pierre, L. Cipelletti, B. H., and V. Trappe, “Fluctuations and noise in time-resolved light scattering experiments : measuring temporally heterogeneous dynamics,” *Fluctuation and noise Letters*.
- [41] A. Duri, D. A. Sessoms, V. Trappe, and L. Cipelletti, “Resolving Long-Range Spatial Correlations in Jammed Colloidal Systems Using Photon Correlation Imaging,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 8, p. 085702, 2009.
- [42] L. Cipelletti, G. Brambilla, S. Maccarrone, and S. Caroff, “Simultaneous measurement of the microscopic dynamics and the mesoscopic displacement field in soft systems by speckle imaging,” *Optics Express*, vol. 21, no. 19, p. 22353, 2013.
- [43] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in C. The art of scientific computing*. 1992.
- [44] L. Cipelletti, “Method and Device for Characterizing the Internal Dynamics of a Sample of Material in the Presence of a Rigid Displacement,” 2012.
- [45] T. M. Lehmann, C. Gönner, and K. Spitzer, “Survey : Interpolation methods in medical image processing,” *IEEE Transactions on Medical Imaging*, vol. 18, pp. 1049–1075, 1999.
- [46] A. G. Marangoni and L. H. Wesdorp, *Structure and Properties of Fat Crystal Networks, Second Edition*. CRC Press, 2012.
- [47] S. Beckett, *The Science of Chocolate*. Royal Society of Chemistry, 2000.
- [48] D. Tang and A. G. Marangoni, “Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks,” *Trends in Food Science & Technology*, vol. 18, no. 9, pp. 474–483, 2007.
- [49] G. G. Rye, J. W. Litwinenko, and A. G. Marangoni, “Fat Crystal Networks,” in *Bailey’s Industrial Oil and Fat Products* (F. Shahidi, ed.), Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [50] J. F. Toro-Vazquez, E. Rangel-Vargas, E. Dibildox-Alvarado, and M. A. Charó-Alonso, “Crystallization of cocoa butter with and without polar lipids evaluated by rheometry, calorimetry and polarized light microscopy,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 107, no. 9, pp. 641–655, 2005.

- [51] K. van Malssen, A. van Langevelde, R. Peschar, and H. Schenk, "Phase behavior and extended phase scheme of static cocoa butter investigated with real-time X-ray powder diffraction," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 76, no. 6, pp. 669–676, 1999.
- [52] C. Loisel, G. Keller, G. Lecq, C. Bourgaux, and M. Ollivon, "Phase transitions and polymorphism of cocoa butter," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 75, no. 4, pp. 425–439, 1998.
- [53] B. J. D. Le Reverend, *Modelling of the phase change kinetics of cocoa butter in chocolate and application to confectionery manufacturing*. PhD thesis, University of Birmingham, 2009.
- [54] R. L. Wille and E. S. Lutton, "Polymorphism of cocoa butter," *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 43, no. 8, pp. 491–496, 1966.
- [55] S. M. Hodge and D. Rousseau, "Fat bloom formation and characterization in milk chocolate observed by atomic force microscopy," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 79, no. 11, pp. 1115–1121, 2002.
- [56] F. Debaste, Y. Kegelaers, S. Liégeois, H. B. Amor, and V. Halloin, "Contribution to the modelling of chocolate tempering process," *Journal of food engineering*, vol. 88, no. 4, pp. 568–575, 2008.
- [57] C. Loisel, G. Keller, G. Lecq, B. Launay, and M. Ollivon, "Tempering of chocolate in a scraped surface heat exchanger," *Journal of food science*, vol. 62, no. 4, pp. 773–780, 1997.
- [58] E. O. Afoakwa, A. Paterson, M. Fowler, and J. Vieira, "Influence of tempering and fat crystallization behaviours on microstructural and melting properties in dark chocolate systems," *Food Research International*, vol. 42, no. 1, pp. 200–209, 2009.
- [59] C. Loisel, G. Lecq, G. Ponchel, G. Keller, and M. Ollivon, "Fat bloom and chocolate structure studied by mercury porosimetry," *Journal of Food Science*, vol. 62, no. 4, pp. 781–788, 1997.
- [60] F. Wang, Y. Liu, L. Shan, Q. Jin, X. Wang, and L. Li, "Blooming in Cocoa Butter Substitutes Based Compound Chocolate : Investigations on Composition, Morphology and Melting Behavior," *J Am Oil Chem Soc*, vol. 87, no. 10, pp. 1137–1143, 2010.
- [61] S. Sonwai and D. Rousseau, "Structure evolution and bloom formation in tempered cocoa butter during long-term storage," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 108, no. 9, pp. 735–745, 2006.
- [62] A. Ali, J. Selamat, Y. C. Man, and A. M. Suria, "Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate," *Food Chemistry*, vol. 72, no. 4, pp. 491–497, 2001.

