

Caractérisation de l'évolution microstructurale d'un polymère semi-cristallin avec la déformation à l'aide d'une technique de diffusion de lumière polarisée

L. FARGE, A. BLAISE, S. ANDRE, C. BARAVIAN

LEMTA-CNRS 7563-Nancy Université, BP160, 2 avenue de la forêt de Haye, 54504 Vandoeuvre-lès-Nancy, FRANCE

Résumé :

Le transport incohérent de lumière polarisée est une technique originale dont le principe repose sur l'analyse de l'image d'intensité rétrodiffusée par un échantillon lorsqu'il est illuminé par un fin pinceau laser polarisé. Pour les polymères semi-cristallins, cette technique permet de réaliser la caractérisation in situ des objets microstructuraux (nature, morphologie et concentration) qui apparaissent lors de la déformation et qui entraînent le blanchiment du matériau. La mesure est obtenue dans la zone de striction, à l'endroit précis où une mesure de la déformation vraie est réalisée.

Abstract :

Incoherent Polarized Steady Light Transport is an original technique that is based on the analysis of the backscattered image obtained when a sample is illuminated by a narrow laser beam. In the case of semi-crystalline polymers, this technique allows for the in situ characterisation of the microstructural entities (nature, morphology, concentration) that are responsible for the whitening during the deformation process. The measurement is obtained in the necking region, at the exact location where the strain is measured.

Mots clefs : Polymères Semi-Cristallins, Endommagement, Mesure Optique.

1 Introduction

Pour certains polymères semi-cristallins soumis à une déformation en traction, un blanchiment du matériau est observable. Ce phénomène est lié à l'apparition de nouveaux objets microstructuraux qui, possédant un indice optique différent de celui de la matrice qui les entoure, sont susceptibles de diffuser la lumière visible.

Dans ce travail, nous avons analysé l'évolution de la microstructure d'un polyéthylène haute-densité en cours de déformation. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une technique originale développée au LEMTA (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée) : le transport incohérent de lumière polarisée (IPSLT – « Incoherent Polarized Steady-Light Transport ») [1,2]. Le principe de l'IPSLT repose sur l'analyse de la figure d'intensité rétrodiffusée lorsqu'un échantillon est illuminé par un fin pinceau laser polarisé. Nous verrons qu'il est possible de caractériser la nature, la morphologie et la concentration des objets responsables du blanchiment du matériau de façon non intrusive.

1.1 Matériau

Le matériau qui a été étudié au cours de ce travail est du polyéthylène haute-densité produit par extrusion par la société Röchling Engineering Plastics KG. Des éprouvettes en forme « haltère » ont été usinées afin d'obtenir une section de $6 \times 6 \text{ mm}^2$ dans la partie où l'éprouvette est la plus étroite. Des mesures, réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ont révélé un taux de cristallinité de 68% en masse à l'état non déformé. De plus, des observations réalisées au microscope optique sous polariseurs croisés ont montré l'absence de sphérolite à une échelle micrométrique.

1.2 Mise en charge et observations macroscopiques

Les éprouvettes ont été soumises à un essai de traction monotone au cours duquel une mesure de la déformation vraie est obtenue à l'aide d'un dispositif de vidéo-extensométrie (VidéoTraction®) monté sur un

ped motorisé [3] (figure 1). Cette mesure est faite à l'endroit où la déformation est maximale, au centre de la zone de striction. La valeur de la déformation vraie, mesurée en temps réel, est utilisée pour piloter la machine de traction. Dans le cas considéré dans cette étude, l'essai a été réalisé avec une vitesse de déformation vraie constante : $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} s^{-1}$. La valeur finale de la déformation vraie valant : 1,9 (figure 2).

