



# THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention du grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité "Sciences des matériaux"

Par

*Gilles CASTELEIN*

"Etude par Microscopie à Force Atomique de la morphologie de surface de polymères semi-cristallins déformés : le polypropylène isotactique"

**Soutenue le 5 décembre 1996 devant la commission d'examen :**

<b>J.P. BONNELLE</b>	Professeur (UST Lille)	Président
<b>C. G'SELL</b>	Professeur (Ecoles des Mines de Nancy)	Rapporteur
<b>D. CHATENAY</b>	Directeur de Recherche (Université de Strasbourg 1)	Rapporteur
<b>R. SEGUELA</b>	Chargé de Recherche CNRS (UST Lille)	Examineur
<b>M. GLOTIN</b>	Ingénieur de Recherche (CERDATO)	Examineur
<b>G. COULON</b>	Professeur (UST Lille)	Directeur de Thèse



*Cette thèse s'est effectuée au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (Université des Sciences et Technologies de Lille) dirigé par Monsieur Jean-Louis Farvacque.*

*Je remercie Monsieur Bertrand Escaig et Monsieur Jean-Marc Lefebvre qui m'ont permis d'intégrer le groupe Polymères. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Ghislaine Coulon qui m'a donné l'occasion d'effectuer ce travail et d'initier ainsi l'utilisation de la microscopie à champ proche au sein du laboratoire. Je lui sais gré de s'être montrée disponible pour de nombreuses discussions fructueuses, d'avoir permis l'aboutissement de cette étude.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Didier Châtenay, Pascal Silberzan, ainsi que toute l'équipe du Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces et Interfaces (Institut Curie, Paris). Ils m'ont ouvert leurs portes et apporté une aide précieuse durant deux ans, dans une ambiance sympathique, pour que je puisse d'abord acquérir mon autonomie sur le microscope à force atomique puis effectuer une grande partie des observations qui sont présentées dans ce mémoire. A ce titre, je tiens également à témoigner toute ma gratitude à Mademoiselle Claude Rouquayrol qui m'a hébergé durant mes fréquents séjours à Paris.*

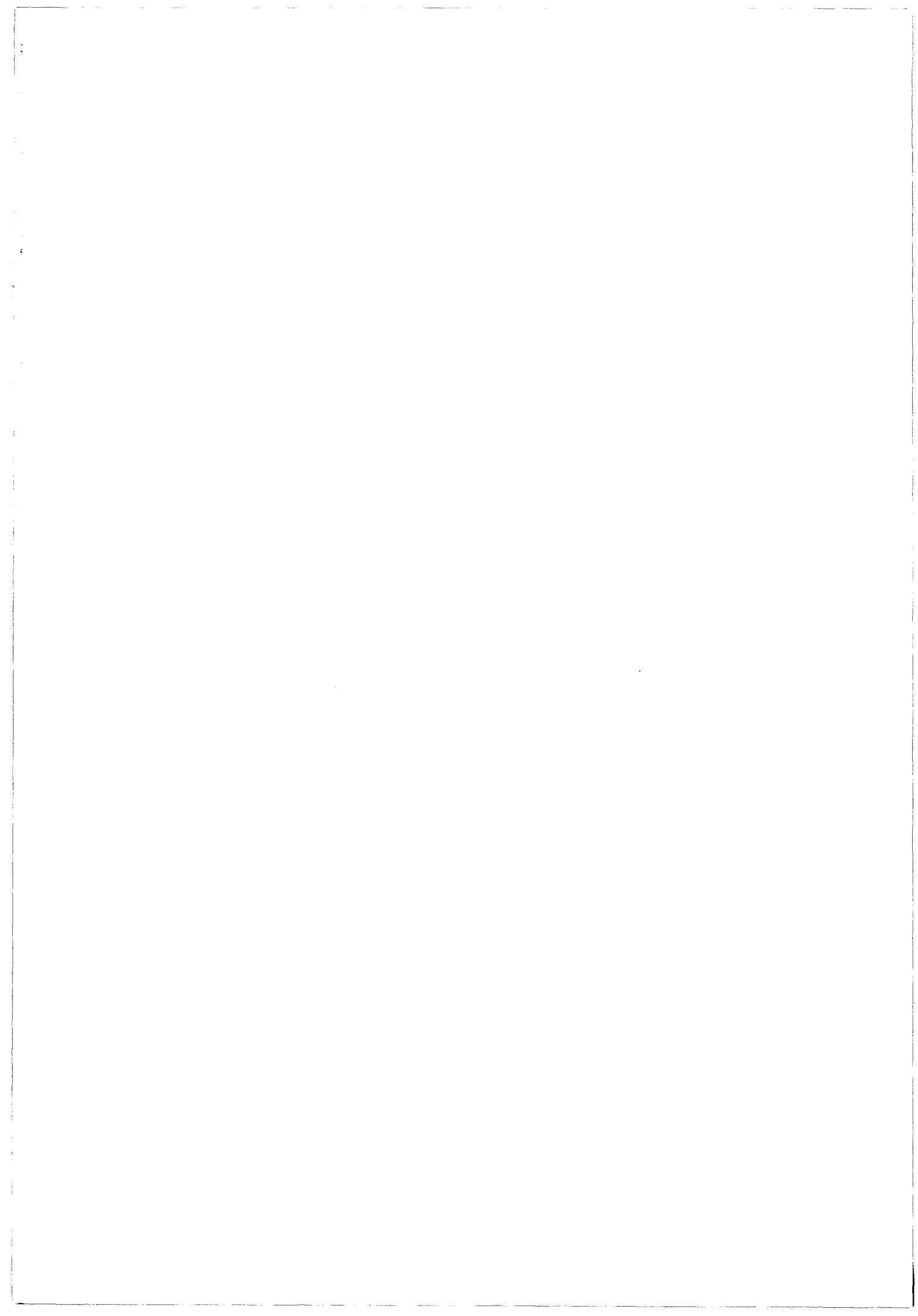
*Monsieur Christian G'Sell a suivi mes travaux, dans le cadre d'une collaboration avec l'Ecole des Mines de Nancy. Il a accepté, avec Monsieur Didier Châtenay, d'en être rapporteur. Je les en remercie.*

*Messieurs Jean-Pierre Bonnelle, qui m'a assuré un financement de thèse par l'intermédiaire de l'Ecole Doctorale, Roland Séguéla et Michel Glotin ont accepté de faire partie de mon jury ; qu'ils en soient ici remerciés.*

*Je n'oublie pas Monsieur Jean-Marie Hiver, qui s'est chargé de m'approvisionner régulièrement en ce qui concerne les éprouvettes de cisaillement utilisées dans cette étude. De même, Emmanuel Lepleux (société Instrumat) m'a apporté un précieux concours dans le cadre de la publication d'un premier article scientifique. Merci à eux.*

*J'adresse une pensée amicale à tout le personnel du laboratoire, et particulièrement Alexandre Desrousseaux, avec qui j'ai partagé le bureau durant deux années. Merci également aux amis qui ont encouragé mes travaux.*

*Je voudrais dédier ce travail à ma famille : mes parents, Pierre, qui m'ont encouragé, Nathalie, Etienne et Manon. Je n'ai pu consacrer à ma petite famille tout le temps espéré. Malgré tout, ils m'ont soutenu patiemment.*



# TABLE DES MATIERES

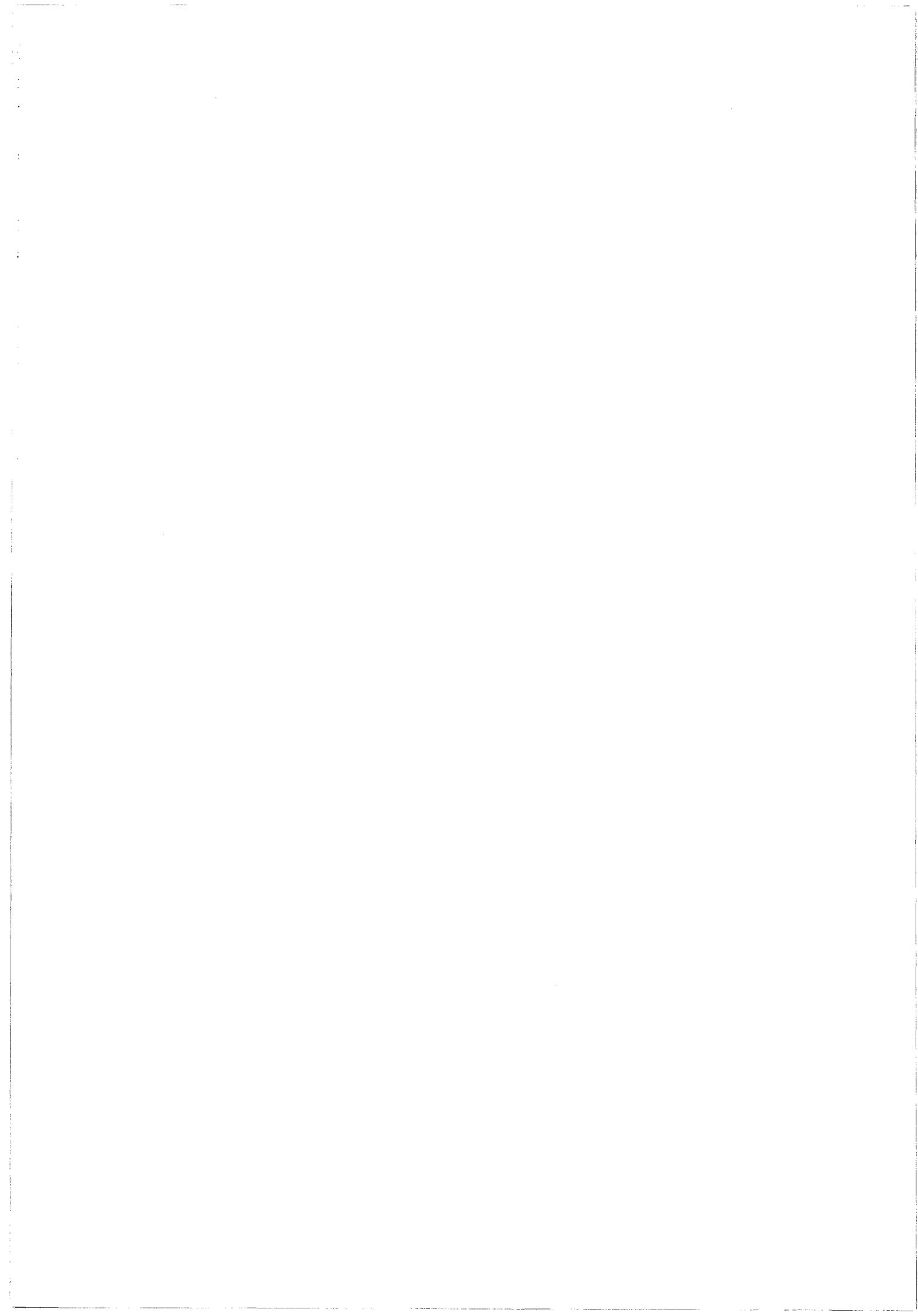
<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE I : LES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS : PROPRIETES STRUCTURALES ET MECANQUES - CAS DU POLYPROPYLENE</b>	5
<b>1 STRUCTURE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS</b>	6
1.1 La cristallinité dans les polymères	6
1.2 Les monocristaux	8
1.3 Films minces obtenus à partir de solutions concentrées et à partir du fondu par cristallisation isotherme	10
1.3.1 Observation à grande échelle par microscopie optique	11
1.3.2 Observation à petite échelle - cinétique de nucléation et croissance - structure lamellaire	13
1.3.3 Conclusion	15
1.4 Structure du polypropylène isotactique	15
1.4.1 Introduction	15
1.4.2 Macromolécule du polypropylène isotactique	15
1.4.3 Résultats obtenus sur des échantillons cristallisés de manière isotherme	16
1.4.4 Les sphérolites dans les échantillons massifs cristallisés de manière non isotherme	25
<b>2 DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS</b>	26
2.1 Plasticité des solides cristallins et dislocations	26
2.1.1 Comportement plastique des polymères semi-cristallins	28
2.1.2 Etude expérimentale des polymères ultra-étirés	30
2.1.3 Modèles théoriques issus de l'expérience	31
2.1.4 Etude expérimentale du stade de faible consolidation	37
<b>3 CONCLUSION</b>	39
<b>4 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2</b>	40
<b>CHAPITRE II : LE MATERIAU ETUDIE ET LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	49
<b>1. LE MATERIAU</b>	50
1.1. Caractéristiques du matériau non déformé	51

1.1.1. Cristallinité	51
1.1.2. Formes cristallines présentes dans le matériau	51
1.2. Etude mécanique	54
1.3. L'attaque acide	56
2. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	60
2.1. Introduction	60
2.2. La microscopie à force atomique	62
2.2.1. Les différentes microscopies à force atomique	62
2.2.2. Principe du microscope à force atomique de contact (AFM)	64
2.3. Observation de la surface du polypropylène isotactique par microscopie à force atomique	70
2.3.1. Observation en microscopie à force atomique de contact	70
2.3.2. Microscopie à force atomique en TappingMode ou mode intermittent	71
2.3.3. Conditions expérimentales utilisées pour l'étude du polypropylène isotactique	74
3. CONCLUSION	79
4. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3	80

### **CHAPITRE III : MORPHOLOGIES LAMELLAIRES DES SPHEROLITES OBSERVEES EN MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE** 89

1. INTRODUCTION	90
2. OBSERVATION DE L'ARRANGEMENT LAMELLAIRE DANS LES SPHEROLITES $\alpha$ ET $\beta$ PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE EN MODE TAPPING	94
2.1 Sphérolites de type $\beta$	94
2.2 Les sphérolites $\alpha$	101
3. RESULTATS QUANTITATIFS	110
3.1 Mesures de l'épaisseur des lamelles dans les sphérolites $\beta$	110
3.1.1 Lamelles vues sur la tranche	110
3.1.2 Lamelles vues à plat	113
3.2 Sphérolites $\alpha$	115
3.2.1 Estimation de l'angle entre lamelles radiales et tangentielles	116
3.2.2 Mesures des épaisseurs de lamelles	116
4. DISCUSSION	118
4.1 Sphérolites de type $\beta$	118

4.2 Les sphérolites $\alpha$	118
5. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	122
<b>CHAPITRE IV : DEFORMATION PLASTIQUE INTRASPHEROLITIQUE OBSERVEE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE</b>	123
1. INTRODUCTION	124
2. RESULTATS - SPHEROLITES DE TYPE $\beta$	127
2.1. Taux de cisaillement $\gamma = 0,5$	127
2.1.1. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long des axes 1 et 3	127
2.1.2. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long de l'axe 2	129
2.1.3. Observation dans des zones situées le long de l'axe de compression (4)	132
2.1.4. Résumé	133
2.2. Taux de cisaillement $\gamma = 1,0$	134
2.2.1. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long des axes 1 et 3	134
2.2.2. Observation dans des zones situées le long de l'axe de compression (4)	136
2.2.3. Observation dans des zones situées le long de l'axe de compression (4)	138
2.2.4. Résumé	139
3. RESULTATS : SPHEROLITES DE TYPE $\alpha$	140
3.1. Taux de cisaillement $\gamma = 0,5$	140
3.2. Taux de cisaillement $\gamma = 1,0$	143
3.2.1. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long des axes 1 et 3	143
3.2.2. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long de l'axe 2	145
3.2.3. Observation dans des zones situées le long de l'axe de compression (4)	147
3.2.4. Résumé	148
4. EFFETS COMPARES DE L'ATTAQUE ACIDE AVANT ET APRES DEFORMATION DES ECHANTILLONS	148
5. DISCUSSION	151
6. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5	159
<b>CONCLUSION</b>	161
<b>ANNEXES</b>	165



**INTRODUCTION**

Nombre de procédés de mise en oeuvre des polymères semi-cristallins (étirage uniaxial et/ou biétirage de films, formage, ...) sont liés à l'aptitude du matériau à se déformer plastiquement. En raison de la complexité structurale de ces polymères, la compréhension de leur comportement mécanique macroscopique implique l'étude des mécanismes de plasticité à toutes échelles ; sphérolites, paquets de lamelles cristallines, lamelles individuelles, macromolécules ....

Les travaux expérimentaux abondent, consacrés à l'étude du comportement mécanique des polymères semi-cristallins. De nombreux modèles théoriques de mécanismes de plasticité ont été proposés. Cependant, le plus souvent, la mise en évidence des mécanismes de plasticité a été faite par des techniques expérimentales indirectes telles que la diffraction des rayons X ou la biréfringence. Contrairement au cas des monocristaux ou des films minces cristallisés à partir du fondu, peu d'observations directes (microscopie électronique par transmission, microscopie électronique à balayage) des mécanismes de plasticité ont été faites sur des polymères semi-cristallins massifs.

En outre, les études mécaniques se sont focalisées, pour une large part, sur le domaine des grandes déformations plastiques et ont eu pour but d'analyser la structure des polymères ultra-orientés. Mais peu d'études expérimentales ont essayé de clarifier l'initiation des mécanismes élémentaires de plasticité dans la phase cristalline de polymères semi-cristallins massifs.

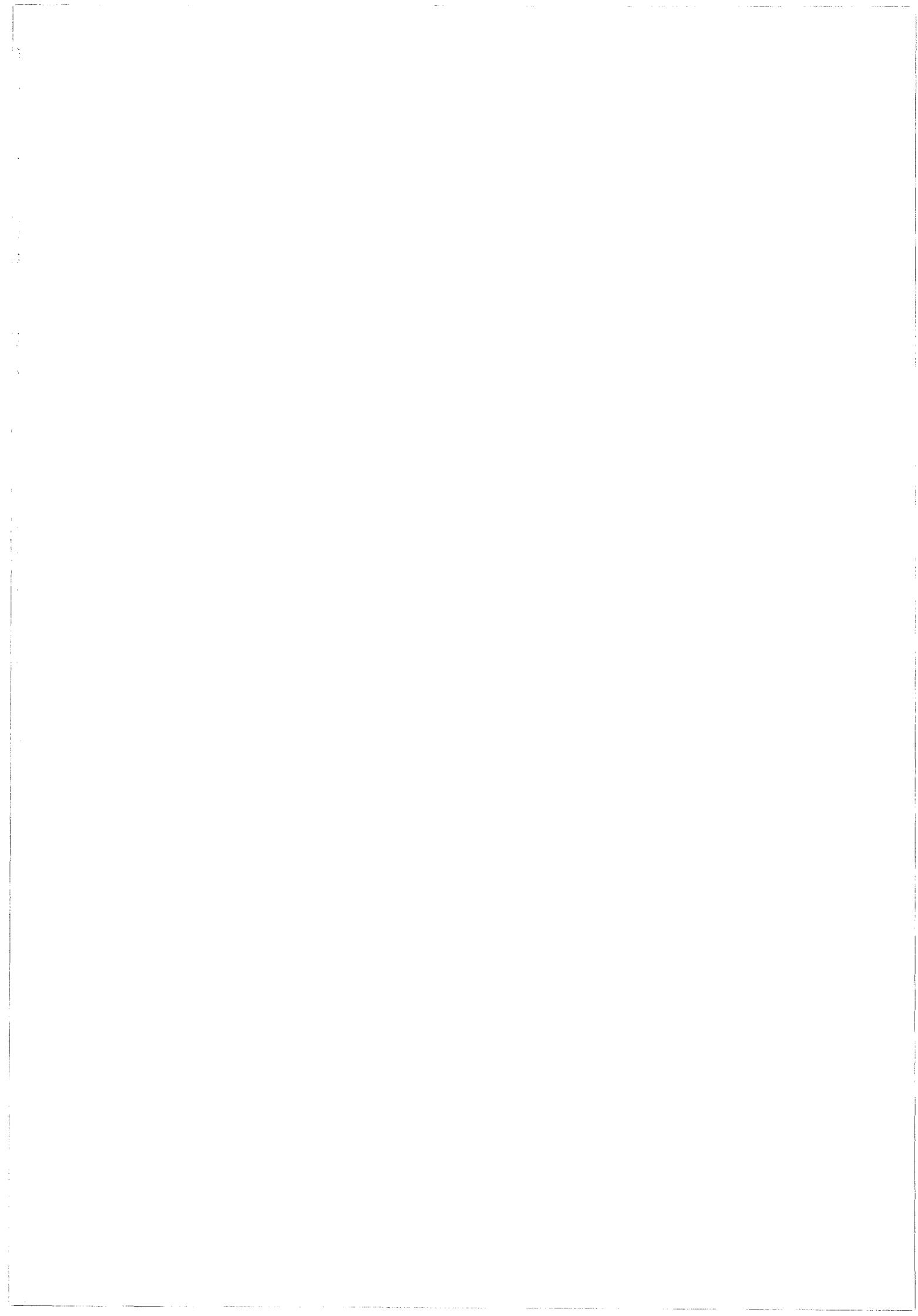
Le but du présent travail est d'étudier, à l'échelle lamellaire, l'initiation et la propagation des mécanismes de plasticité dans un polymère semi-cristallin massif : le polypropylène isotactique intrudé. Cette étude ne s'intéresse pas au comportement ultime ultra étiré, mais au domaine des déformations plastiques modérées, c'est à dire juste après le seuil de plasticité.

L'observation des mécanismes de plasticité à l'échelle lamellaire implique l'utilisation d'une technique de résolution suffisante. Des travaux récents par microscopie électronique à balayage ont montré que la résolution lamellaire ne pouvait pas être atteinte. La technique des répliques en microscopie électronique par transmission permet de résoudre les lamelles

crystallines, mais c'est une méthode délicate et longue. De plus, elle ne permet pas de faire des expériences in-situ.

Le deuxième objectif de ce travail est de montrer que la microscopie à force atomique peut être utilisée pour visualiser directement les mécanismes de plasticité par imagerie de la surface de polymères déformés. Jusqu'à maintenant, la microscopie à force atomique a surtout été utilisée pour étudier la surface peu rugueuse de polymères modèles. Cette technique permet d'obtenir une image directe tridimensionnelle de la surface à toutes échelles allant de quelques dixièmes de nanomètre à quelques dizaines de microns. Nous avons visé à répondre à la question suivante : dans le cas de polymères réels dont les surfaces sont rugueuses et tourmentées, la microscopie à force atomique reste-t-elle un outil de haute résolution ? Les premiers travaux publiés en mil-neuf-cent-quatre-vingt-treize sur des polymères ultra-étirés n'étaient guère encourageants. De ce point de vue, cette étude présente un caractère nettement exploratoire.

Le premier chapitre tentera de rassembler les connaissances expérimentales et théoriques sur la structure et les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins en général et plus spécifiquement du polypropylène isotactique. Nous présenterons dans un deuxième chapitre le matériau étudié et les techniques expérimentales utilisées. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude par microscopie atomique de la morphologie cristalline du polypropylène isotactique intrudé non déformé. La visualisation des mécanismes de plasticité par microscopie à force atomique dans des échantillons déformés par cisaillement simple sera décrite et discutée dans le dernier chapitre.



LES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS :  
PROPRIETES STRUCTURALES ET  
MECANIQUES - CAS DU POLYPROPYLENE  
ISOTACTIQUE

De par son faible coût et ses bonnes propriétés mécaniques, le polypropylène est un polymère très utilisé industriellement. Sa structure à plusieurs formes cristallines en fait cependant un matériau dont les propriétés mécaniques sont difficilement modélisables, à la différence de matériaux tels que le polyéthylène, très étudié depuis les années 50.

## 1 STRUCTURE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

### 1.1 La cristallinité dans les polymères

Un polymère est un matériau formé de chaînes macromoléculaires dont la longueur peut atteindre plusieurs microns. Une macromolécule est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs monomères (liaisons carbone-carbone pour les polymères organiques). Le polypropylène résulte de l'addition d'unités propylène  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ , pour donner la macromolécule  $-- (- \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) -)_n --$ .

Entre macromolécules, il existe trois types principaux d'interactions assurant la cohésion des polymères, et qui en influencent notablement les propriétés : interactions de Van der Waals, interactions hydrogènes, interactions ioniques.

Un polymère peut se trouver à l'état **amorphe**, totalement désordonné et isotrope. Il peut également se présenter à l'état **cristallin** (matière ordonnée dans les trois dimensions). L'obtention de l'un de ces états est déterminé par la **configuration** et la **conformation** des macromolécules.

Par configuration, on entend les différents arrangements spatiaux que peuvent présenter les groupements moléculaires en fonction de la géométrie atomique de leurs constituants. Ainsi, les macromolécules organiques présentent trois configurations, selon les positions relatives des groupements qui les constituent (tacticité) : configurations isotactique, syndiotactique ou atactique. La figure 1 représente ces états dans le cas du polypropylène. Dans la configuration isotactique, tous les groupes méthyles sont du même côté du plan formé par le squelette carboné. Dans la configuration syndiotactique, les constituants H et  $\text{CH}_3$  sont alternativement situés de part et d'autre du plan formé par le squelette carboné. Enfin, la configuration atactique est caractérisée par une distribution aléatoire des groupes latéraux H et  $\text{CH}_3$ .

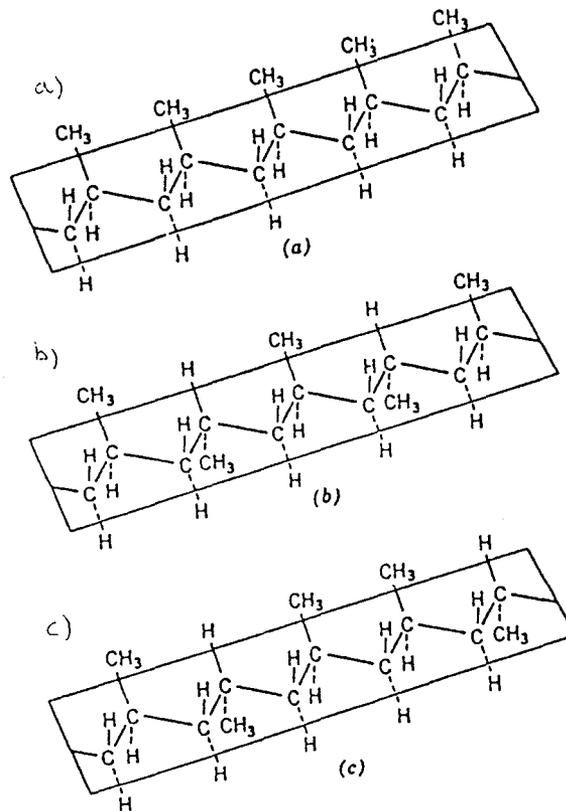


figure 1 : configurations du polypropylène dans les formes a) atactique, b) syndiotactique, c) isotactique.

La conformation est relative aux arrangements spatiaux des groupements moléculaires latéraux rendus possibles par rotation réversible autour de l'axe C-C. Une macromolécule peut présenter une conformation régulière ou, au contraire, une conformation statistique. La conformation est dépendante de la nature chimique des espèces présentes et de la configuration de la macromolécule. Dans le cas particulier où une macromolécule a son squelette dans un plan tout en suivant une ligne droite, on dit qu'elle est en conformation de zig-zag plane (tel est le cas des molécules dessinées sur la figure 1). Dans le cas du polypropylène isotactique, la conformation la plus stable est obtenue lorsque le squelette carboné génère une hélice de type  $3_1$  (3 unités méthyles par pas) comme le montre la figure 2.

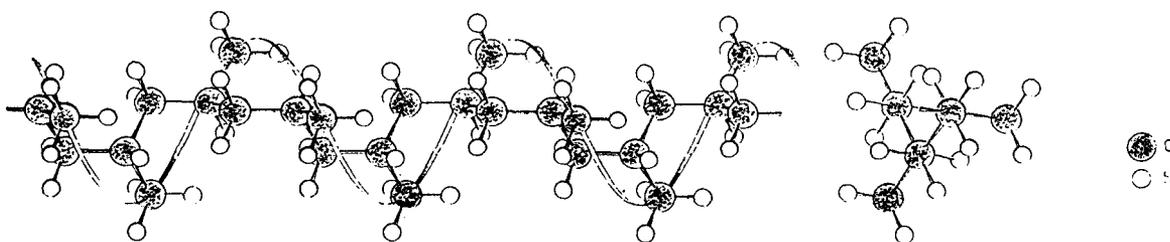


figure 2 : hélice  $3_1$  du polypropylène isotactique (Natta, 1956).

Dans le cas d'une rigoureuse régularité chimique, d'une configuration régulière (isotactique ou syndiotactique) et d'une conformation telle le zig-zag planaire ou l'hélice, les chaînes macromoléculaires s'ordonnent de façon à former des arrangements réguliers. Toute irrégularité dans la structure de chaîne s'avère défavorable à ce phénomène de cristallisation. Mais même dans le cas d'une rigoureuse régularité chimique et géométrique, un polymère n'est jamais cristallisé à 100 % : le processus de cristallisation est rendu complexe par la grande longueur des chaînes, la présence ou non de branchements (par exemple, la présence de ramifications importantes est un obstacle à l'arrangement ordonné ; la capacité de cristalliser est donc plutôt l'apanage des macromolécules à petits groupes latéraux), les conditions de température et de pression [1]. Les valeurs du taux de cristallinité  $\chi$  sont dans la gamme 0,5 - 0,95. Ainsi dans le polyéthylène, les valeurs de  $\chi$  sont de l'ordre de 0,9 [1]. La semi-cristallinité d'un polymère apparaît comme un état où coexistent des parties amorphes et cristallines, avec divers degrés possibles dans l'ordonnement.

## 1.2 Les monocristaux

Historiquement, les structures cristallines des polymères semi-cristallins ont toutes été déterminées par la diffraction X (voir annexe) [2]. Les travaux menés montrent que ces polymères ont un faible degré de symétrie (les plus courants : maille orthorhombique, monoclinique, hexagonale) et que les paramètres de mailles varient de quelques angströms à quelques nanomètres. Compte tenu de la longueur des macromolécules constitutives (0,1 à 10  $\mu\text{m}$ ), les mailles sont forcément submoléculaires : le motif des cristaux polymères n'est pas constitué de macromolécules complètes mais de fragments de celles-ci.

Jusqu'en 1957, la cristallisation des polymères s'interprétait par le modèles des "micelles frangées" [3]. En 1957, Keller [4] réussit à faire croître des monocristaux de polyéthylène, polyamide et trans-poly (2-méthyl-butadiène) à partir de solutions très diluées. La procédure consiste à dissoudre le polymère dans un solvant ( $c < 0,1 \%$ ) et à maintenir cette solution à une température de cristallisation choisie jusqu'à la fin du processus de cristallisation [4, 5]. Les analyses faites en diffraction des électrons et en microscopie électronique montrèrent que les monocristaux obtenus étaient des lamelles cristallines d'une épaisseur de 10 nm environ. Keller a proposé une modélisation, le modèle des chaînes repliées : les chaînes, compte tenu de leur longueur (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), se replient plusieurs fois sur elles-mêmes pour donner naissance à des lamelles cristallines dont les faces sont constituées par les repliements (figure 3).

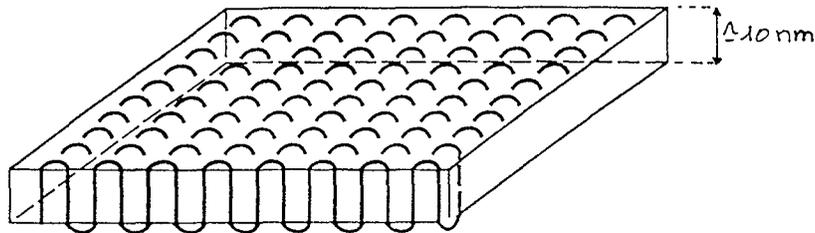


figure 3 : modèle des chaînes repliées.

Par la suite, des expériences sur d'autres polymères semi-cristallins ont permis de valider ce modèle [1, 2, 6]. On peut résumer ainsi les conclusions des divers travaux expérimentaux :

Les chaînes se replient plusieurs fois sur elles-mêmes, faisant généralement un angle proche de  $90^\circ$  avec les faces de la lamelle. Selon le type de polymère, l'épaisseur des lamelles varie entre 5 et 50 nm, longueur et largeur pouvant atteindre plusieurs microns. Les faces de croissance sont les faces latérales, où se déposent les chaînes repliées. Les repliements se font de manière régulière : repliements successifs adjacents de la chaîne dans les sites voisins (des expériences menées récemment en AFM ont cependant montré que ce repliement peut s'avérer aléatoire dans le polyéthylène de grande masse moléculaire [7]). Divers paramètres gouvernent l'épaisseur des cristaux [6] : cette épaisseur augmente avec l'accroissement de la température de cristallisation, la pression, la masse moléculaire, la durée allouée pour la cristallisation.

Dans le cas d'un polymère à polymolécularité importante, les chaînes les plus longues sont les premières à cristalliser, du fait de leur mobilité plus réduite.

Il est à noter que la plupart des expériences visant à étudier ce processus de formation de monocristaux ont été effectuées sur le polyéthylène : sa structure cristalline simple en fait un matériau modèle. Par la suite, l'existence de cristaux lamellaires a été mise en évidence dans les films minces de polymères cristallisés de façon isotherme à partir de l'état fondu. Les travaux menés dans ce cadre sur les polymères semi-cristallins [2] se basent sur des méthodes d'études indirectes, telles la diffraction des électrons et des rayons X, ou sur la microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission a en outre permis d'observer la présence de défauts dans les monocristaux des polymères semi-cristallins : les dislocations vis [8]. Ces dislocations sont matérialisées par la présence de terrasses en spirales sur les lamelles. L'existence de dislocations vis dans les polymères semi-cristallins permet une croissance multicouches en spirale des cristaux lamellaires [4, 8].

On recense de nombreux types de défauts à la surface des lamelles [9, 10]. Ainsi, des défauts conformationnels dans les chaînes se matérialisent par des décrochements de chaînes ou des crans dans le monocristal. En outre, la présence de molécules queues qui émergent à la surface des lamelles, ainsi que les fluctuations de la périodicité du repliement sont autant de paramètres qui affectent la régularité des cristaux et des groupes de monocristaux.

### **1.3 Films minces obtenus à partir de solutions concentrées et à partir du fondu par cristallisation isotherme**

On peut produire des films minces cristallisés de façon isotherme par deux procédés : à partir de solution concentrées (1 %) ou à partir du fondu. Dans les deux cas, on a observé la présence de sphérolites dans les films obtenus.

Un sphérolite apparaît comme un arrangement tridimensionnel de lamelles cristallines croissant radialement à partir d'un centre.

Leur taille varie d'un micromètre à un millimètre selon le matériau et les conditions de cristallisation. C'est grâce à la microscopie optique et la diffraction des rayons X que Bunn et Alcock [11] révélèrent la présence de sphérolites dans un polymère synthétique, le polyéthylène. Point en étudia le premier la morphologie en 1955 [12]. Depuis, on a observé la présence de ces entités dans d'autres polymères semi-cristallins.

Les méthodes qui ont permis d'en étudier la structure sont la microscopie électronique en transmission, la microscopie optique, ainsi que des méthodes indirectes telles la diffraction des rayons X. On pourra se référer notamment aux travaux de Padden et Keith [13, 14], Keller [15] ainsi qu'aux ouvrages de Geil [2] et Wunderlich [6].

### 1.3.1 Observation à grande échelle par microscopie optique

L'observation de la figure 4 permet de nous représenter l'allure générale de sphérolites. Cette micrographie optique montre différents types de sphérolites observables dans le polypropylène isotactique utilisé pour notre étude.

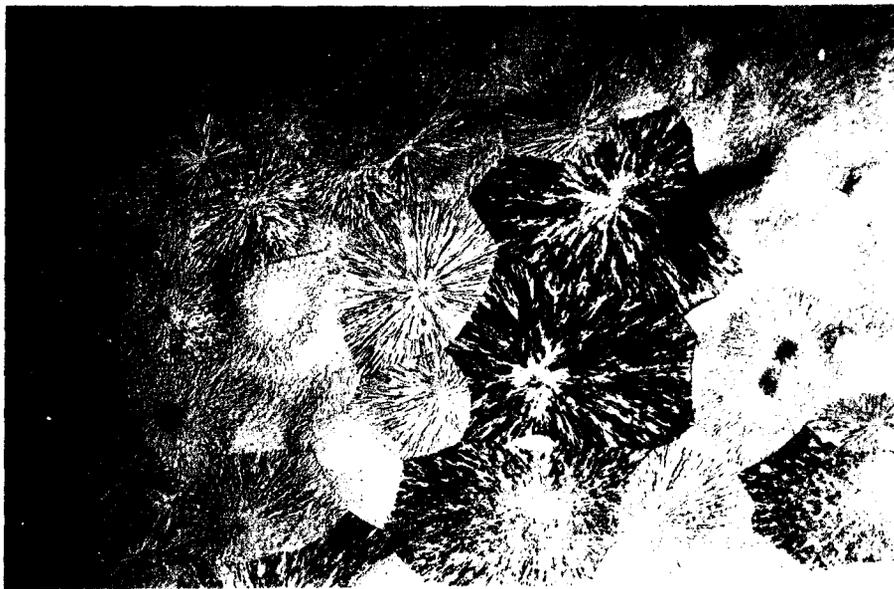


figure 4 : sphérolites observés dans le polypropylène isotactique en microscopie optique (lumière non polarisée). Taille de l'image : 800  $\mu\text{m}$  x 530  $\mu\text{m}$ .

D'un point de vue optique, un sphérolite est un ensemble de lamelles biréfringentes disposées radialement autour d'un centre. Selon son orientation par rapport à un faisceau lumineux polarisé, chaque lamelle transmettra de façon plus ou moins intense la lumière polarisée. La figure d'un sphérolite observé entre polariseur et analyseur croisés résulte en une croix de Malte ; ceci montre la symétrie sphérique du polycristal. Cette propriété fut historiquement la première utilisée pour la caractérisation des sphérolites [11].

Par ailleurs, cette méthode d'observation optique a permis de mettre en évidence des modes d'extinction plus complexes dans certains sphérolites, notamment des extinctions concentriques, parfois périodiques [16]. L'analyse de tels phénomènes a permis à Keith et Padden [17, 18], Price [19], Keller [20] d'avancer une interprétation : dans certains types de sphérolites, l'orientation cristalline dans une lamelle radiale tourne autour de la direction radiale de façon plus ou moins périodique lorsque l'on progresse du centre à la périphérie du sphérolite. Les travaux de Breedon et Jackson [21, 22] montrent ainsi de spectaculaires images de cette rotation hélicoïdale des lamelles radiales dans le polyéthylène.

La biréfringence locale dans un sphérolite est donnée par la différence entre les valeurs des indices de réfraction dans les directions radiales et tangentielles. Elle est liée à l'orientation des chaînes macromoléculaires. La valeur de la biréfringence dans les sphérolites est négative dans la plupart des cas.

Dans des conditions de cristallisation isotherme, le sphérolite se développe de manière à occuper tout l'espace. Padden et Keith ont établi une théorie de la cristallisation des sphérolites : celle-ci est rendue possible par des mécanismes conjugués de branchements de lamelles et de recourbement de celles-ci [13, 14, 23].