- [63] B. J. James and B. G. Smith, "Surface structure and composition of fresh and bloomed chocolate analysed using X-ray photoelectron spectroscopy, cryo-scanning electron microscopy and environmental scanning electron microscopy," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 42, no. 5, pp. 929–937, 2009.
- [64] C. Loisel, G. Lecq, G. Keller, and M. Ollivon, "Dynamic crystallization of dark chocolate as affected by temperature and lipid additives," *Journal of food science*, vol. 63, no. 1, pp. 73–79, 1998.
- [65] V. A. Fernandes, A. J. Müller, and A. J. Sandoval, "Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions," *Journal of Food Engineering*, vol. 116, no. 1, pp. 97–108, 2013.
- [66] M. Bourne, *Food Texture and Viscosity : Concept and Measurement*. Academic Press, 2002.
- [67] A. Wright, M. Scanlon, R. Hartel, and A. Marangoni, "Rheological Properties of Milkfat and Butter," *Journal of Food Science*, vol. 66, no. 8, pp. 1056–1071, 2001.
- [68] G. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [69] M. H. A. Jahurul, I. S. M. Zaidul, N. A. Nik Norulaini, F. Sahena, M. Z. Abedin, A. Mohamed, and A. K. Mohd Omar, "Hard cocoa butter replacers from mango seed fat and palm stearin," *Food Chemistry*, vol. 154, pp. 323–329, 2014.
- [70] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [71] S. K. Reinke, S. V. Roth, G. Santoro, J. Vieira, S. Heinrich, and S. Palzer, "Tracking Structural Changes in Lipid-based Multicomponent Food Materials due to Oil Migration by Microfocus Small-Angle X-ray Scattering," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 18, pp. 9929–9936, 2015.
- [72] E. Brosio, F. Conti, A. D. Nola, and S. Sykora, "A pulsed low resolution NMR study on crystallization and melting processes of cocoa butter," *J Am Oil Chem Soc*, vol. 57, no. 2, pp. 78–82, 1980.
- [73] R. J. Abraham, *Nuclear Magnetic Resonance*. Royal Society of Chemistry, 1978.
- [74] E. d. Silva, E. R. T. d. Silva, M. Muramatsu, and S. C. d. S. Lannes, "Transient process in ice creams evaluated by laser speckles," *Food Research International*, vol. 43, no. 5, pp. 1470–1475, 2010.
- [75] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer physics*. 2003.
- [76] F. L. Matthews and R. D. Rawlings, *Composite materials : engineering and science*. 1999.

- [77] A. Shlomo, "Amorphous solids : their structure, lattice dynamics and elasticity," *Physics Reports* 296 65-236, I. Procaccia, 1997.
- [78] L. Cangémi and Y. Meimon, "A mesoscopic continuum modelling for the behaviour of semicrystalline polymers for structural applications," *Mécanique and Industries* 3 557–570, 2002.
- [79] M.-Y. Nagazi, "Etude des propriétés mécaniques d'un polymère-composite par des techniques optiques de diffusion multiple de la lumière," Rapport de fin d'étude, INSAT, 2013.
- [80] A. Blaise, *Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomographie X et diffusion de lumière polarisée*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy-1, 2011.
- [81] J.-L. Halary, F. Lauprêtre, and L. Monnerie, *Mécanique des matériaux polymères*. Belin, 2008.
- [82] H. Medhioub Rekik, *Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion X aux petits angles d'un polymère époxyde -Contribution à l'étude des propriétés électriques*. PhD thesis, Faculté des Sciences de Sfax et Le Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris, 2009.
- [83] A. Blaise, S. André, P. Delobelle, Y. Meshaka, and C. Cunat, "Identification of the true elastic modulus of high density polyethylene from tensile tests using an appropriate reduced model of the elastoviscoplastic behavior," *arXiv*, 2012.
- [84] R. Ourahmoune, *Contribution à la compréhension de la fonctionnalisation mécanique de surface des composites à matrice thermoplastique (PEEK) destinés à l'assemblage par collage*. PhD thesis, Université de Lyon, 2012.
- [85] H. Abdizadeh, *Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse*. PhD thesis, Politecnico di Torino, 1997.
- [86] L. Rabemananjara, *Étude de l'influence de la vitesse de déformation sur la réponse à l'indentation des matériaux polymères*. PhD thesis, Université Rennes 1, 2015.
- [87] J. v. Van Dommelen, D. M. Parks, M. C. Boyce, W. A. M. Brekelmans, and F. P. T. Baaijens, "Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semi-crystalline polymers," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 51, no. 3, pp. 519–541, 2003.
- [88] S. Chaudemanche, M. Ponçot, S. André, A. Dahoun, and P. Bourson, "Evolution of the Raman backscattered intensity used to analyze the micromechanisms of deformation of various polypropylene blends in situ during a uniaxial tensile test : Raman intensity to analyze deformation of polypropylene blends," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, no. 5, pp. 369–376, 2014.