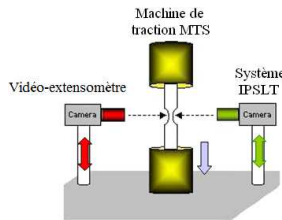
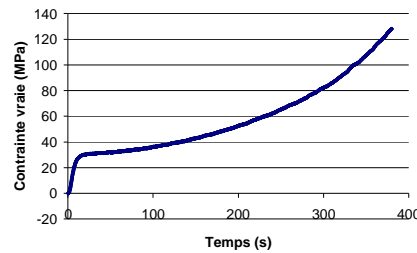


FIG. 1 – Dispositif expérimental

FIG. 2. – Contrainte vraie en fonction du temps ($\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} s^{-1}$)

Le blanchiment du matériau est discernable à partir d'une déformation vraie valant approximativement 0,11. Dans la suite de l'essai, la couleur blanche apparaît de plus en plus nettement jusqu'à une valeur de la déformation vraie située autour de 0,6. Au-delà, il n'est pas possible d'observer à l'œil nu un changement de la couleur du matériau dans la zone centrale de l'éprouvette.

2 IPSLT

2.1 Obtention des matrices de Mueller

Le dispositif optique utilisé pour réaliser les mesures de transport de lumière polarisée est représenté sur la figure 3. En entrée, le générateur est constitué d'un polariseur linéaire et de deux retardateurs à cristaux liquides. Il est alors possible de sélectionner quatre états de polarisation indépendants pour le faisceau incident. Un dispositif identique (analyseur) permet également de sélectionner quatre états de polarisation distincts pour la lumière qui sera recueillie par la caméra [1,2]. On peut alors obtenir 16 images d'intensité correspondant à toutes les combinaisons possibles de polarisation. Finalement, en réalisant des combinaisons linéaires à partir de ces 16 images d'intensités, on peut obtenir les 16 éléments de la matrice de Mueller qui caractérise la réponse optique du milieu. On notera que le point d'impact du laser est le centre des images.

Le dispositif expérimental est monté sur un pied motorisé, asservi à celui sur lequel est posée la caméra utilisée pour réaliser la mesure de déformation (figure 1). De cette façon, les matrices Mueller sont obtenues in-situ, à l'endroit exact où la déformation est mesurée (figure 4). On pourra remarquer que seuls les éléments M_{11} , M_{12} , M_{21} et M_{22} sont non nuls. Il s'agit d'une caractéristique d'un milieu très biréfringent qui se comporte presque comme un polarisateur linéaire [4].

2.2 Analyse de l'élément M_{11}

Le premier vecteur de la base sur laquelle les matrices de Mueller sont construites (vecteurs de Stokes) caractérise une lumière qui n'est pas polarisée. En conséquence, l'élément M_{11} correspond à la tâche de rétrodiffusion pour une lumière non polarisée. Nous verrons qu'à partir de cet élément, il est possible de déterminer la longueur de transport l_{TR} de la lumière dans le milieu. Dans le cas d'un milieu non absorbant, la longueur de transport correspond à la distance à partir de laquelle un photon aura une direction de propagation aléatoire, indépendante de celle selon laquelle il est entré dans l'échantillon. L'évolution de l'élément M_{11} pour différentes valeurs de la déformation est représentée sur la figure 5. Plusieurs observations peuvent être faites : Tout d'abord, à l'état non déformé, la tâche de rétrodiffusion est très étendue, avec une valeur presque constante de la valeur de l'intensité sur l'image (sauf au centre où le faisceau incident est réfléchi sans que la lumière ait pénétré dans le milieu). Dans ce cas, les photons ont parcouru une distance importante dans le matériau avant d'être « rétrodiffusés » : Une telle tâche de rétrodiffusion est caractéristique d'une grande longueur de transport. En revanche, pour les états plus déformés, la tâche de rétrodiffusion est beaucoup moins étendue : l'intensité est importante dans la région centrale de l'image avec une décroissance radiale rapide : la longueur de transport a diminué par rapport au

cas non déformé.

La longueur de transport l_{TR} est fonction de trois paramètres [2] : m , x et ϕ . m est le rapport des indices optique entre les objets dispersant (n_p) et le milieu environnant (n_M) : $m = n_p / n_M$. x est le paramètre de taille : $x = 2\pi \cdot n_M \cdot a / \lambda$, $\lambda = 635 \text{ nm}$ étant la longueur d'onde du laser dans le vide et a le rayon moyen des objets dispersant. ϕ est la fraction volumique des objets dans le milieu. Notons que la mesure de la longueur de transport permet d'obtenir un de ces trois paramètres lorsqu'on connaît les deux autres.