Un sphérolite isolé serait, à l'état final, de forme sphérique. Les germinations simultanées de sphérolites en plusieurs endroits du fondu sont nombreuses. Si tous sont de même nature (donc ayant même vitesse de croissance), leur développement tridimensionnel sera bloqué lors de la rencontre avec les proches voisins. Dans ce cas, les frontières intersphérolitiques sont rectilignes. En cas de germination en des temps différents, les frontières entre sphérolites de même nature sont incurvées.

Il est à noter que la plupart des polymères cristallisables ne présentent **qu'un seul type de sphérolites** à une température de cristallisation fixée.

Pour une température de cristallisation basse, le taux de germination sphérolitique est élevé. Par contre, la viscosité élevée du milieu freine la croissance des sphérolites (faible vitesse de croissance) ; les sphérolites sont donc nombreux mais de petite taille (1  $\mu\text{m}$ ). A haute température de cristallisation, la germination est faible (petits germes détruits par l'agitation thermique) mais la vitesse de croissance est importante ; les sphérolites seront donc moins nombreux mais de grande taille (100  $\mu\text{m}$  - 1 mm).

### 1.3.2 Observation à petite échelle - cinétique de nucléation et croissance - structure lamellaire

Ce sont la microscopie électronique en transmission et à balayage ainsi que les méthodes de diffraction des rayons X qui ont permis la caractérisation des morphologies lamellaires dans les sphérolites.

Quand un polymère est refroidi à partir du fondu, la cristallisation démarre en de nombreux points. Il en résulte le développement de nombreux monocristaux à partir de nucléi. Si le temps alloué pour le refroidissement est suffisamment court, et la température proche de la température de cristallisation du polymère, on observe la formation de longs objets, qui tendent ensuite à s'incurver à leurs extrémités [24]. Ces objets, appelés axialites, sont les précurseurs des sphérolites. Ils consistent en des superpositions de lamelles cristallines.

A des temps de cristallisation plus longs, les lamelles des axialites croissent radialement. Des branchements de lamelles permettent de combler les interstices encore vides. Le sphérolite atteint progressivement sa forme sphérique finale [24], comme le montre la figure 5 [6].



figure 5 : développement d'un sphérolite dans le nylon 6 à partir d'un axialite. Taille de l'image : 22  $\mu\text{m}$  x 15  $\mu\text{m}$ .

La technique des répliques [25] permet une observation des lamelles cristallines par microscopie électronique en transmission. Citons notamment les travaux portant sur les sphérolites du polypropylène isotactique tels ceux de Khoury [26] et de Bassett et Olley [24, 27] et enfin les travaux de Norton et Keller sur les morphologies lamellaires des sphérolites du polyéthylène [28] et du polypropylène [25]. L'observation en microscopie électronique en transmission met en évidence l'arrangement radial des lamelles cristallines dans les sphérolites.

Dans les sphérolites, les épaisseurs lamellaires sont gouvernées par la température de cristallisation, la pression, la longueur moyenne des chaînes, la durée de cristallisation [6].

Si les sphérolites sont suffisamment développés, on peut analyser certaines zones bien déterminées en diffraction X. La microdiffraction X est extrêmement utilisée pour étudier l'organisation des lamelles dans les sphérolites : Herbst [29] l'utilisa le premier pour les sphérolites du polyamide, Keller [30] pour l'étude du polyéthylène. Le principe expérimental de la microdiffraction X consiste à focaliser le faisceau X incident sur une zone de très petite portion angulaire située dans une direction radiale déterminée, de manière à en déduire l'orientation moléculaire relative à cette direction. Les nombreuses études ainsi menées ont permis d'établir que, dans les sphérolites des polymères semi-cristallins, les chaînes macromoléculaires sont orientées quasi-perpendiculairement à la direction radiale, ce qui explique la biréfringence négative des sphérolites. L'une des directions cristallographiques est parallèle au rayon du sphérolite. Keith, Padden et Vadimsky ont montré l'existence de molécules de liaison entre les lamelles de ces arrangements cristallins [31]. La figure 6 schématise ainsi une configuration de lamelles cristallines à chaînes repliées avec une phase amorphe comportant des repliements de chaînes, des molécules queues (deux sont schématisées sous la lamelle inférieure), des molécules de liaison (passant d'une lamelle à l'autre).

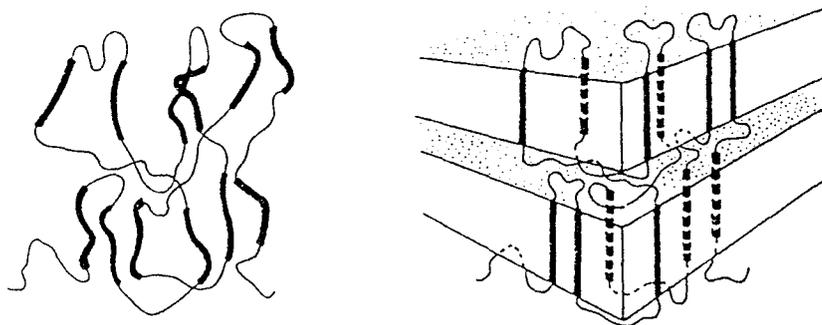


figure 6 : repliement des chaînes dans un polymère semi-cristallin, formation de lamelles cristallines.

L'existence de molécules de liaison ainsi que la présence de dislocations observées dans les lamelles de sphérolites vont fortement influencer les propriétés mécaniques du polymère semi-cristallin.

### **1.3.3 Conclusion**

La mise en évidence et l'étude des sphérolites ont surtout été faites dans des polymères cristallisés à partir du fondu ou obtenus par dilution dans des solutions concentrées. Les expériences sur les polymères en masse sont beaucoup plus rares. C'est l'un des aspects novateurs de notre étude que de nous intéresser à un polymère en masse, le polypropylène isotactique. Rappelons d'abord les principaux résultats obtenus sur ce matériau dans des expériences de cristallisation isotherme.

## **1.4 Structure du polypropylène isotactique**

### **1.4.1 Introduction**

Le polypropylène isotactique diffère des autres semi-cristallins : il présente trois structures cristallines différentes basées sur la même conformation hélicoïdale de sa chaîne. Ces phases peuvent coexister dans un même domaine de température.

### **1.4.2 Macromolécule du polypropylène isotactique**

Le polypropylène appartient à la famille des polyoléfines. Il est obtenu par une réaction de polyaddition (réaction en chaîne initiée par des centres actifs) du propylène  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ . La macromolécule du polypropylène présente différentes configurations, selon les positions relatives des groupements  $\text{CH}_3$  : configurations atactique, syndiotactique ou isotactique (figure 1).

La configuration qui nous intéresse ici est la forme isotactique. Dans cette configuration macromoléculaire, la conformation la plus stable (minimum d'énergie potentielle) correspond à une conformation de la chaîne en hélice  $3_1$  (trois motifs monomères par pas), droite ou gauche (figure 2).

### 1.4.3 Résultats obtenus sur des échantillons cristallisés de manière isotherme

#### *Sphérolites $\beta$*

C'est à partir d'observations en microscopie optique et d'expériences de diffraction X que Padden et Keith ont mis en évidence en 1959 la présence d'une forme cristalline hexagonale dans des films de polypropylène isotactique cristallisés à partir de l'état fondu [32, 33] dans la gamme de température 110-148 °C. Sur la base d'expériences menées en diffraction X, les analyses de Padden et Keith, Turner-Jones *et al* [34, 35] et Samuels *et al* [36] ont permis d'en donner les paramètres de maille :  $a = b = 19,08 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,49 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

La figure 7 montre l'ordonnement macromoléculaire dans la maille cristalline. Le premier schéma montre les structures d'équilibre d'hélices isolées droite et gauche du polypropylène. La seconde figure montre l'arrangement d'hélices projeté sur le plan (001) de manière à constituer la structure hexagonale [36]. Les indices attribués aux groupes méthyles (triangles blancs) sont relatifs à la position verticale de ceux-ci par rapport au plan de référence ( $z = 0/12$ ) (Il est à noter que des données récentes recueillies par Meille et collaborateurs en 1994 ont également proposé deux autres modèles possibles de réseau décrivant cette phase hexagonale, sur la base d'expériences de diffraction X et de diffraction d'électrons [37]). L'axe  $\bar{c}$  est confondu avec l'axe de la chaîne macromoléculaire, il est parallèle à la normale au plan lamellaire de plus grande dimension (baptisé par la suite "face" de la lamelle).

A partir de l'état fondu, l'apparition de la forme hexagonale est favorisée si l'on travaille en cristallisation isotherme.

Padden et Keith ont observé au microscope optique et électronique des films fins (5-60  $\mu\text{m}$ ) obtenus par cristallisation à partir de l'état fondu mais également par dilution dans un solvant ( $c = 1 \%$ ), cristallisés dans la gamme 110-148 °C. Deux formes sphérolitiques à maille hexagonale ont été mises en évidence, baptisées types III et IV. En 1985, Norton et Keller [25], au moyen de la microscopie optique et de la microscopie électronique en transmission, observent les morphologies lamellaires du polypropylène obtenu à partir du fondu et cristallisé de façon isotherme dans une gamme [100-150°C].

Le tableau 1 reprend ces résultats de manière à présenter les deux types de sphérolites de la forme  $\beta$ .

Forme cristalline	Hexagonale $\beta$	
	$\beta_{III}$	$\beta_{IV}$
Type de sphérolite	$\beta_{III}$	$\beta_{IV}$
Croix de Malte	Oui	Oui
Anneaux concentriques	Non	Oui
Signe de la biréfringence	-	-
Valeur biréfringence (Padden et Keith)	0,007	0,007
Valeur biréfringence (Norton et Keller)	- 0,007 $\rightarrow$ - 0,014	0,007 $\rightarrow$ - 0,0016
T° isotherme de cristallisation (Padden et Keith)	< 122 °C	126 °C - 132 °C
T° isotherme de cristallisation (Norton et Keller)	$\leq$ 136 °C	128 °C - 132 °C

tableau 1: résultats des observations de Padden et Keith (1959) et de Norton et Keller (1985) sur les sphérolites  $\beta$  du polypropylène isotactique.

Types  $\beta_{III}$  comme  $\beta_{IV}$  ont une vitesse de nucléation inférieure à celle des sphérolites de type  $\alpha$ . Ils ont par contre une vitesse de croissance supérieure de 20 à 70 %, selon la température de cristallisation (calculs de Padden et Keith [32] puis de Lovinger [38] à partir de la mesure des rayons de courbure des frontières  $\alpha$ - $\beta$  par microscopie optique). Un gradient de température (  $T < 132$  °C) favorise leur apparition [25]. Les anneaux concentriques montrés par les sphérolites de type IV en lumière polarisée indiquent une rotation coopérative hélicoïdale des lamelles le long de la direction radiale.

L'axe  $\bar{c}$  est orienté normalement aux lamelles, parallèlement aux chaînes. Il est tangentiel dans le sphérolite. L'axe  $\bar{a}$  est perpendiculaire à  $\bar{c}$ , il est normal à la face latérale de la lamelle. Dans le sphérolite, il a une orientation tangentielle. Enfin, l'axe  $\bar{b}$  est normal à l'axe  $\bar{c}$ , parallèle à la surface de repliements. Il est orienté radialement dans le sphérolite.

Le développement des sphérolites  $\beta$  s'initie à partir d'axialites, selon le cheminement (décrit plus haut) commun à la majorité des sphérolites des polymères semi-cristallins.

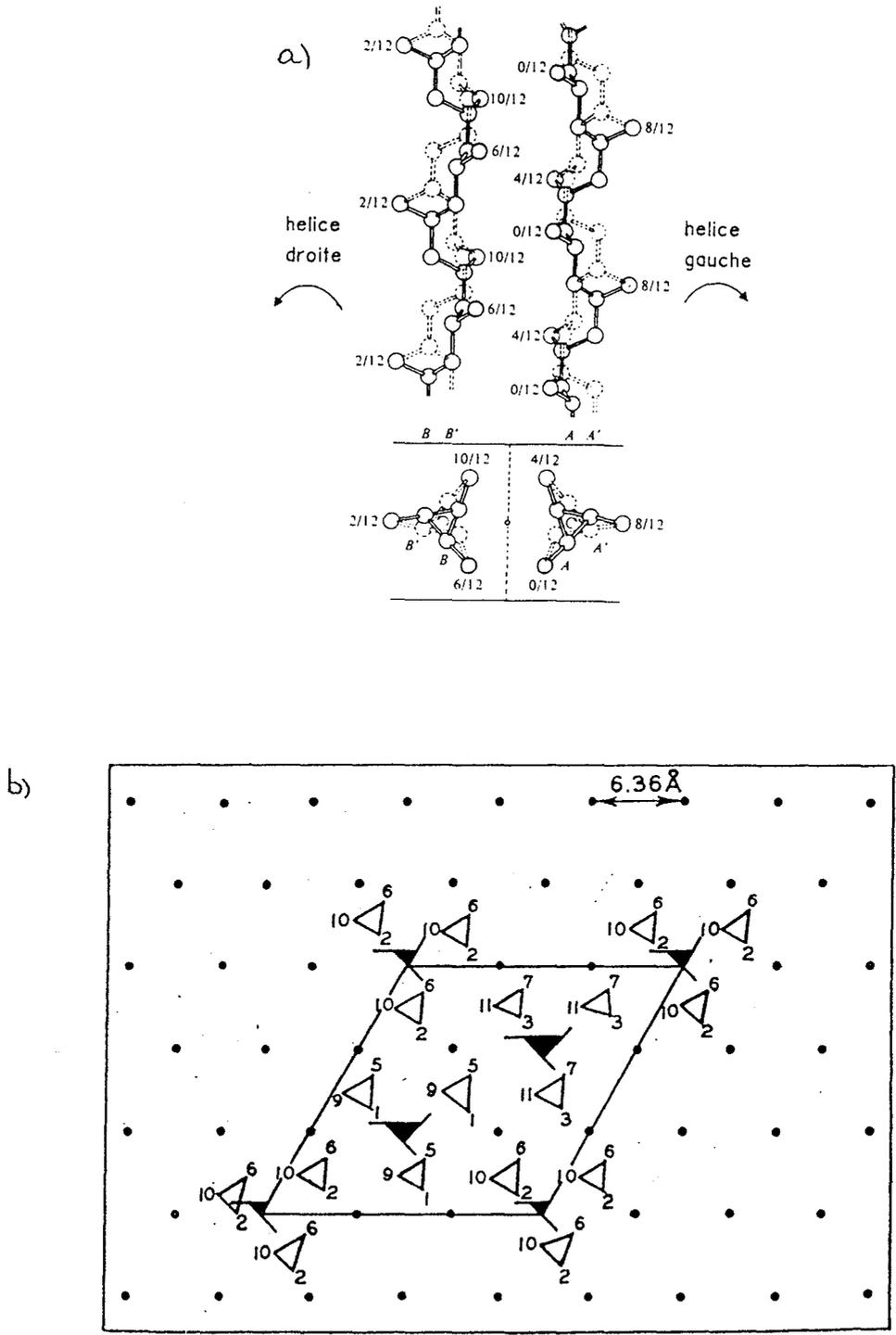


figure 7 : a) conformations d'équilibre des chaînes isolées droite et gauche dans le polypropylène isotactique b) projection (001) de la maille hexagonale du polypropylène (Samuels et al, 1972).

**Sphérolites  $\alpha$** 

Les sphérolites de type  $\alpha$  (structure monoclinique) sont spécifiques au polypropylène isotactique, de par leur arrangement lamellaire. La forme cristalline monoclinique fut la première mise en évidence dans le polypropylène isotactique en 1956 par Natta et collaborateurs, sur la base d'expériences de diffraction X [39]. Cette structure monoclinique présente les paramètres de maille suivants :  $a = 6,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,50 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 99^\circ 20'$  (figure 8). L'axe  $\bar{c}$ , confondu avec l'axe des chaînes, correspond à la normale à la face de la lamelle. L'apparition de cette phase dans un polymère cristallisé à partir du fondu est favorisée par des conditions de refroidissement lent.

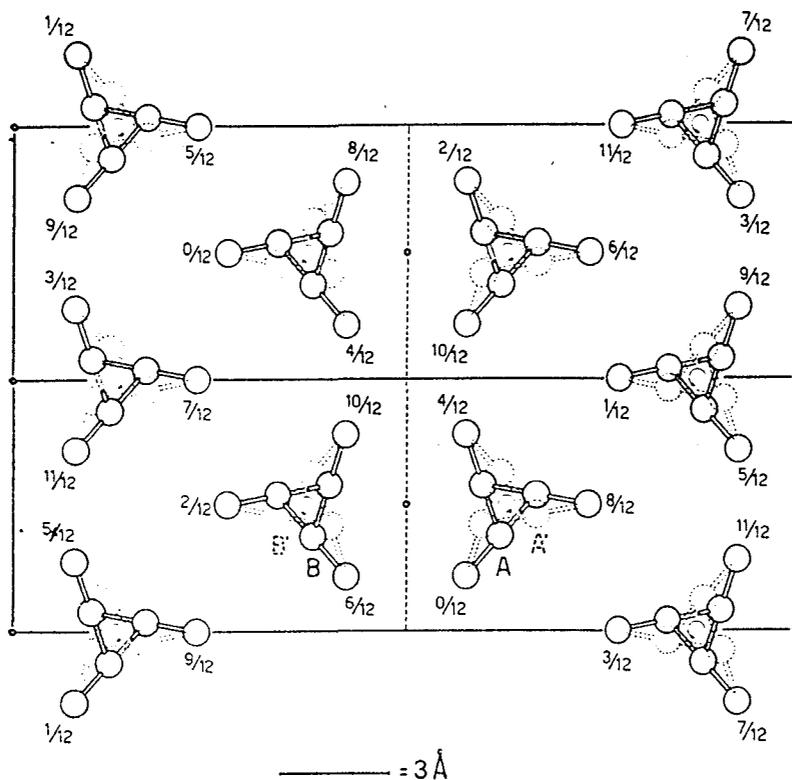


figure 8 : projection de la structure monoclinique sur le plan  $\{001\}$ , d'après Natta et al (1956).

*Les quadrites - branchement lamellaire*

En 1966, Khoury observe les précurseurs dendritiques des sphérolites  $\alpha$  obtenus par cristallisation de films à partir de solutions diluées dans un solvant (0,75-10 %) et refroidies lentement jusqu'à l'ambiante (0,5 °C/min). Il met en évidence le caractère particulier du développement des sphérolites  $\alpha$  : ceux-ci sont initiés à partir de quadrite (figure 9).



figure 9 : développement d'un quadrite (Khoury, 1966).

Un quadrite a une forme parallélépipédique (figure 9). Il consiste en un treillis dense de lamelles qui traversent le parallélépipède rectangle diagonalement (angle entre les deux directions de lamelles : 100 °). Olley et Bassett ont montré que, pour des températures de cristallisation inférieures à 155 °C, c'est l'évolution progressive de la forme de ces quadrites qui conduit à une symétrie sphérique par courbure des côtés, donnant ainsi naissance aux sphérolites  $\alpha$  [27].

Khoury a proposé un modèle de branchement possible entre les deux directions lamellaires : les lamelles "filles" pourraient croître par épitaxie sur les faces (001) des lamelles "mères". Ceci implique une inclinaison des chaînes de  $10^\circ$  par rapport à la surface de repliement. Or Lovinger a démontré en 1983 que les chaînes sont parfaitement perpendiculaires à la surface de repliement [40], remettant en cause le modèle de Khoury.

Padden et Keith ont observé les branchements sur des quadrates obtenus par cristallisation à partir de solutions concentrées [41] : les branchements se font sur les faces (010) des lamelles plutôt que sur les surfaces de repliements. Un tel mécanisme épitaxique est rendu possible en faisant correspondre aux axes  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  des lamelles mères les axes  $\bar{c}$  et  $\bar{a}$  des lamelles filles (ceci n'engendre un décalage que de moins de 2 %). Plus tard, les mêmes auteurs [42] suggèrent que cette épitaxie est facilitée par dépôt sur les faces (010) d'une phase triclinique, la phase  $\gamma$ . Géométriquement, l'épitaxie s'avère plus favorable, de par les paramètres de maille de la phase  $\gamma$  (décalage réduit à 0,6 %).

Note sur la phase  $\gamma$  :

*Une troisième forme (très minoritaire dans notre matériau), baptisée phase  $\gamma$ , fut mise en évidence dans le polypropylène isotactique par Turner-Jones et collaborateurs [34], ainsi que par Addink et Beintema [43], principalement sur la base d'expériences de diffraction des rayons X. Diverses études ont été menées pour en effectuer une caractérisation, notamment par Lotz et collaborateurs [44-45], Brückner, Meille et collaborateurs [46-47-48], Campbell, Phillips et Mezghani [49-50]. La présence en quantité significative de cette phase est favorisée par des hautes pressions (100 à 200 MPa). L'arrangement cristallin de cette structure est orthorhombique. Il résulte de la superposition d'hélices antichirales faisant entre elles un angle de  $80^\circ$ . Les paramètres du réseau sont :  $a = 8,54 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,93 \text{ \AA}$ ,  $c = 42,41 \text{ \AA}$ . L'axe  $\bar{b}$  du réseau est parallèle à la normale aux lamelles ; il fait un angle de  $40^\circ$  avec les 2 directions des hélices  $3_1$ .*

Enfin, Lotz et Wittmann [51] ont montré, par des considérations géométriques, que les branchements sont dus à une épitaxie de lamelles "filles" sur les faces (010) de lamelles "mères". Ce branchement peut s'opérer par une rupture de la séquence d'hélices alternées droite et gauche dans les plans successifs (040). Effectivement, un raisonnement géométrique montre qu'une telle épitaxie est possible quand les axes des hélices des chaînes qui se déposent sont à  $100^\circ$  des axes des hélices du substrat (lamelle "mère").

Dans ce cas d'épitaxie, l'hélice qui se dépose et l'hélice mère ont même hélicité (droite ou gauche). Ce modèle trouve toute sa pertinence dans le fait qu'il n'engendre aucun décalage à la superposition des deux réseaux sur la surface de branchement. En outre, il ne fait pas intervenir de phase  $\gamma$ . Ce modèle banalise en quelque sorte les possibilités de ce type de branchement. Malgré tout, on ne l'a jamais observé ailleurs que dans la phase  $\alpha$  du polypropylène isotactique. Des observations en microscopie à force atomique sont en outre venues confirmer la validité de ce modèle établi par Lotz et Wittmann [52, 53, 54]. Binsbergen et De Lange [55] avaient déjà travaillé sur un modèle précurseur de celui-ci.

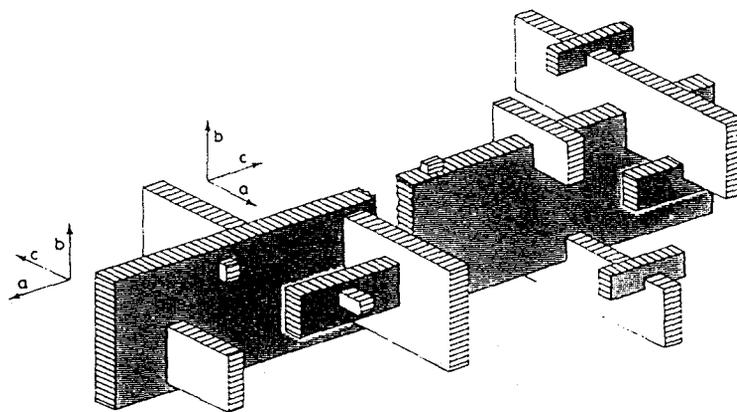


figure 10 : modèle de Khoury (à gauche) et de Padden et Keith (à droite) pour l'interprétation du branchement dans la phase  $\alpha$ . Les lamelles radiales sont grisées, les tangentielles sont blanches.

#### *Les sphérolites dans les films obtenus par cristallisation isotherme à partir du fondu*

Nous nous sommes jusqu'ici limité aux mécanismes de branchement spécifiques de la phase  $\alpha$  à l'initiation des quadrites. Les études menées par observation de films cristallisés à partir du fondu ont permis de préciser les caractéristiques morphologiques des sphérolites de type  $\alpha$  après complet développement.

En 1959, Padden et Keith [32] observent en microscopie optique des films épais de polypropylène isotactique obtenus à partir du fondu ou par évaporation et cristallisés de façon isotherme dans une gamme de température [110-148°C].

Deux types de sphérolites de la forme monoclinique sont recensés, les sphérolites de type I et II, différant par leur biréfringence. Une espèce baptisée mixte est également mise en évidence.

En 1985, Norton et Keller [25], au moyen de la microscopie optique et de la microscopie électronique en transmission, observent les morphologies lamellaires du polypropylène obtenu à partir du fondu et cristallisé de façon isotherme dans une gamme [100-150°C]. Leur étude met en évidence les différences d'architectures lamellaires entre les deux types de sphérolites  $\alpha$ .

Le tableau 2 résume les résultats de Padden et Keith [32] et Norton et Keller [25] sur les sphérolites de la forme  $\alpha$ .

Forme cristalline	Monoclinique $\alpha$		
	$\alpha_I$	$\alpha_{mixte}$	$\alpha_{II}$
Type de sphérolites	$\alpha_I$	$\alpha_{mixte}$	$\alpha_{II}$
Croix de Malte	Oui	Non	Oui
Anneaux concentriques	Non	Non	Non
Signe de la biréfringence	+	+ / -	-
Valeur biréfringence (Padden et Keith)	$\approx 0,003$	$\pm 0,002$	0,002
Valeur biréfringence (Norton et Keller)	0,001 $\rightarrow$ - 0,004	$\approx 0 \rightarrow 0,003$	- 0,002 $\rightarrow$ - 0,01
T° isotherme de cristallisation (Padden et Keith)	< 134 °C	134 °C - 138 °C	> 138 °C
T° isotherme de cristallisation (Norton et Keller)	$\leq 137$ °C	132 °C - 140 °C	$\geq 136$ °C

tableau 2 : résultats comparés de Padden et Keith et Norton et Keller sur les sphérolites  $\alpha$ .

Comme expliqué plus haut, la mesure locale de la biréfringence, couplée à des expériences de microdiffraction X, permet d'en déduire l'orientation relative des chaînes macromoléculaires. Dans le cas du polypropylène isotactique  $\alpha$ , une biréfringence positive a été expliquée par la présence de lamelles orientées tangentiellement (perpendiculaires à la direction radiale) ; les chaînes y sont parallèles à la direction radiale, l'indice de réfraction des lamelles tangentielles est positif. Ces lamelles tangentielles observées dans les sphérolites  $\alpha$  ont été observées expérimentalement en microscopie électronique [24, 27, 40, 55]. Trois types de sphérolites  $\alpha$  ont été identifiés. Le type  $\alpha_I$  est constitué d'un treillis de lamelles radiales et tangentielles dont la densité est indépendante de la température. Les sphérolites de type  $\alpha_{II}$  ont une densité de lamelles tangentielles plus faible. Les sphérolites mixtes sont localement de type  $\alpha_I$  ou  $\alpha_{II}$ . Une cristallisation isotherme favorise la nucléation des germes de type  $\alpha$  [25, 32].

La valeur de l'angle entre les deux directions lamellaires est  $80^\circ 7''$  [26]. La figure 11 montre un schéma de principe de deux lamelles, l'une radiale, l'autre tangentielle, de manière à préciser les orientations cristallographiques et la disposition des chaînes. Il est important de noter que, pour les 2 directions lamellaires, l'axe  $\vec{c}$  correspond à la fois à l'axe des chaînes mais aussi à la normale à chaque plan lamellaire. Les directions radiale et tangentielle sont parallèles à  $\vec{a}^*$ .

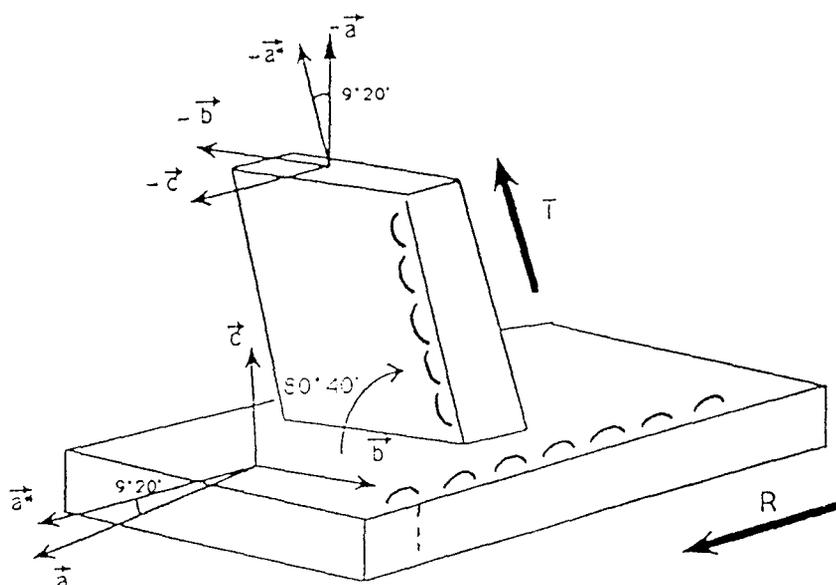


figure 11 : orientations cristallines dans les lamelles R - T de la forme  $\alpha$  (note importante : le présent schéma ne vise pas à modéliser les branchements, qui se font sur les faces latérales (010)).

Binsbergen et De Lange [55] ont observé en microscopie optique, en microscopie électronique à transmission et par diffraction des rayons X des films d'épaisseur 30 à 100  $\mu\text{m}$  cristallisés à partir du fondu dans la gamme de température 130 -160  $^{\circ}\text{C}$ . Ils ont montré que la fraction de lamelles tangentielles décroît avec la température (50 % à 130  $^{\circ}\text{C}$ , 33 % à 140  $^{\circ}\text{C}$ ). A 160  $^{\circ}\text{C}$ , ils n'observent pas de lamelles tangentielles. La nucléation épitaxiale est gouvernée par le degré de refroidissement. A  $T \approx 160$   $^{\circ}\text{C}$ , l'énergie requise pour nucléer une lamelle tangentielle épitaxiée est beaucoup plus élevée que l'énergie requise pour un développement de lamelle par extension de celle-ci. Cette différence s'atténue si l'on diminue la température de cristallisation. Ainsi, la structure générale et le mode de croissance initial de ces sphérolites dépend de la température de cristallisation [24, 27, 55] ; deux cas de figures sont possibles :

- ◆ Pour  $T \geq 155$   $^{\circ}\text{C}$ , le sphérolite se développe à partir d'un axialite (mode de développement similaire à celui des sphérolites de type  $\beta$ ). Il n'y a pas de branchements de lamelles
- ◆ Pour des températures de cristallisation inférieures à 155  $^{\circ}\text{C}$ , les sphérolites sont constitués du treillis plus ou moins dense de lamelles radiales et tangentielles. Initiés à partir de quadrites, ils atteignent ensuite leur forme sphérolitique finale par courbure des côtés.

#### **1.4.4 Les sphérolites dans les échantillons massifs cristallisés de manière non isotherme**

Peu d'études se sont consacrées à l'étude des morphologies sphérolitiques dans des échantillons massifs, surtout cristallisés de façon non isotherme.

Aboulfaraj *et al* [56, 57, 58] ont observé les morphologies sphérolitiques de polypropylène isotactique dans des échantillons obtenus par intrusion (refroidissement lent du fondu sous une pression de 6 MPa). Ils en ont caractérisé les espèces cristallines présentes (monoclinique et hexagonale) par microscopies électronique et optique, diffraction des rayons X et analyse enthalpique différentielle. Ce type d'observations ne leur a pas cependant permis d'atteindre la résolution lamellaire. D'où la technique retenue à Lille pour observer les morphologies dans ce matériau [59].

Dans le but d'étudier la réponse mécanique de celui-ci [57, 60], il s'avère en effet indispensable de pouvoir observer les morphologies lamellaires et leur comportement plastique. Il apparaît évident que les sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$  ne répondront pas de la même façon à une sollicitation mécanique, de par leur structure lamellaire très différente.

C'est ce travail d'observation des morphologies sphérolitiques  $\alpha$  et  $\beta$  non déformées puis déformées en cisaillement qui fait l'objet de la présente thèse. La technique employée, la microscopie à force atomique, permettra d'une part d'observer les lamelles individuelles dans les sphérolites du matériau considéré, et d'autre part d'étudier leur comportement plastique sous contrainte.

## 2 DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

### 2.1 Plasticité des solides cristallins et dislocations

Les travaux de métallurgie physique [61] ont montré que, dans un monocristal à petites molécules, la déformation plastique se produit par glissement de plans cristallographiques denses selon des directions cristallographiques simples. Un système de glissement [62] est défini par un plan de glissement (hkl) et une direction de glissement [uvw]. Le glissement sur un système unique ne peut produire à l'échelle macroscopique qu'un cisaillement simple. Il faut cinq systèmes indépendants pour accommoder une déformation généralisée. D'un point de vue microscopique, la déformation plastique dans les solides cristallins procède par nucléation et propagation de dislocations dont le vecteur de Burgers  $\vec{b}$  coïncide avec la direction de glissement et dont la ligne se déplace dans le plan de glissement. Dans un monocristal soumis à un champ de contraintes appliqué, l'activation du glissement est dictée par l'anisotropie cristalline du matériau et par la nature du champ de contraintes.

Les plans de glissement sont en général les plans de plus grande densité, les directions de glissement sont les directions les plus denses de ce plan. On appelle système de glissement facile le système pour lequel le déclenchement du glissement se produit pour la plus faible cission résolue dans le plan de glissement et dans la direction de glissement. La valeur correspondante de cette contrainte s'appelle "contrainte résolue critique" ou CRSS.

En traction uniaxiale, la cission résolue  $\tau_R$  sur un plan de glissement dans une direction de glissement est calculée à l'aide de la relation de Schmid (figure 12a) :

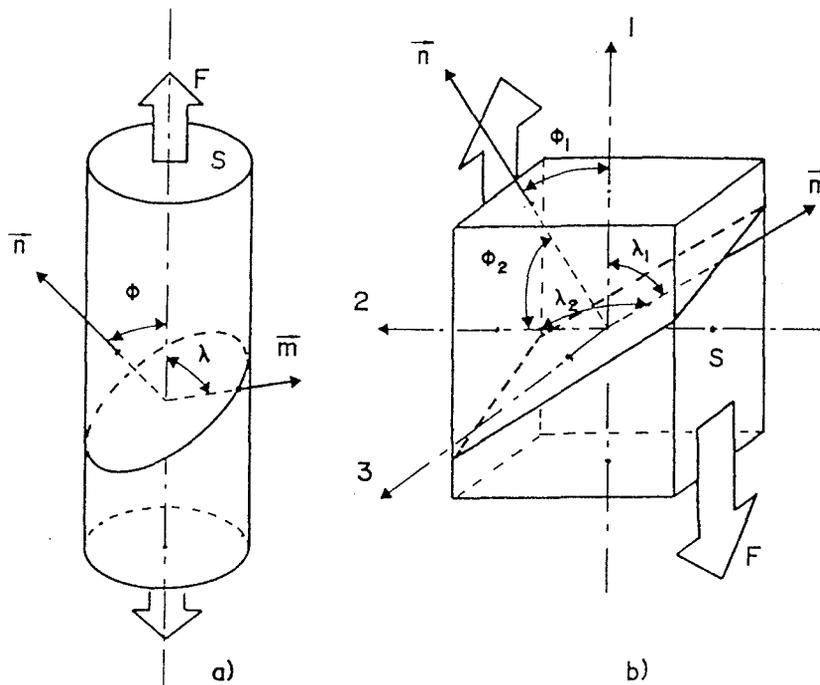
$$\tau_R = \frac{F}{S} \cos\phi \cos\lambda = \sigma \cos\phi \cos\lambda$$

$\phi$  est l'angle entre la normale au plan de glissement et la direction de traction et  $\lambda$  l'angle entre la direction de glissement et la direction de traction.

En cisaillement simple (figure 12b), la cission résolue  $\tau_R$  est obtenue par la projection de la cission appliquée sur le plan de glissement selon la relation :

$$\tau_R = \frac{F}{S} [\cos\phi_2 \cos\lambda_1 + \cos\phi_1 \cos\lambda_2]$$

$\phi_1, \phi_2, \lambda_1, \lambda_2$  repèrent l'orientation du plan et de la direction de glissement par rapport au plan et la direction de cisaillement macroscopique.



$\vec{n}$  : normale au plan de glissement

$\vec{m}$  : direction de glissement

figure 12 : cission résolue a) en traction uniaxiale

b) en cisaillement simple.

### 2.1.1 Comportement plastique des polymères semi-cristallins

Le comportement mécanique des polymères semi-cristallins présente deux températures caractéristiques :  $T_g$  (température de transition vitreuse) et  $T_f$  (température de fusion).

Au dessous de  $T_g$ , le polymère est rigide car sa phase est vitreuse. Il présente un module élastique  $E$  voisin de celui des polymères amorphes vitreux (1000 MPa). Au dessus de  $T_g$ , la phase amorphe est caoutchoutique. Le polymère est souple ( $E = 700$  MPa) et présente une bonne résistance grâce à la présence des cristallites [63].

Considérons les courbes de la figure 13 [63] : elles montrent la variété des comportements de divers polymères plastiques ductiles étirés en traction uniaxiale à la température ambiante. Leurs caractères généraux les classent en différentes catégories :

Verres amorphes :	$T_g > 25$ °C	(PC, PVC, PET)
Elastomères amorphes :	$T_g < 25$ °C	(PVB)
Semi-cristallins :	$T_g < 25$ °C < $T_m$	(PE, PP, PTFE)
Semi-cristallins :	$25$ °C < $T_g$ < $T_m$	(PA)

Remarquons la différence de comportement entre le polypropylène ou le polyéthylène ( $T_g < 25$  °C), qui présentent un stade de faible durcissement suivi d'un stade de forte consolidation (grande déformation) et le polyamide ( $25$  °C <  $T_g$ ) qui ne présente pas de stade de durcissement.

Intéressons-nous au cas d'un polymère semi-cristallin dont la phase amorphe est caoutchoutique à l'ambiante. La figure 14 montre le comportement du polyéthylène haute densité dans un large domaine de température. La courbe intrinsèque varie avec la température mais sa forme reste inchangée jusqu'au point de fusion ( $> 100$  °C). La limite élastique ne présente pas de crochet de traction (cas des amorphes) mais une transition arrondie progressive : ceci s'explique par le fait que dans le domaine de température considéré, la phase amorphe est dans un état caoutchoutique.