- [89] F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell, and J.-M. Hiver, "Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene," *Polymer*, vol. 47, no. 12, pp. 4387–4399, 2006.
- [90] D. Li, H. Garmestani, R. Alamo, and S. Kalidindi, "The role of crystallinity in the crystallographic texture evolution of polyethylenes during tensile deformation," *Polymer*, vol. 44, no. 18, pp. 5355–5367, 2003.
- [91] A. L. Volynskii, T. E. Grokhovskaya, A. I. Kulebyakina, A. V. Bol'shakova, and N. F. Bakeev, "Visualization of structural rearrangements during annealing of solvent-crazed poly(ethylene terephthalate)," *Polymer Science Series A*, vol. 49, no. 7, pp. 816–827, 2007.
- [92] M. Parsons, E. V. Stepanov, A. Hiltner, and E. Baer, "The damage zone ahead of the arrested crack in polyethylene resins," *Journal of materials science*, vol. 36, no. 24, pp. 5747–5755, 2001.
- [93] C. Lechat, A. R. Bunsell, P. Davies, and A. Piant, "Mechanical behaviour of polyethylene terephthalate et polyethylene naphthalate fibres under cyclic loading," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 6, pp. 1745–1756, 2006.
- [94] J. M. Schultz, *Polymer materials science*. Prentice Hall, 1974.
- [95] J. Aucher, *Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable*. PhD thesis, INSA de Rouen, 2009.
- [96] K. Friedrich, "Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics," in *Crazing in Polymers*, pp. 225–274, Springer, 1983.
- [97] J. Villoutreix, *Polyetherethercetone PEEK*. Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
- [98] I. Giraud, *Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : influence sur le comportement mécanique des composites PEEK/fibres de carbone*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
- [99] J. Galvan-Miyoshi and R. Castillo, "Absolute values of transport mean free path of light in non-absorbing media using transmission and reflectance measurements," *Revista mexicana de física*, vol. 54, no. 3, pp. 257–264, 2008.
- [100] M. Tourbin, "Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture," 2006.
- [101] J. Dillet, *Caractérisation de milieux diffusants en écoulement par transport incohérent de lumière polarisée*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy-1, 2007.
- [102] J. Mougel, *Rhéoptique. Transport incohérent de la lumière dans les milieux aléatoires ; application à la caractérisation dynamique d'émulsions concentrées*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy-1, 2006.