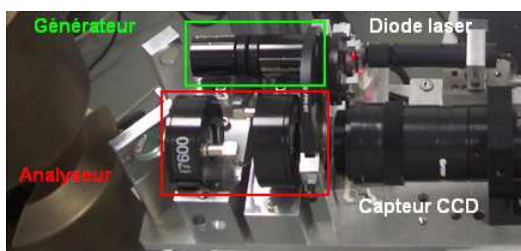


FIG. 3 – Dispositif optique

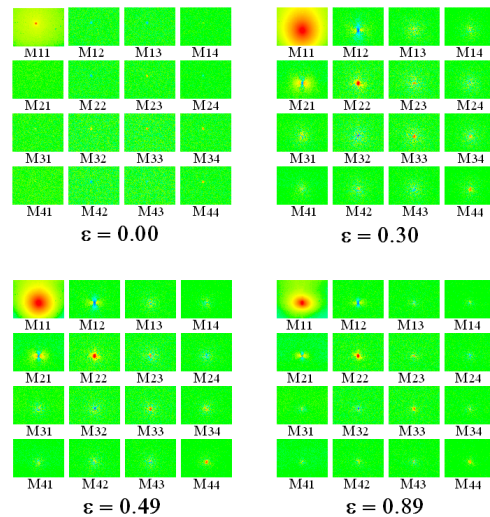


FIG. 4 – Matrices de Mueller

Pour déterminer la longueur de transport à partir de l'élément M_{11} de la matrice de Mueller [5], il faut d'abord effectuer une intégration angulaire sur une image. Il est ensuite possible de modéliser le profil d'intensité obtenu $I(\rho)$ (ρ : rayon pris à partir du centre de la tache) à l'aide du modèle du transfert radiatif dans le régime de l'approximation de diffusion. En considérant que le milieu est semi-infini et non absorbant, une solution analytique existe pour le profil d'intensité rétrodiffusée dont l_{TR} est le seul paramètre inconnu. En ajustant le profil d'intensité dans la région où cette solution analytique est valable ($\rho > l_{TR}$), on peut identifier la longueur de transport l_{TR} (figure 6).

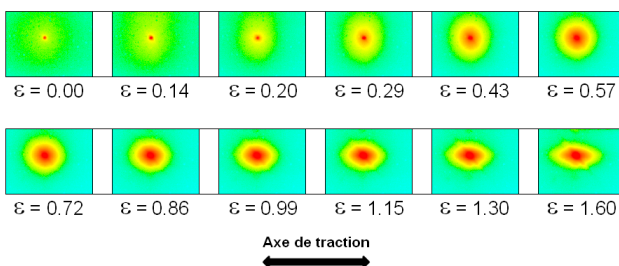


FIG. 5 – Evolution de l'élément M_{11}

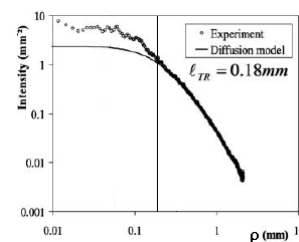


FIG. 6 – Détermination de l_{TR}

Notons que la longueur de transport permet de quantifier de façon indirecte le blanchiment du matériau [6,7]. En effet, de façon schématisée, la diminution de la longueur de transport est liée au développement d'entités microstructurales susceptibles de disperser la lumière. Lorsque ces objets microstructuraux ont une taille relativement importante (typiquement supérieure à $\lambda/10$), ils dispersent de façon équivalente l'ensemble des longueurs d'onde du spectre visible, cela donne une couleur blanche au matériau. La diminution de la longueur de transport correspond donc à une intensification du blanchiment.

Sur la figure 7, on a représenté l'évolution de la longueur de transport au cours de l'essai de traction. On peut observer que la longueur de transport vaut environ 1 mm à l'état non déformé. Ensuite, elle décroît fortement jusqu'à une valeur de la déformation vraie $\epsilon_C \approx 0,55$. Ces résultats sont en accord avec l'aspect

visuel de l'éprouvette décrit dans le paragraphe 1.2. Le blanchiment qui apparaît durant la phase d'écoulement plastique est la signature de la réorganisation interne du matériau, préparant la future configuration fibrillaire du polymère. Au-delà de ε_C , la longueur de transport est constante : lorsque l'état fibrillaire est établi, toutes les phases susceptibles de disperser la lumière sont présentes de manière définitive. Par la suite, elles ne subissent qu'un étirement le long de l'axe de traction.