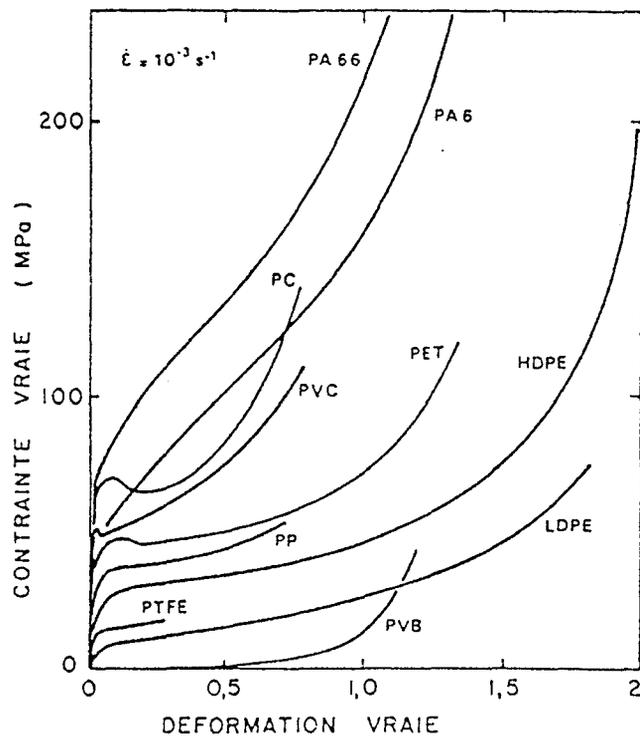


figure 13 : comportement plastique de polymères amorphes et cristallins à la température ambiante.

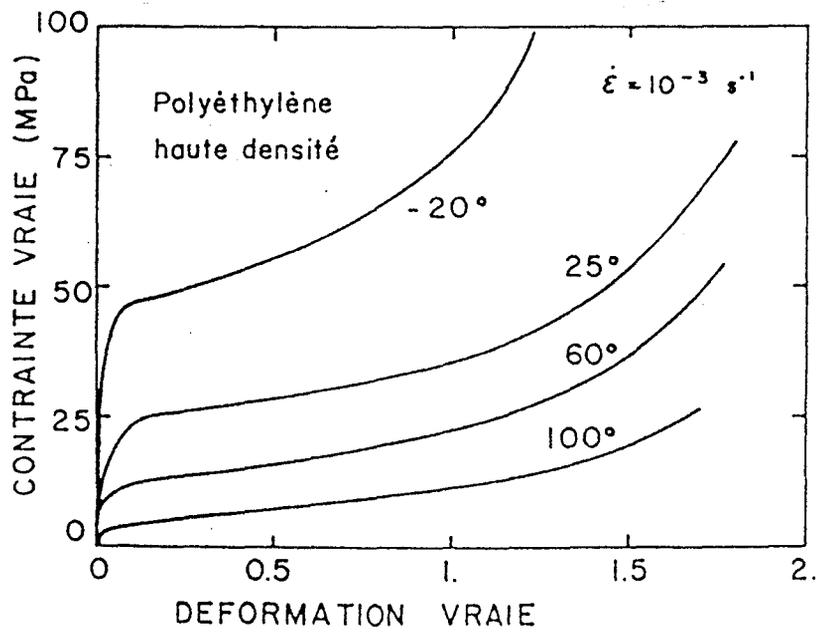


figure 14 : comportement plastique (contrainte vraie/déformation vraie) d'un polymère semi-cristallin ( $T > T_g$ ), le polyéthylène haute densité.

De nombreuses études se sont consacrées, depuis les années 60-70, à la déformation plastique des semi-cristallins dans les cas d'une phase amorphe caoutchoutique : Balta-Calleja et Peterlin [64, 65], Bowden, Young *et al* [66, 67], Perkins et Porter [68], Schultz [10], Lin et Argon [69], Haudin *et al* [70, 71], G'Sell *et al* [63, 72].

Cependant, ces travaux concernent surtout le domaine des grandes déformations (stade de forte consolidation) en traction uniaxiale. (films polymères ultra-étirés). De par sa structure cristalline qui en facilite l'étude et la modélisation du comportement, c'est le polyéthylène qui a été le plus étudié. Peu de travaux ont traité du stade des faibles durcissements. C'est ce que nous nous proposons de faire ici pour le polypropylène isotactique.

Notons que la structure des polymères semi-cristallins présente plusieurs échelles caractéristiques : lamelles, empilements de lamelles, sphérolites, échantillon. La compréhension de la plasticité de ces polymères nécessite donc l'étude des mécanismes de plasticité à toutes ces échelles.

### **2.1.2 Etude expérimentale des polymères ultra-étirés**

La majorité des études expérimentales ont été faites dans le cas du polyéthylène en traction uniaxiale [10, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Les interprétations du comportement aux grandes déformations, et les modèles qui ont été proposés, ont été déduits d'observations "indirectes", c'est à dire d'expériences de diffraction de rayons X et de neutrons sur des échantillons soumis à de grandes déformations, en traction.

Il est généralement admis que les petites déformations sont essentiellement accommodées par la phase caoutchoutique. A partir d'une contrainte critique, les cristallites se déforment plastiquement. Ces cristallites subissent un cisaillement plastique localisé dans des plans de glissement par l'effet de mouvements de dislocations. Le durcissement plastique de ces matériaux est dû pour une faible part à la consolidation de cette plasticité cristalline mais surtout aux effets entropiques de l'orientation moléculaire dans la phase amorphe puis dans les cristallites elles-mêmes qui finissent par se fragmenter en une texture fortement anisotrope alignée dans le sens de la traction [63, 70].

### 2.1.3 Modèles théoriques issus de l'expérience

#### Modèle de Peterlin

Dans les lamelles cristallines étirées en traction, des mécanismes de rotation des directions de glissement vers la direction de plus grande extension se produisent. Les chaînes ont finalement tendance à s'orienter parallèlement à la direction principale de traction. Une modélisation de ces divers mécanismes structuraux a été proposée par Peterlin et ses collaborateurs [65, 73]. Dans ce modèle qualitatif bidimensionnel (figure 15), l'unité de base de la structure est la lamelles cristalline à chaînes repliées. Au début de la déformation, se produisent les mécanismes de type cristallographique : glissement, maclage, transformation martensitique. Leur principal effet est de faire basculer les chaînes à l'intérieur de la lamelle, avec une tendance à la réorientation dans la direction d'étirage. Cette orientation facilite la rupture de la lamelle en blocs cristallins plus petits connectés par des molécules de liaison.

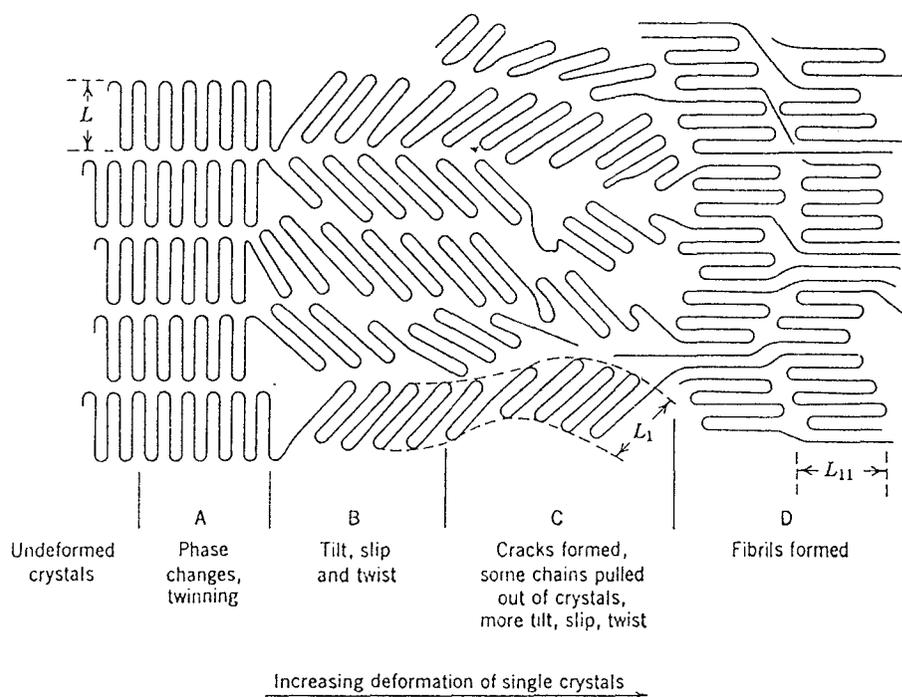


figure 15 : modèle de Peterlin (Ingram et Peterlin, 1967).

Les zones intermédiaires B et C sur la figure 15 correspondent aux déformations modérées. Elle font intervenir trois mécanismes : glissement, maclage, transformation martensitique.

#### *Le glissement*

Chaque macromolécule de polymère est faite de plusieurs dizaines de monomères identiques dont le squelette est le plus souvent à base d'atomes de carbone. Dans les zones cristallines, les chaînes sont repliées. Les liaisons atomiques le long d'une chaîne sont de type covalent, avec une énergie très élevée (400 kJ/mole). En première approximation, on peut considérer qu'elles ne peuvent se rompre sous l'effet d'une contrainte mécanique [63]. La cohésion interchaînes est assurée par des liaisons faibles de type Van der Waals ou hydrogènes. Les liaisons Van der Waals sont des liaisons de type  $r^{-6}$  ( $r$  = distance interdipolaire) qui résultent d'interactions entre les dipôles (permanents ou non) des groupements moléculaires. Selon le type d'interaction, elles varient de 2 à 17 kJ/mole. Les liaisons hydrogène sont elles aussi d'origine électrostatique : elles s'établissent entre un atome d'hydrogène et un atome fortement électronégatif. L'énergie de liaison est de l'ordre de 40 kJ/mole. Ainsi, les interactions interchaînes ont une énergie très inférieure à celle des liaisons covalentes de la chaîne. De ce fait, seuls sont potentiellement actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes.

De manière générale, deux mécanismes de glissement ont été observés (figure 16) :

Glissement dans la direction des chaînes ou glissement parallèle c'est à dire des systèmes de glissement du type  $\{hkl\} [001]$

Glissement perpendiculaire à la direction des chaînes ou glissement transverse : il met en jeu les systèmes du type  $\{hkl\} \langle uv0 \rangle$ .

Il est difficile expérimentalement d'accéder directement aux systèmes de glissement actifs. Des calculs permettent cependant de les déterminer. Ainsi, dans le cas du polypropylène isotactique, les systèmes activables sont [74] :

Pour la forme monoclinique  $\alpha$  :

$(010)\langle 001 \rangle$ ,  $(100)\langle 001 \rangle$ ,  $(110)\langle 001 \rangle$ ,  $(\bar{1}10)\langle 001 \rangle$ ,  $(010)\langle 100 \rangle$

Pour la forme hexagonale  $\beta$  :

$\{10\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle$ ,  $\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$

### *Le maclage*

Dans ce mode de déformation, une partie du cristal subit un cisaillement simple par rapport au reste du matériau (figure 17). La macle, zone affectée par la déformation, se trouve en une position symétrique par rapport aux autres portions de cristal (le plan de macle est assimilable à un miroir). Ce mode opère dès les premiers stades de la déformation, il produit une rotation importante du cristal. Ce mode de déformation a été observé dans le polyéthylène [75, 76, 77].

### *La transformation de phase martensitique*

Baptisée ainsi par analogie avec de telles transformations observées dans les aciers, elle correspond à un changement de structure cristalline sous l'action de la déformation. Une telle transformation (orthorhombique → monoclinique) induite par la déformation a été mise en évidence dès les premiers stades de la déformation dans le polyéthylène par Peterlin en 1971 [65].

### *Insuffisance du modèle de Peterlin*

Le modèle de Peterlin prévoit le comportement en traction uniaxiale de monocristaux. Il ne prend pas en compte la cohabitation de deux phases, l'une amorphe, l'autre cristalline. Or, la phase amorphe contribue également à la déformation plastique. Pour en tenir compte, Petermann et collaborateurs [78-79] ont proposé une modification du modèle de Peterlin : la déformation se produirait à la fois selon les modes de glissement cités précédemment mais également par recristallisation de la phase amorphe étirée et par le déchaussement ("pull-out") de chaînes entières des lamelles cristallines ("décristallisation"), suivie d'une réorientation dans la direction de l'étirage.

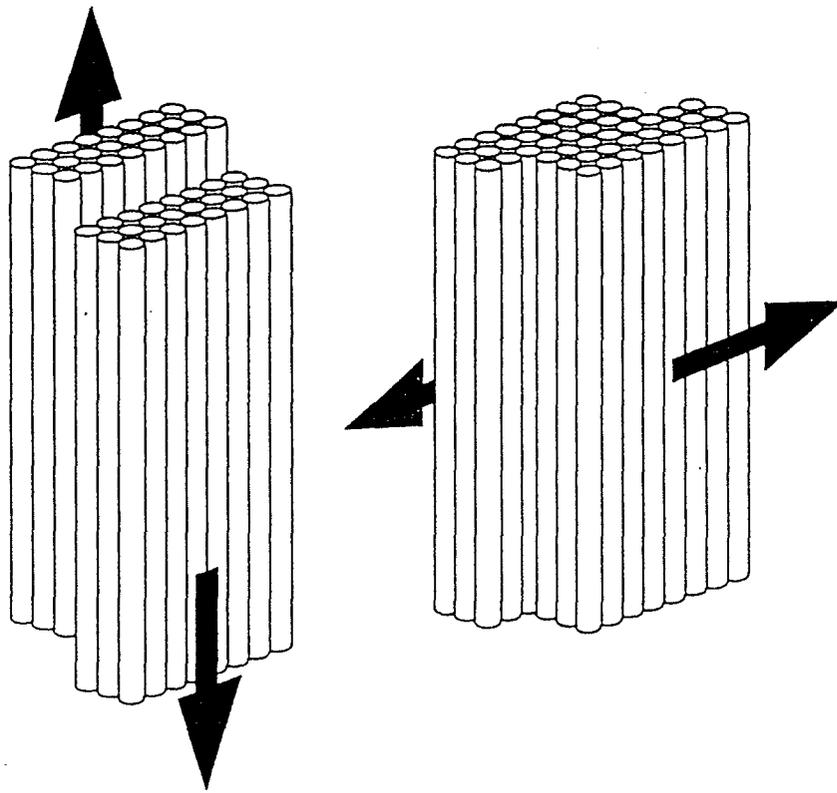


figure 16 : mécanismes de glissements a) parallèle b) transverse.

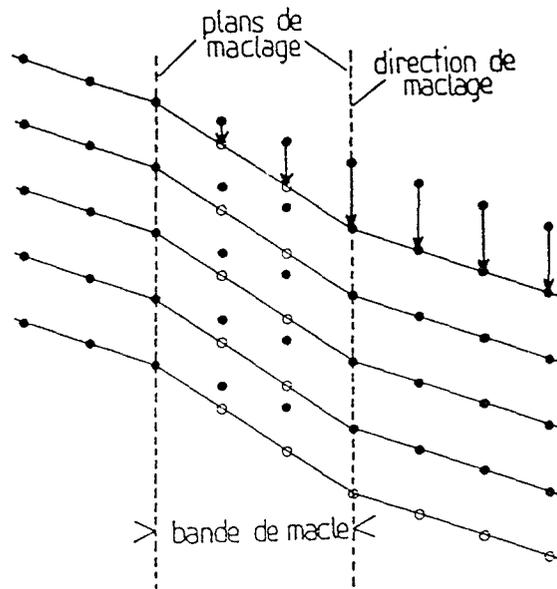


figure 17 : le maclage (Haudin, 1994).

**Modèle de Schultz**

Schultz [10-80] a proposé un modèle adapté pour la déformation d'un groupe de lamelles (donc de l'amorphe interlamellaire) et dont l'orientation initiale fait un angle non nul avec la direction de traction uniaxiale. Ce modèle est un modèle à deux phases. Il s'appuie sur le fait que, dans une lamelle cristalline, les systèmes de glissement possibles ne seront sollicités que si la contrainte résolue dans le plan de glissement et dans la direction de glissement est maximale, d'où une réorientation des lamelles. Le modèle proposé par Schultz permet d'envisager les micromécanismes de déformation dans des sphérolites soumis à une déformation en traction, voire en cisaillement.

La phase amorphe étant caoutchoutique, elle ne participe pas à la plasticité du matériau. Sa contribution à la déformation est de type élastique : en début de déformation, séparation et glissements interlamellaires sont les plus actifs. [65-81-82] (figure 18).

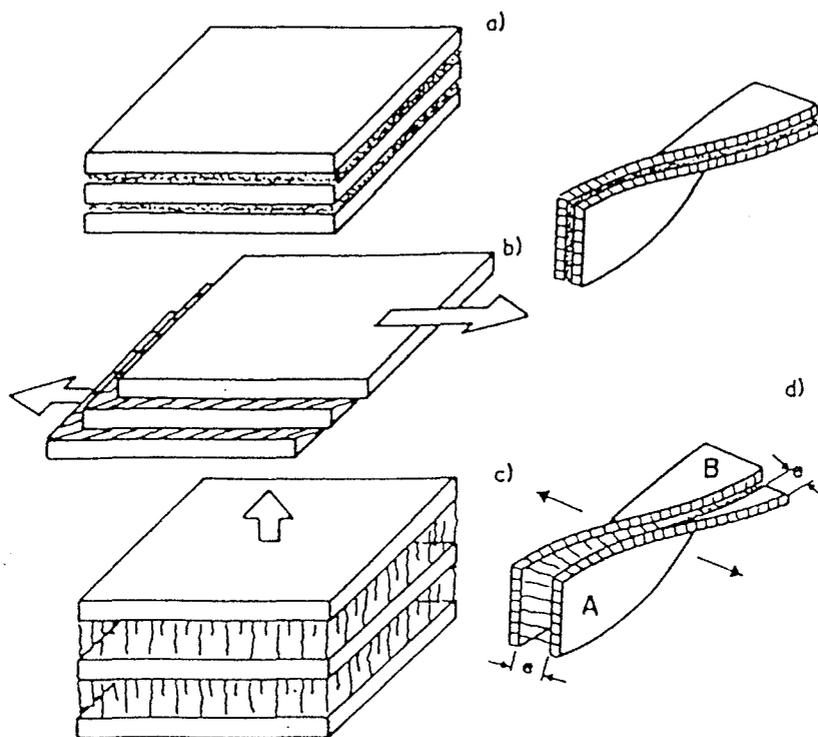


figure 18 : mécanismes de déformation de l'amorphe dans les polymères semi-cristallins a) état non déformé b) glissement interlamellaire c) séparation interlamellaire d) cas des lamelles cristallines torsadées (A : séparation, B : glissement).

Après l'étirement des chaînes amorphes, commence la déformation des lamelles. Le glissement parallèle aux chaînes entraîne l'inclinaison de celles-ci vers la direction d'extension. Séparation lamellaire et glissements cristallins conduisent à des mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines suivis d'un dépliement de certains segments de chaînes des lamelles. A très fort taux d'élongation, on obtient finalement une structure fibrillaire à base de petits blocs cristallins à chaînes repliées et de segments de chaînes de liaison (amorphe) parallèles à la direction principale de traction.

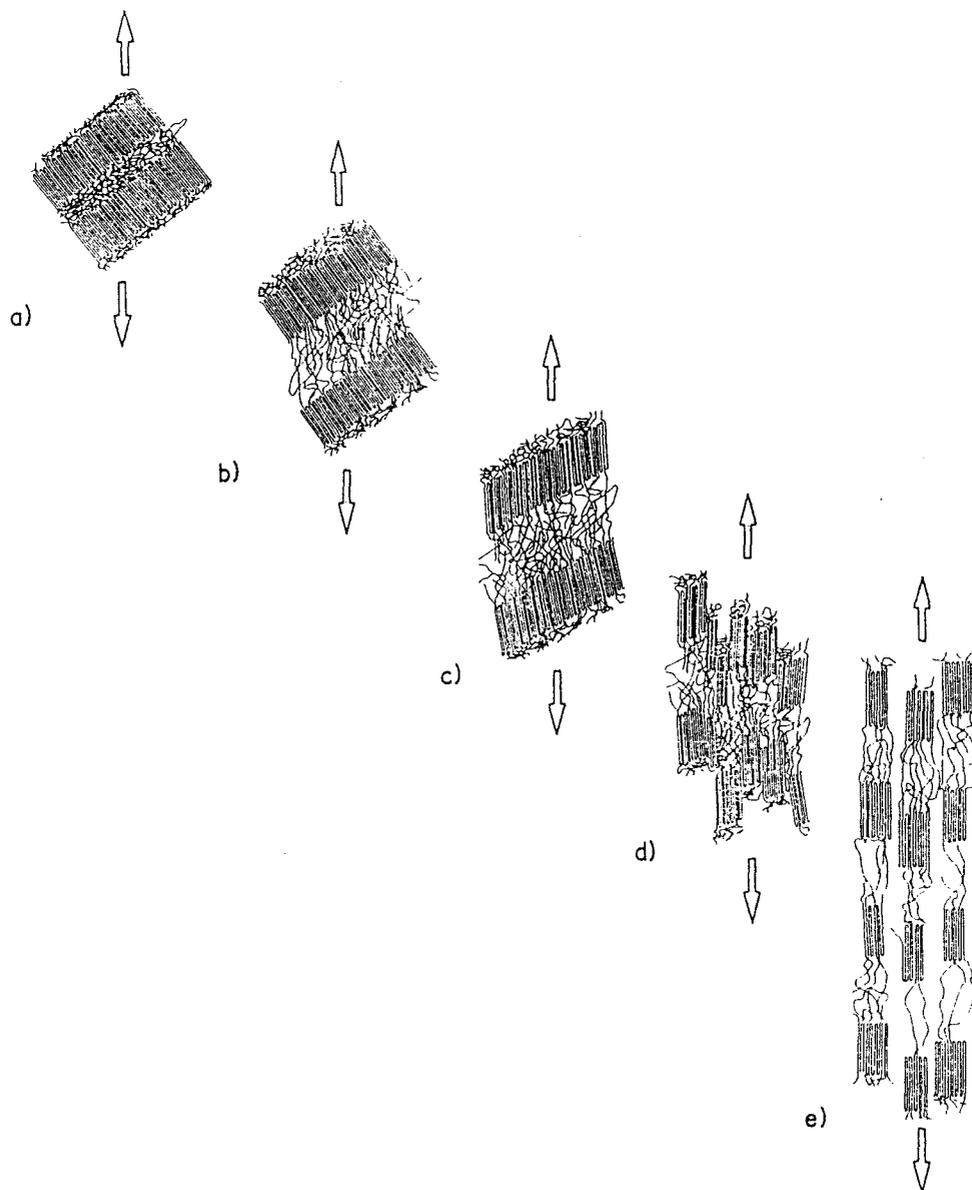


figure 19 : modèle de Schultz.

#### 2.1.4 Etude expérimentale du stade de faible consolidation

Peu d'études se sont intéressées aux premiers stades de la plasticité, c'est à dire le stade de faible consolidation.

Les travaux de Galeski *et al* [83], Song *et al* [84] sur des échantillons massifs de polyéthylène soumis à compression ont mis en évidence, par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission, un accroissement de l'épaisseur amorphe interlamellaire dans des zones polaires de sphérolites et ce jusqu'à la limite d'extension de la phase amorphe (taux de compression  $< 1,5$ ). A des taux plus élevés, ils ont mis en évidence l'existence de mécanismes de rotations de lamelles, de déformation de la phase amorphe, de déformation des lamelles par glissement parallèle et transverse. Les travaux de Bartczak *et al* [85] sur des échantillons de polyéthylène haute densité soumis à cisaillement simple (observation en diffraction X et microscopie électronique en transmission) montrent que le cisaillement est contrôlé par des mécanismes de glissement transverse et parallèle dans les lamelles. Jusqu'à des taux de compression de 3, cette déformation est supportée par un cisaillement de la phase amorphe. Des déformations plus importantes entraînent la destruction des lamelles et une évolution vers une morphologie fibrillaire.

Ces travaux utilisent cependant une méthode d'investigation indirecte (rayons X). La microscopie électronique n'a pas permis ici d'atteindre la résolution lamellaire.

De manière générale, dans un sphérolite, l'anisotropie cristalline se double d'une inhomogénéité due aux différentes orientations spatiales des lamelles par rapport à l'axe de sollicitation. Outre les observations de Hay et Keller sur des films de polyéthylène étirés en traction uniaxiale [86]], Weynant *et al* [87] ont analysé les mécanismes de déformation en traction uniaxiale de sphérolites du polybutène (films préparés à partir du fondu) au moyen de la microscopie optique (donc à l'échelle du sphérolite, non des lamelles) et de la diffraction X aux grands angles (caractérisation structurale). L'interprétation que l'on peut déduire de leurs travaux sur la traction est la suivante :

- ◆ Après déformation homogène et réversible des zones amorphes intersphérolitiques, la déformation devient hétérogène et ses mécanismes touchent successivement diverses zones géographiques dans les sphérolites.

- ◆ La déformation intrasphérolitique démarre, à partir du centre du sphérolite, dans les zones équatoriales. Les lamelles y sont perpendiculaires à la sollicitations. Le mécanisme de glissement interlamellaire est rapidement épuisé [88]. C'est la séparation interlamellaire (phase amorphe) qui est alors favorisée. Pour des déformations importantes, les molécules liantes de la phase amorphe sont en extension ; le mécanisme est en compétition avec le glissement intralamellaire ; démarre alors la fragmentation des lamelles en blocs.
- ◆ Les lamelles des zones polaires sont parallèles à l'axe de sollicitation. En traction, séparation interlamellaire et glissement interlamellaire ne sont pas possibles. Le mécanisme principal dans ce cas semble être la fragmentation précoce des cristaux, préparée par le basculement des chaînes résultant de la compression latérale exercée sur les lamelles.

Le polypropylène isotactique est un matériau où coexistent deux phases cristallines. Le matériau n'étant pas "modèle", son histoire thermomécanique n'est pas complètement définie. Aboulfaraj *et al* [56, 57] ont observé les espèces cristallines présentes dans ce matériau (techniques utilisées : caractérisation par diffraction des rayons X et analyse enthalpique différentielle, observations en microscopie optique et électronique). Lors d'essais de cisaillement simple et de traction réalisés in-situ dans le microscope électronique à balayage [74] sur des échantillons massifs, ils ont mis en évidence la comportement de type fragile des sphérolites  $\alpha$ , les sphérolites  $\beta$  pouvant se déformer à des larges taux de déformation. Les observations locales en microscopie électronique à balayage conduisent aux conclusions suivantes : en traction uniaxiale, les sphérolites  $\beta$  ne supportent une déformation élastique qu'à un taux de déformation faible. Rapidement, un processus diffus de fissuration se produit dans les zones équatoriales ; il n'atteint que tardivement les régions polaires. A l'opposé, les sphérolites  $\alpha$  supportent une déformation élastique à un taux plus élevé. Apparaît ensuite brutalement un phénomène de crazing dégénérant en fissuration. Ces fissures se propagent aussi bien au centre qu'à la périphérie des sphérolites. Le comportement des sphérolites  $\beta$  est donc plutôt de type ductile, à l'opposé des sphérolites  $\alpha$  qui montrent plutôt un comportement fragile. En cisaillement simple, les deux phases supportent des taux élevés de déformation ( $\gamma = 1,5$ ) sans montrer de phénomène de crazing (pas de contrainte hydrostatique). Le taux local de déformation des sphérolites de phase  $\alpha$

est moindre que le taux macroscopique, compensé par une déformation plus importante des sphérolites  $\beta$ .

Cependant, l'échelle d'observation de cette étude est le sphérolite ; en effet, la microscopie électronique à balayage ne leur a pas permis d'obtenir une résolution suffisante pour observer les manifestations de la plasticité dans les lamelles cristallines.

### 3 CONCLUSION

La déformation plastique des polymères semi-cristallins à faibles taux de consolidation met en jeu des processus multiples et encore mal compris.

Il est important de pouvoir observer l'initiation et la propagation des mécanismes de plasticité dans les lamelles cristallines ainsi que le rôle joué par la phase amorphe avant réorientation des chaînes pour comprendre les processus de déformation dans ce matériau.

Ceci permettrait en outre de tester les modèles théoriques dans le domaine des faibles déformations.

L'intérêt de notre étude est de pouvoir observer directement les morphologies lamellaires des sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$  du polypropylène isotactique. La microscopie à force atomique permet en effet d'atteindre la résolution nécessaire.

En outre, cette technique permet d'observer l'initiation de la plasticité dans les sphérolites, et ce en observant des pièces extraites d'échantillons préalablement soumis à une déformation en cisaillement.

#### 4 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

- [1] Khoury, F., Passaglia, E., Morphology of crystalline synthetic polymers, dans *Treatise on solid-state chemistry vol. 3 : crystalline and noncrystalline solids*, éd. par Bruce Hannay, Plenum Press (1976).
- [2] Geil, P.H., *Polymer Single Crystals*, Interscience Publishers, New York (1963).
- [3] Herrmann, K., Gerngross, O., Abitz, W., Zur Röntgenographischen Strukturereforchung des Gelatinemicells, *Z. Phys. Chem.*, **10** (1930) 371.
- [4] Keller, A., A note on single crystals in polymers : Evidence for a folded chain configuration, *Phil. Mag.*, **2** (1957) 1171.
- [5] Bassett, D.C., Keller, A., On the habits of polyethylene crystals, *Phil. Mag.*, **7** (1962) 1553.
- [6] Wunderlich, B., *Macromolecular physics, vol. 1 : Crystals Structure, Morphology, Defect*, Academic Press, New York (1973).
- [7] Kajiyama, T., Ohki, I., Takahara, A., Surface morphology and frictional property of polyethylene single crystals studied by scanning force microscopy, *Macromolecules*, **28** (1995) 4768.
- [8] Till, P.H., The growth of single-crystals of linear polyethylene, *J. Pol. Sci.*, **24** (1957) 301.
- [9] Hosemann, R., *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 25.
- [10] Schultz, J., *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1974)
- [11] Bunn, C.W., Alcock, T.C., The texture of polythene, *Trans. Faraday Soc.*, **41** (1945), 317.
- [12] Point, J.J., Enroulement hélicoïdal dans les sphérolites de polyéthylène, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, **41** (1955) 982.

- [13] Keith, H.D., Padden, F.J., Spherulitic crystallization from the melt. I. Fractionation and impurity segregation and their influence on crystalline morphology, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 1270.
- [14] Keith, H.D., Padden, F.J., Spherulitic crystallization from the melt. II. Influence of fractionation and impurity segregation on kinetics of crystallization, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 1286.
- [15] Keller, A., Morphology of crystalline polymers, a review, dans *Growth and Perfection of crystals* (Doremus, Roberts Turnbull éd.), 499, Wiley, New York (1958).
- [16] Keller, A., Morphology of crystallizing polymers, *Nature*, **169** (1952) 913.
- [17] Keith, H.D., Padden, F.J., The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part I. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation, *J. Pol. Sci.*, **39** (1959) 101.
- [18] Keith, H.D., Padden, F.J., The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part II. The growth and structure of spherulites, *J. Pol. Sci.*, **39** (1959) 123.
- [19] Price, F.P., On extinction patterns of polymer spherulites, *J. Pol. Sci.*, **39** (1959) 139.
- [20] Keller, A., Investigations of banded spherulites, *J. Pol. Sci.*, **39** (1959) 151.
- [21] Breedon, J.E., Jackson, J.F., Marcinkowski, M.J., Taylor, M.E., Scanning electron microscopy observations of polyethylene spherulites, *J. Mat. Sci. Letters*, **8** (1973) 143.
- [22] Breedon, J.E., Jackson, J.F., Marcinkowski, M.J., Taylor, M.E., Study of polyethylene spherulites using scanning electron microscopy, *J. Mat. Sci.*, **8** (1973) 1071.
- [23] Keith, H.D., Padden, F.J., A phenomenological theory of spherulitic crystallization, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 2409.
- [24] Bassett, D.C., Olley, R.H., On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites, *Polymer*, **25** (1984) 935.
- [25] Norton, D.R., Keller, A., The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene, *Polymer*, **26** (1985) 704.

- [26] Khoury, F., The spherulitic crystallization of isotactic polypropylene from solution : on the evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70A** (1966) 29.
- [27] Olley, R.H., Bassett, D.C., On the development of polypropylene spherulites, *Polymer*, **30** (1989) 399.
- [28] Norton, D.R., Keller, A., On the morphology of blends of linear and branched polyethylene, *J. Mat. Sci.*, **19** (1984) 447.
- [29] Herbst, M., Röntgenographische untersuchung an sphärolithen in polyamid-spritzgussmassen, *Z. Electrochem.*, **54** (1950) 318.
- [30] Keller, A., The spherulitic structure of crystalline polymers, part II. The problem of molecular orientation in polymer spherulites, *J. Pol. Sci.*, **17** (1955) 351.
- [31] Keith, H.D., Padden, F.J., Vadimsky, R.G., Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt, *J. Pol. Sci.*, **4** (1966) 267.
- [32] Padden, F.J. et Keith, H.D, Spherulitic crystallization in polypropylene, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959)1479.
- [33] Keith, H.D, Padden, F.J., Evidence for a second crystal form of polypropylene, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 1485.
- [34] Turner-Jones, A., Aizlewood, J.M., Beckett, D.R., *Makromol. Chem.*, **75** (1964) 134.
- [35] Turner-Jones, A., Cobbold, A.J., *The  $\beta$  crystalline form of isotactic polypropylene*, *J. Pol. Sci.*, **6** (1968) 539.
- [36] Samuels, R.J., Yee, R.Y., Characterization of the structure and organization of  $\beta$ -form crystals in type III and type IV isotactic polypropylene spherulites, *J.Pol. Sci., Phys. Edn.*, **10** (1972) 385.
- [37] Meille, S.V., Ferro, D.R., Brückner, S., Lovinger, A.J., Padden, F.J., Structure of  $\beta$ -isotactic polypropylene : a long-standing structural puzzle, *Macromolecules*, **27** (1994) 2615.

- [38] Lovinger, A.J., Chua, J.O., Gryte, C.C., Studies of the  $\alpha$  and  $\beta$  forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient, *J. Pol. Sci.*, **15** (1977) 641.
- [39] Natta, G., Corradini, P; et Cesari, M., Sulla struttura cristallina del polipropilene isotattico, *Rend. Acad. Naz. Lincei*, **21** (1956) 365.
- [40] Lovinger, A.J., Microstructure and unit-cell orientation in a-polypropylene, *J. Pol. Sci., Phys. Edn.*, **21** (1983) 97.
- [41] Padden, F.J., Keith, H.D., *J. Appl. Phys.*, **37** (1966) 4013.
- [42] Padden, F.J., Keith, H.D., Mechanism for lamellar branching in isotactic polypropylene, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 1217.
- [43] Addink, E.J. et Beintema, J., *Polymer*, **2** (1961) 185.
- [44] Lotz, B., Graff, S., Wittmann, J.C., Crystal morphology of the  $\gamma$  (triclinic) phase of isotactic polypropylene and its relation to the  $\alpha$  phase, *J. Pol. Sci. B*, **24** (1986) 2017.
- [45] Lotz, B., Graff, S., Straupé, C., Wittmann, J.C., Single crystals of  $\gamma$  phase isotactic polypropylene : combined diffraction and morphological support for a structure with non-parallel chains, *Polymer*, **32** (1991) 2902.
- [46] Brückner, S., Meille, S.V., Non-parallel chains in crystalline  $\gamma$ -isotactic polypropylene, *Nature*, **340** (1989) 455.
- [47] Meille, S.V., Brückner, S., Porzio, W.,  $\gamma$ -isotactic polypropylene. A structure with Nonparallel chain axes. *Macromolecules*, **23** (1990) 4114.
- [48] Meille, S.V., Phillips, P.J., Mezghani, K., Brückner, S.,  $\alpha$ - $\gamma$  disorder in isotactic polypropylene crystallised under high pressure, *Macromolecules*, **29** (1996) 795.
- [49] Campbell, R.A., Phillips, P.J., The gamma phase of high molecular weight polypropylene : 1. Morphological aspects, *Polymer*, **34** (1993) 4809.
- [50] Mezghani, K., Phillips, P.J.,  $\gamma$ -phase in polypropylene copolymers at atmospheric pressure, *Polymer*, **36** (1995) 2407.