- [103] P. Somasundaran, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. CRC Press, 2006.
- [104] F. Boyer, *Développement de nanocomposites et composites de fibres de carbone/PEEK/nanotubes de carbones : caractérisations mécanique et électrique*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [105] N. Albérola, P. Mélé, and C. Bas, “Tensile mechanical properties of peek over a wide range of strain rates—part ii,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, pp. 1053–1059, 1997.
- [106] C. Thomas, *Microscopie à force atomique in situ et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006.
- [107] A. E. Langroudi, *Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse*. PhD thesis, L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON, 1999.
- [108] C. Thomas, R. Seguela, F. Detrez, V. Miri, and C. Vanmansart, “Plastic deformation of spherulitic semi-crystalline polymers : An in situ AFM study of polybutene under tensile drawing,” *Polymer*, vol. 50, no. 15, pp. 3714–3723, 2009.
- [109] F. Detrez, S. Cantournet, and R. Séguéla, “A constitutive model for semi-crystalline polymer deformation involving lamellar fragmentation,” *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 338, no. 12, pp. 681–687, 2010.
- [110] L. Scodellaro, *Endommagement par cavitation du polypropylène renforcé au choc par des particules d'élastomère*. PhD thesis, Université Louis Pasteur-Strasbourg I, 2001.
- [111] L. Farge, S. Andre, A. Pawlak, C. Baravian, S. C. Irvine, and A.-M. Philippe, “A study of the deformation-induced whitening phenomenon for cavitating and non-cavitating semicrystalline polymers,” *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 51, no. 10, pp. 826–841, 2013.
- [112] L. Laiarinandrasana, T. F. Morgeneyer, H. Proudhon, and C. Regrain, “Damage of semicrystalline polyamide 6 assessed by 3d X-ray tomography : From microstructural evolution to constitutive modeling,” *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 48, no. 13, pp. 1516–1525, 2010.
- [113] S. Humbert, O. Lame, J. M. Chenal, C. Rochas, and G. Vigier, “New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers : In-Situ SAXS Measurements,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 17, pp. 7212–7221, 2010.
- [114] T. F. Morgeneyer, H. Proudhon, P. Cloetens, W. Ludwig, Q. Roirand, L. Laiarinandrasana, and E. Maire, “Nanovoid morphology and distribution in deformed HDPE studied by magnified synchrotron radiation holotomography,” *Polymer*, vol. 55, no. 25, pp. 6439–6443, 2014.
- [115] R. Schirrer, “Les craquelures dans les polymères,” *Introduction à la mécanique des polymères, 1ère édition, G'Sell, C. et Haudin, JM, France*, pp. 395–404, 1995.

- [116] S. Géhant and R. Schirrer, "Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 37, no. 2, pp. 113–126, 1999.
- [117] M. F. Butler, A. M. Donald, and A. J. Ryan, "Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation—II. Cold drawing of linear polyethylene," *Polymer*, vol. 39, no. 1, pp. 39–52, 1998.
- [118] R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson, "Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between," *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 456–459, 2005.
- [119] G. Nemoz, M. Jarrigeon, and G. Vallet, "Propriétés mécaniques dynamiques des polymères semi-cristallins," *Revue de Physique Appliquée*, pp. 849–854, 1977.
- [120] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. CORNELL UNIVERSITY PRESS, 1979.
- [121] C. Bas, "Identification de paramètres microstructuraux en relation avec les propriétés fonctionnelles des polymères amorphes : de la spectrométrie mécanique dynamique à la spectroscopie d'annihilation des positons," *Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches*, 2009.
- [122] C. Bas, M. Fugier, N. D. Alberola, and others, "Reinforcement effect and molecular motions in semicrystalline PEEK films : Mechanical and physical modelings. I," *Journal of applied polymer science*, vol. 64, no. 6, pp. 1041–1052, 1997.
- [123] F. Saint-antonin, "Essais de relaxation isotherme," *Technique de l'ingénieur*, 1997.
- [124] F. Detrez, S. Cantournet, and R. Seguela, "Plasticity/damage coupling in semicrystalline polymers prior to yielding : Micromechanisms and damage law identification," *Polymer*, vol. 52, no. 9, pp. 1998–2008, 2011.
- [125] S. Jabbari-Farouji, J. Rottler, O. Lame, A. Makke, M. Perez, and J.-L. Barrat, "Plastic deformation mechanisms of semicrystalline and amorphous polymers," *ACS Macro Letters*, vol. 4, no. 2, pp. 147–150, 2015.
- [126] S. Lee and G. C. Rutledge, "Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by molecular simulation," *Macromolecules*, vol. 44, no. 8, pp. 3096–3108, 2011.
- [127] H. Eyring, "Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 4, no. 4, p. 283, 1936.
- [128] W. Zhang, C. W. Brian, and L. Yu, "Fast Surface Diffusion of Amorphous *o*-Terphenyl and Its Competition with Viscous Flow in Surface Evolution," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 15, pp. 5071–5078, 2015.
- [129] H.-N. Lee, F. Paeng, S. Swallen, and M. Ediger, "Direct measurement of molecular mobility in actively deformed polymer glasses," *Science*, vol. 323, no. 5911, pp. 231–234, 2009.