Loin du centre de la figure, les images d'intensités de la figure 5 sont clairement anisotropes. Pour quantifier ce phénomène, on définit un indice d'anisotropie de la façon suivante : $A(\varepsilon) = \frac{I_H - I_V}{I_H + I_V}$. I_H et I_V sont les valeurs de l'intensité prises respectivement sur l'axe horizontal et sur l'axe vertical pour $\rho = 2l_{TR}$.

L'évolution de l'indice d'anisotropie avec la déformation est représentée sur la figure 8. Pour les faibles déformations, l'indice d'anisotropie est négatif, ce qui correspond à une contraction relative de la figure d'intensité dans la direction de la traction. Pour une déformation qui vaut approximativement $\varepsilon_B = 0,3$, l'indice augmente et devient positif à partir d'une valeur de la déformation vraie qui vaut environ 0,55.

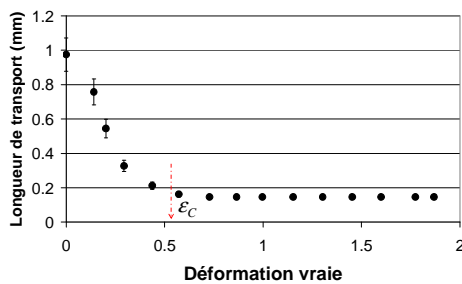


FIG. 7 – Evolution de la longueur de transport

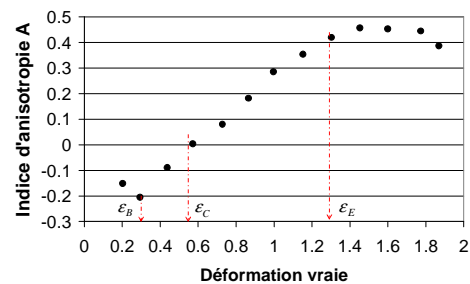


FIG. 8 – Evolution du coefficient d'anisotropie

L'anisotropie qui se développe loin du centre de la figure d'intensité (anisotropie lointaine) est une conséquence de l'anisotropie du milieu : elle témoigne de la présence dans le matériau d'objets orientés de façon privilégiée dans la même direction que la figure d'intensité [5]. Pour les fortes déformations, l'anisotropie de la figure d'intensité est le résultat du développement de la structure fibrillaire dans le sens de la traction. En revanche, l'anisotropie transverse initiale, observable lorsque le matériau blanchit, correspond à la déformation ou à l'orientation d'objets dans la direction perpendiculaire à l'axe de la traction. On peut remarquer que cette observation est en bon accord avec l'interprétation « classique » du phénomène de blanchiment dans les polymères semi-cristallins : les objets responsables du blanchiment sont des cavités qui apparaissent aux très petites déformations [8,9] et sont initialement étirées dans une direction perpendiculaire à l'axe de la traction [8,10]. Finalement, la taille de ces cavités augmente avec la déformation [8,9,10]. Toutefois, nous allons voir que cette hypothèse entre en contradiction avec l'étude des effets de polarisation qui a pu être réalisée grâce à l'analyse de l'élément M_{12} de la matrice de Mueller.

2.3 Analyse de l'élément M_{12}

Comme la matrice de Mueller est symétrique, il est possible d'améliorer le rapport signal sur bruit en réalisant une moyenne entre les éléments M_{12} et M_{21} . Par ailleurs, la connaissance de la longueur de transport permet de réaliser une procédure de renormalisation après laquelle l'élément M_{12} devient indépendant de la fraction volumique en particules ϕ pour ne dépendre plus que de l'événement local de dispersion (i.e. du paramètre optique m et du paramètre de taille x) [1,2].

Les effets de polarisations sont quantifiés sur l'élément M_{12} à partir de la variation angulaire d'intensité obtenue pour $\rho = l_{TR}$ (figure 9). Dans le cas où les objets diffusants sont isotropes, les variations angulaires de l'intensité sont des sinusoides qui sont symétriques par rapport à l'axe des abscisses. Les amplitudes de ces sinusoides, appelées amplitudes de polarisation, dépendent du paramètre de taille x et du rapport des indices m [1,2]. Pour les déformations élevées, la forte anisotropie des objets diffusants provoquent un allongement et un rétrécissement de la partie inférieure de la sinusoides (voir figure 9, par exemple pour $\varepsilon = 1,87$). Les amplitudes de polarisation ont donc été estimées dans la partie supérieure de la courbe, dans

les intervalles $[80^\circ-100^\circ]$ et $[260^\circ-280^\circ]$. Les amplitudes de polarisation sont représentées en fonction de la déformation vraie sur la figure 10.