- [52] Stocker, W., Magonov, S.N., Cantow, H.J., Wittmann, J.C., Lotz, B., Contact faces of epitaxially crystallized  $\alpha$  and  $\gamma$  phase isotactic polypropylene observed by atomic force microscopy, *Macromolecules*, **26** (1993) 5915 et **27** (1994) 6690.
- [53] Stocker, W., Graff, S., Lang, J., Wittmann, J.C., Lotz, B., Contact surfaces of epitaxially crystallized  $\alpha$ -phase isotactic polypropylene : AFM imaging with a liquid cell, *Macromolecules*, **27** (1994) 6677.
- [54] Lotz, B., Wittmann, J.C., Stocker, Magonov, S.N., Cantow, H.J., Atomic force microscopy on epitaxially crystallized isotactic polypropylene, *Pol. Bull.*, **26** (1991) 209.
- [55] Binsbergen, F.L., De Lange, B.G.M., Morphology of polypropylene crystallized from the melt, *Polymer*, **9** (1968) 23.
- [56] Aboulfaraj, M., Ulrich, B., Dahoun, A., G'Sell, C., Spherulitic morphology of isotactic polypropylene investigated by scanning electron microscopy, *Polymer*, **34** (1993) 4817.
- [57] Ulrich, B., Etude in-situ par microscopie électronique de la déformation des sphérolites dans le polypropylène isotactique, *rapport de DEA, INPL*, Nancy (1991).
- [58] Dahoun, A., Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple, *thèse de l'INPL*, Nancy(1992).
- [59] Castelein, G., Coulon, G., Aboulfaraj, M., G'Sell, C., Lepleux, E., Some observations of the lamellar morphology in isotactic polypropylene spherulites by SFM, *J. Phys. III France*, **5** (1995) 547.
- [60] Aboulfaraj, M., G'Sell, C., Ulrich, B., Dahoun, A., In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope, *Polymer*, **36** (1995) 731.
- [61] Reed-Hill, R.E., *Physical metallurgy principle*, Van Nortrand, D., Second Edition, New York (1973)

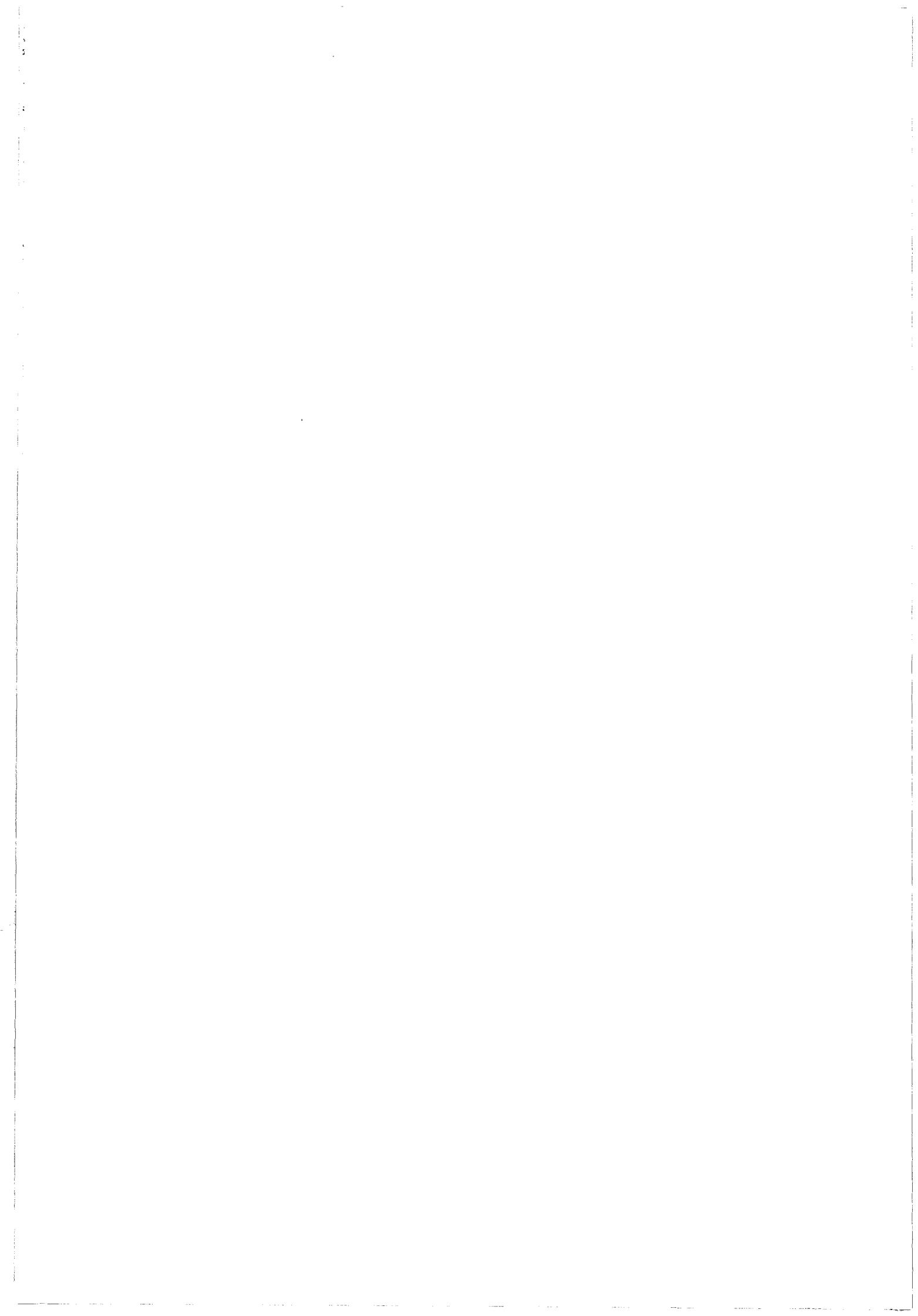
- [62] Kelly, A., Groves, G.W., *Crystallography and crystal defects*, Longman, London (1970).
- [63] G'Sell, C., Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides, *Revue Phys. Appl.*, **23** (1988) 1085.
- [64] Balta-Calleja, F.J., Peterlin, A., Plastic deformation of polypropylene. VI. Mechanism and properties, *J. Macromol. Sci.*, **B4(3)** (1970) 519.
- [65] Peterlin, A., Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene, *J. Mat. Sci.*, **6** (1971) 490.
- [66] Bowden, P.B., Young, R.J., Deformation mechanisms in crystalline polymers, *J. Mat. Sci.*, **9** (1974) 2034.
- [67] Young, R.J., Bowden, P.B., Ritchie, J., Rider, J.G., Deformation mechanisms in oriented high-density polyéthylène, *J. Mat. Sci.*, **8** (1973) 23.
- [68] Perkins, W.G., Porter, R.S., Review. Solid-state deformation of polyethylene and nylon and its effects on their structure and morphology, *J. Mat. Sci.*, **12** (1977) 2355.
- [69] Lin, L., Argon, A.S., Structure and plastic deformation of polyethylene, *J. Mat. Sci.*, **29** (1994) 294.
- [70] Haudin, J.M., Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials, dans *Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials*, éd. par Escaig, B. et G'Sell, C., les éd. De physique, Les Ulis (1982).
- [71] Haudin, J.M., Structures et morphologies des polymères semi-cristallins, dans *Introduction à la mécanique des polymères*, éd. Par G'Sell, C. et Haudin, J.M., INPL (1995).
- [72] G'Sell, C., Jonas, J.J., Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate, *J. Mat. Sci.*, **14** (1979) 583.
- [73] Ingram, P., Kiho, H., Peterlin, A., The morphology of fibers from deformed polymer crystals, *J. Pol. Sci.*, **16** (1967) 1857.

- [74] Aboulfaraj, M., G'Sell, C Ulrich, B., Dahoun, A., In-situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope, *Polymer*, **36** (1995) 731.
- [75] Frank, F.C., Keller, A., O'Connor, A., Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity, *Phil. Mag.*, **3** (1958) 64.
- [76] Bevis, M., Crellin, E.B., The geometry of twinning and phase transformation in crystalline polyethylene, *Polymer*, **12** (1971) 666.
- [77] Allan, P., Crellin, E.B., Bevis, M., Stress-induced and phase transformations in polyethylene single crystals, *Phil. Mag.*, **27** (1973) 127.
- [78] Petermann, J., Kluge, W., Gleiter, H., Electron microscopic investigation of the molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene and isotactic polystyrene crystals, *J. Pol. Sci.*, **17** (1979) 1043.
- [79] Kestenbach, H.J., Petermann, J., Plastic deformation of thin films of ultra-high-molecular-weight polyethylene, *Polymer*, **35** (1994) 5217.
- [80] Schultz, J.M., Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, *Pol. Eng. Sci.*, **24** (1984) 770.
- [81] Pope, D.P., Keller, A., Deformation of oriented polyethylene, *J. Pol. Sci., Phys. Edn.*, **13** (1975) 533.
- [82] Keller, A., Pope, D.P., *J. Mat. Sci.*, **6** (1971) 453.
- [83] Galeski, A., Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E., Morphological alterations during texture-producing plastic plane strain compression of high density polyethylene, *Macromolecules*, **25** (1992) 5705.
- [84] Song, H.H., Argon, A.S., Cohen, R.E., Morphology of highly textured high density polyethylene, *Macromolecules*, **23** (1990) 870.
- [85] Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E., Texture evolution in large strain simple shear deformation of high density polyethylene, *Macromolecules*, **35** (1994) 3427.

[86] Hay, I.L., Keller, Polymer deformation in terms of spherulites, *Kolloid-Z.Z. Pol.*, **204**, (1965) 43.

[87] Weynant, E., Haudin, J.M., G'Sell, C., In situ observation of the spherulite deformation in polybutene-1(Modification I), *J. Mat. Sci.*, **15** (1980) 2677.

[88] Nakamae, K., Nishino, T., Okhubo, H., Elastic modulus of crystalline regions of polyethylene with different microstructures : experimental proof of homogeneous stress distribution, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B30** (1991) 1.



**LE MATERIAU ETUDIE ET LES  
TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Ce chapitre présente d'une part le matériau qui a servi de base à notre étude et d'autre part la technique employée pour ce travail, la microscopie à force atomique.

## 1. LE MATERIAU

Nous étudions ici un polypropylène isotactique (iPP) produit par la société Appryl, filiale d'Atochem, sous la référence PP 3050 MN 1. Il a été mis en forme industriellement au Centre d'Etudes et de Recherches de Serquigny (CERDATO).

Notre but est d'étudier des échantillons massifs. C'est pourquoi nous nous intéressons au matériau mis en forme comme décrit ci-après.

Les plaques de polymères sont obtenues par un procédé d'intrusion ; cette technique consiste en une extrusion lente du polymère fondu ( $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dans un moule maintenu à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une pression de  $6\text{ MPa}$ . Le remplissage du moule se poursuit à la pression d'extrusion durant le refroidissement, dont la durée est de 240 secondes. Les plaques ainsi obtenues ( $300 \times 200 \times 15\text{ mm}^3$ , voir figure 1) ont une orientation négligeable. Ce procédé dégrade moins les chaînes que l'extrusion. La cinétique de refroidissement est suffisamment lente pour que l'on puisse obtenir des structures cristallines de façon reproductible et à des taux de cristallinité constants.

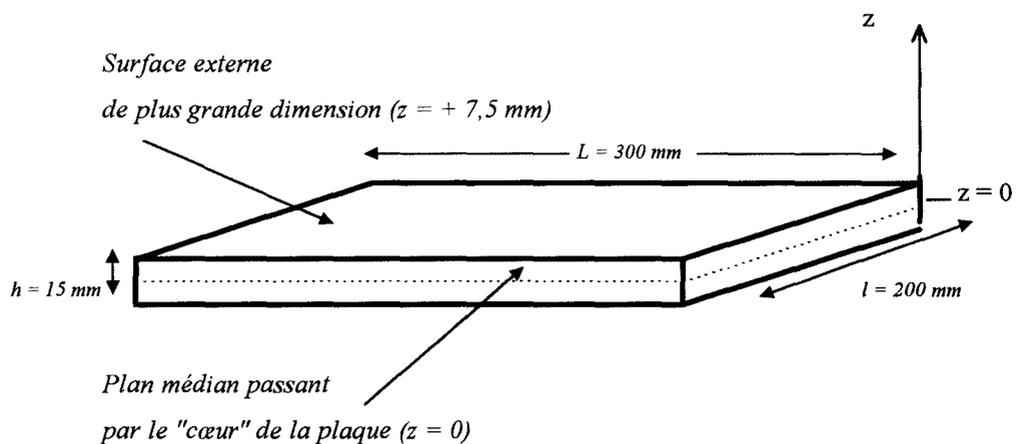


figure 1 : schéma d'une plaque intrudée de polypropylène isotactique.

Les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre sont respectivement  $M_w = 262\,200$  g/mol et  $M_n = 75\,940$  g/mol, d'où un facteur de polymolécularité de 3,45 [1, 2].

### 1.1. Caractéristiques du matériau non déformé

#### 1.1.1. Cristallinité

Les valeurs des masses volumiques au cœur de la plaque intrudée et en surface ont été déterminées par pesée hydrostatique [1, 2], sur la base d'interpolations des valeurs de masses volumiques du cristal et de l'amorphe calculées par Wunderlich [3], soit  $\rho_{\text{amorphe}} = 0,854$  g/cm<sup>3</sup> et  $\rho_{\text{cristal}} = 0,933$  g/cm<sup>3</sup>. Les valeurs de masses volumiques obtenues permettent de remonter aux valeurs de taux de cristallinité au cœur et à la surface de la plaque intrudée [2, 4]. Le tableau 1 donne ces valeurs des masses volumiques, ainsi que celles des taux de cristallinité, mesurées par diffraction des rayons X et analyse enthalpique différentielle.

	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$X_c$ (%)	$X_c$ (%) (DSC)	$X_c$ (%) (Diff X)
En surface	0,898	55,5 ± 1	47 ± 4	40 ± 5
Au cœur	0,9	58,5 ± 1	51 ± 4	52 ± 5

tableau 1 : mesure des taux de cristallinité au coeur et à la surface des plaques de iPP intrudées.

Les résultats montrent clairement que le taux de cristallinité est plus élevé au cœur qu'au voisinage des surfaces extérieures. Ceci s'explique facilement car la vitesse de refroidissement est plus lente au cœur qu'à la surface des plaques. Les surfaces extérieures sont en effet au contact du moule et passent donc brutalement de 230 °C à 30 °C.

#### 1.1.2. Formes cristallines présentes dans le matériau

Aboulfaraj *et al* ont identifié les phases cristallines présentes au moyen d'observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage ainsi que d'une caractérisation par analyse enthalpique différentielle et diffraction X [4, 1, 2]. Pour ce faire, des échantillons ont été découpés à intervalles réguliers tous les 0,5 mm entre les deux plus grandes surfaces parallèles externes ( surfaces d'équations  $z = \pm 7,5$  mm, voir figure 1) et le cœur de la plaque.

Pour les observations en microscopie électronique à balayage, les échantillons ont préalablement été "attaqués" par une solution à base d'acide qui permet de révéler préférentiellement les structures cristallines. La figure 2 montre des zones d'échantillons prélevés à différentes profondeurs de la plaque observées en microscopie électronique à balayage.

Il apparaît clairement que la structure sphérolitique est différente à la surface et au cœur de la plaque. Près de la surface, un seul type de sphérolite est présent ; les sphérolites ont un diamètre moyen de 30  $\mu\text{m}$  et présentent un contraste sombre. Au cœur de la plaque, deux familles de sphérolites sont visibles : l'une présentant un contraste sombre, l'autre un contraste clair. Des expériences d'analyse enthalpique différentielle et de diffraction X, effectuées sur des échantillons prélevés à la surface et au cœur de la plaque, ont permis d'identifier la nature des sphérolites : à la surface, les sphérolites "noirs" sont des sphérolites de type  $\alpha$  tandis qu'au cœur de la plaque, les sphérolites  $\alpha$  coexistent avec des sphérolites  $\beta$  (contraste clair) [1, 4]. Les sphérolites  $\beta$  représentent 50 à 65 % du cristal.

La présence de la seule phase  $\alpha$  à la surface extérieure s'explique par le fait qu'au voisinage de la surface libre, la cristallisation est non isotherme avec une vitesse de refroidissement élevée. Dans de telles conditions, Varga et Toth [5] ont montré que la phase  $\beta$  a peu de chance d'être nucléée. Même si quelques sphérolites  $\beta$  apparaissent pendant les premiers stades du refroidissement, il a été montré que ceux-ci se transforment en sphérolites  $\alpha$  à la température critique  $T_{\alpha\beta}$  (100 °C) [5, 6].

Par contre, au centre de la plaque, la cristallisation est plus lente. Les quantités relatives des deux phases sont contrôlées par leur vitesse de croissance respectives. Comme la vitesse de croissance de la phase  $\beta$  est plus grande que celle de la phase  $\alpha$ , la phase  $\beta$  est prédominante. La différence de vitesse de croissance des phases  $\alpha$  et  $\beta$  se manifeste également sur la forme des sphérolites ; comme le montre la figure 2, la frontière entre les sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$  est toujours courbe avec la concavité orientée vers la phase  $\alpha$ . Dans un polymère semi-cristallin contenant une seule famille de sphérolites, les frontières entre sphérolites sont rectilignes si toutefois la germination des sphérolites est spontanée. Dans le cas présent, la courbure pourrait s'expliquer par une germination des sphérolites  $\alpha$  plus tardive que celle des sphérolites  $\beta$ . Ce n'est pas le cas puisque la température de fusion de la phase  $\alpha$  est 15 °C plus haute que celle de la phase  $\beta$ . La courbure des interfaces  $\alpha$ - $\beta$  résulte donc bien de la vitesse de croissance plus grande des sphérolites  $\beta$  [4].

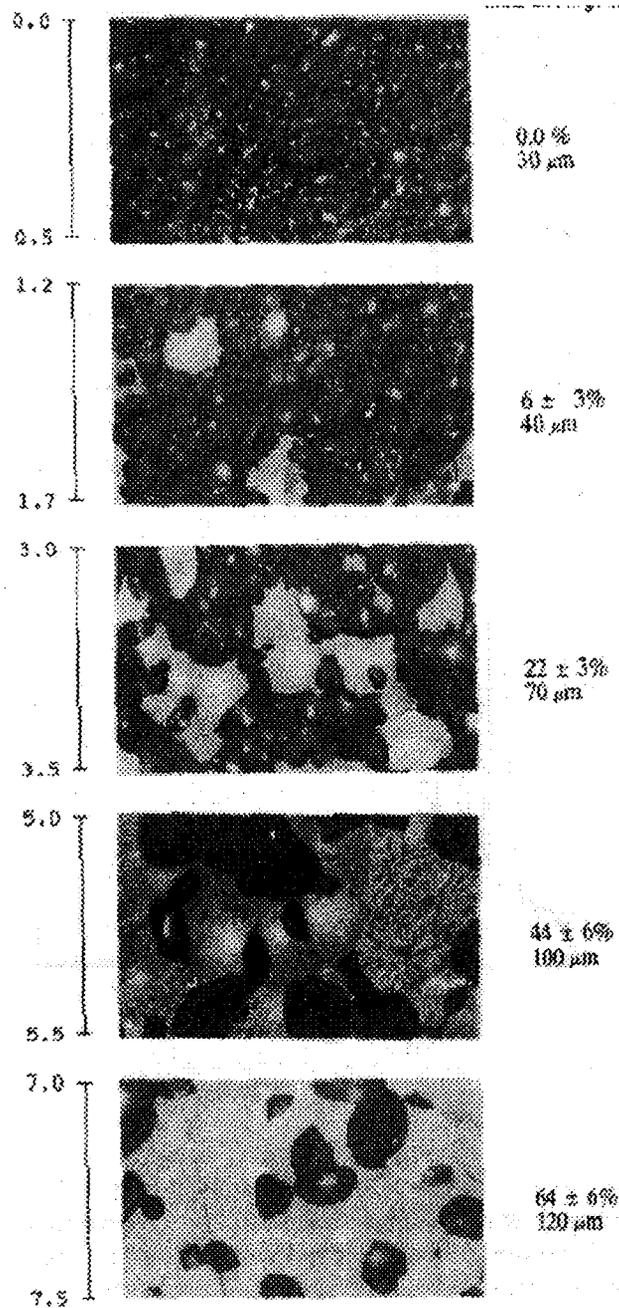


figure 2 : micrographies électroniques à balayage d'échantillons de IPP prélevés à différentes profondeurs de la plaque intrudée. Valeurs de gauche : profondeur dans la plaque en mm (0 : surface ext., 7,5 mm : cœur). Valeurs de droite :  $f_{\beta}$  (%) et diamètre moyen des sphérolites présents ( $\mu\text{m}$ ). Taille des images : 1000 x 500  $\mu\text{m}$ . [4].

## **1.2. Etude mécanique**

Le comportement plastique du polypropylène isotactique a été étudié par cisaillement simple. Dans ce mode de déformation, on s'affranchit de la composante de pression hydrostatique du tenseur des contraintes ; on s'affranchit donc des variations de volume susceptibles de causer notamment une striction et des craquelures en traction [7].

Les éprouvettes de cisaillement ont été découpées dans la zone centrale de la plaque intrudée (plan  $z = 0$ , cf figure 1). Elles recèlent ainsi en quantité presque égales les deux formes cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ . De forme parallélépipédique, elles présentent une entaille profonde de 5 mm et large de 4 mm comme le montre la figure 3a. Cette géométrie permet de localiser la déformation plastique.

Les essais de cisaillement simple ont été effectués sur une machine hydraulique MTS par J.M. Hiver à l'Ecole des Mines de Nancy au Laboratoire de Métallurgie Physique et de Sciences des Matériaux. Les échantillons ont été déformés à température ambiante et à vitesse de déformation constante  $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La déformation est mesurée par une caméra vidéo reliée à un micro-ordinateur qui contrôle l'avance de la traverse de manière à maintenir une vitesse de déformation de l'échantillon constante [8]. Les éprouvettes sont cisailées à un taux supérieur de 20 à 30 % au taux final désiré et à la vitesse de  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Maintenus sous contrainte durant 15 minutes, elles sont ensuite déchargées à la même vitesse. Après relaxation, on récupère finalement des éprouvettes déformées au taux macroscopique de cisaillement désiré, soit 0,5 et 1,0.

La géométrie du mode de cisaillement simple est représentée sur la figure 3b. La mesure du taux de cisaillement macroscopique  $\gamma$  est donnée la relation :  $\gamma = \tan\theta$ .  $\theta$  est l'angle dont a tourné une ligne originellement horizontale :  $\theta = D / d$  ( $D$  = distance parcourue par la traverse).

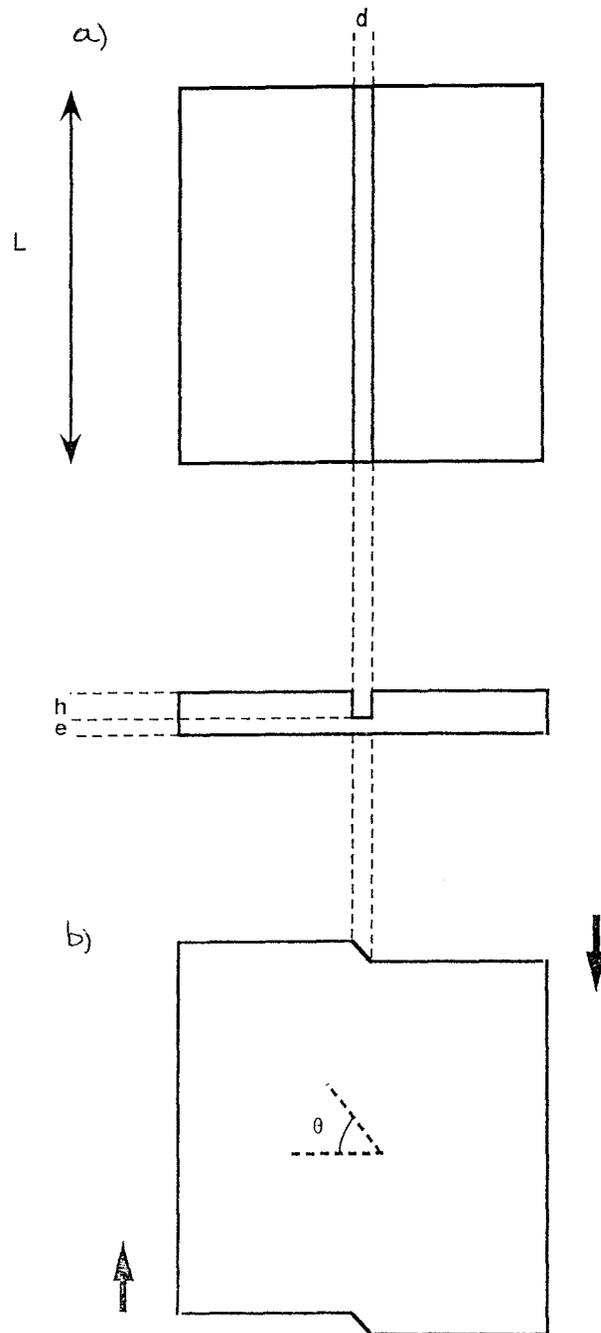


figure 3 : a) géométrie des éprouvettes de cisaillement simple.  $L = 30$  mm,  $d = 4$  mm,  $h = 6$  mm,  $e = 1$  mm b) géométrie du cisaillement simple.

La valeur de la contrainte  $\sigma$  est donnée par la relation  $\sigma = F/S$  avec  $F$  = force mesurée par le capteur de force de la machine et  $S$  = section du plan de cisaillement =  $e.L$  (figure 3). La courbe de la figure 4 montre une courbe expérimentale  $\sigma(\gamma)$  d'un essai de cisaillement simple sur un échantillon destiné à nos observations.

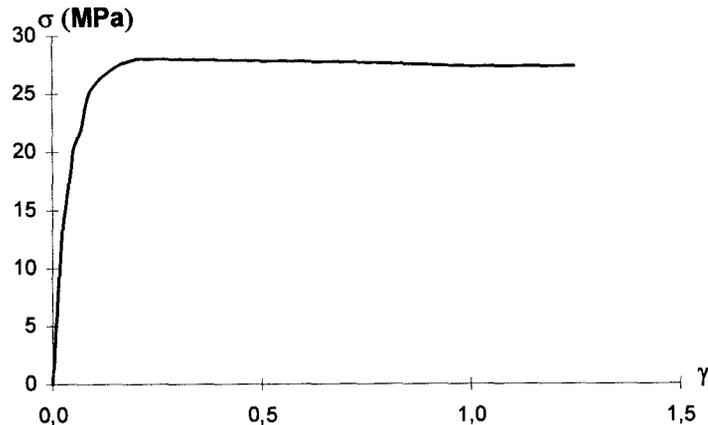


figure 4 : courbe  $\sigma(\gamma)$  d'une éprouvette déformée en cisaillement à  $\gamma = 1,0$ .  $\sigma$  en MPa,  $\gamma = \tan\theta$ .

Les deux taux de cisaillement  $\gamma = 0,5$  et  $1,0$  sont respectivement situés sur la courbe juste après franchissement du seuil de plasticité et sur le plateau du stade de faible consolidation. En outre, à ces deux taux, Aboulfaraj *et al* ont montré que les sphérolites se déforment plastiquement de façon homogène sans endommagement apparent observable sous le microscope électronique à balayage [7].

### 1.3. L'attaque acide

L'étude des structures cristallines par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage ou bien par la technique des répliques en microscopie électronique en transmission a rendu nécessaire la mise au point d'un procédé d'attaque acide préférentielle de la phase amorphe [4, 9, 10].

Pour observer par microscopie à force atomique les structures cristallines avant et après déformation, nous avons dû également utiliser un tel procédé. Toutefois, pour contrôler les effets de l'attaque acide sur l'évolution des structures cristallines au cours de la déformation, nous avons effectué l'attaque chimique tantôt avant l'essai de cisaillement simple, tantôt après, afin de comparer les morphologies finales.

⇒ *Dans une première étape, on polit les échantillons au papier abrasif, avec des grains de plus en plus fins, de manière à enlever les rayures. Le polissage est terminé sur un feutre avec successivement deux poudres d'alumine 0,2 et 0,02  $\mu\text{m}$ .*

On passe alors à la révélation des morphologies cristallines par attaque chimique.

Les premières études de morphologies cristallines des polymères ne permettaient pas une observation aisée des surfaces ; les techniques utilisées présentaient divers désavantages : l'observation en microscopie électronique requiert de fabriquer des lames très minces par microtomie à basse température. En outre, la structure des zones observées est modifiée rapidement par le faisceau d'électrons. Diverses solutions chimiques destinées à attaquer l'amorphe furent essayées, à base de forts acides oxydants. Ainsi, Palmer et Cobbold [11] démontrèrent qu'il était possible de dégrader le polyéthylène en fragments lamellaires par attaque avec une solution d'acide nitrique. Cette solution, très efficace sur le polyéthylène, s'est montrée beaucoup moins performante sur d'autres semi-cristallins, dont le polypropylène. La technique des répliques de surfaces de fracture s'est montrée probante dans certains cas [12] mais il apparut que certaines lamelles très fines n'étaient pas détectées avec cette technique [13, 14]. La technique de chlorosulfonation introduite par Kanig [15] permit de révéler certaines morphologies cependant ce procédé réduit la cristallinité des échantillons, ce qui peut être préjudiciable dans certains cas.

Ce sont Olley, Hodge et Bassett [16] qui ont mis au point la technique d'attaque acide. La première formulation proposée consistait en une solution de 7 % en masse de permanganate de potassium dilué dans de l'acide sulfurique concentré, l'espèce active étant supposée être  $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$ . Des temps d'attaque d'une heure à 20°C, 15 minutes à 60°C ou 5 minutes à 100°C suivis d'un rinçage dans une solution diluée d'acide sulfurique furent concluants. Les morphologies cristallines lamellaires du polypropylène isotactique, du polyéthylène et du poly(4-méthylpentène-1) isotactique ont ainsi été mises en évidence. L'épaisseur enlevée par cette attaque est de 2  $\mu\text{m}$  sur le polypropylène, un peu moins sur le polyéthylène.

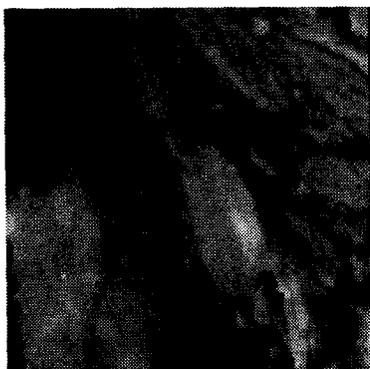
En 1982, Olley et Bassett ont constaté la présence de petites protubérances circulaires d'un diamètre de 2  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  à la surface des échantillons attaqués [9]. Initialement considérés comme des sphérolites, ces objets se sont avérés être des petits cristaux de  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [17] : les réactifs employés engendraient donc des artefacts. Olley et Bassett ont observé que la quantité de ces cristaux augmentait d'une part avec le pourcentage de  $\text{KMnO}_4$  dosé et d'autre part avec la température choisie pour l'attaque. Effectuer une attaque à température ambiante s'avérait donc préférable (une heure pour leurs observations en microscopie électronique en transmission). Par ailleurs, l'incorporation d'acide orthophosphorique évitait la formation de ces artefacts. Enfin, un rinçage à l'hydrogène peroxyde permettait d'enlever le permanganate restant sur l'échantillon. Se basant sur ces constatations, Olley et Bassett ont apporté des modifications à leur procédure initiale ; la formulation finalement retenue s'établit alors ainsi : 2 % en masse de permanganate de potassium sont dilués dans une solution 67 % acide sulfurique / 33 % acide orthophosphorique. Olley et Bassett ont prouvé l'efficacité de cette solution en effectuant diverses observations par microscopie électronique en transmission de morphologies de semi-cristallins, et en particulier du polypropylène isotactique dont ils ont pu étudier le développement des sphérolites  $\alpha$  selon la température de cristallisation [18, 19]. C'est également cette méthode qui a été reprise par Norton et Keller [10] pour l'observation des morphologies cristallines du polypropylène isotactique en microscopie optique et microscopie électronique en transmission.

La méthode d'attaque chimique que nous avons retenue est très voisine de celle d'Olley et Bassett. Elle a été mise au point par Aboulfaraj *et al* pour le polypropylène isotactique [4]. La procédure est détaillée ci-après.

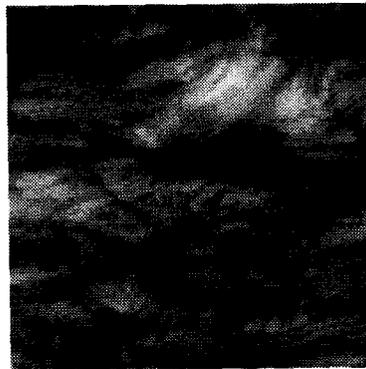
*⇒ Dans un bécher, on dose 133 ml d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que l'on refroidit à 4 ou 5 °C. Après refroidissement, on y dose lentement 67 ml d'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (réaction exothermique). On y introduit ensuite 1,3 % en masse de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ). Un agitateur magnétique permet d'agiter rapidement pour obtenir une dissolution complète du  $\text{KMnO}_4$ . (A ce stade, il y a production d'un mélange instable et explosif de manganèse heptoxyde [20] d'où des précautions à prendre et une grande rigueur à apporter lors de cette procédure.).*

On introduit ensuite dans la solution les échantillons. Après cette attaque, les échantillons sont d'abord rincés trois fois dans une solution d'acide sulfurique dilué (1/8 acide, 7/8 eau en volume), puis une fois dans l'hydrogène peroxyde, trois fois dans de l'eau distillée et finalement rincés dans de l'acétone. Ils sont alors séchés en étuve à 40°C durant une heure. On veille à apporter un soin particulier à la conservation des échantillons de manière à éviter tous endommagements ou poussières préjudiciables aux expériences de microscopie.

Pour leurs observations par microscopie électronique à balayage, Aboulfaraj *et al* ont choisi un temps d'attaque de 18 heures à température ambiante. Compte tenu de la meilleure résolution du microscope à force atomique, nous avons pu réduire le temps d'attaque à 40 minutes [21]. Les images en microscopie à force atomique de la figure 5 montrent la surface d'échantillons de polypropylène isotactique attaqués pendant  $t = 1'30''$ , 5' et 40' ; pour les temps courts (1'30'' et 5'), la phase amorphe est encore présente et masque par endroits les lamelles cristallines.



Taille : 4000 nm



Taille : 4000 nm



Taille : 2000 nm

figure 5 : effets de la durée de l'attaque acide à température ambiante a)  $t = 1'30''$  b)  $t = 5'$  c)  $t = 40'$ .

## 2. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

### 2.1. Introduction

Le microscope à force atomique fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopies à sonde locale).

Leur but essentiel est d'obtenir une **image tridimensionnelle** de la surface étudiée dans l'espace direct réel avec une **très haute résolution spatiale** : quelques dizaines de microns au 1/10 de nanomètre (résolution atomique).

Leur principe est simple : une sonde de petite taille est placée à proximité de la surface. En balayant la sonde au dessus de la surface, on obtient une image tridimensionnelle de celle-ci. **Cette image est le reflet de l'interaction entre la sonde et la surface de l'objet.**

Le premier microscope à champ proche qui a vu le jour est le microscope à effet tunnel mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer d'IBM à Zurich. Ils ont obtenu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

La sonde ici est une pointe conductrice placée à quelques angströms de la surface. L'échantillon doit être conducteur. L'image est obtenue par détection du courant d'électrons qui s'établit entre la pointe et la surface par effet tunnel [22 , 23 , 24 ]. La résolution verticale est de 0,01 Å. Depuis les travaux de référence de Binnig et collaborateurs sur le silicium en 1983 [24], les études scientifiques utilisant le STM abondent, tant pour l'observation de métaux [25 ] que de phénomènes d'adsorption [26 ], de défauts de surface [27 ] ou de fissures [28 ]. Son utilisation couvre aussi les polymères conducteurs [29 ], les biomatériaux [30 ].

L'inconvénient majeur de ce microscope est qu'il n'est pas adapté pour l'étude des surfaces non conductrices.

Binnig, Quate et Gerber ont inventé en 1986 le microscope à force atomique pour remédier à cet inconvénient [31 , 32 , 33 , 34 ]. Ici, la sonde est une pointe métallique. L'échantillon peut être conducteur ou isolant et l'image est obtenue par détection des forces d'interaction interatomiques entre pointe et surface. La microscopie à force atomique a ouvert un grand champ d'investigations des surfaces de matériaux mous : polymères, systèmes biologiques.

Le premier microscope à force atomique mis au point fut le microscope à force atomique en mode contact : la pointe est au contact de la surface, l'interaction détectée est la force normale répulsive.

Le mode contact a donné lieu à de nombreuses études dans le domaine de la matière molle, principalement sur des surfaces modèles :

- ◆ Résolution moléculaire sur des monocristaux de polymères : mise en évidence des hélices  $3_1$  et des groupes  $\text{CH}_3$  dans le polypropylène ultra-étiré [35 , 36 ], structure du polyéthylène ultra-étiré [37 ], observation des macromolécules du polybutène 1 dans des films fins [38 ], groupes méthyles dans le polypropylène isotactique épitaxié [39 , 40 ], hélices droites et gauches dans le polypropylène syndiotactique épitaxié [41 ], ordre cristallographique de monocristaux de polypropylène syndiotactique [42 ], de polyéthylène et d'anthracène [43 ], de tetracène et de pyrène [44 ]. Observation de l'arrangement de molécules amphiphiles sur des films fins de Langmuir-Blodgett [45 , 46 ].
- ◆ Observation de molécules d'ADN [47 , 48 ].
- ◆ Observation de films copolymères [49 ], billes de latex [50 ].

En outre, les surfaces du graphite [51 ], calcite [52 , 53 ], silicium [24] ont été abondamment étudiées à la résolution atomique.

D'autres microscopies à champ proche ont vu le jour depuis [54 -55 ] :

- ◆ Microscopie à force atomique en mode contact, non contact, intermittent, friction, modulation de force, détection de phase.
- ◆ Microscopie à force électrostatique (EFM) [55]
- ◆ Microscopie à force magnétique (MFM)[56 -57 -58 ]
- ◆ Microscope à mesure de capacité[59 ]
- ◆ Microscopie à effet tunnel photonique [60 , 61 ]
- ◆ etc...

## 2.2. La microscopie à force atomique

### 2.2.1. Les différentes microscopies à force atomique

La pointe à proximité de la surface à étudier va être sensible aux forces d'interaction entre les atomes de la pointe et de la surface. La détection de la force d'interaction se fait par l'intermédiaire d'un ressort solidaire de la pointe. Sur la figure 6, il apparaît clairement que la déflexion du ressort varie suivant la nature de la force d'interaction.

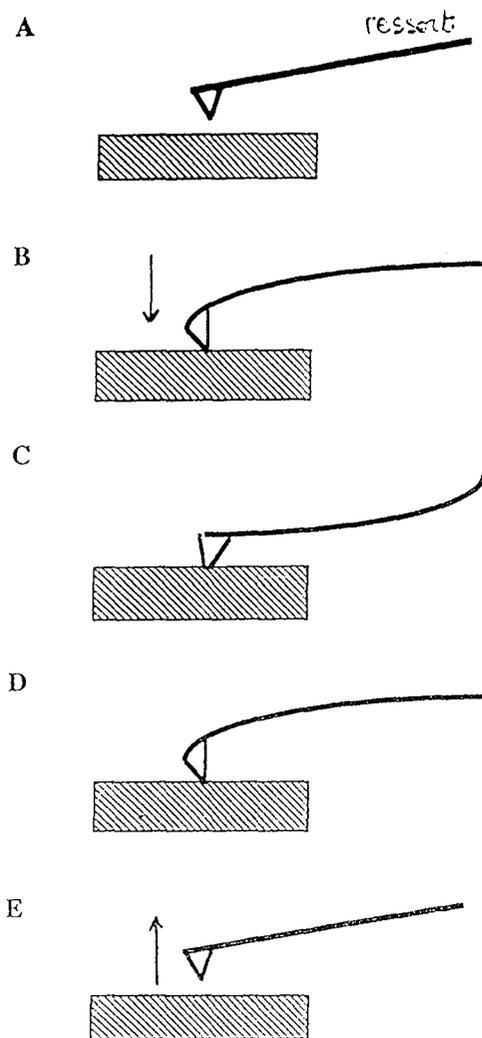


figure 6 : déflexions du ressort en fonction des forces d'interaction.

Dans les configurations A et E, la pointe est éloignée de la surface. La force d'interaction est nulle, le ressort est au repos. A l'approche de la surface (positions B et D), les forces d'interactions sont les forces attractives de Van der Waals (voir annexe). La pointe est attirée par la surface, le ressort est défléchi vers le bas. En position C, la pointe est au contact de la surface. On a approché l'échantillon de sorte que les forces d'interactions sont répulsives ; le ressort est défléchi vers le haut.

Le microscope à force atomique mis au point par Binnig, Quate, Gerber *et al* en 1986 [31, 32, 33, 34] est un microscope de type contact : la pointe est maintenue au contact de la surface (figure 6, position C). On détecte la composante normale de la force d'interaction répulsive. Comme on le verra par la suite, ce microscope permet d'obtenir une image de la topographie de la surface.

Depuis 1986, la microscopie à force atomique a connu de nouveaux développements en fonction du type de propriétés physiques que l'on veut sonder. Ci-dessous, sont indiqués les différents microscopes à force atomique mis au point :

◆ Mode contact :

*Forces d'interaction atome-atome répulsives*

a) Détection de la force normale → topographie de la surface (variation de hauteur)

⇒ Microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy)

b) Détection de la force tangentielle → visualisation de zones à coefficients de frottement différents

⇒ Microscopie de force atomique en mode friction (LFM, Lateral Force Microscopy ou FFM : Friction Force Microscopy, [62 , 63 , 64 ]).

c) Modulation de force → visualisation de zones de modules d'élasticité locale différents

⇒ Microscopie à force atomique à modulation de force (FMM : Force Modulation Microscopy, [65 ]).