- [130] F. Saint-antonin, "Essais de fluage," *Technique de l'ingénieur*, 1995.
- [131] A. J. Kinloch, *Fracture behaviour of polymers*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [132] C. Creton and M. Ciccotti, "Fracture and adhesion of soft materials : a review," *Reports on Progress in Physics*, vol. 79, no. 4, p. 046601, 2016.
- [133] R. P. Kambour, "Mechanism of fracture in glassy polymers. II. Survey of crazing response during crack propagation in several polymers," *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.*, vol. 4, no. 1, pp. 17–24, 1966.
- [134] D. Hull, "Effect of crazes on the propagation of cracks in polystyrene," *J Mater Sci*, vol. 5, no. 4, pp. 357–363, 1970.
- [135] S. Trabelsi, P-A. Albouy, and J. Rault, "Stress-Induced Crystallization around a Crack Tip in Natural Rubber," *Macromolecules*, vol. 35, no. 27, pp. 10054–10061, 2002.
- [136] A. Cristiano, A. Marcellan, R. Long, C.-Y. Hui, J. Stolk, and C. Creton, "An experimental investigation of fracture by cavitation of model elastomeric networks," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 48, no. 13, pp. 1409–1422, 2010.
- [137] S. Wu, "Phase structure and adhesion in polymer blends : a criterion for rubber toughening," *Polymer*, vol. 26, no. 12, pp. 1855–1863, 1985.
- [138] H. Zhang, A. K. Scholz, J. de Crevoisier, D. Berghezan, T. Narayanan, E. J. Kramer, and C. Creton, "Nanocavitation around a crack tip in a soft nanocomposite : A scanning microbeam small angle X-ray scattering study," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 53, no. 6, pp. 422–429, 2015.
- [139] S. Mzabi, D. Berghezan, S. Roux, F. Hild, and C. Creton, "A critical local energy release rate criterion for fatigue fracture of elastomers," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 49, no. 21, pp. 1518–1524, 2011.
- [140] Etienne Ducrot, Y. Chen, M. Bulters, R. P. Sijbesma, and C. Creton, "Toughening elastomers with sacrificial bonds and watching them break," *Science*, vol. 344, no. 6180, pp. 186–189, 2014.
- [141] A. Garcimartin, A. Guarino, L. Bellon, and S. Ciliberto, "Statistical properties of fracture precursors," *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 17, p. 3202, 1997.
- [142] A. Guarino, A. Garcimartin, and S. Ciliberto, "An experimental test of the critical behaviour of fracture precursors," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 6, no. 1, pp. 13–24, 1998.
- [143] A. Guarino, S. Ciliberto, A. Garcimartin, M. Zei, and R. Scorretti, "Failure time and critical behaviour of fracture precursors in heterogeneous materials," *The European Physical Journal B*, vol. 26, no. 2, pp. 141–151, 2002.

- [144] S. Deschanel, *Dynamique des précurseurs de la rupture des matériaux hétérogènes : application aux mousses polymères vitreuses*. PhD thesis, ENS de Lyon, 2007.
- [145] D. Armani, C. Liu, and N. Aluru, “Re-configurable fluid circuits by PDMS elastomer micromachining,” in *Micro Electro Mechanical Systems, 1999. MEMS’99. Twelfth IEEE International Conference on*, pp. 222–227, Ieee, 1999.
- [146] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, and M. C. Tracey, “Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 24, no. 3, p. 035017, 2014.
- [147] C. M. Harris and A. G. Piersol, *Harris’ shock and vibration handbook*, vol. 5. McGraw-Hill New York, 2002.
- [148] P. C. Painter and M. M. Coleman, *Essentials of polymer science and engineering*. DEStech Publications, Inc, 2008.
- [149] H. M. v. d. Kooij, R. Fokkink, J. v. d. Gucht, and J. Sprakel, “Quantitative imaging of heterogeneous dynamics in drying and aging paints,” *Scientific Reports*, vol. 6, p. 34383, 2016.
- [150] L. Brunel, A. Brun, P. Snabre, and L. Cipelletti, “Adaptive Speckle Imaging Interferometry : a new technique for the analysis of microstructure dynamics, drying processes and coating formation,” *Optics express*, vol. 15, no. 23, pp. 15250–15259, 2007.
- [151] P. Zakharov and F. Scheffold, “Monitoring spatially heterogeneous dynamics in a drying colloidal thin film,” *Soft Materials*, vol. 8, no. 2, pp. 102–113, 2010.
- [152] G. P. Baeza, A.-C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, M. Couty, and J. Oberdisse, “Multiscale filler structure in simplified industrial nanocomposite silica/sbr systems studied by saxs and tem,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 1, pp. 317–329, 2012.
- [153] M. L. Manning and A. J. Liu, “Vibrational Modes Identify Soft Spots in a Sheared Disordered Packing,” *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 10, 2011.