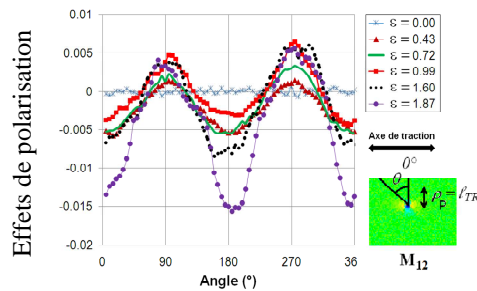


FIG. 9 – Effets de polarisations

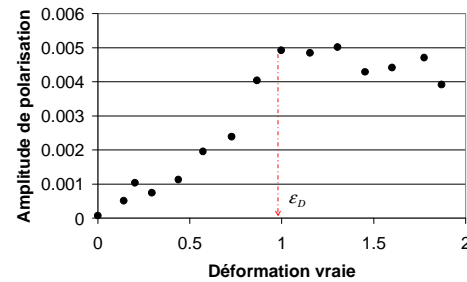


FIG. 10 – Amplitudes de polarisation

On observe que les amplitudes de polarisation augmentent jusqu'à un niveau de déformation vraie $\epsilon_D \approx 1$. Ensuite, compte tenu de l'incertitude de la mesure, on ne peut pas observer de variations significatives de cette grandeur. La valeur finale est approximativement comprise entre 0,004 et 0,005. En simulant le transport incohérent de la lumière polarisée à l'aide d'une approche du type Monte Carlo, des bases de données ont pu être construites pour relier les amplitudes de polarisation au paramètre optique m et au paramètre de taille x [1,2]. Ces simulations ont été réalisées dans le domaine de la diffusion non dépendante pour des particules homogènes sphériques (utilisation de la théorie de Mie). Dans le cas présent, le principal problème réside dans le fait qu'on ignore la nature des objets qui diffusent la lumière et donc leur indice optique. On pourra cependant s'intéresser à trois cas qui peuvent sembler a priori raisonnable pour notre problème : objets amorphe dans une matrice cristalline ($m = 0,9$), objets cristallins dans une matrice amorphe ($m = 1,1$) et cavités dans une matrice amorphe ($m = 0,75$). Les courbes qui permettent de remonter à la taille des objets microstructuraux pour ces trois cas sont représentées sur la figure 11.

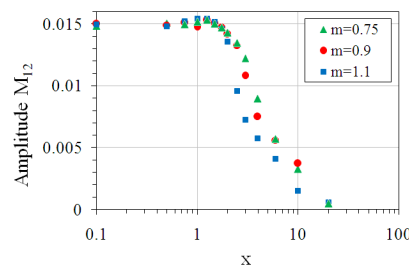


FIG. 11 – Relation entre le paramètre de taille et l'amplitude de polarisation

On pourra noter que, pour une amplitude de polarisation donnée, le paramètre de taille dépend assez peu du paramètre optique m . Par ailleurs, la taille des objets varie comme l'inverse de l'amplitude de polarisation. Compte tenu de la courbe représenté sur la figure 10, il apparaît donc que les objets qui diffusent la lumière ont une taille qui diminue jusqu'à une valeur de la déformation vraie $\epsilon_D \approx 1$. Même si la taille des objets dépend assez peu du paramètre optique, l'incertitude sur la valeur de l'amplitude de polarisation rend difficile une détermination précise de la taille. Cependant, à partir des valeurs des amplitudes de polarisation prises lorsque la déformation est supérieure à 1, on peut estimer grossièrement que la taille des objets correspond à un diamètre moyen de l'ordre de $1 \mu\text{m}$.