◆ Mode non contact ou résonant

*Forces d'interaction de plus longue portée :*

*forces de Van der Waals, forces électrostatiques et magnétiques*

a) Topographie de surface de matériaux fragiles

b) Etude des forces d'interaction

◆ TappingMode™ ou mode intermittent [66]

*Forces d'interaction atome-atome répulsives*

La pointe oscille à une fréquence élevée ( $\approx 300$  kHz) et vient taper la surface de façon intermittente.

a) Détection de la force normale  $\rightarrow$  topographie de la surface

b) Détection de phase  $\rightarrow$  visualisation de zones ayant des propriétés adhésives et/ou élastiques locales différentes

Nous exposerons tout d'abord le principe du microscope à force atomique dans le cas le plus simple, c'est à dire le mode contact - détection de la force normale [31, 32, 33, 34]. Nous en verrons les domaines d'utilisation et les limitations. Ensuite, nous indiquerons les modes de fonctionnement utilisés pour l'observation de la structure cristalline du polypropylène isotactique non déformé et déformé.

### 2.2.2. Principe du microscope à force atomique de contact (AFM)

#### Principe

Une fine pointe idéalement monoatomique à son apex est fixée à l'extrémité d'un microlevier ( $200 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ). La surface à observer est montée sur une céramique piézoélectrique qui permet de balayer la surface sous l'ensemble pointe + levier (voir figure 6). De par sa faible constante de raideur ( $\leq 1$  N/m), le microlevier est défléchi verticalement au moindre changement topographique à la surface. La cale piézoélectrique permet des déplacements dans le plan horizontal pour le balayage et le déplacement vertical pour l'approche de la pointe puis pour l'ajustement en z. Un étalonnage périodique de la cale est nécessaire. Le fabricant a intégré un système de compensation de la non linéarité du déplacement [66]. Selon l'ordre de grandeur de la surface à balayer, pour obtenir la meilleure résolution possible, on dispose de cales adaptées ( $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ ,  $130 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$ ). La résolution latérale théorique est de 0,1 nm. Elle dépend cependant de nombreux

paramètres : taille des pointes, vitesse de balayage, cale piézoélectrique employée, réglage des gains, capacité de mémoire du système employé pour le stockage des données...

Mesure de la déflexion du ressort (donc de la force d'interaction)

La force mesurée est la force normale d'interaction répulsive ente la pointe et la surface ( $10^{-7}$  à  $10^{-11}$  N). Diverses méthodes ont été utilisées pour mesurer la déflexion du levier (couplage avec un microscope à effet tunnel, optique, mesure de capacitance). La meilleure résolution est obtenue par une détection optique [67] : à l'aide d'une photodiode 4 cadrans, on mesure la déflexion verticale d'un faisceau laser se réfléchissant sur la surface supérieure du ressort (figure 7). L'écart enregistré par rapport à la position de départ (différence d'éclairement verticale sur la photodiode donc différence de potentiel à ses bornes) est la donnée qui permettra ensuite de construire le type d'image désiré.

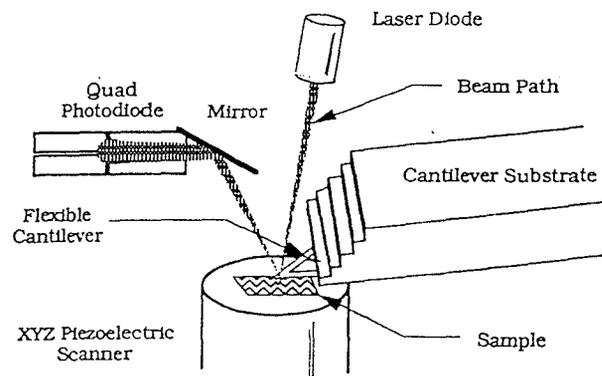


figure 7 : système de détection optique de la déflexion du ressort.

Les deux types de fonctionnement

Il existe deux modes opératoires possibles pour former une image en AFM de contact. Les schémas de la figure 8 nous permettent d'en appréhender le principe.

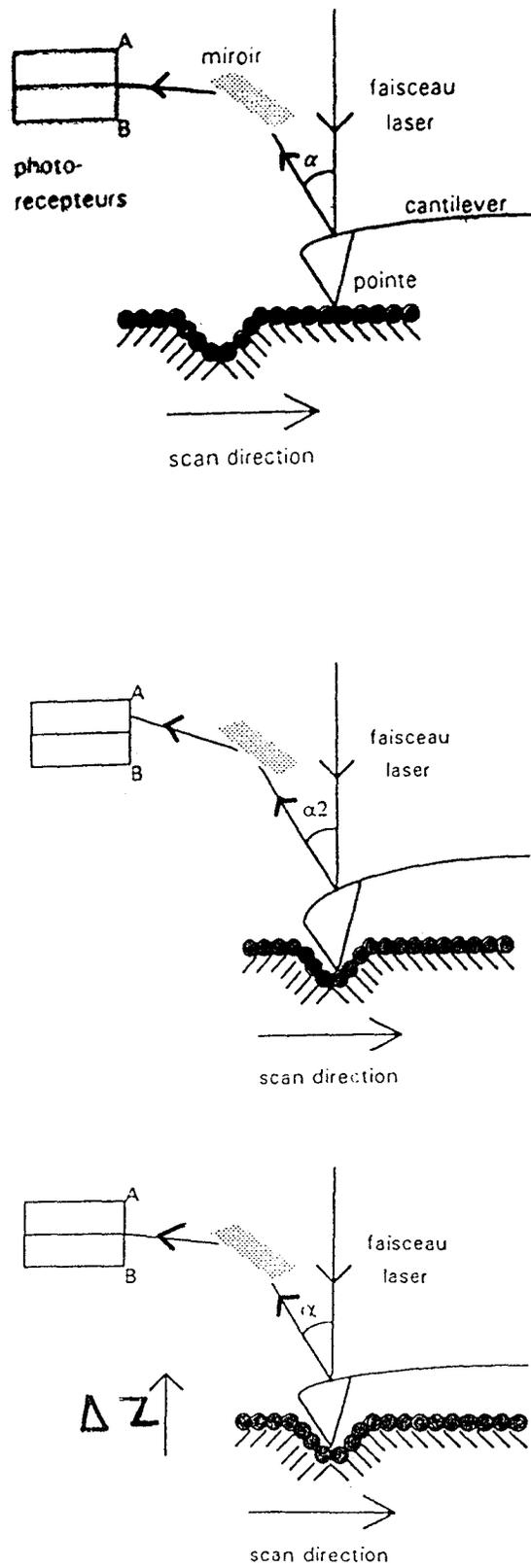


figure 8 : balayage de la surface au contact, schémas permettant de comprendre les deux types de fonctionnement.

Analysons la figure 8. La surface de l'échantillon est balayée sous la pointe au contact (figure 8a). Lorsque se produit une variation du relief, le ressort est défléchi (figure 8b) ; ceci induit un changement du point d'impact du faisceau laser sur la photodiode. Ici, la déflexion est négative, l'éclairement  $E_A$  (cadran A) est supérieur à l'éclairement  $E_B$ .

En **mode hauteur constante** (figure 9), l'échantillon n'est pas déplacé verticalement : déflexion du ressort et forces sont donc variables. La position du faisceau réfléchi est directement liée aux déplacements du ressort donc aux **variations de la force**. L'image enregistrée est une image en niveaux de gris de la zone balayée. Les niveaux de gris sont proportionnels aux valeurs  $(E_A - E_B)$  donc aux variations de force.

En **mode force constante** (figure 9), le **déplacement vertical de l'échantillon est asservi** : tout écart de la valeur  $(E_A - E_B)$  par rapport à une valeur de consigne est compensé par un déplacement vertical  $\Delta z$  de la cale piézoélectrique par l'intermédiaire d'une boucle de rétroaction (figure 8c). L'image obtenue, à force constante, a une échelle en niveaux de gris proportionnelle aux valeurs  $\Delta z$  des déplacements verticaux de la cale. C'est donc une image qui reflète directement la topographie de la surface observée.

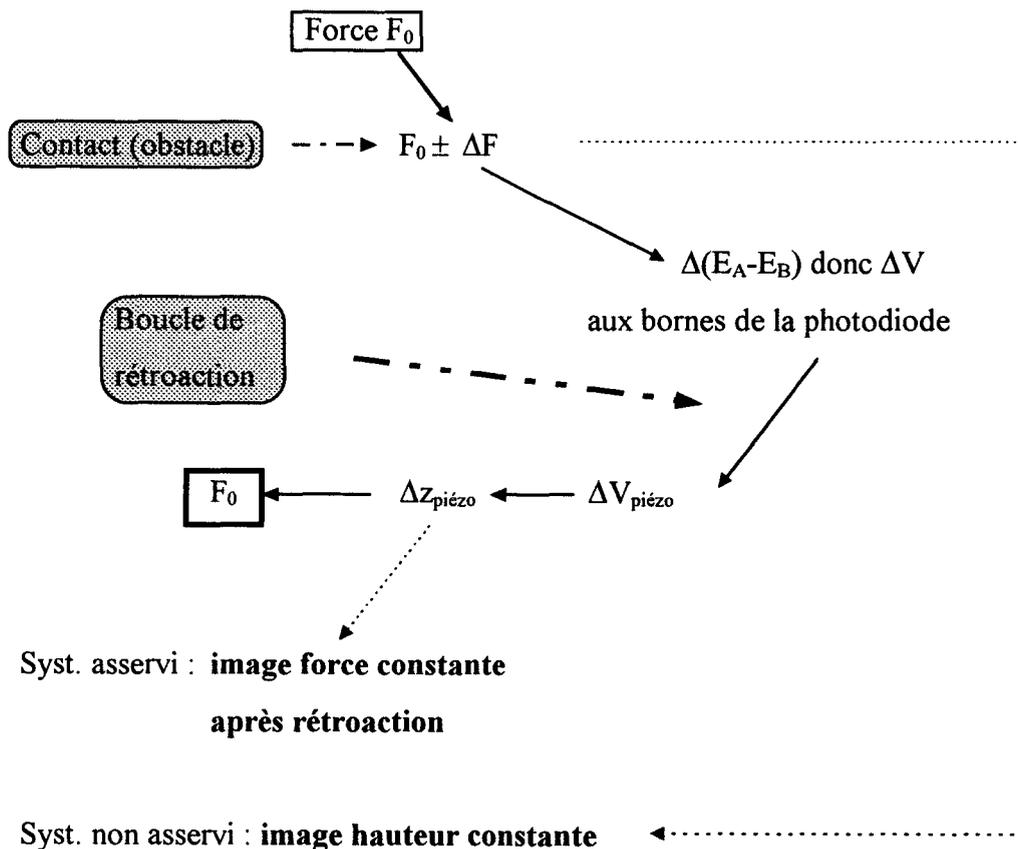


figure 9 : synoptique de la rétroaction.

Chacun de ces deux modes a ses domaines d'utilisation. Le mode asservi est ainsi souvent utilisé pour visualiser la surface de matériaux mous (polymères..) car il permet de contrôler la force pointe-échantillon. Il n'autorise pas des balayages rapides car l'asservissement requiert un certain temps de réponse incompatible avec des vitesses de balayage élevées. Pour observer de très petites surfaces (quelques  $\text{nm}^2$ ), on utilisera des vitesses de balayage élevées, de manière à ce que les images ne soit pas distordues par l'inévitable légère dérive de la cale piézoélectrique [46] qui se manifeste de manière évidente à ces échelles. Dans ce cas, on travaillera en mode non asservi.

#### Pointes et ressorts en mode contact

De manière à visualiser les atomes ou molécules d'une surface, il faut pouvoir fabriquer un ressort [68] qui, au contact de la surface, sera "mis en série" avec le ressort constitué des atomes ou molécules de la surface. La constante de raideur des ressorts AFM doit donc être inférieure à la constante de raideur équivalente à ces vibrations atomiques. Celles-ci sont de l'ordre de  $10^{13}$  Hz (fréquence de Debye) et la masse de l'ordre de  $10^{-22}$  g. La constante de raideur équivalente à ces vibrations atomiques ( $\omega^2 m$ ) est donc d'environ 10 N/m. D'autre part, la fréquence de résonance des leviers doit être très élevée, de manière à ne pas être gêné par les vibrations extérieures basse fréquence mais également par les vibrations acoustiques.

Par ailleurs, pour éviter la torsion des leviers, il est nécessaire de les dimensionner de manière à leur assurer une grande rigidité latérale, une longueur réduite.

Initialement fabriqués manuellement, les ensembles pointes/leviers sont maintenant produits par des méthodes de microfabrication couramment utilisées pour la fabrication de circuits intégrés [68-69]. Les ressorts utilisés en AFM de contact sont des ressorts triangulaires ( $l = 100$  à  $200 \mu\text{m}$ ). Ils ont une fréquence de résonance de l'ordre de 1 à 100 kHz, une constante de raideur comprise entre 0,1 et 0,6 N/m. Ces constantes sont mesurables avec précision [70, 71, 72].

Les pointes utilisées en mode contact sont en nitrure de silicium. Elles ont une forme pyramidale (longueur à la base  $\approx$  hauteur  $\approx 3 \mu\text{m}$ ), avec un rayon de courbure de 20 nm environ (figure 10).

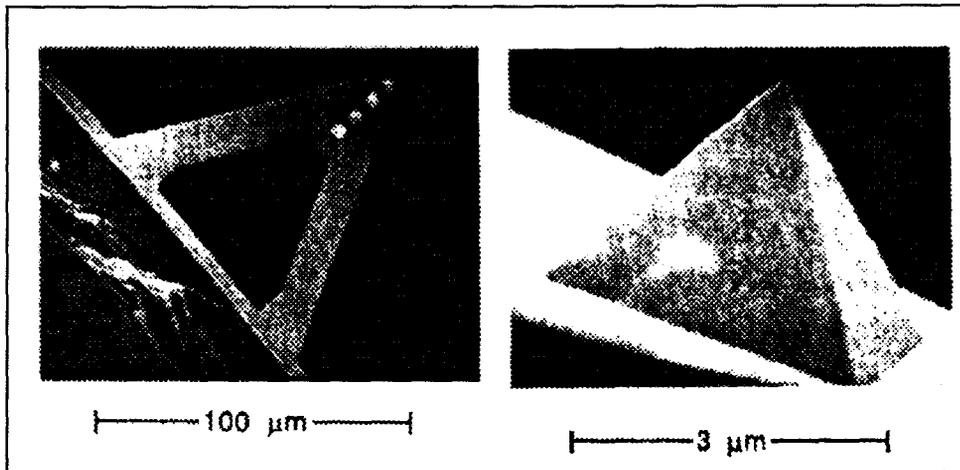


figure 10 : pointes pyramidales utilisées en microscopie à force atomique de contact observées en microscopie électronique a balayage (Albrecht et al, 1990).

### Domaines d'utilisation et limitations de la microscopie à force atomique

On peut regrouper les domaines d'utilisation de la microscopie à force atomique de contact en trois catégories :

- ◆ Topographie de la surface (§2.2)
- ◆ Mesure de force : étude de la courbe de force, indentation, adhésion, mouillage [73, 74, 75]
- ◆ Tribologie nanoscopique (effets de l'interaction de deux surfaces en mouvement à l'échelle nanoscopique) [76, 77, 78]

Les principaux inconvénients inhérents à la microscopie à force atomique de contact sont repris ci-après, avec les solutions techniques utilisables pour y remédier.

- ◆ Dégradation des surfaces de matériaux fragiles ou mous : pour ce type de surfaces, il est nettement préférable de travailler en mode résonant ou en TappingMode, qui altèrent moins les surfaces.
- ◆ Diminution de la résolution spatiale à cause du frottement ou de l'adhésion : le TappingMode élimine en grande partie ces obstacles, tout en permettant une excellente résolution.
- ◆ Impossibilité d'imager sélectivement les surfaces de matériaux composites : dans ce cas, on utilisera des microscopies plus appropriées, telles le mode friction ou la détection de phase.

## **2.3. Observation de la surface du polypropylène isotactique par microscopie à force atomique**

### **2.3.1. Observation en microscopie à force atomique de contact**

Les premières investigations de notre étude sur des échantillons de polypropylène isotactique ont été faites en AFM de contact, sur un appareil Nanoscope II [21] à l'Institut Curie (Paris) au Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces et Interfaces (A cette époque, le TappingMode™ n'existait pas encore).

#### Conditions :

Pointes pyramidales en nitrure de silicium,  $R_{\text{courbure}} \approx 20$  à  $40$  nm [66]

Ressorts triangulaires, constantes des ressorts :  $0,3$  à  $0,5$  N/m

Fréquences de balayage :  $4$  à  $8$  Hz (surfaces :  $4$  à  $100 \mu\text{m}^2$ )

Forces répulsives : environ  $10^{-8}$  N

Mode d'imagerie : hauteur (force constante)

Manipulations à l'air ambiant

La visualisation des lamelles cristallines, dont l'épaisseur est de l'ordre de  $20$  nm, n'a pas été possible. Nos observations ne montraient que des objets longitudinaux, d'épaisseur  $100$  à  $200$  nm (figure 11).

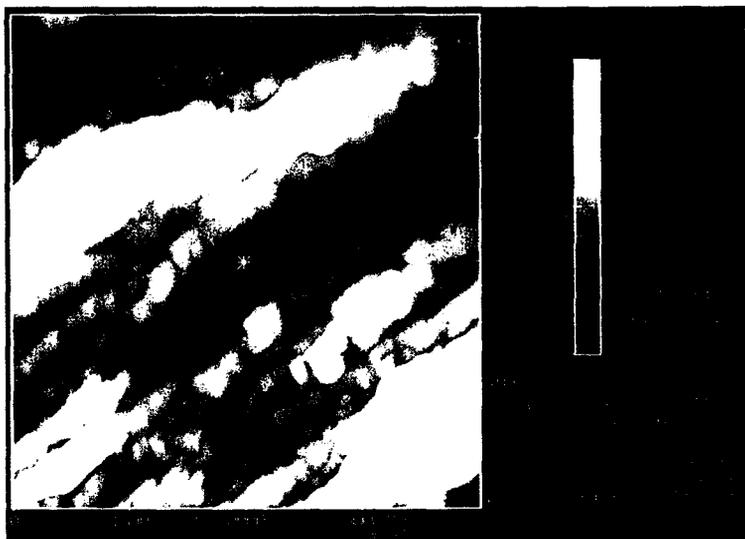


figure 11 : zone intrasphérolitique ( $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ) observée en microscopie à force atomique de contact (Echelle en z :  $300$  nm).

Ce manque de résolution a été constaté par Schönherr *et al* [79 ] dans les mêmes conditions expérimentales. On peut y imputer plusieurs origines :

**Convolution de la surface par la pointe :**

Si la taille caractéristique des objets observés est du même ordre que les dimensions de la pointe employée, les effets de convolution sont inévitables [66]. Dans notre cas, l'épaisseur des lamelles est environ égale à la valeur du rayon de courbure de la pointe utilisée en mode contact, d'où cette convolution constatée lors de nos observations.

Remarque : d'une manière générale, si les objets observés sont de taille très inférieure au rayon de courbure de la pointe, la section d'une ligne de ces objets balayée ne sera pas la réplique exacte de la section réelle [66, 80 , 81 ] Certaines méthodes permettant d'évaluer le profil de la pointe afin de procéder à des reconstructions d'images déconvoluées ont été proposées [82 -83 -84 ].

**Rugosité importante des surfaces :**

Les surfaces que nous observons sont d'une rugosité importante [21]. Dans ce cas, en mode contact, le levier subit une torsion longitudinale et latérale importante (force latérale de frottement élevée). De ce fait, le contact pointe-surface est modifié, la mesure de la force normale est perturbée, engendrant une perte de résolution (l'incidence de ces effets a été relatée dans diverses publications [85 , 86 , 87 ]).

C'est la mise au point d'un nouveau mode opératoire de la microscopie à force atomique, le TappingMode™ par Digital Instruments en 1993 qui a permis de nous affranchir de ces limitations.

### 2.3.2. Microscopie à force atomique en TappingMode ou mode intermittent

#### Principe

Dans la position du levier au repos, la pointe est éloignée de la surface. Par l'intermédiaire d'un cristal piézoélectrique, on impose au levier des oscillations forcées (amplitude de l'ordre de 20 nm) à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (250 à 500 kHz).

L'échantillon à étudier est monté sur une cale piézoélectrique (cf mode contact). La surface est approchée du levier en vibration de manière à ce que la pointe soit au contact de l'échantillon à chaque position basse de l'oscillateur (figure 12). **C'est l'enregistrement des variations d'amplitude de vibration du levier lors du contact avec la surface qui est à la base des images en mode "Tapping".**

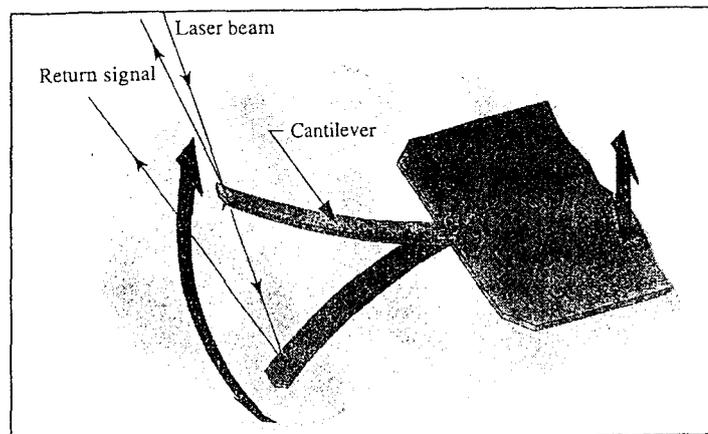


Figure 4.2 . Tapping cantilever in free air. Maximum amplitude is attained at the cantilever's natural resonance.

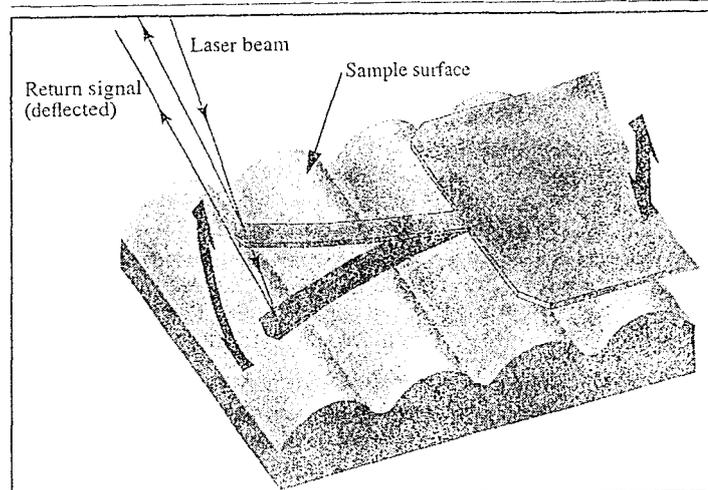


Figure 4.3 .Tapping cantilever on sample surface. Note deflection of cantilever and return signal (exaggerated).

figure 12 : vibration de la pointe en mode tapping.

Au contact de l'échantillon, l'oscillation du levier est perturbée. Comme en contact, **deux types de fonctionnement sont possibles :**

En mode **hauteur constante**, les variations d'amplitude sont détectées par la photodiode. Le piézoélectrique porte-échantillon est fixe selon l'axe vertical. Ce sont les **variations d'amplitude** qui sont enregistrées et permettent de former une image en niveaux de gris.

En mode **amplitude constante**, le déplacement vertical de l'échantillon est **asservi** de manière à maintenir l'amplitude à une valeur de consigne. Chaque variation d'oscillation est détectée par le système optique (laser + photodiode) et comparée à la valeur de consigne. La boucle de rétroaction permet de déplacer verticalement l'échantillon pour maintenir l'amplitude à sa valeur de consigne. On forme donc l'image par la conversion des **variations de hauteur** en niveaux de gris.

Dans le cadre de **notre étude**, nous avons travaillé en utilisant le fonctionnement à **amplitude constante**.

#### Apport du mode "Tapping" par rapport au mode contact pour notre étude

La force normale est réduite d'un facteur 10 à 100 par rapport au mode contact. Tout d'abord, le rayon de courbure des pointes utilisées en mode intermittent est de 2 à 8 fois plus faible que celui des pointes utilisées en mode contact (réduction en surface d'un facteur 4 à 64). En outre, le contact pointe-surface est très bref. La variation d'amplitude au cours d'un cycle est très faible ( $\Delta A \approx 0,01$  nm pour un cycle [88]). La variation d'énergie due à cette faible variation d'amplitude peut être absorbée par la majorité des échantillons sans qu'il soit causé de dommage à la surface.

Par ailleurs, les forces latérales de frottement sont considérablement réduites. On ne déplace donc pas de matière en surface : on peut utiliser le TappingMode sur des échantillons fragiles. Le ressort ne subit pas de torsion latérale : la résolution est ainsi améliorée.

De manière générale, lors d'observations en microscopie à force atomique à l'air, les surfaces sont contaminées par une couche d'eau superficielle. En mode contact, cela ne perturbe pas les observations. En mode "Tapping", du fait de la grande amplitude de vibration, la pointe a une énergie suffisante pour vaincre la tension de surface de la couche d'eau adsorbée.

Enfin, dans notre cas, la convolution de la surface par la pointe est considérablement réduite, car le rayon de courbure des pointes utilisées (5 à 10 nm) est dans ce cas inférieur à la taille typique des lamelles (20 nm).

### 2.3.3. Conditions expérimentales utilisées pour l'étude du polypropylène isotactique

#### L'appareil

De manière générale, les composantes communes à tous les microscopes à force atomique sont les suivantes :

- ◆ Ensemble pointe/ressort
- ◆ Système de détection de la déflexion du microlevier
- ◆ Système mécanique pour le déplacement de l'échantillon sous la pointe (balayage)
- ◆ Boucle de rétroaction pour asservissement de la déflexion du ressort
- ◆ Système informatique (acquisition et traitement des données)
- ◆ (en résolution atomique) isolation des vibrations extérieures au système.

L'appareil est un Nanoscope IIIa Multimode Scanning Probe Microscope, fabriqué par Digital Instruments [66]. On peut l'utiliser à l'air, sous vide, en milieu liquide. Il permet d'opérer aussi bien en contact qu'en TappingMode. La figure 13 montre les principales composantes de l'appareil pour un fonctionnement en TappingMode.

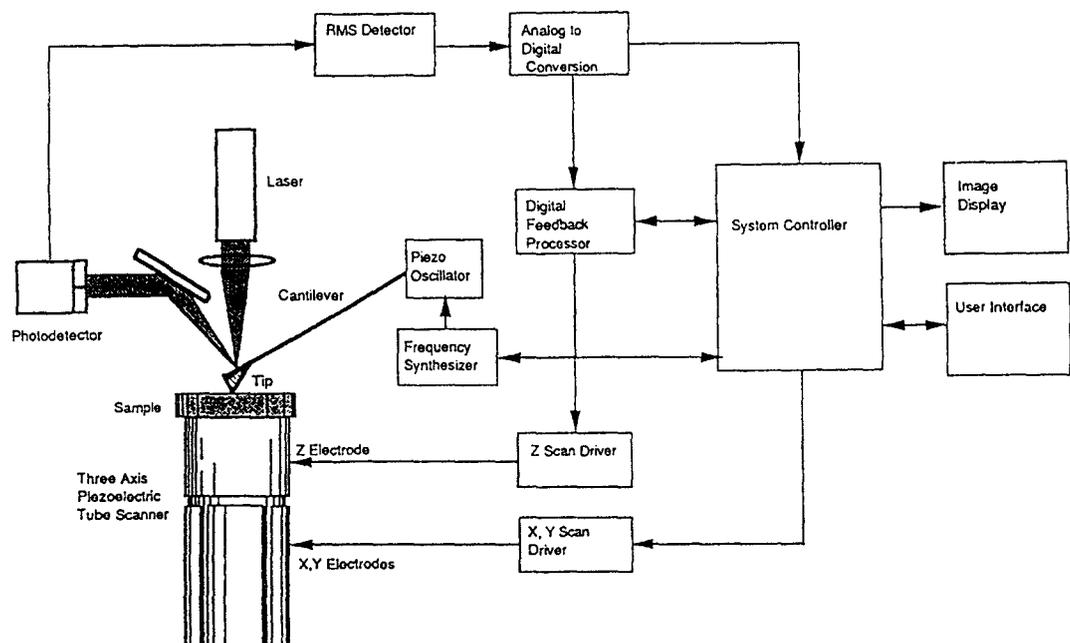


figure 13 : les principales composantes de l'AFM NanoScope III.

La figure 14 montre le microscope. Celui-ci à une hauteur réelle de 23 cm, un diamètre à la base de 14 cm.

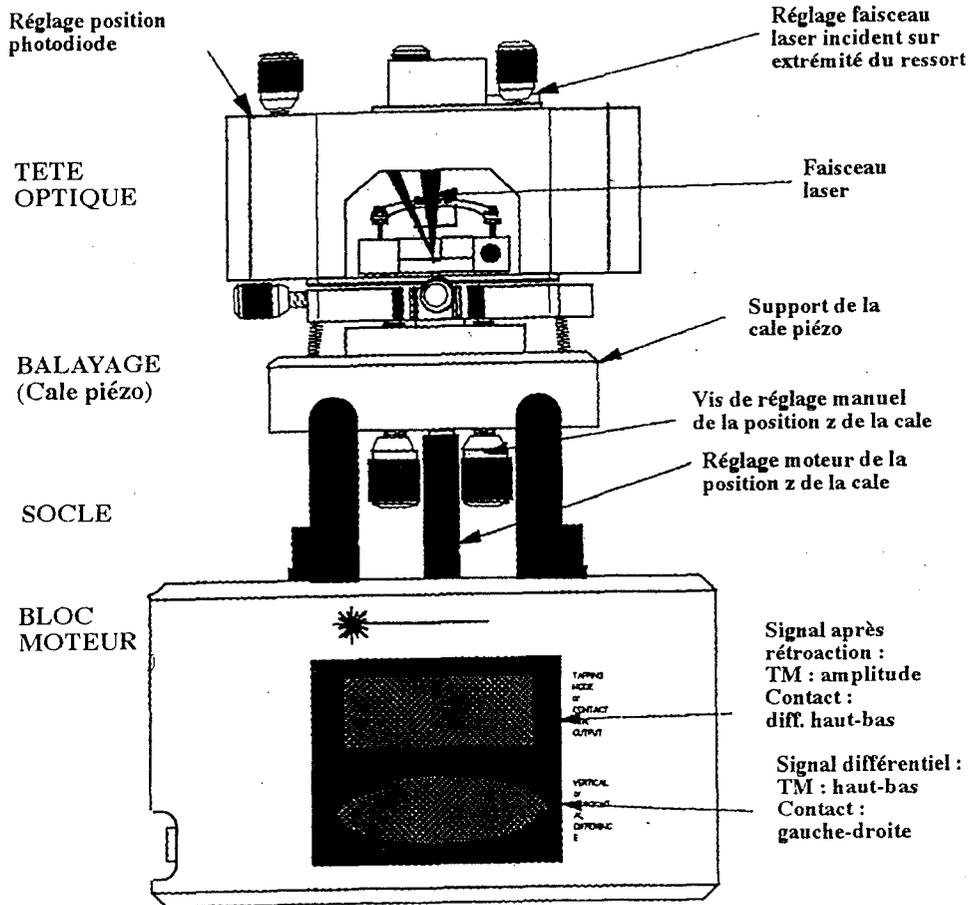


figure 14 : le microscope AFM (Nanoscope III).

### Traitement des images

Les tensions qui assurent les déplacements verticaux de la cale piézoélectrique varient entre - 220 V et + 220 V (on peut restreindre cette gamme de tension pour accroître la qualité des images). Elles sont ensuite digitalisées sur 16 bits de profondeur. On obtient ainsi une échelle en niveaux de couleurs.

On peut enregistrer des images composées (au choix) de 128 x 128 pixels, 256 x 256 pixels, 512 x 512 pixels. La plupart des images présentées dans notre étude sont composées de 512 x 512 pixels.

Il existe un certain nombre de filtres, activables en temps réels ou sur une image préenregistrée. Préférant disposer des images brutes, nous ne les avons utilisés que pour améliorer après enregistrement ("off-line") la qualité de certaines de nos images.

Les deux filtres que nous avons utilisés sont

- ◆ **Planefit** : Les surfaces observées ne sont pas forcément planes. Dans notre cas, les surfaces présentent souvent une légère inclinaison moyenne due en particulier au polissage des échantillons. Une inclinaison moyenne de plusieurs centaines de nanomètres sur une image de quelques microns provoque une perte d'information sur l'image enregistrée. En effet, les détails fins sont masqués par le relief "macroscopique" de l'image, c'est à dire l'inclinaison moyenne. La commande Planefit calcule un polynôme de l'équation moyenne de la surface, dont on peut choisir l'ordre (1 à 3), et le soustrait de l'image brute. Dans notre cas, soustraire un polynôme d'ordre 1 permet de compenser l'inclinaison moyenne de la surface observée de manière à ce que le plan moyen final de l'image soit horizontal. Un planefit d'ordre 1 ne distord pas l'enveloppe de la surface, il ne modifie donc pas l'aspect réel de la surface observée.
- ◆ **Flatten** : Les échantillons peuvent receler certains défauts, certaines impuretés locales qui provoquent lors du balayage un saut de la pointe ou un décalage en z de la ligne par rapport à ses voisines. En outre, des bruits parasites peuvent provoquer de tels décalages. Dans ces cas, les images brutes montrent des décalages (discontinuités) entre lignes. La commande flatten élimine ces discontinuités : pour chaque ligne prise individuellement, est calculé un polynôme (ordre 1 à 3), qui permet de déterminer la hauteur moyenne de la ligne. Cette

valeur moyenne est soustraite de chaque ligne. Ainsi, chaque ligne est "recollée" à la précédente à la même hauteur  $z$  moyenne.

#### Paramètres importants dans les manipulations en Mode "Tapping" à amplitude constante

Les grandeurs qui caractérisent les oscillations du levier sont : la fréquence d'excitation, l'amplitude libre, l'amplitude de fonctionnement ("setpoint"). C'est en jouant sur ces paramètres que l'on peut améliorer sensiblement la qualité des images [66, 89].

Fréquence d'excitation : le logiciel permet de rechercher la fréquence propre de chaque levier utilisé (balayage dans une large gamme de fréquence). L'écran affiche la courbe de résonance caractéristique de celui-ci (figure 15).

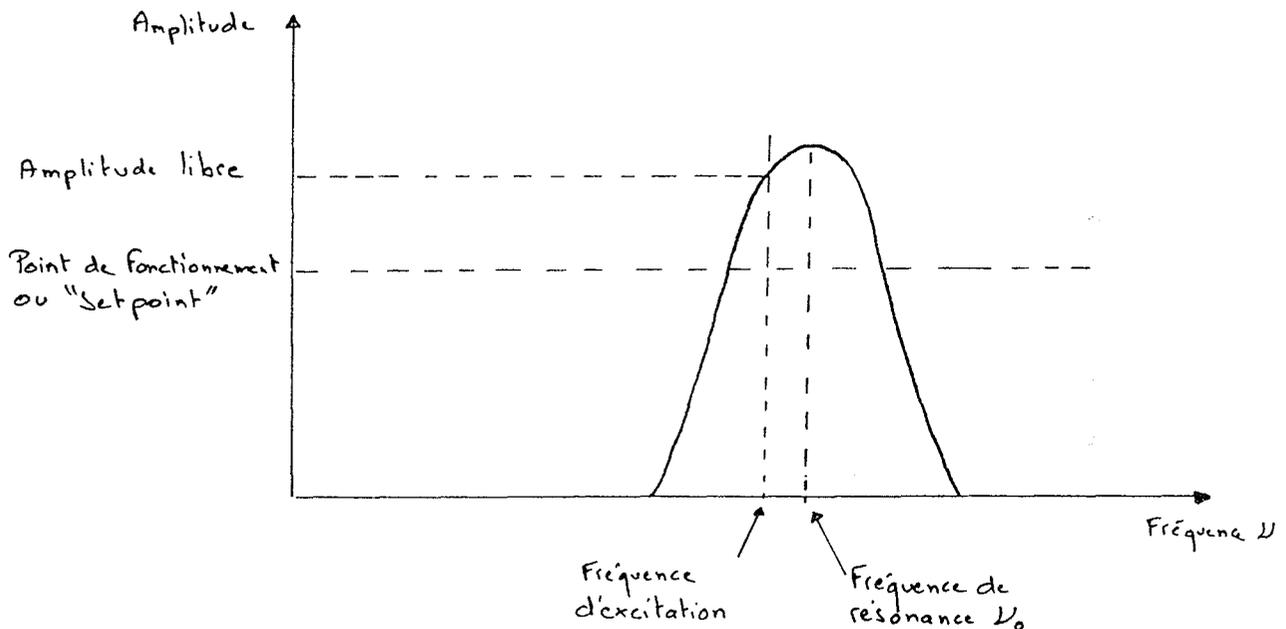


figure 15 : courbe de résonance du levier TM, paramètres de travail.

A cause du couplage avec les forces de Van der Waals près de la surface, la valeur de la fréquence propre du levier diminue très faiblement. Le système informatique compensera cette variation avec un très léger retard. On choisit une fréquence excitatrice (= de travail) très légèrement inférieure à la fréquence propre de l'oscillateur. Ainsi, loin de la surface, on disposera lors de la mesure d'une "amplitude libre" plus élevée que celle lue sur la courbe de réglage à la fréquence choisie ; ce sera quasiment l'amplitude de la résonance (ordre de grandeur : on se place sur la gauche du pic, à environ 70 % de sa hauteur max).

"Amplitude libre" : c'est l'amplitude des oscillations du levier loin de la surface. Elle correspond à l'intersection de la droite verticale  $v = v_{\text{excitation}}$  avec l'enveloppe du pic de résonance. Elle est ajustable via la valeur de la tension sinusoïdale appliquée au piézoélectrique du levier. On fixe la valeur de la tension appliquée correspondante ("Drive amplitude", en mV) pour obtenir une amplitude de l'ordre de 20 à 40 nm.

Amplitude de travail ("setpoint") : c'est l'amplitude de vibration qu'aura le levier au cours du balayage, donc en contact avec l'échantillon. Cette amplitude est nécessairement inférieure à l'amplitude libre pour qu'il y ait contact avec l'échantillon. Dans la version récente du NanoScope III, cette amplitude est ajustée par le système informatique juste après approche de l'échantillon. On en modifie la valeur ensuite, de manière à augmenter ou minimiser la force de contact, en vue d'améliorer la résolution. Cette amplitude de travail sera la référence lors de manipulations en mode asservi ("amplitude constante").

**Ainsi, les deux paramètres de travail en tapping seront la fréquence  $v_{\text{excitation}}$  et l'amplitude de travail "setpoint".**

#### Nos conditions de manipulation

Nos observations ont été effectuées à l'air.