## Cartographie de la dynamique microscopique dans la matière molle sous sollicitation

**Résumé :** Au cours de ce travail, nous avons proposé une caractérisation "multi-échelle" des matériaux mous à travers des montages originaux permettant la mesure simultanée des quantités macroscopiques et microscopiques. Dans une première partie de nos travaux, nous avons associé une méthode optique introduite récemment, la diffusion multiple de la lumière résolue spatialement (*PCI-DWS*), avec une sollicitation thermique, afin de suivre l'évolution de la microstructure d'échantillons à base de corps gras lors d'une rampe de température. Ces expériences ont permis d'identifier des transitions de phase par *PCI-DWS* et de les localiser spatialement dans des échantillons hétérogènes. Dans une deuxième série d'expériences, la même méthode optique a été couplée à des essais mécaniques réalisés avec une machine de traction commerciale. Pour des éprouvettes de polymère semi-cristallin, nous avons mesuré la déformation de l'éprouvette par *PCI-DWS*, sans avoir recours à des marqueurs de surface, contrairement aux méthodes d'imagerie couramment utilisées. Pour le même polymère, nous avons suivi la dynamique microscopique lors d'essais de traction dans les deux régimes, élastique et plastique. Nous avons montré que la dynamique microscopique et la relaxation de la contrainte lors de tests de traction à déformation imposée sont liées par une relation étonnément simple, que nous avons pu modéliser. Dans une dernière partie de la thèse, nous avons conçu et réalisé un prototype d'instrument permettant de mesurer simultanément la dynamique microscopique, la force et le déplacement lors d'essais de traction sur des élastomères. Grâce à cet instrument, nous avons pu mettre en évidence l'existence de précurseurs dynamiques microscopiques qui précèdent de milliers de secondes l'apparition de signes macroscopiques de la défaillance du matériau.

**Mots clés :** Caractérisation "multi-échelle", Essai mécanique, Sollicitation thermique, Rhéologie, Diffusion multiple de la lumière résolue spatialement (*PCI-DWS*), Polymères, Matériaux à base de corps gras.

## Maps of the microscopic dynamics in driven soft matter

**Abstract :** In this thesis, we introduce a "multi-scale" characterization of soft matter based on novel setups that couple macroscopic measurements (temperature, force, deformation) to measurements of the microscopic dynamics. In a first series of experiments, we use a recently introduced optical method, space-resolved diffusion wave spectroscopy (*PCI-DWS*), to follow the microscopic dynamics of fat materials during a temperature ramp. This allows us to detect phase transitions and to localize them in space for heterogeneous samples. In a second series of experiments, the same optical method is coupled to mechanical measurements performed on a commercial universal traction machine. For a semi-crystalline polymer, we measure by *PCI-DWS* the mesoscopic deformation field under tension, with no need to pre-treat the sample surface as in conventional imaging methods. For the same polymer, we measure the microscopic dynamics during tensile stress relaxation tests, both in the linear and non-linear regime. We find a remarkably simple relationship between the microscopic dynamics and the macroscopic stress relaxation, and propose a simple model to rationalize it. In the last part of the thesis, we have designed and implemented a setup prototype to measure simultaneously the microscopic dynamics (by *PCI-DWS*), the force and the deformation during tensile tests on elastomers. Thanks to this apparatus, we unveil dynamic precursors preceding by thousands of seconds any microscopic sign of the incipient material failure.

**Keywords :** "Multiscale" characterization, Mechanical test, Temperature ramp, Rheology, Space-resolved diffusing wave spectroscopy (*PCI-DWS*), Polymers, Fat materials.

Laboratoire Charles Coulomb  
UMR 5221 CNRS-UM2  
Université de Montpellier  
Place Eugène Bataillon - CC026  
F-34095 Montpellier Cedex 5 - France

Formulation SA  
3-5 Rue Paule Raymond  
31200 Toulouse  
contact@formulation.com  
+33 (0)5 62 89 29 29  
+33 (0)5 62 89 29 20