2.4 Conclusion relative au polymère considéré

L'analyse de l'élément M_{12} de la matrice de Mueller a révélé que les diffuseurs de lumière ont une taille qui décroît avec la déformation pour se stabiliser aux déformations élevées. Ce scénario ne semble pas compatible avec le phénomène de cavitation souvent évoqué dans la littérature pour expliquer le blanchiment des polymères semi-cristallins : nucléation des cavités aux petites déformations [8,9] puis croissance régulière de ces cavités avec la déformation [8,9,10]. Dans le cas du polymère considéré, les objets micrométriques responsables du blanchiment ne sont donc a priori pas des cavités. L'absence de cavités à cette échelle a par ailleurs été vérifiée en réalisant des observations par microtomographie X sur synchrotron [11].

3 Perspectives

La détermination de la nature exacte des objets qui diffusent la lumière est donc un des enjeux qui justifient la poursuite de cette étude. Une approche expérimentale prometteuse pourrait consister à travailler avec un laser multi modal pour obtenir des mesures pour différentes valeurs de la longueur d'onde λ . On pourrait ainsi faire varier « artificiellement » le paramètre de taille ($x = 2\pi \cdot n_M \cdot a / \lambda$) des objets. Cela permettrait d'obtenir l'évolution de l'amplitude de polarisation en fonction de x ; puis d'identifier la valeur du paramètre optique m des diffuseurs sur un réseau de courbes analogue à celui de la figure 11. La connaissance de m pourrait permettre de remonter à l'indice optique des objets, ce qui serait une information précieuse pour déterminer leur nature. Avec la valeur mesurée pour m , il sera ensuite possible de déterminer la taille des diffuseurs sans ambiguïté (voir paragraphe 3.4). Finalement, à partir de la longueur de transport, on pourra remonter à la fraction volumique des objets qui diffusent la lumière.

Par ailleurs, il est prévu affiner l'interprétation des résultats que nous avons obtenus par IPSLT en étudiant l'évolution de la microstructure du polymère en cours de déformation par diffusion des rayons X aux grands et aux petits angles.

4 Conclusion

Le transport incohérent de lumière polarisée est une technique originale qui permet d'étudier l'évolution de la microstructure d'un polymère avec la déformation. Cette technique permet potentiellement de déterminer la taille, la fraction volumique et la nature des objets microstructuraux qui diffusent la lumière.

References

- [1] Dillet J., Baravian C., Caton F., Parker A., Size determination by use of two-dimensional Mueller matrices backscattered by optically thick random media, *Applied Optics*, 45(19), 4669–4678, 2006.
- [2] Dillet J., Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, 2007.
- [3] G'sell C., Hiver J.M., Dahoun A., Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking”, *International Journal of Solids and Structures*, 39, 3857-3872, 2002.
- [4] Baravian C., Dillet J., Decruppe J-P., Birefringence determination in turbid media, *Physical Review E*, 75,032501, 2007.
- [5] Moumini N ; Baravian C., Incoherent light transport in anisotropic media: Form factor influence for oriented prolate ellipsoids, *Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer*, 2009,110, 545-1565, 2009.
- [6] André S., Baravian C., Renault N., Cunat C., 2007 In situ mechanical characterization of polymers with the association of three optical techniques, *Applied Physics Letters*, 91, 7, 071919, 2007.
- [7] Baravian C., André S., Renault N., Moumini N., Cunat C., Optical techniques for in situ dynamical investigation of plastic damage, *Rheologica Acta*, 47, 555-564, 2007.
- [8] Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J, Time resolved simultaneous small and wide angle X-Ray scattering during polyethylene deformation – II. Cold drawing of linear polyethylene”, *Polymer*, 39, 39-52, 1998.
- [9] Pawlak A., Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene, *Polymer* 2007, 48, 1397-1409, 2007.
- [10] Schneider K., Trabelsi S., Zafeiropoulos N.E., Davies R., Riekel C., M. Stamm, The Study of Cavitation in HDPE Using Time Resolved Synchrotron X-ray Scattering During Tensile Deformation, *Macromolar Symposia* 2006, 236, 241–248, 2006.
- [11] Blaise A., Baravian C., Stéphane André S., Jérôme Dillet J., Michot L.J., Mokso R., Investigation of the mesostructure of a mechanically deformed HDPE by synchrotron microtomography, *Macromolecules*, 43, 8143–8152, 2010.