Les ressorts utilisés ont des constantes de raideur variant entre 20 et 100 N/m. Ceci leur confère une fréquence de résonance élevée, de 250 à 500 kHz. La pointe touche donc la surface de nombreuses fois avant d'être déplacée d'un diamètre de pointe. Par exemple, considérons les conditions opératoires suivantes :  $v_{\text{levier}} = 3 \cdot 10^5$  Hz,  $v_{\text{balayage}} = 1$  Hz, nombre de pixels par ligne = 512. La pointe touche donc la surface environ 300.000 fois par ligne ( $v_{\text{levier}}/v_{\text{balayage}}$ ). Ainsi, elle touche en moyenne 600 fois la surface par pixel ( $=300.000/n_{\text{pixels}}$ ). La pointe touche l'échantillon beaucoup plus souvent que le logiciel ne dessine un pixel sur l'écran ; la valeur utilisée pour un pixel est ainsi moyennée afin d'éliminer le bruit.

Les pointes sont du modèle TESP, produites par Digital Instruments. Leur rayon de courbure est de 5 à 10 nm à l'apex, leur longueur de 10 à 15  $\mu\text{m}$ . Les faces de la pyramide font des demi-angles au sommet du cône qui sont les suivants : 18° sur les faces latérales, 25° sur la face avant, 10° sur la face arrière.

Les zones carrées observées dans cette étude ont en majorité des dimensions comprises entre 500 nm et 5  $\mu\text{m}$ . Les vitesses de balayage varient entre 0,5 Hz et 1,2 Hz (images 512 x 512 pixels). Ces vitesses peu élevées permettent à la pointe de suivre au mieux le relief de la ligne balayée (cette vitesse linéaire de balayage est toujours ajustée en fonction des paramètres suivants : taille de la zone balayée, utilisation de la boucle d'asservissement, fréquence de résonance du ressort employé...).

La cale piézoélectrique utilisée fut principalement le scanner E (balayage maximal : 13,8  $\mu\text{m}$ ).

### **3. CONCLUSION**

Le mode "Tapping" ou mode intermittent a rendu possible la résolution lamellaire (20 nm) sur le polypropylène isotactique intrudé. Dans les chapitres suivants, nous présentons les résultats obtenus sur des échantillons non déformés puis déformés par cisaillement simple.

#### 4. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- [1 ] Ulrich, B., Etude in-situ par microscopie électronique de la déformation des sphérolites dans le polypropylène isotactique, *rapport de DEA, INPL*, Nancy (1991).
- [2 ] Dahoun, A., Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple, *thèse de l'INPL*, Nancy (1992).
- [3 ] Wunderlich, B., *Macromolecular physics, vol. 1 : Crystals Structure, Morphology, Defect*, Academic Press, New York (1973).
- [4 ] Aboulfaraj, M., Ulrich, B., Dahoun, A., G'Sell, C., Spherulitic morphology of isotactic polypropylene investigated by scanning electron microscopy, *Polymer*, **34** (1993) 4817.
- [5 ] Varga, J., Toth, F., *Makrom. Chem., Makromol. Symp.*, **5** (1986) 213.
- [6 ] Lotz, B., Fillon, B., Thierry, A., Wittmann, J.C., *Polym. Bull.*, **25** (1991) 101.
- [7 ] Aboulfaraj, M., G'Sell, C Ulrich, B., Dahoun, A., In-situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope, *Polymer*, **36** (1995) 731.
- [8 ] G'Sell, C., Hiver, J.M., Dahoun, A., Souahi, A., *J. Mat. Sci.*, **27** (1992) 5031.
- [9 ] Olley, R.H., Bassett, D.C., An improved permanganic etchant for polyolefines , *Polymer*, **23** (1982) 1707.
- [10 ] Norton, D.R., Keller, A., The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene, *Polymer*, **26** (1985) 704.
- [11 ] Palmer, R.P., Cobbold, A.J., *Makromol. Chem.*, **74** (1964) 174.
- [12 ] Anderson, F.R., *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 64.
- [13 ] Rees, D.V., Bassett, D.C., *J. Pol. Sci.*, **A2**, **9** (1971) 385.
- [14 ] Bassett, D.C., Khalifa, B.A., Olley, R.H., *J. Pol. Sci.*, **15** (1977) 995.
- [15 ] Kanig, G., *Kunststoffe*, **64** (1974) 470.

- [16] Olley, R.H., Hodge, A.M., Bassett, D.C., A permanganic etchant for polyolefines, *J. Pol. Sci.*, **17** (1979) 627.
- [17] Mellor, J.W., *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, vol 12, Longmans, 429 (1932).
- [18] Bassett, D.C., Olley, R.H., On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites, *Polymer*, **25** (1984) 935.
- [19] Olley, R.H., Bassett, D.C., On the development of polypropylene spherulites, *Polymer*, **30** (1989) 399.
- [20] Franke, B., *J. Prakt. Chem.*, **36** (1887) 31.
- [21] Castelein, G., Coulon, G., Aboulfaraj, M., G'Sell, C., Lepleux, E., Some observations of the lamellar morphology in isotactic polypropylene spherulites by SFM, *J. Phys. III France*, **5** (1995) 547.
- [22] Binnig, G., Rohrer, H., *Helv. Phys. Acta*, **55** (1982) 726
- [23] Binnig, G., Rohrer, H., *Surf. Sci.*, **126** (1983) 136
- [24] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E., 7 x 7 reconstruction on Si(111) resolved in real space, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 120.
- [25] Takehiro, N., Matsumoto, Y., Okawa, Y., Tanaka, K.I., Structure of the p (2x3) Ni(110)-N surface studied by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 4094.
- [26] Shibata, M., Sumita, I., Nakajima, M., Scanning-tunneling microscopy study of initial stages of Au adsorption on vicinal Si(111) surfaces, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 3856.
- [27] Everson, M.P., Tamor, M.A., Scholl, D., Stoner, B.R., Sahaida, S.R., Bade, J.P., Positive identification of the ubiquitous triangular defect on the (100) faces of vapor-grown diamond, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 169.
- [28] Müller, M., Vehoff, H., Neumann, P., STM on cracks in brittle materials, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1412.

- [29 ] Hoogenraad, F.G.C., Hogervorst, A.C.R., Scholte, P.M.L.O., Tuinstra, F., Schottky-barrier formation in conducting polymers, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1004.
- [30 ] Rabe, J.P., Molecules at interfaces : STM in materials and life science, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 41.
- [31 ] Binnig, G., Quate, C., Gerber, C., Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- [32 ] Binnig, G., Gerber, C., Stoll, E., Albrecht, T.R., Quate, C.F., Atomic Resolution with Atomic Force Microscope, *Europhys. Lett.*, **3** (1987) 1281 et *Surf. Sci.*, **189-190** (1987) 1.
- [33 ] Albrecht, T.R., Quate, C.F., Atomic resolution of a nonconductor by atomic force microscopy, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 2599.
- [34 ] Rugar, D., Hansma, P., Atomic Force Microscopy, *Physics Today*, **10** (1990) 23.
- [35 ] Snétivy, D., Guillet, J.E., Vancso, G.J., Atomic force microscopy of polymer crystals : 4. Imaging of oriented isotactic polypropylene with molecular resolution, *Polymer*, **34** (1993) 429.
- [36 ] Snétivy, D., Vancso, G.J., Atomic force microscopy of polymer crystals : 7. Chain packing, disorder and imaging of methyl groups in oriented isotactic polypropylene, *Polymer*, **35** (1994) 461.
- [37 ] Schönherr, H., Vancso, G.J., The structure of highly textured quasi single crystalline high-density polyethylene probed by atomic force microscopy and small angle X-ray scattering, *Polymer*, **36** (1995) 2115.
- [38 ] Jandt, K.D., McMaster, T.J., Miles, M.J., Petermann, J., Scanning force microscopy of melt-crystallized, metal-evaporated poly(butene-1) ultrathin films, *Macromolecules*, **26** (1993) 6552.
- [39 ] Stocker, W., Graff, S., Lang, J., Wittmann, J.C., Lotz, B., Contact surfaces of epitaxially crystallized  $\alpha$ -phase isotactic polypropylene : AFM imaging with a "liquid cell", *Macromolecules*, **27** (1994) 6677.

- [40 ] Lotz, B., Wittmann, J.C., Stocker, W., Magonov, S.N., Cantow, H.J., Atomic force microscopy on epitaxially crystallized isotactic polypropylene, *Pol. Bull.*, **26** (1991) 209.
- [41 ] Stocker, W., Schumacher, M., Graff, S., Lang, J., Wittmann, J.C., Lovinger, A.J., Lotz, B., Direct observation of right and left helical hands of syndiotactic polypropylene by atomic force microscopy, et al, *Macromolecules*, **27** (1994) 6948.
- [42 ] Tsukruk, V.V., Reneker, D.H., Surface morphology of syndiotactic polypropylene single crystals observed by atomic force microscopy, *Macromolecules*, **28** (1995) 1370.
- [43 ] Stocker, W., Bickmann, B., Magonov, S.N., Cantow, H.J., Surface structure of polymers and their model compounds observed by atomic force microscopy, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1141.
- [44 ] Overney, R.M., Howald, L., Frommer, J., Meyer, E., Brodbeck, D., Güntherodt, H.J., Molecular surface structure of organic crystals observed by atomic force microscopy, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 983.
- [45 ] Bourdieu, L., Silberzan, P., Chatenay, D., *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 2029.
- [46 ] Bourdieu, L., Structure et élasticité des films d'amphiphiles, *Thèse Univ. P. et M. Curie - Paris VI* (1993)
- [47 ] Murray, M.N., Hansma, H.G., Bezanilla, M., Sano, T., Ogletree, D.F., Kolbe, W., Smith, C.L., Cantor, C.R., Spengler, S., Hansma, P.K., Salmeron, M., Atomic force microscopy of biochemically tagged DNA, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **90** (1993) 3811.
- [48 ] Thundat, T., Allison, D.P., Warmack, R.J., Doktycz, M.J., Jacobson, K.B., Brown, G.M., Atomic force microscopy of single and double stranded deoxyribonucleic acid, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11** (1993) 824.
- [49 ] Collin, B., Chatenay, D., Coulon, G., Ausseré, D., Gallot, Y., Ordering of copolymer thin films as revealed by atomic force microscopy, *Macromolecules*, **25** (1992) 1621.
- [50 ] Juhué, D., Lang, J., Effect of surfactant postadded to latex dispersion on film formation : a study by atomic force microscopy, *Langmuir*, **9** (1993) 792.

- [51] Pennec, Y., Caractérisation par microscopie à champ proche de défauts créés par irradiation ionique et étude théorique de la dynamique vibrationnelle en surface de ce type de défauts, *Thèse Univ. Du Maine* (1994)
- [52] Hillner, P.E., Manne, S., Gratz, A.J., Hansma, P.K., AFM images of dissolution and growth on a calcite crystal, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1387.
- [53] Ohnesorge, F., Binnig, G., True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces, *Science*, **260** (1993) 1451.
- [54] Rohrer, H., STM : 10 years after, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1.
- [55] Sarid, D., Elings, V., Review of scanning force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** (1991) 431.
- [56] Martin, Y., Wickramasinghe, H.K., Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution, *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987) 1455.
- [57] Saenz, J.J., Garcia, N., Grütter, P., Meyer, E., Heizlmann, R., Wiesendanger, R., Rosenthaler, L., Hidber, H.R., Güntherodt, H.J., Observation of magnetic forces by the atomic force microscope, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 4293.
- [58] Göddenhenrich, T., Hartmann, U., Heiden, C., Generation and imaging of domains with the magnetic force microscope, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 256.
- [59] Barrett, R.C., Quate, C.F., Large scale storage by scanning capacitance microscopy, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 262.
- [60] Guerra, J.M., Photon tunneling microscopy, *Applied Optics*, **29** (1990) 3741.
- [61] Srinivasarao, M., Stein, R.S., Russell, T.P., Guerra, J.M., Photon tunneling microscopy of polyethylene single crystals, *Polymer*, **35** (1994) 1137.
- [62] Overney, R.M., Meyer, E., Frommer, J., Güntherodt, H.J., Force microscopy study of friction and elastic compliance of phase-separated organic thin films, *Langmuir*, **10** (1994) 1281.
- [63] Overney, R.M., Güntherodt, H.J., Hild, S., Corona-treated isotactic polypropylene films investigated by friction force microscopy, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 1401.

- [64] Kajiyama, T., Ohki, I., Takahara, A., Surface morphology and frictional property of polyethylene single crystals studied by scanning force microscopy, *Macromolecules*, **28** (1995) 4768.
- [65] Nysten, B., Legras, R., Costa, J.L., Atomic Force Microscopy imaging of viscoelastic properties in toughened polypropylene resins, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 5953.
- [66] Nanoscope IIIa. Command Référence Manual, Digital Instruments, Santa Barbara, USA (1995).
- [67] Alexander, S., Hellemans, L., Marti, O., Schneir, J., Elings, V., Hansma, P.K., Longmire, M., Gurley, J., An-atomic resolution atomic force microscope implemented using an optical lever, *J. Appl. Phys.*, **65** (1988) 164.
- [68] Albrecht, T.R., Akamine, S., Carver, T.E., Quate, C.F., Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (1990) 3386.
- [69] Wolter, O., Bayer, T., Greschner, J., Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** (1991) 1353.
- [70] Neumaster, J.M., Ducker, W.A., Lateral, normal and longitudinal spring constants of atomic force microscopy cantilevers, *Rev. Sci. Instrum.*, **65** (1994) 2527.
- [71] Cleveland, J.P., Manne, S., Bocek, D., Hansma, P.K., A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **64** (1993) 403.
- [72] Chen, G.Y., Warmack, R.J., Thundat, T., Allison, D.P., Huang, A., Resonance response of scanning force microscopy cantilevers, *Rev. Sci. Instrum.*, **65** (1994) 2532.
- [73] Mate, C.M., McClelland, G.M., Erlandsson, R., Chiang, S., Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1942.
- [74] Meyer, G., Amer, N.M., Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam deflection atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 2089.
- [75] Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, Londres (1991)

- [76 ] Miyamoto, T., Kanako, R., Miyake, S., Tribological characteristics of amorphous carbon films investigated by point contact microscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9** (1991) 1336.
- [77 ] Nie, H.Y., Motomatsu, M., Mizutani, W., Tokumoto, H., Local modification of elastic properties of polystyrene-polyethylene oxide blend surfaces, , *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13** (1995) 1163.
- [78 ] Frétiigny, C., La tribologie entrevue par la microscopie de proximité, conférence aux "Journées CFMCP 95", Gujan-Mestras (France), octobre 1995.
- [79 ] Schönherr, H., Snétivy, D., Vancso, G.J., A nanoscopic view at the spherulitic morphology of isotactic polypropylene by atomic force microscopy, *Pol. Bull.*, **30** (1993) 567.
- [80 ] Abraham, F., Batra, P., Effect of tip profile on atomic force microscope images : a model study, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 1314.
- [81 ] Westra, K.L., Thomson, D.J., Effect of tip shape on surface roughness measurements from atomic force microscopy images of thin films, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13** (1995) 344.
- [82 ] Sheiko, S.S., Möller, M., Reuvekamp, E.M.C.M., Zandbergen, H.W., Evaluation of the probing profile of scanning force microscopy tips, *Ultramicroscopy*, **53** (1994) 371.
- [83 ] Vesenka, J., Miller, R., Henderson, E., Three-dimensional probe reconstruction for atomic force microscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **65** (1994) 2249.
- [84 ] Markiewicz, P., Goh, M.C., Simulation of atomic force microscope tip-sample / sample-tip reconstruction, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13** (1995) 1115.
- [85 ] Erlandsson, R., Hadziioannou, G., Mate, C.M., McClelland, G.M., Chiang, S., Atomic scale friction between the muscovite mica cleavage plane and a tungsten tip, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 5190.
- [86 ] Overney, G., Zhong, W., Tomanek, D., Theory of elastic tip-surface interactions in atomic force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol B*, **9** (1991) 479.

- [87 ] O'Shea, S.J., Welland, M.E., Wong, T.M.H., Influence of frictional forces on atomic force microscope images, *Ultramicroscopy*, **52** (1993) 55.
- [88 ] Prater, C.B., Maivald, P.G., Kjoller, K.J., Heaton, M.G., TappingMode™ imaging, applications and technology, *Digital Instruments*, Santa Barbara, California, USA (1994).
- [89 ] Wawkuszewski, A., Crämer, K., Cantow, H.J., Magonov, S.N., Optimization of experiment in scanning force microscopy of polymers, *Ultramicroscopy*, **58** (1995) 185.



MORPHOLOGIES LAMELLAIRES DES  
SPHEROLITES OBSERVEES EN  
MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

## 1. INTRODUCTION

Avant de commencer l'étude du matériau déformé en cisaillement simple, nous avons mené une analyse à l'échelle lamellaire des morphologies sphérolitiques du matériau non déformé. A cela, plusieurs raisons :

- ◆ Nécessité de nous assurer de la pertinence de l'utilisation de la microscopie à force atomique en mode Tapping pour ce type d'observations. Mise en évidence d'artefacts éventuels liés à la technique en confrontant nos observations à celles obtenues par d'autres techniques (microscopie électronique en transmission par exemple).
- ◆ Parvenir à caractériser de façon non équivoque les deux types d'architectures sphérolitiques à l'échelle lamellaire, celles-ci n'ayant été que très peu étudiées par microscopie à force atomique. Une fois cette étape franchie, l'étude de la plasticité des sphérolites au niveau lamellaire sera possible.
- ◆ Voir dans quelle mesure les morphologies sphérolitiques observées par microscopie à force atomique à l'échelle lamellaire dans du polypropylène isotactique intrudé (c'est à dire dans le cas d'une cristallisation non isotherme) se rapprochent ou diffèrent des structures observées dans du polypropylène isotactique cristallisé de manière isotherme.

Avant d'entrer dans le détail des morphologies sphérolitiques à l'échelle lamellaire, nous allons commenter brièvement la morphologie des sphérolites observés à grande échelle par microscopie optique. Nous pourrons ainsi définir le contexte de nos observations à plus petite échelle.

La photo de la figure 1 montre une zone de la surface d'un échantillon intrudé préalablement attaquée à la solution acide durant 40 minutes et observée en microscopie optique en lumière non polarisée sous incidence normale. Les deux formes sphérolitiques décrites dans le chapitre I y sont discernables. L'objet sombre au centre est un sphérolite de type  $\beta$ . L'aspect sombre résulte de la rugosité importante de la surface comme le montrera l'étude par microscopie à force atomique décrite ci-après. Les sphérolites clairs sont du type  $\alpha$  : la majeure partie de la lumière incidente est réfléchiée car leur surface est peu rugueuse, d'après les observations en microscopie à force atomique de contact données ci-après.

On distingue également des sphérolites présentant un aspect blanc diffus : ce sont des sphérolites de type  $\alpha$  qui n'ont pas été découpés dans leur plan équatorial. Ils ont un aspect blanc laiteux et sont tachetés à l'emplacement présumé du cœur ; ceci est un effet de l'attaque acide sur les sphérolites non coupés dans leur plan médian. Les tailles des sphérolites varient de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . On notera que les frontières  $\alpha$ - $\alpha$  sont rectilignes et que les frontières  $\alpha$ - $\beta$  sont concaves, la concavité étant toujours tournée vers le cœur des sphérolites  $\alpha$ . Cette observation est en accord avec une cinétique de croissance des sphérolites  $\beta$  plus rapide que celle des sphérolites  $\alpha$  (chapitre I).

Observons une zone 150  $\mu\text{m}$  x 150  $\mu\text{m}$  de la surface d'un échantillon, préalablement attaqué à la solution acide durant 40 minutes, en microscopie à force atomique de contact (figure 2). La surface apparaît très rugueuse (effet de l'attaque chimique). En outre, il faut noter qu'à cette échelle d'observation, chaque pixel vaut environ 300 nm. La comparaison de cette valeur à l'épaisseur supposée des lamelles (de l'ordre de 20 nm) montre l'insuffisance de résolution : la technique n'est pas adaptée pour observer de grandes zones. C'est la raison pour laquelle, les images montrées par la suite auront pour taille maximale 10 ou 20  $\mu\text{m}$ . En dessous de cette taille d'image, on a la résolution lamellaire. L'image de la figure 2 permet cependant des mesures comparatives de rugosités de surface sur les sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour ce faire, nous avons mesuré la rugosité RMS sur des surfaces de sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$  coupés dans leur plan équatorial sur des carrés 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  (rugosité

$\text{RMS} = \sqrt{\sum \frac{(Z_i - Z_{\text{moyen}})^2}{N}}$ ). Les sphérolites de type  $\alpha$  ont une rugosité moyenne RMS

de  $257 \pm 36$  nm, elle est de  $590 \pm 131$  nm pour les sphérolites de type  $\beta$ . Ces différences expliquent le contraste observé en microscopie optique entre les deux formes.

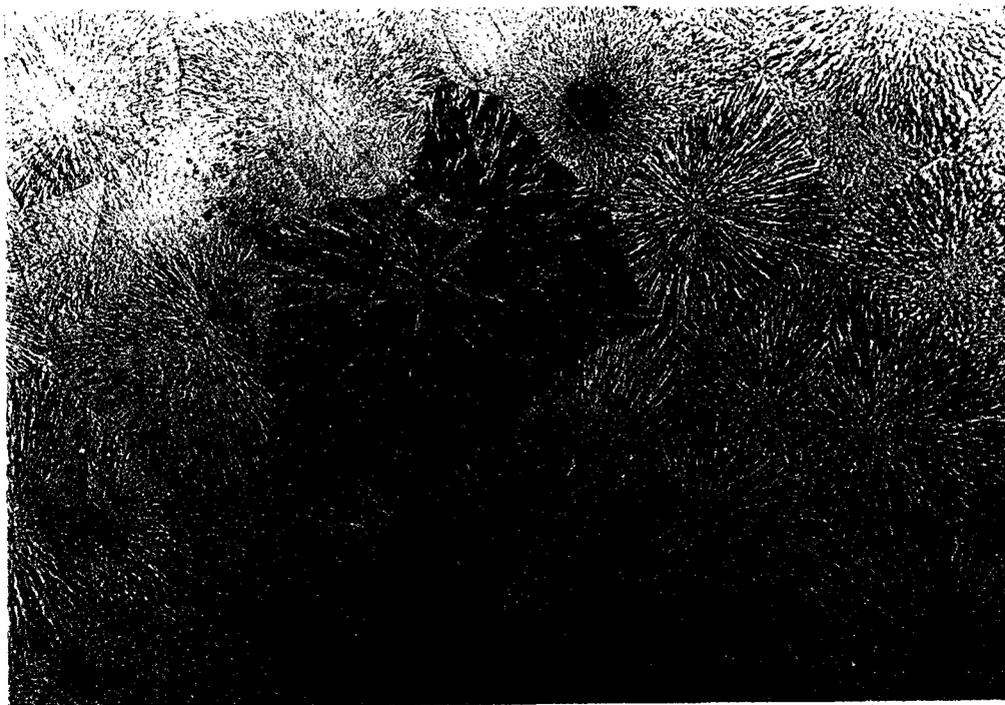


figure 1 : sphérolites du polypropylène isotactique observés en microscopie optique en incidence normale.



figure 2 : image AFM de contact de sphérolites de types  $\alpha$  et  $\beta$ . Taille de l'image : 150  $\mu\text{m}$  x 150  $\mu\text{m}$ .

Toutes les observations en microscopie à force atomique présentées dans la suite ont été effectuées sur des sphérolites coupés dans leur plan équatorial. Donnons-en ici la raison. Si l'on considère le modèle du développement d'un sphérolite à partir d'un axialite, on peut ainsi représenter les stades de l'évolution initiale axialite  $\rightarrow$  sphérolite (voir chapitre I) :

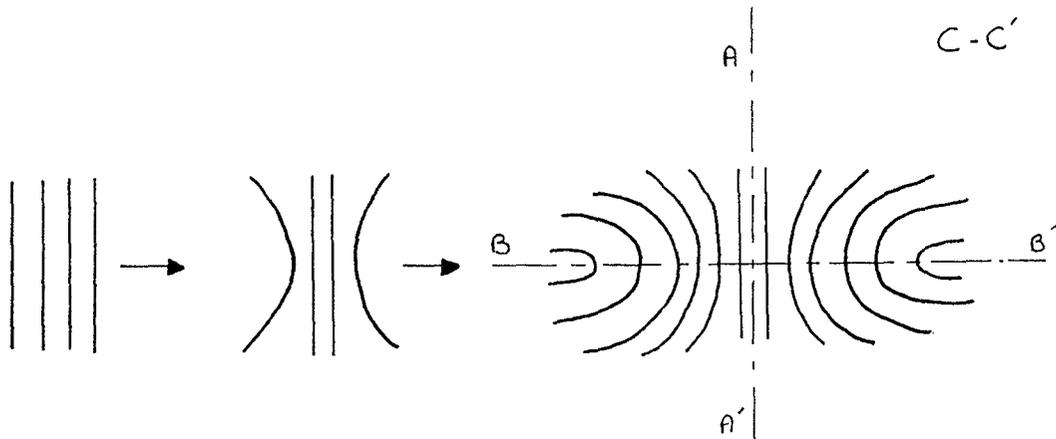


figure 3 : développement initial d'un sphérolite à partir d'un axialite.

Pour caractériser le sphérolite, il est donc primordial d'en voir le cœur, donc d'être en présence d'un sphérolite qui a été coupé dans un plan médian. Le premier plan d'observation possible du sphérolite de la figure 3 est le plan dans lequel il est représenté, c'est à dire le plan C-C'. Dans ce cas, on observera au cœur toutes les lamelles sur la tranche. Si l'on observe selon le plan A-A', on verra toutes les lamelles à plat au cœur du sphérolite. Enfin, si l'on observe selon le plan B-B', on verra des lamelles à plat et des lamelles sur la tranche. En effet, représentons le plan B-B' ou plan équatorial en coupe (figure 4) :

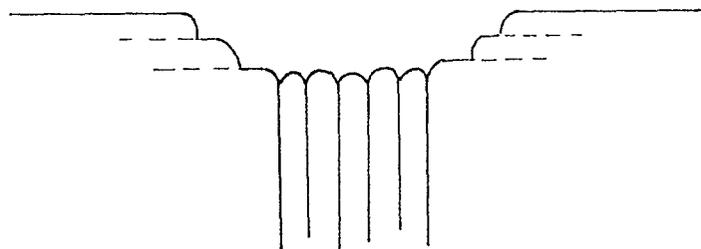
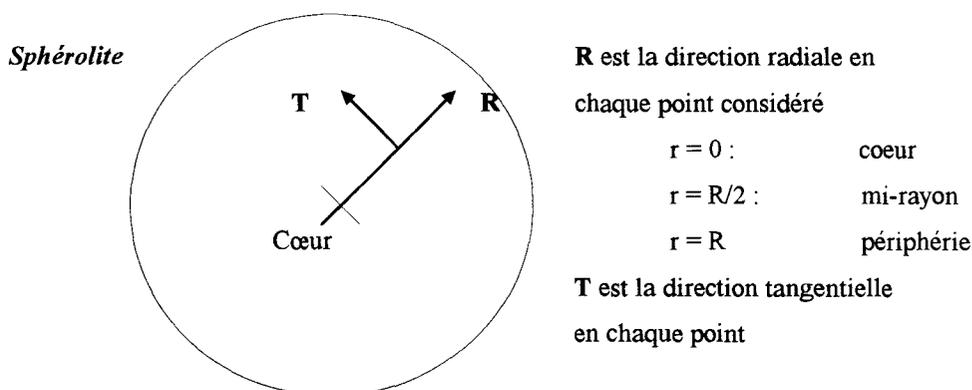


figure 4 : coupe du plan équatorial B-B'.

Nous voyons, d'après la figure 4 que l'on pourra ainsi observer le caractère axialitique du cœur du sphérolite.

Ainsi, il est important d'observer des sphérolites coupés en un plan médian, et de préférence dans le plan équatorial, de manière à en caractériser la morphologie au cœur.

Précisons tout de suite les termes employés pour nous situer dans un sphérolite quelconque. Raisonnant dans un plan, nous adoptons un système de repérage bidimensionnel de type cylindrique :



## 2. OBSERVATION DE L'ARRANGEMENT LAMELLAIRE DANS LES SPHEROLITES $\alpha$ ET $\beta$ PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE EN MODE TAPPING

Pour les deux formes cristallines présentes dans le matériau, la démarche expérimentale est la suivante :

- 1- première série d'investigations sur un sphérolite donné, au cœur et hors du cœur, pour en découvrir progressivement l'architecture lamellaire
- 2- même méthode exploratoire répétée ensuite sur de nombreux sphérolites dans un même échantillon
- 3- investigations identiques dans plusieurs autres échantillons

### 2.1 Sphérolites de type $\beta$

Rappelons (chapitre I) que les sphérolites  $\beta$  ont une architecture lamellaire composée d'une seule famille de lamelles radiales croissant à partir d'un cœur de type axialitique. La figure 5 est une image  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  du centre d'un sphérolite de type  $\beta$  observé en mode Tapping. C'est donc pour nous une image à grande échelle : la rugosité est

importante, un pixel (image 512 x 512) vaut 20 nm ( $\approx$  épaisseur des lamelles) ; nous ne pouvons obtenir la résolution lamellaire. Pour cette image, la vitesse de balayage ligne par ligne est de 0,9 Hz, la fréquence de résonance du levier est de 331 kHz. L'échelle en z (niveaux de gris) est de 700 nm (les zones claires sont les plus élevées par rapport au plan moyen de l'image).

Dans les deux lobes de la partie supérieure, il y a saturation de blanc, ce qui masque en partie la structure fine de ceux-ci. L'intérêt de cette image est de donner une vue d'ensemble du cœur. On reconnaît tout de suite la structure du germe de type axialite avec l'arrangement des lamelles radiales [1, 2] : les sphérolites de ce type croissent selon un mécanisme proposé par Wunderlich [3] : à partir d'un monocristal, se développe un axialite. Les lamelles se recourbent ensuite progressivement pour donner finalement sa forme sphérique tridimensionnelle au sphérolite (figure 6). Ainsi, le cœur montre les deux lobes observés ici. Comme l'échantillon a été poli avant l'observation, le fort relief observé résulte de l'attaque acide ; une fois la phase amorphe enlevée, les lamelles cristallines à plat (c'est à dire leurs surfaces de repliements) apparaissent moins sensibles à l'attaque acide que les lamelles qui ont été coupées sur la tranche parallèlement à leur surface de croissance.

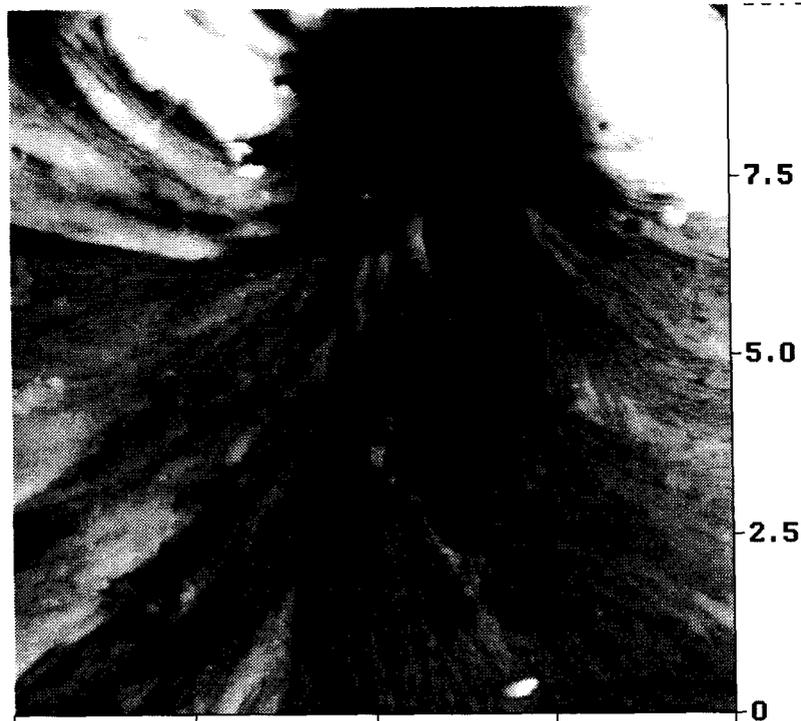


figure 5 : cœur d'un sphérolite de  $\beta$  observé en tapping mode. Taille de la zone observée : 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ , échelle en z : 260 nm.

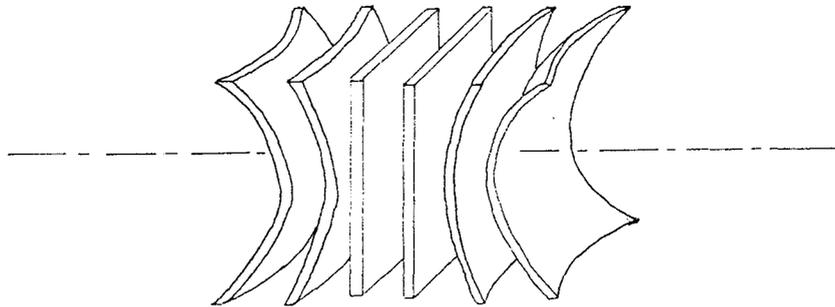


figure 6 : schéma de développement tridimensionnel d'un sphérolite  $\beta$  à partir d'un axialite.

Pour obtenir une meilleure résolution lamellaire de cette région, il est nécessaire de faire des images à plus petite échelle (typiquement  $\leq 2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ).

A l'échelle lamellaire, la zone de transition entre la gerbe centrale et un des lobes est montré figure 7. Sur l'image  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ , on reconnaît dans le lobe (en haut à gauche) des lamelles dont la grande surface est normale à la direction d'observation. Le reste de l'image montre le faisceau central de lamelles plus ou moins perpendiculaires à la surface. Ce faisceau est constitué de paquets de lamelles. L'épaisseur des lamelles montre une certaine régularité.

Sur la figure 8, nous observons des lamelles disposées à plat. Elles apparaissent régulièrement disposées les unes sur les autres, regroupées par paquets aux contours semblables. Les rebords de ces lamelles ont des formes rectilignes, le contour présentant le plus souvent un aspect polygonal. On discerne plus nettement encore ces contours sur l'image de droite, qui représente la même zone vue en mode d'imagerie "amplitude" (l'échelle vertical représente ici la variation relative d'amplitude  $\Delta A$  enregistrée par le logiciel). Ce mode de représentation accentue les contours des objets observés parce que sensible aux variations de pentes. Outre les formes polygonales des terrasses, cette image met en évidence des spirales hexagonales qui correspondent à l'émergence de dislocations vis à la surface [2].

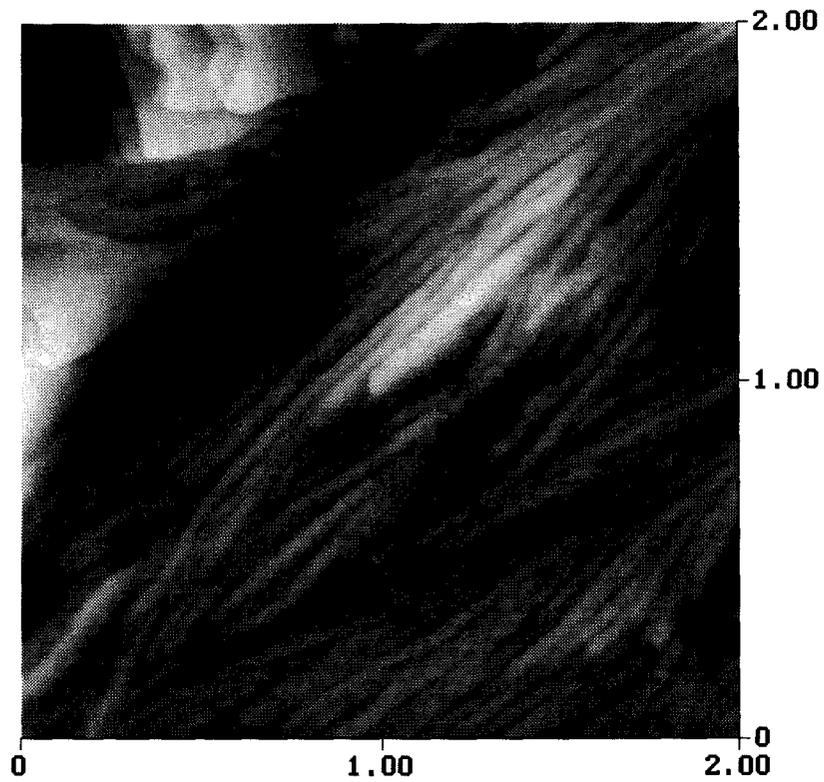


figure 7 : zone  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  au cœur d'un sphérolite de type  $\beta$ . Echelle en  $z$  : 400 nm.

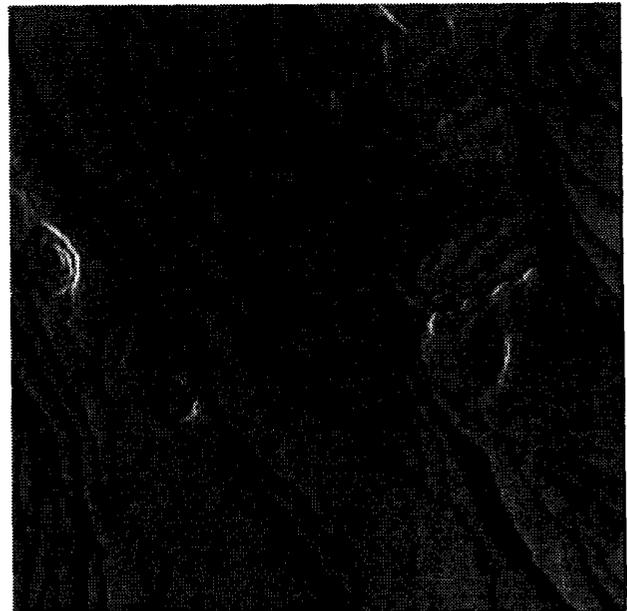
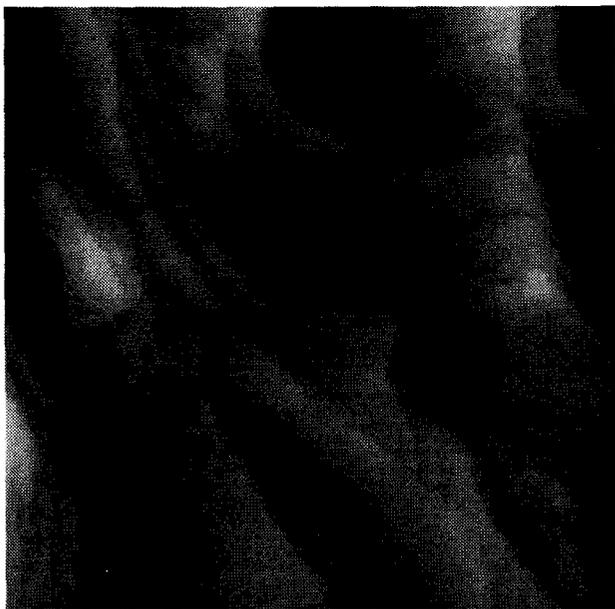


figure 8 : image ( $1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ ) de lamelles cristallines disposées à plat dans un sphérolite de type  $\beta$ . Echelle en  $z = 500\ \text{nm}$  a) image topographique b) image "amplitude".

Observons une zone hors du cœur, à son voisinage immédiat. La figure 9 est une image à grande échelle d'une zone  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  de paquets de lamelles à plat qui partent de l'un des deux lobes d'un sphérolite  $\beta$ . On distingue des paquets de lamelles à plat empilées avec des contours bien nets, qui dessinent par endroits des figures hexagonales.

Dès que l'on s'éloigne du cœur, on voit que le sphérolite est formé de paquets de lamelles dont les orientations diffèrent. Ceci apparaît nettement sur la figure 10.

Lorsque l'on s'intéresse à des zones très éloignées du cœur ( $r/2-r$ ), on retrouve le même type d'architecture pour les lamelles à plat ou sur la tranche. Ainsi, l'observation d'une grande zone d'un sphérolite  $\beta$  à la périphérie (figure 11) montre des variations de disposition (plat-tranche) de plus en plus marquées entre paquets de lamelles proches voisins. En outre, lorsque l'on fait des images ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) le long d'une même direction radiale d'un sphérolite, on constate qu'un paquet de lamelles change d'orientation : alternativement à plat et sur la tranche (vrillage). Ceci a été vu dans tous les sphérolites de type  $\beta$  que nous avons observés dans le matériau considéré. Nos observations ne nous permettent pas de mettre en évidence la périodicité de ce changement d'orientation compte-tenu du champ de vision réduit en raison du relief.

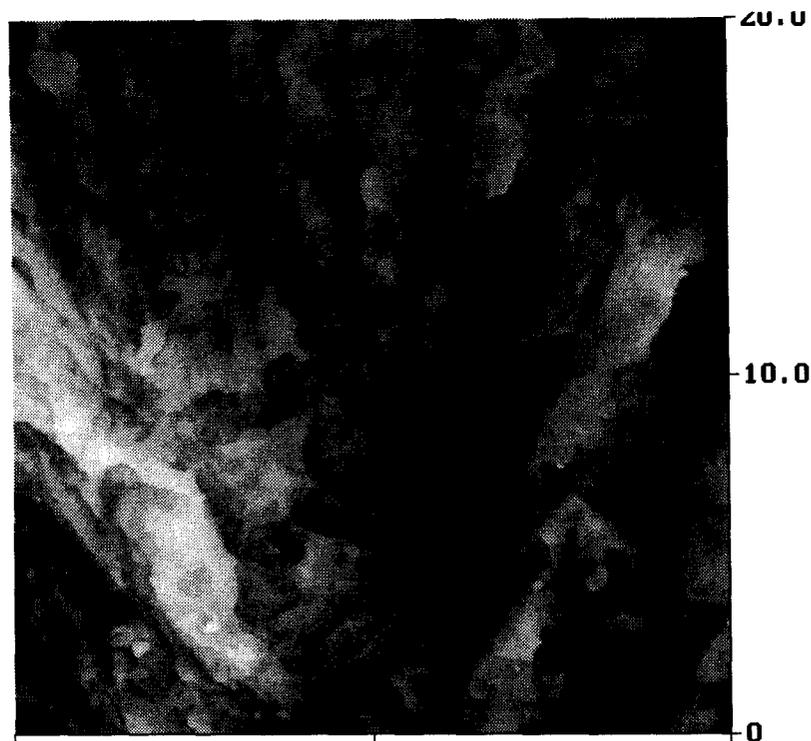


figure 9 : zone  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  dans le prolongement d'un lobe du coeur d'un sphérolite  $\beta$  (en dessous de l'image). Echelle en  $z$  :  $2\ \mu\text{m}$ .

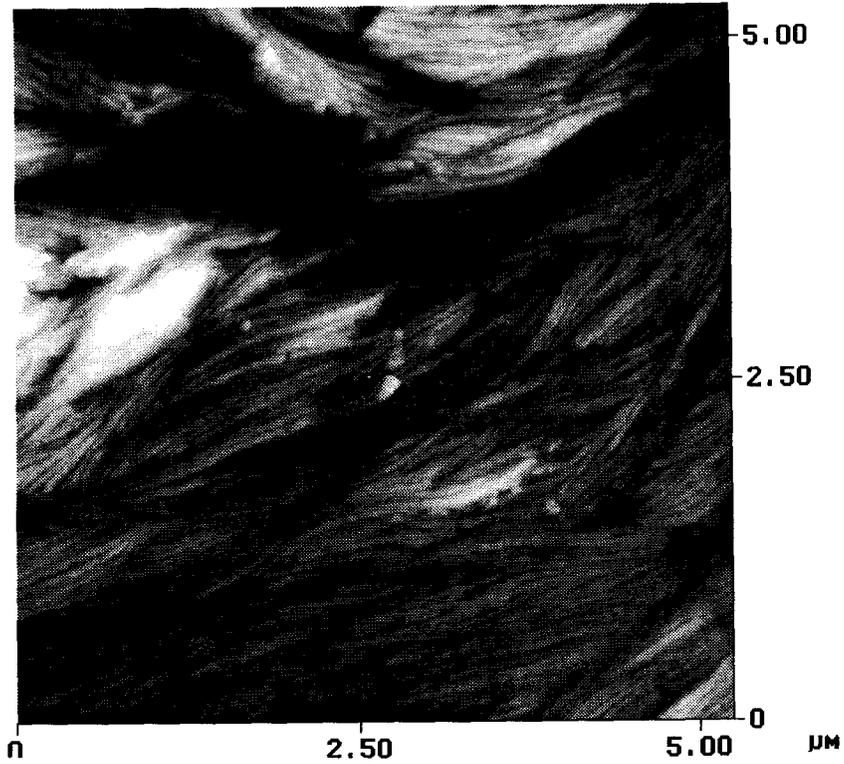


figure 10 : image ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) hors du coeur d'un sphérolite  $\beta$  (r/3). Echelle en z : 350 nm.

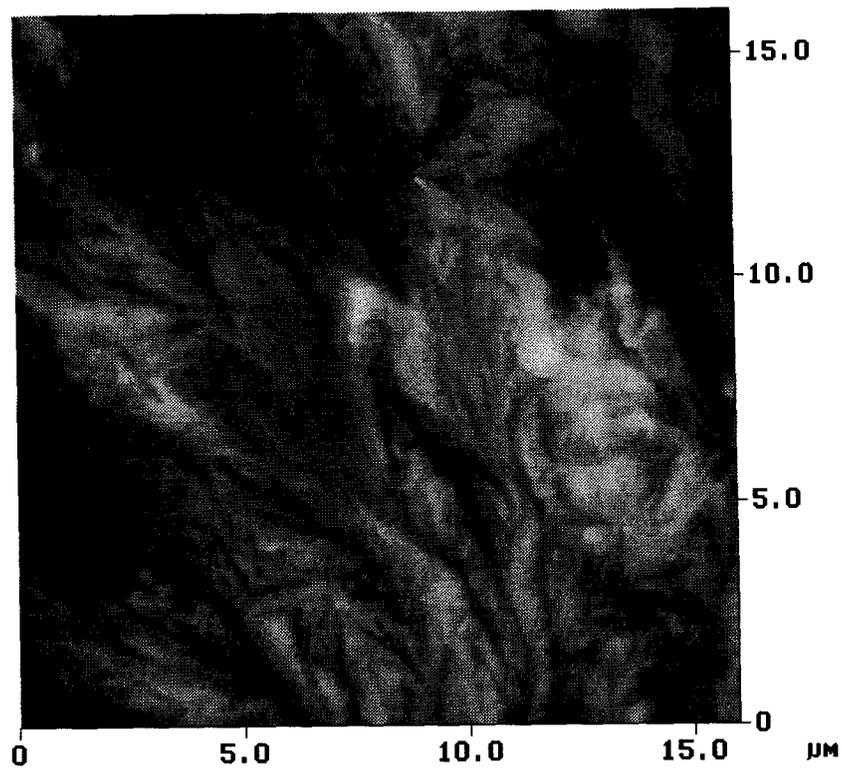
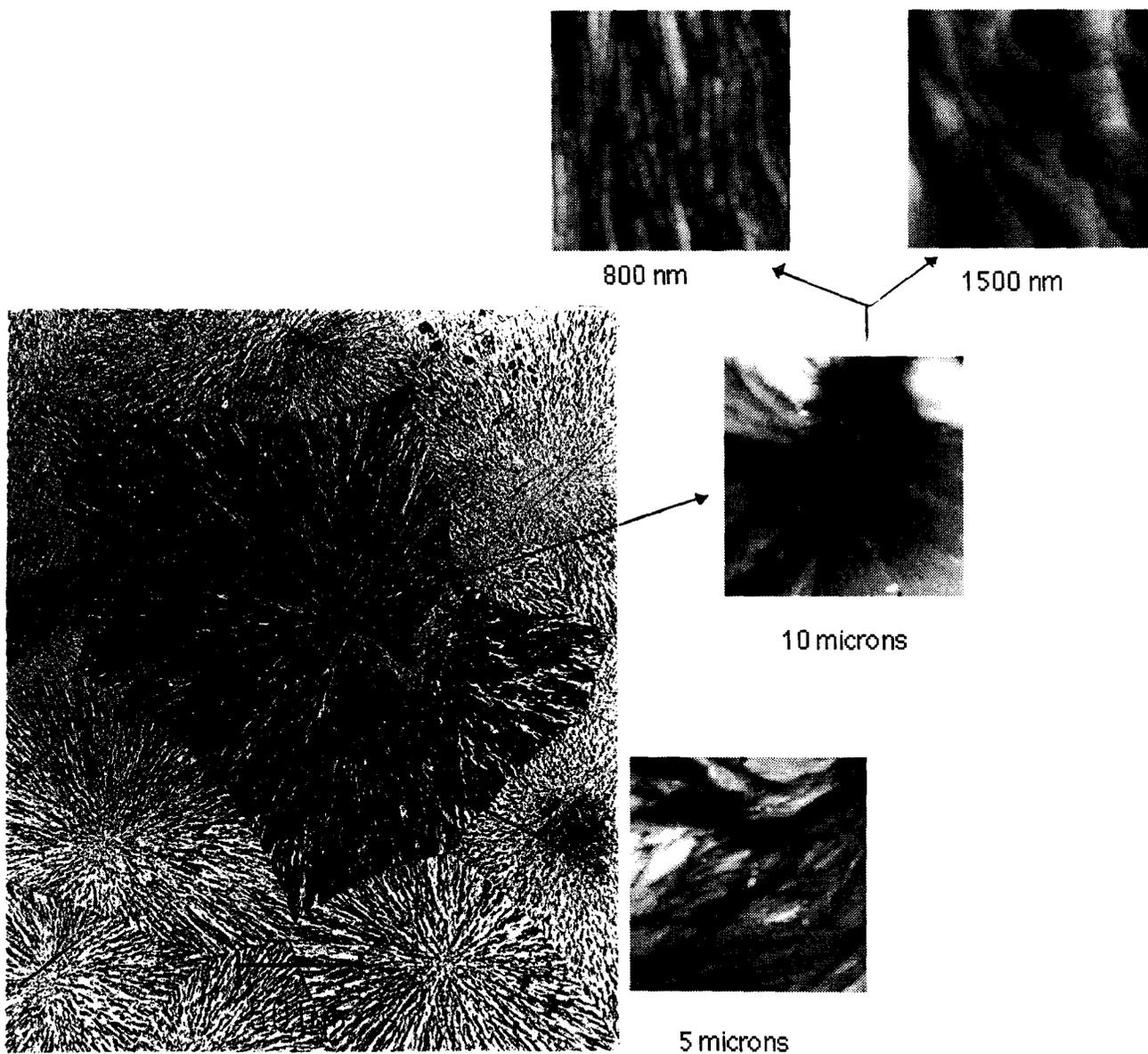


figure 11 : allure générale de zones de sphérolites  $\beta$  à la périphérie ( $16 \mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$ , échelle en z : 1,5  $\mu\text{m}$ ).

**Résumé :**

Le diagramme ci-dessous présente les morphologies caractéristiques des sphérolites de type  $\beta$  en fonction de leur distance au cœur.



## 2.2 Les sphérolites $\alpha$

De la même façon que pour les sphérolites  $\beta$ , nous avons procédé à de nombreuses investigations dans diverses zones du sphérolite : au cœur, dans une zone intermédiaire entre cœur et périphérie, à la périphérie.

La figure 12 est une image grande échelle ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) du cœur d'un sphérolite  $\alpha$ . Cette image contraste considérablement avec la vue à même échelle du cœur d'un sphérolite  $\beta$  (figure 5). La surface est plus homogène et plus plate (échelle verticale : 200 nm, à comparer à l'échelle verticale de la figure 5).

Une image du cœur à plus haute résolution (figure 13) montre une structure nodulaire très dense. On n'observe pas d'orientation privilégiée comme dans le cas des sphérolites  $\beta$ .

Cette structure est confirmée à plus haute résolution comme le montre l'image ( $600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$ ) de la figure 14.

Cette architecture correspond bien aux morphologies décrites antérieurement, observées par d'autres moyens expérimentaux [1, 2, 4]. La structure du cœur montre que le sphérolite se développe à partir d'objets de type quadrites (figure 15), selon un mécanisme proposé par Basset et Olley [5, 6].

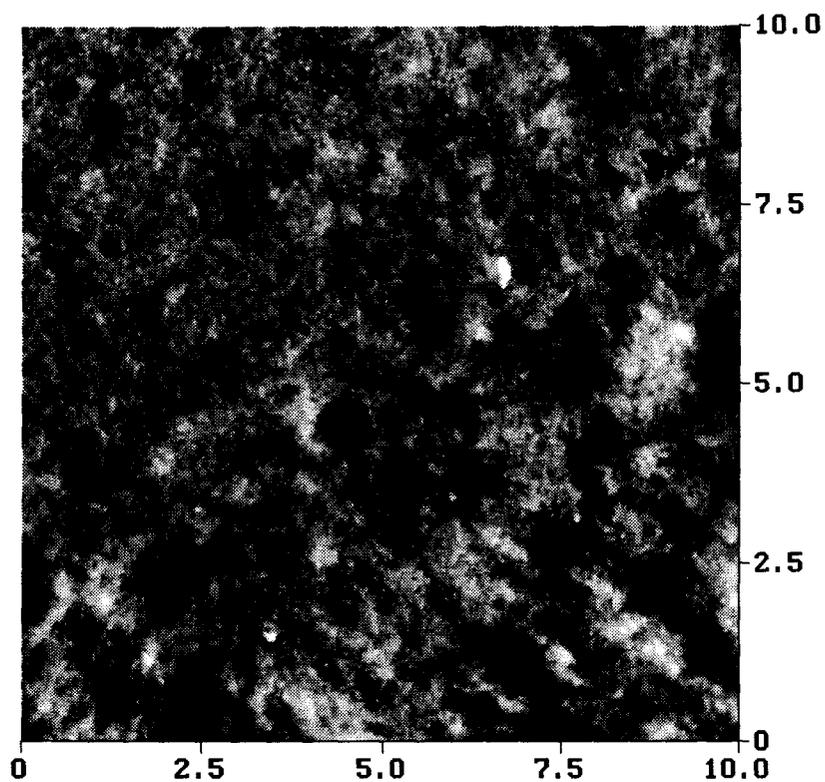


figure 12 : zone ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) du coeur d'un sphérolite  $\alpha$ . Echelle en z : 200 nm.

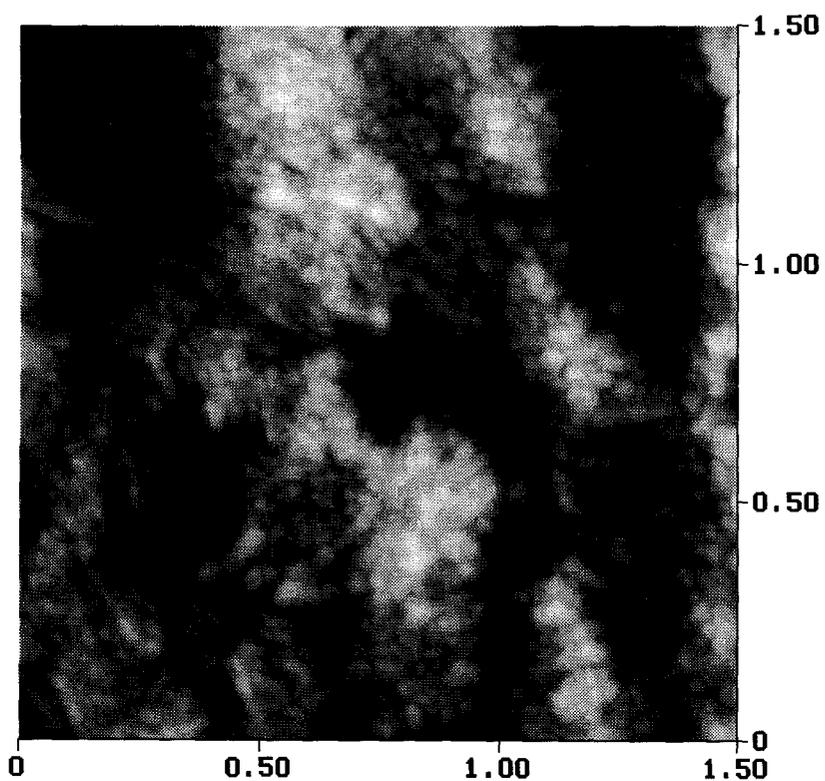


figure 13 : image ( $1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ ) dans le coeur d'un sphérolite  $\alpha$ . Remarquer la densité du treillis. Echelle en z : 200 nm.

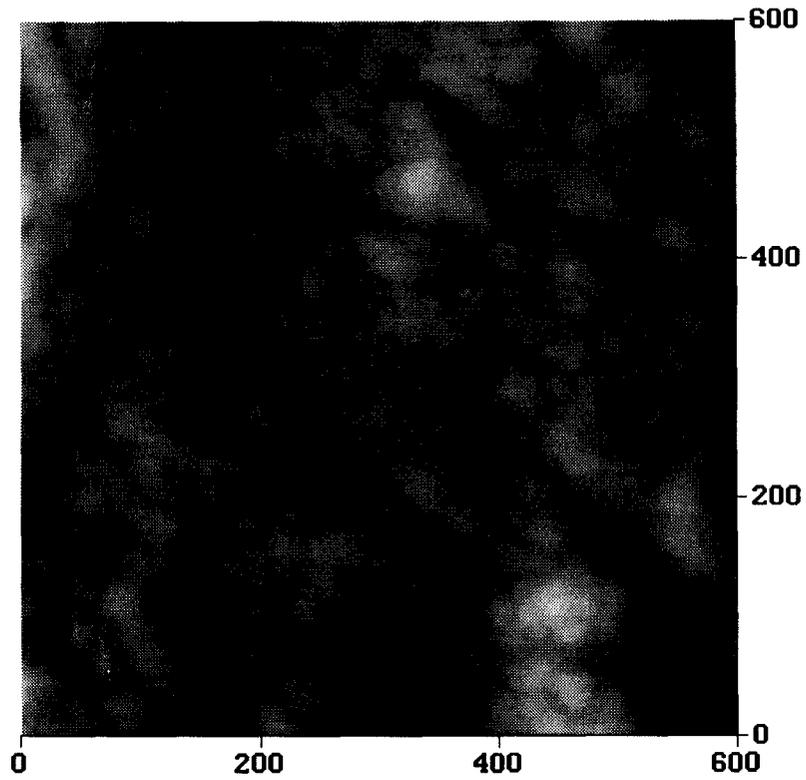


figure 14 : zone (600 nm x 600 nm) de l'image précédente : lamelles et nodules au coeur d'un sphérolite  $\alpha$ .  
Echelle en z : 150 nm.

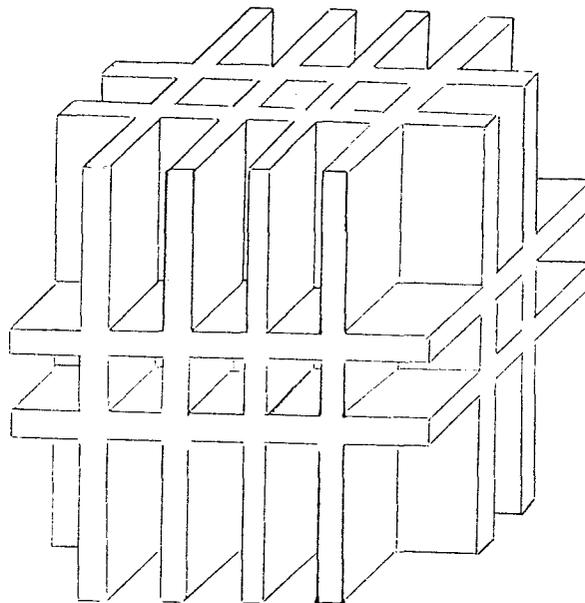


figure 15 : initiation d'un quadrite (vue en 3D).

Eloignons nous maintenant d'environ 10  $\mu\text{m}$  de cette zone centrale, et pratiquons à nouveau le même type d'observations. La figure 16 est une représentation (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ) d'une telle zone. Par rapport à cette image, le cœur se trouve environ à 10  $\mu\text{m}$  du bord droit de l'image. A la différence du cœur même, on distingue maintenant deux orientations moyennes préférentielles. La direction la plus marquée est orientée à 45 ° de la verticale. L'autre, moins marquée, est perpendiculaire à la première direction. Deux familles de lamelles sont donc ici présentes : les lamelles parallèles à la direction radiale (orientées à 45 ° sur l'image) convergent vers le cœur, ce sont les lamelles radiales. Les autres sont les lamelles tangentielles (chapitre II). A plus haute résolution (figure 17), on voit la croissance des lamelles tangentielles à partir des lamelles radiales. L'aspect nodulaire indique que le treillis des deux familles est très serré (chapitre II). Cet aspect nodulaire n'est pas un artefact de la microscopie à force atomique ; il a déjà été observé par microscopie électronique en transmission [2]. Ces observations en microscopie électronique en transmission ont elles aussi été effectuées sur des échantillons attaqués chimiquement. On peut émettre l'hypothèse suivante quant à ces nodules : les intersections de lamelles radiales et tangentielles sont des zones plus fragiles. La solution acide attaquera donc préférentiellement les pourtours de ces intersection, qui présenteront donc ensuite cet aspect nodulaire.

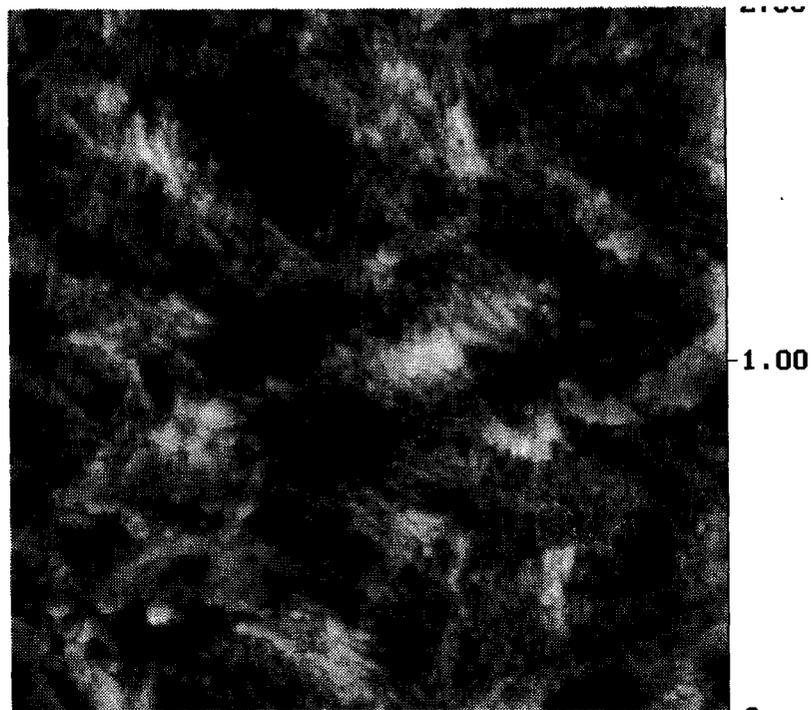


figure 16 : zone (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ) très légèrement excentrée par rapport au coeur d'un sphérolite de type  $\alpha$ . Echelle en z : 2  $\mu\text{m}$ .

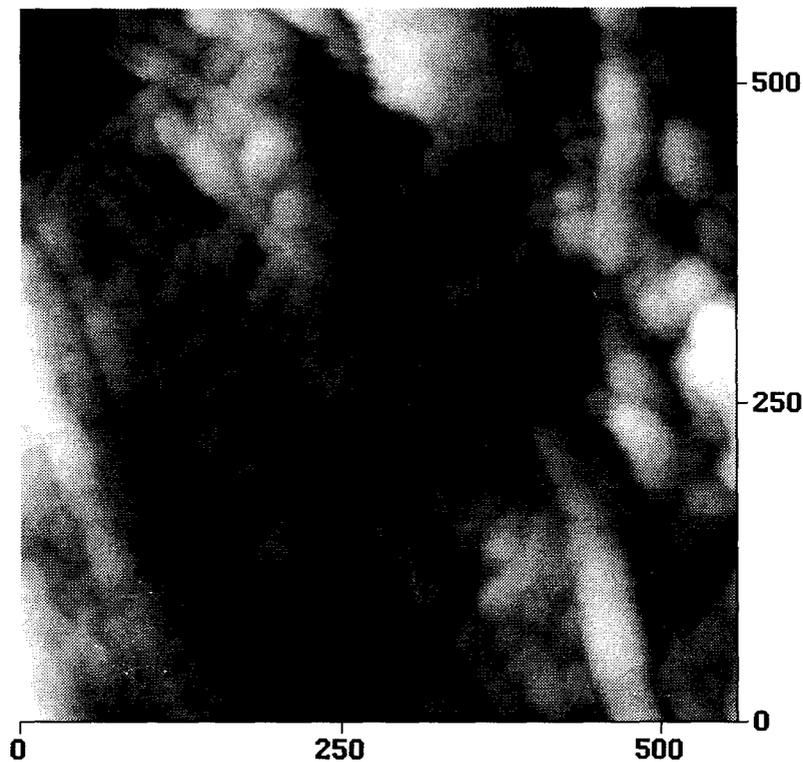


figure 17 : zone (560 nm x 560 nm) à 10  $\mu\text{m}$  à gauche du coeur d'un sphérolite  $\alpha$ . Echelle en z : 200 nm.

Plaçons-nous maintenant dans une zone intermédiaire, située en  $r/2$ . La figure 18 nous présente une telle région, sur une zone (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ). Par rapport à l'image, le coeur du sphérolite se trouve au dessus du bord supérieur de l'image. Nous distinguons très nettement des lamelles orientées dans la direction verticale de l'image : ce sont des lamelles radiales. Certaines présentent une courbure assez importante. Dans la partie inférieure gauche de l'image (zone claire), on distingue un groupement de plusieurs lamelles radiales. De toutes ces lamelles radiales, partent des lamelles légèrement plus fines et de plus faible longueur : ce sont des lamelles tangentielles. Nous voyons ici que le relief est plus important que celui du coeur. Des paquets de lamelles apparaissent surélevés par rapport à un fond plus sombre. Dans certaines zones, les lamelles sont résolues. Dans d'autres, la saturation des niveaux de gris ne permet pas d'atteindre cette résolution ; il est nécessaire de procéder à des observations de zones plus petites.

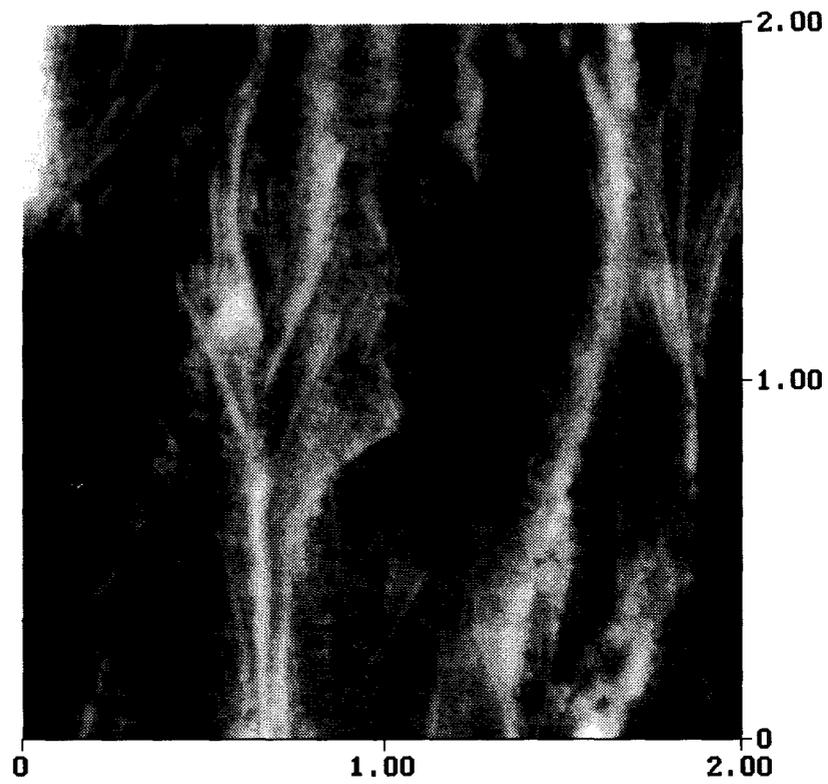


figure 18 : zone (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ) d'un sphérolite  $\alpha$  en  $\tau/2$ . Echelle en z : 300 nm.

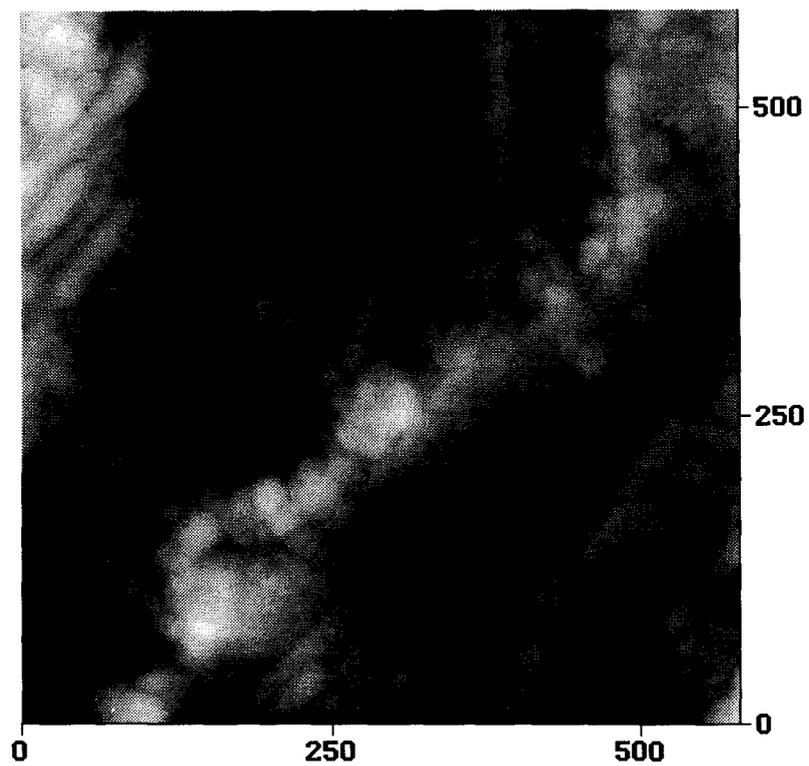


figure 19 : zone (600 nm x 600 nm) d'un sphérolite  $\alpha$ , en  $\tau/2$ . Echelle en z : 120 nm.

La micrographie suivante (figure 19) montre une image haute résolution des lamelles radiales et tangentielles à une distance  $r/2$  du centre. Cette zone correspond à une zone équivalente sombre de la figure 16. La structure est très similaire de celle observée figure 16. Cependant, le relief permet la mise en évidence du treillis radiales-tangentielles. Des images de même taille ont été enregistrées dans des zones surélevées telles que celle de la figure 16 : elles contiennent également des lamelles tangentielles.

Enfin, observons une zone de dimension  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  à la périphérie d'un sphérolite  $\alpha$  ( figure 20). Le cœur se trouve au dessus du bord supérieur de l'image considérée. Dans la direction verticale de l'image, on observe des lamelles radiales de longueur importante et bien contrastées. Au cours de leur croissance, elles se courbent de façon à remplir l'espace tridimensionnel. A partir de ces lamelles radiales, on observe des lamelles plus courtes plus ou moins perpendiculaires, qui sont des lamelles tangentielles. Une image à plus haute résolution (figure 21,  $640 \text{ nm} \times 640 \text{ nm}$ ) montre que les lamelles radiales et tangentielles forment toujours un treillis très dense, bien que la direction des radiales soit plus prononcée. Cette image a été obtenue sur un paquet de lamelles radiales (clair sur la figure 20) et bien sur, la direction radiale se trouve accentuée.

La résolution des lamelles tangentielles est variable ; elle dépend fortement des zones observées, à cause du relief.

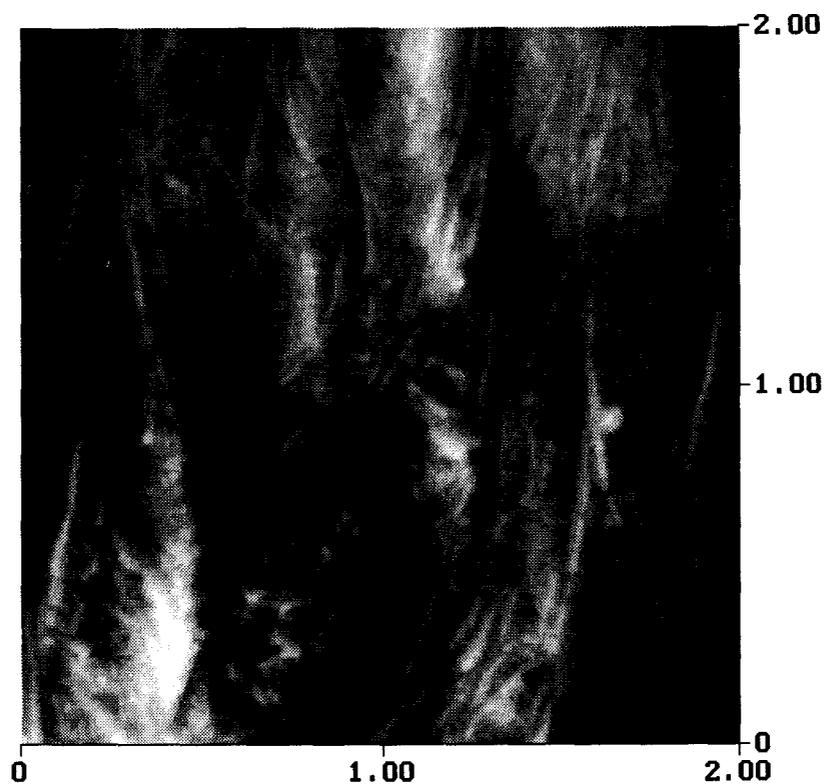


figure 20 : zone (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ) à la périphérie d'un sphérolite  $\alpha$ . Echelle en z : 200 nm.

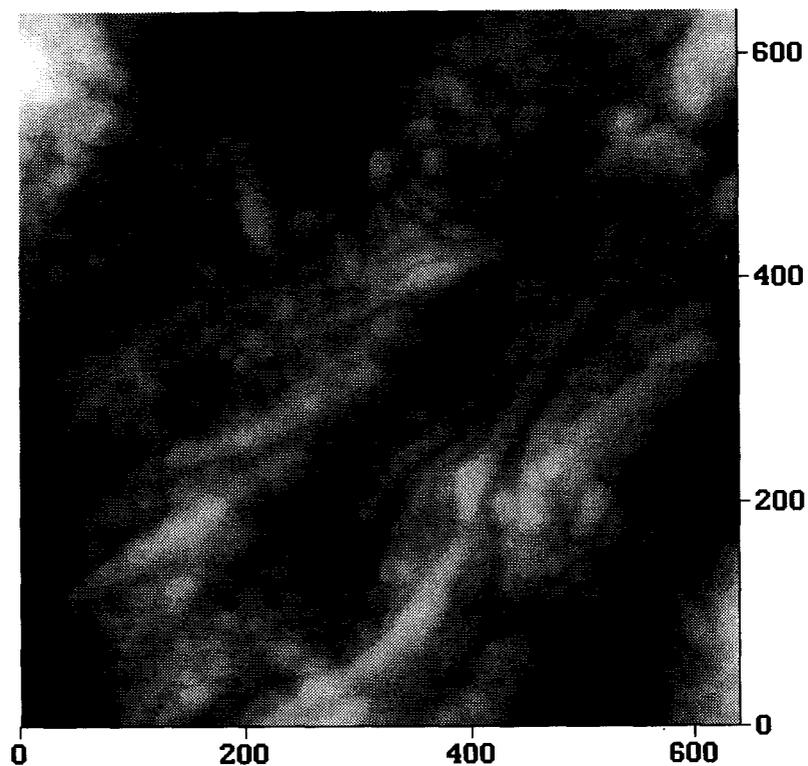
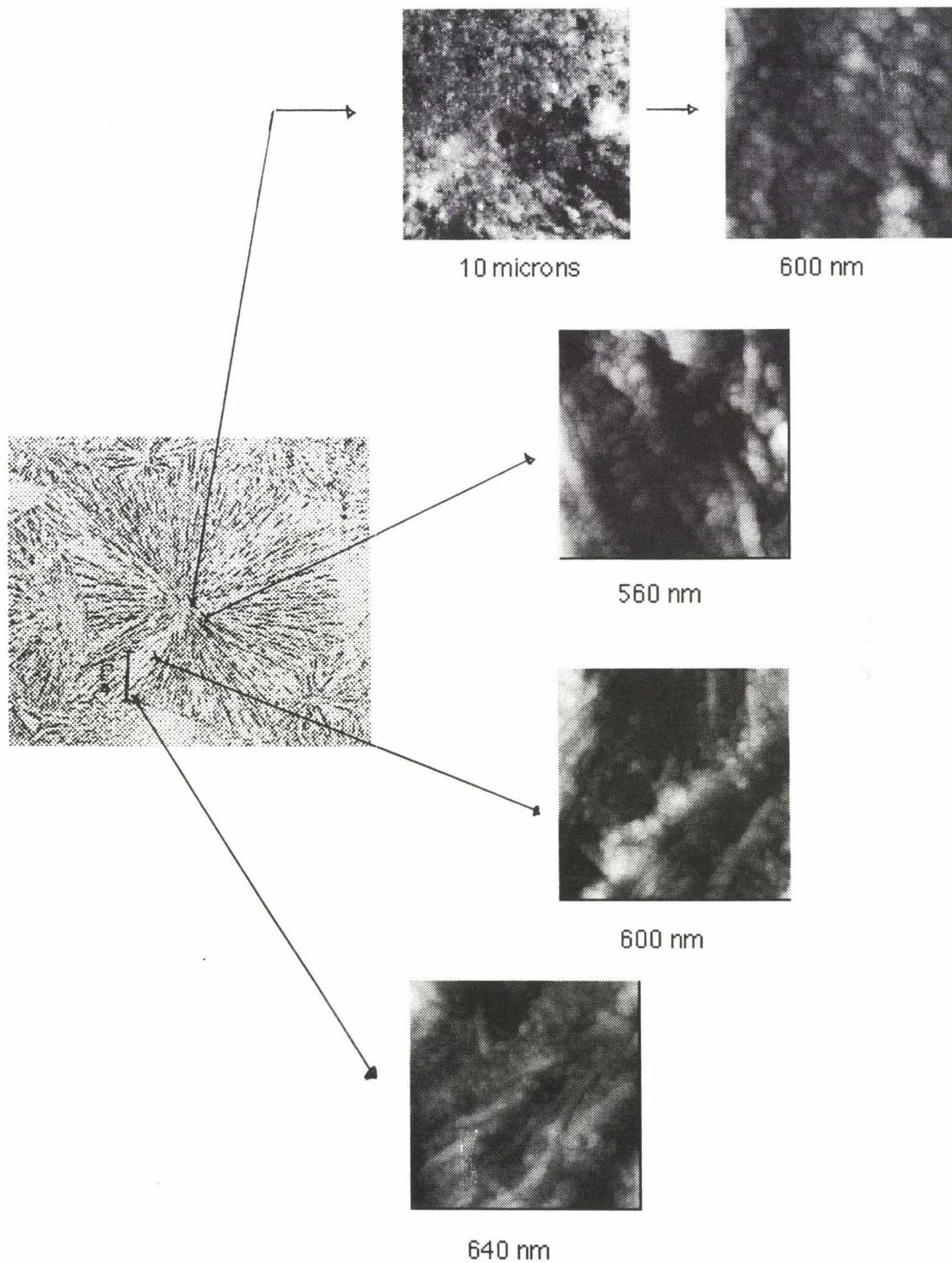


figure 21 : zone (640 nm x 640 nm) à la périphérie d'un sphérolite de type  $\alpha$ . Echelle en z : 200 nm.

Résumé :

Le synoptique ci-après montre l'aspect du treillis radiales-tangentiels, caractéristique de la morphologie des sphérolites  $\alpha$ , en fonction de la distance au centre du sphérolite.



Avant de passer à l'exploitation quantitative des résultats obtenus sur la structure lamellaire des sphérolites à l'état non déformé, notons que les résultats qualitatifs donnent déjà toute une série d'informations qui seront utiles pour comprendre les mécanismes de plasticité observés à l'échelle lamellaire dans les échantillons soumis à cisaillement simple.

Nos observations des sphérolites  $\beta$  présents dans le polypropylène isotactique intrudé présentent nettement un caractère très hétérogène. Sans parler du cœur, les lamelles s'organisent en paquets. On peut donc s'attendre à ce que les mécanismes de plasticité observés à l'échelle lamellaire ne seront pas le résultat uniquement de la contrainte appliquée mais également des contraintes locales résultant de cette hétérogénéité de structure du sphérolite.

En ce qui concerne les sphérolites  $\alpha$ , il est raisonnable de penser que l'existence d'un treillis serré de lamelles radiales et de lamelles tangentielles ne va pas aider la déformation plastique du sphérolite dans la mesure où les systèmes de glissement facile des lamelles radiales ne coïncident pas avec ceux des lamelles tangentielles.

### **3. RESULTATS QUANTITATIFS**

L'exploitation quantitative des résultats a eu pour but essentiel de déterminer à quel type de sphérolite  $\alpha$  et de sphérolite  $\beta$  on a affaire. En effet, nous avons vu (chapitre I) que trois types de sphérolites  $\alpha$  et deux types de sphérolites  $\beta$  ont été identifiés dans des expériences de cristallisation isotherme. Un autre objectif a été de caractériser la structure cristalline d'une plaque de polypropylène isotactique intrudée.

Pour ce faire, nous avons procédé à des mesures d'épaisseurs de lamelles et à des comparaisons avec des valeurs disponibles dans la littérature.

De même, nous avons confronté la nature et la forme des lamelles cristallines observées aux données expérimentales obtenues sur des échantillons cristallisés de manière isotherme (chapitre I).

#### **3.1 Mesures de l'épaisseur des lamelles dans les sphérolites $\beta$**

##### **3.1.1 Lamelles vues sur la tranche**

Le logiciel de traitement des images AFM permet de représenter des sections normales au plan d'observation, telles que celle de la figure 22, qui est une section de lamelles disposées sur la tranche (image 800 nm x 800 nm). La section montre que les lamelles sont perpendiculaires à la surface.

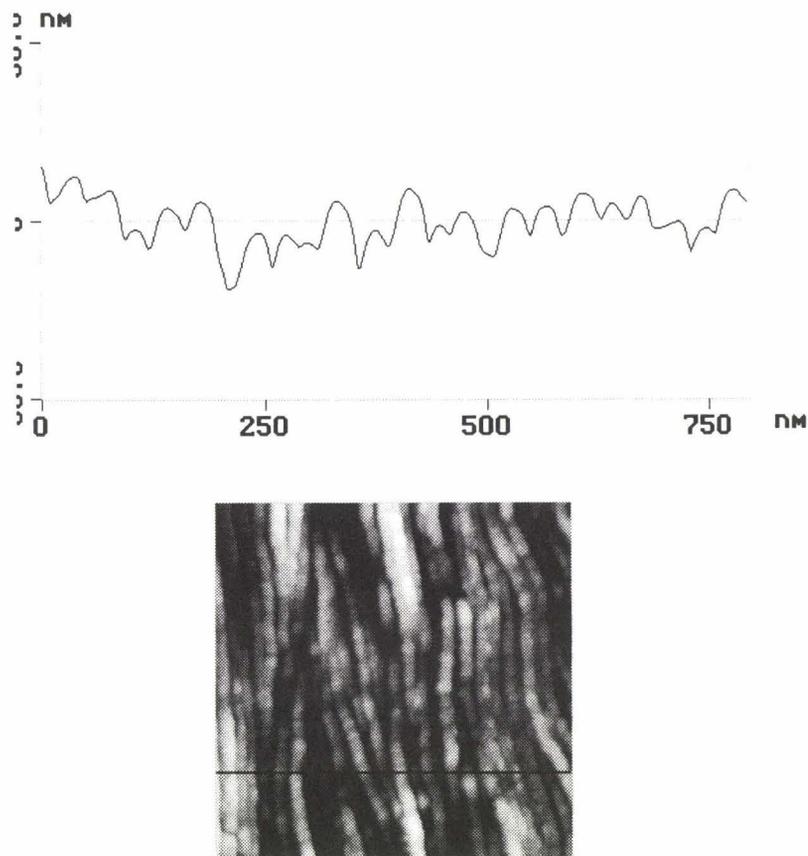


figure 22 : section de lamelles sur la tranche.

A partir des sections (figure 22), la mesure des épaisseurs des lamelles vues sur la tranche est accessible par trois types de méthodes, qui ne donnent pas exactement la même valeur :

- ◆ mesure de la largeur à mi-hauteur des lamelles
- ◆ mesure de la largeur à la base des lamelles
- ◆ mesure de la distance interlamellaire (pas)

Des mesures effectuées par les deux premières méthodes sur diverses images représentatives de lamelles vues sur la tranche (tableau 1) permettent d'en déduire une valeur moyenne de  $28,4 \pm 5,0$  nm pour l'épaisseur lamellaire mesurée à mi-hauteur et  $35,3 \pm 11,5$  nm pour l'épaisseur mesurée à la base.

Image	Type mesure	$\langle e \rangle$	$\sigma$	Moyennes
PP40MNB.005 (1,59 $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup> (Z1)	A mi-hauteur (8 mesures)	27,5	5,0	$\langle e \rangle = 28,4 \text{ nm}$ $\sigma = 5,0 \text{ nm}$
6mars.004 (200 nm) <sup>2</sup> (Z3)	A mi-hauteur (16 mesures)	28,0	4,8	
7mars.001 (800 nm) <sup>2</sup> (Z4)	A mi-hauteur (24 mesures)	28,5	4,3	
PP40MNB.006 (591 nm) <sup>2</sup> (Z1)	A la base (25 mesures)	37,2	11,5	$\langle e \rangle = 35,3 \text{ nm}$ $\sigma = 11,5 \text{ nm}$
6mars.002 (800 nm) <sup>2</sup> (Z2)	A la base (28 mesures)	35,3	4,1	

tableau 1 : calcul des épaisseurs lamellaires moyennes

Les deux premières méthodes ont un inconvénient : elles sont tributaires de l'attaque acide. D'autre part, mesurer la largeur à la base maximise l'épaisseur lamellaire moyenne réelle, car on inclut forcément dans nos calculs tout ou partie de l'épaisseur amorphe interlamellaire. De plus, ces deux mesures vont être perturbées par la convolution de la surface par la pointe (chapitre II). En effet :

- ♦ Il est évident que, quelle que soit la taille de pointe AFM, nous ne pourrions voir l'amorphe dans les petits intervalles interlamellaires, du fait du relief existant.
- ♦ Selon la taille de la pointe, nous aurons un profil de lamelles "sur la tranche" différent. La figure 23 nous donne, pour deux rayon de pointe différents, et pour un pas interlamellaire de 35 nm, le profil "vu" par la pointe.

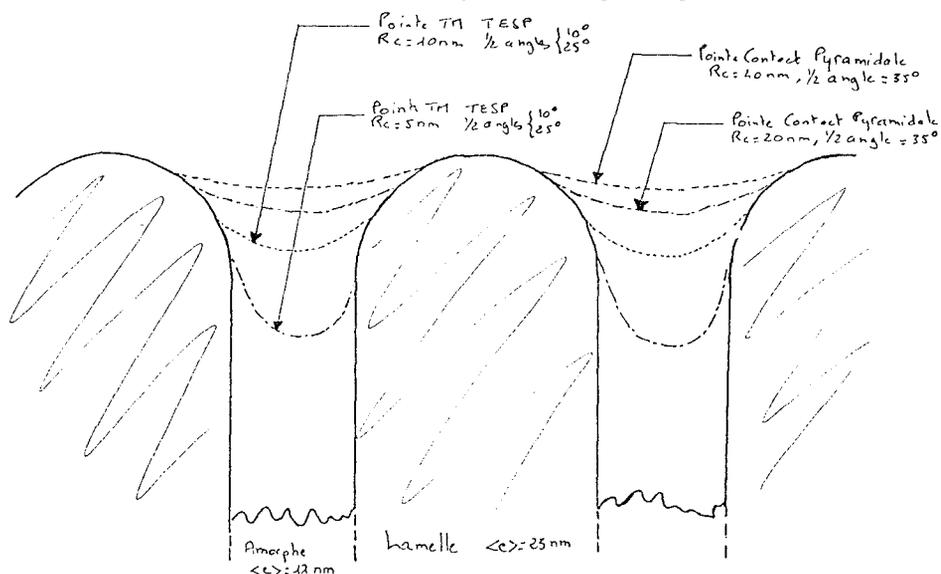


figure 23 : simulations de la trajectoire de la pointe AFM sur des lamelles "à plat" présentant un pas de 35 nm. Rayon de courbure de la pointe : a) 20 nm, b) 10 nm, c) 5 nm.

La convolution de la pointe intervient forcément si l'on mesure l'épaisseur de lamelles seules, à mi hauteur par exemple. Par contre, mesurer le pas interlamellaire (distance entre deux sommets consécutifs) revient à mesurer la distance entre deux positions hautes, indépendante des effets de pointe.

L'attaque chimique interviendra également : selon son efficacité, la largeur à mi-hauteur et à la base seront variables, tandis que la mesure du pas interlamellaire ne sera pas modifiée.

Un moyen plus fiable de mesurer l'épaisseur d'une lamelle et d'une couche d'amorphe consiste donc à mesurer le pas interlamellaire entre deux lamelles adjacentes (cette mesure inclut forcément une épaisseur d'amorphe).

D'après les résultats fournis par le tableau 2, la valeur moyenne du pas interlamellaire est de  $33,7 \pm 8,3$  nm. L'épaisseur d'une lamelle seule est donc inférieure ou égale à 33,7 nm.

Lamelles "edge-on" : mesure du pas interlamellaire				
Image	$\langle e \rangle$	$\sigma$	$\langle e \rangle - \sigma$	$\langle e \rangle + \sigma$
6 mars.002 (Z1)	35,6	6,2	29,5	41,8
6mars.004 (Z2)	32,5	5,4	27,1	37,9
7mars.001 (Z3)	33,4	8,2	25,2	41,6
		8,2	29,5	37,9
$\langle e \rangle$ (nm)	33,7			
$\sigma$ (nm)	8,2			

tableau 2 : mesure du pas interlamellaire

Nous savons [7, 8] que le taux de cristallinité en volume du matériau pour nos échantillons est de 58 %. L'épaisseur d'une lamelle cristalline correspondra à 58 % de l'épaisseur (cristal + amorphe), ce qui donne :  $e_{\text{(lamelle seule)}} \approx 19,5 \pm 4,8$  nm.

### 3.1.2 Lamelles vues à plat

Des sections d'images de lamelles disposées "à plat" (figure 24) permettent également de mesurer des angles d'orientation lamelle/surface. En outre, par le calcul simple montré sur la figure 25, on peut estimer l'épaisseur d'une lamelle, incluant ici-encore une couche d'amorphe (tableau 3).

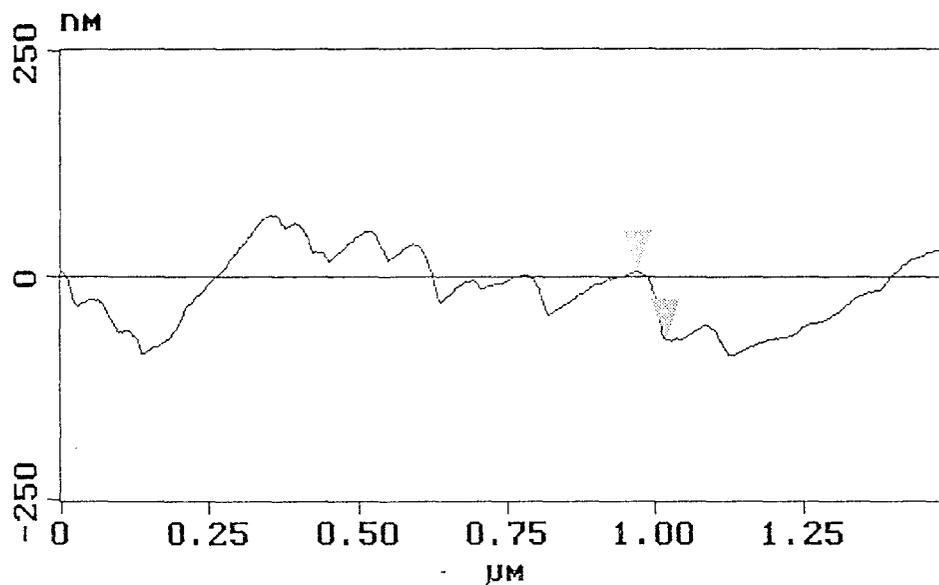
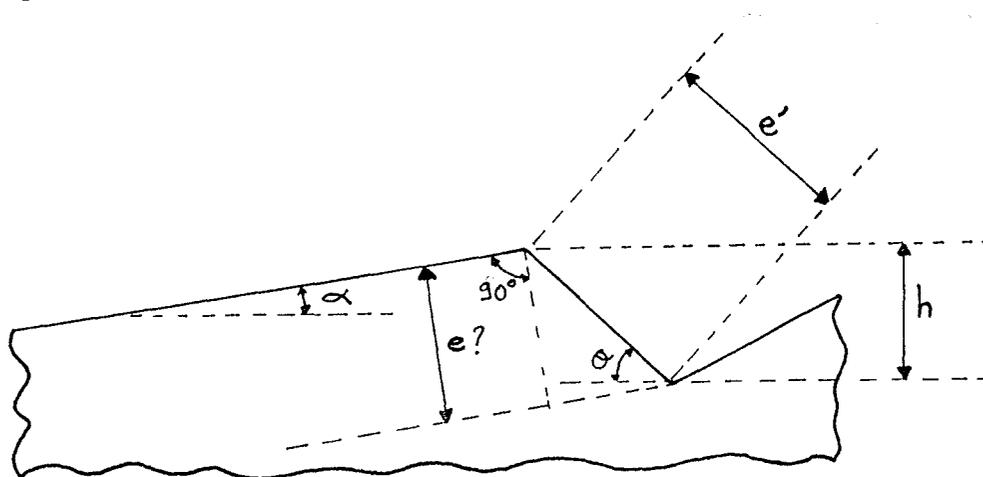


figure 24 : section de lamelles inclinées.



données accessibles :  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $h$

$$e = e' \cdot \cos(90^\circ - \theta - \alpha) \text{ avec } e' = h / \cos(90^\circ - \theta)$$

$$e = h \cdot \sin(\theta + \alpha) / \sin \theta$$

figure 25 : principe de l'épaisseur lamellaire sur des lamelles vues à plat.

Lamelles flat-on : mesure d'épaisseur lamellaire				
Image	$\langle e \rangle$ (nm)	$\sigma$ (nm)	$\langle e \rangle - \sigma$ (nm)	$\langle e \rangle + \sigma$ (nm)
7mars.0007 (Z1)	44,7	12,2	32,5	56,9
7mars.010 (Z2)	38,2	10,1	28,1	48,3
7mars.016 (Z3)	29,4	11,6	17,7	41,0
		12,2	32,5	41,0
$\langle e \rangle$ (nm)	36,8			
$\sigma$ (nm)	12,2			

tableau 3 : mesure des épaisseurs moyennes de lamelles vues à plat

Nous obtenons donc une épaisseur (lamelle + amorphe) de  $36,8 \pm 12,2$  nm. On peut attribuer la valeur importante de l'erreur expérimentale aux difficultés de positionner avec précision le curseur utilisé pour le relevé de mesure au sommet de la lamelle (qui n'est pas anguleux mais arrondi, voir figure 24). Une approximation similaire à celle effectuée précédemment, en considérant un taux de cristallinité en volume de 58 % permet de fournir une estimation de l'épaisseur lamellaire seule soit  $58 \% \times 36,8$  nm donc environ  $21,3 \pm 7,1$  nm, valeur très cohérente avec les résultats obtenus sur les lamelles vues sur la tranche.

Enfin, les images de lamelles disposées à plat permettent d'en estimer l'une des dimensions latérales, la largeur. En effet, la taille des images ne permet pas d'accéder à la mesure de la longueur (une lamelle peut croître sur un rayon complet). Certaines images permettent par contre une estimation de la largeur des lamelles, de l'ordre d'1  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 Sphérolites $\alpha$

Nos principales investigations ont porté sur la mesure

- 1) d'angle moyen entre lamelles radiales et tangentielles
- 2) de l'épaisseur moyenne des lamelles radiales et tangentielles

La mesure quantitative de la densité de lamelles tangentielles ne s'est pas avérée possible. En effet, pour avoir une bonne statistique, il est préférable de travailler à l'échelle  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  plutôt qu'à  $600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$ . Mais, dans ce cas, le relief de la surface est tel que la résolution des lamelles tangentielles n'est pas la même selon la distance au cœur. Dans certaines zones, une partie des tangentielles n'est pas visible, ce qui rend la mesure quantitative impossible. Cependant, les images  $600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$  obtenues dans les

différentes régions du sphérolite montrent clairement que la densité des tangentielles est élevée partout (même s'il peut y avoir de légères variations locales).

### 3.2.1 Estimation de l'angle entre lamelles radiales et tangentielles

Sur toutes nos images, l'angle formé entre lamelles radiales et tangentielles apparaît sensiblement constant, proche de  $90^\circ$ . Nous avons procédé une estimation statistique de celui-ci sur un grand nombre d'images ( $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ), mesures qui sont rapportées dans le tableau 4.

N° sphérolite	$\langle(R,T)\rangle$ ( $^\circ$ )	$\sigma$ ( $^\circ$ )	$\langle(R,T)\rangle - \sigma$ ( $^\circ$ )	$\langle(R,T)\rangle + \sigma$ ( $^\circ$ )
1	85,1	5,1	80,1	90,2
2	75,3	7,5	67,8	82,8
3	82,6	3,1	79,6	85,7
4	79,8	7,4	72,5	87,2
5	88,4	10,1	78,3	98,4
$\sigma_{\text{max}}, \langle(R,T)\rangle - \sigma_{\text{max}}, \langle(R,T)\rangle + \sigma_{\text{min}}$ ( $^\circ$ )		10,1	80,1	82,8
$\langle(R,T)\rangle$ ( $^\circ$ )	81,4			
$\sigma$ ( $^\circ$ )	10,1			

tableau 4 : mesures de l'angle entre lamelles radiales et tangentielles dans des sphérolites de type  $\alpha$ . 5 ou 6 sphérolites provenant d'échantillons différents ont été considérés

L'angle entre lamelles radiales et tangentielles a donc une valeur moyenne de  $81,4^\circ$  avec une incertitude sur la mesure de  $10,1^\circ$  en bon accord avec les résultats de Khoury [4].

### 3.2.2 Mesures des épaisseurs de lamelles

Sur divers échantillons, nous avons mesuré les épaisseurs de lamelles radiales et tangentielles. Cette épaisseur a été mesurée sur des images  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  ou  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ . Pour ce type de sphérolites, il n'est pas possible d'utiliser des sections pour effectuer les mesures. En effet, l'enchevêtrement est tel que l'on ne peut discerner clairement une section de lamelle. Le logiciel du microscope permet de mesurer directement des longueurs dans le plan de l'image.

C'est ainsi que nous avons mesuré les épaisseurs lamellaires dans les sphérolites  $\alpha$  (tableau 5). Vérification faite sur des images de lamelles de sphérolites  $\beta$ , mesurer ainsi l'épaisseur revient à mesurer sur une section l'épaisseur à mi-hauteur. Comme les lamelles des sphérolites  $\alpha$  ne sont pas regroupées en paquets sur la tranche, cette mesure revient sensiblement à mesurer une épaisseur lamellaire.

LAMELLES RADIALES	$\langle e \rangle$ (nm)	$\sigma$ (nm)	$\langle e \rangle - \sigma$ (nm)	$\langle e \rangle + \sigma$ (nm)
Sphérolite 1	23,9	1,9	22,0	25,9
Sphérolite 2	22,6	3,1	19,5	25,7
Sphérolite 3	20,7	3,0	17,7	23,7
Sphérolite 4	23,9	2,6	21,3	26,5
Sphérolite 5	22,8	4,3	18,5	27,1
Sphérolite 6	19,1	3,3	15,8	22,4
$\sigma_{\max}, (\langle e \rangle - \sigma)_{\max}, (\langle e \rangle + \sigma)_{\min}$		4,3	21,3	22,4
$\langle e \rangle$ (nm)	21,8			
$\sigma$ (nm)	4,3			

LAMELLES TANGENTIELLES	$\langle e \rangle$ (nm)	$\sigma$ (nm)	$\langle e \rangle - \sigma$ (nm)	$\langle e \rangle + \sigma$ (nm)
Sphérolite 2	19,3	4,3	15,0	23,6
Sphérolite 3	18,6	2,8	15,8	21,3
Sphérolite 4	19,0	1,6	17,4	20,6
Sphérolite 5	20,5	3,3	17,2	23,8
Sphérolite 6	16,8	2,8	14,0	19,6
$\sigma_{\max}, (\langle e \rangle - \sigma)_{\max}, (\langle e \rangle + \sigma)_{\min}$		4,3	17,4	19,6
$\langle e \rangle$ (nm)	18,5			
$\sigma$ (nm)	4,3			

tableau 5 : mesures des épaisseurs de lamelles dans les sphérolites de type  $\alpha$

## 4. DISCUSSION

La microscopie à force atomique a permis une caractérisation fine de notre matériau. L'architecture des deux formes sphérolitiques est clairement mise en évidence.

Le matériau étudié ici est un polypropylène mis en forme par intrusion, donc de façon non isotherme. Quels sont dans ce cas les types de sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$  qui y sont représentés ?

### 4.1 Sphérolites de type $\beta$

Deux types de sphérolites  $\beta$  ont été mis en évidence dans des échantillons cristallisés de manière isotherme [1, 2]. Les sphérolites  $\beta_{III}$  sont constitués de lamelles radiales non hélicoïdales, leur température de cristallisation est inférieure à 122 °C. Les sphérolites  $\beta_{IV}$  sont constitués de lamelles radiales hélicoïdales. Leur température de cristallisation est comprise entre 126 et 132 °C.

Nos expériences montrent que les lamelles radiales changent d'orientation le long d'un même rayon. Ceci indique que les sphérolites  $\beta$  sont du type IV. Dans ce cas, la température de cristallisation du matériau est donc voisine de 130 °C, température de cristallisation de la forme  $\beta_{IV}$ .

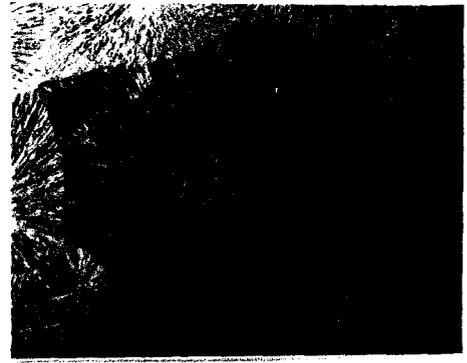
### 4.2 Les sphérolites $\alpha$

Trois types de sphérolites  $\alpha$  ont été identifiés (chapitre I). Le type  $\alpha_I$  est constitué d'un treillis de lamelles radiales et tangentielles dont la densité est indépendante de la température ( $T_c < 134$  °C). Les sphérolites de type  $\alpha_{II}$  ont une densité de radiales et tangentielles plus faible, qui diminue quand la température de cristallisation s'accroît ( $T_c > 138$  °C). Les sphérolites mixtes sont localement de type  $\alpha_I$  ou  $\alpha_{II}$  ( $134$  °C  $< T_c < 138$  °C).

Les mesures des épaisseurs lamellaires montrent que l'épaisseur des tangentielles est légèrement inférieure à celle des radiales. Ceci est en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature [9, 10, 11], il apparaît que l'épaisseur des lamelles correspond à une cristallisation du matériau qui serait équivalente à une cristallisation isotherme à 130 °C. Nos images comparées à celles de Norton et Keller [2] montrent que la densité du treillis est importante quelle que soit la position par rapport au centre. Les sphérolites  $\alpha$  observés ici sont du type I.

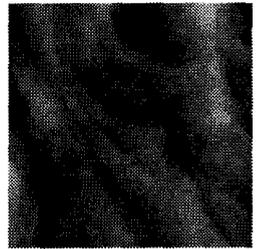
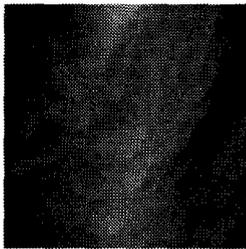
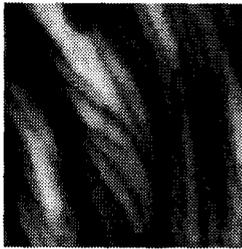
Le synoptique de synthèse page suivante permet un résumé des résultats montrés dans ce chapitre, présentés de manière à établir un parallèle entre les deux morphologies.

**SPHEROLITES DE TYPE  $\beta$**

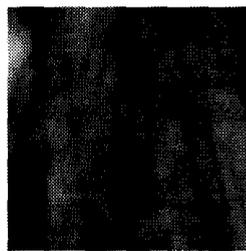


Topologie des lamelles :

à plat



sur la tranche

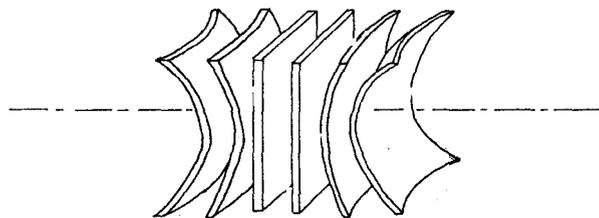


Dimensions des lamelles :

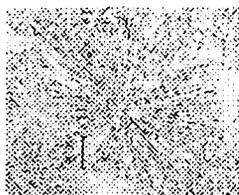
Epaisseurs : tranche :  $e_{\text{lamelle}} = 19,5 \pm 4,8 \text{ nm}$   
à plat :  $e_{\text{lamelle}} = 21,3 \pm 7,1 \text{ nm}$   
Largeur :  $1 \mu\text{m}$

Type  $\beta_{IV}$ ,  $T_c \approx 130 \text{ }^\circ\text{C}$

Schéma de développement : initiés à partir d'axialites

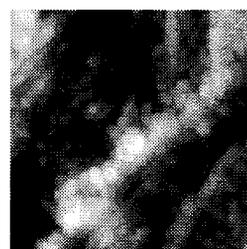
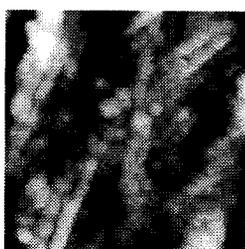


SPHEROLITES DE TYPE  $\alpha$



Topologie des lamelles :

Treillis de lamelles radiales et tangentielles

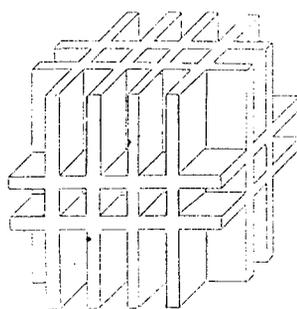


Dimensions des lamelles :

Epaisseurs : radiales :  $e_{\text{lamelle}} = 21,8 \pm 4,3 \text{ nm}$   
tangentielles :  $e_{\text{lamelle}} = 18,5 \pm 4,3 \text{ nm}$   
Angle (R,T) :  $80,4^\circ$

Type  $\alpha_1$ ,  $T_c \approx 130^\circ\text{C}$

Schéma de développement : initiés à partir de quadrites



## 5. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- [1 ] Padden, F.J. et Keith, H.D, Spherulitic crystallization in polypropylene, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 1479.
- [2 ] Norton, D.R., Keller, A., The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene, *Polymer*, **26** (1985) 704.
- [3 ] Wunderlich, B., Macromolecular physics, vol. 1 : Crystals Structure, Morphology, Defect, Academic Press, New York (1973)
- [4 ] Khoury, F., The spherulitic crystallization of isotactic polypropylene from solution : on the evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70A** (1966) 29.
- [5 ] Bassett, D.C., Olley, R.H., On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites, *Polymer*, **25** (1984) 935.
- [6 ] Olley, R.H., Bassett, D.C., On the development of polypropylene spherulites, *Polymer*, **30** (1989) 399.
- [7 ] Aboulfaraj, M., Ulrich, B., Dahoun, A., G'Sell, C., Spherulitic morphology of isotactic polypropylene investigated by scanning electron microscopy, *Polymer*, **34** (1993) 4817
- [8 ] Dahoun A., Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple, *thèse de l'INPL*, Nancy (1992).
- [9 ] Wlochowicz, A., Eder, M., *Polymer*, **25** (1984) 1268.
- [10 ] Ceres, B.V., Schultz, J.M., *J. Appl. Pol. Sci.*, **29** (1984) 4183.
- [11 ] Natta, G., Corradini, P; et Cesari, M., *Rend. Acad. Naz. Lincei*, **21** (1956) 365.

**DEFORMATION PLASTIQUE  
INTRASPHEROLITIQUE OBSERVEE PAR  
MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE**



A  $\gamma = 0,5$ , les sphérolites apparaissent peu déformés. A  $\gamma = 1,0$ , la déformation apparaît importante pour les deux types de sphérolites. A l'échelle des sphérolites, pas d'endommagement visible. On observe nettement un allongement des sphérolites selon la direction précisée sur chaque image. On peut mesurer le taux de déformation local pour ces deux images : il est de 0,64 pour le premier échantillon ( $\gamma_{appl} = 0,50$ ) et de 1,15 dans le second cas ( $\gamma_{appl} = 1,00$ ).

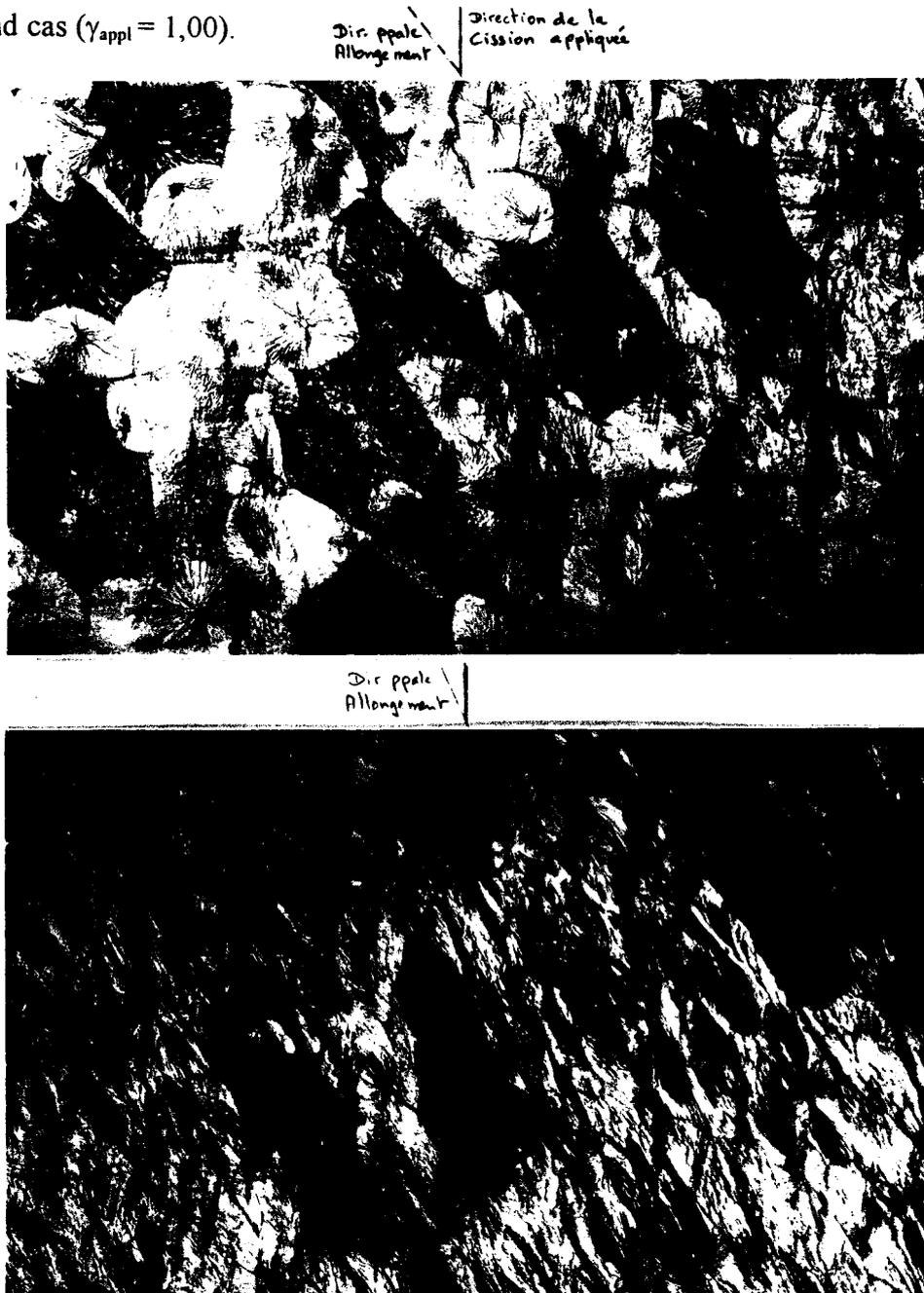


figure 1 : échantillons cisailés à  $\gamma = 0,5$  et  $1,0$  observés en microscopie optique.

Dans ce chapitre descriptif, nous nous repérerons couramment grâce à des référentiels liés à l'orientation de l'image, aux coordonnées spatiales propres à chaque sphérolite, aux axes de la déformation. Précisons ici la nature et les orientations propres à chacun de ces **trois référentiels**.

1) **Référentiel lié à l'orientation des échantillons** par rapport au cadre de l'image : les échantillons, donc les images présentées dans le travail ci-après, sont orientés de la même façon par rapport à la direction macroscopique de cisaillement, et ce comme présenté sur la figure 2.



figure 2 : orientation des échantillons déformés sur le support, donc par rapport au cadre des images.

2) **Axes de déformation** : les échantillons étant toujours orientés de la même façon sur le support du microscope, les axes de la déformation sont dirigés et numérotés de 1 à 4 comme indiqué sur la figure 3.

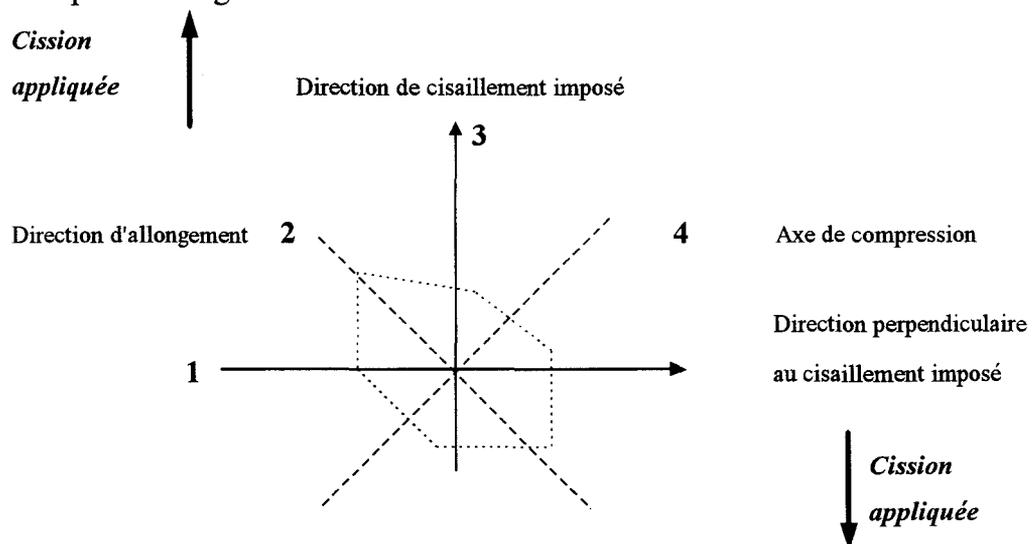


figure 3 : notations employées pour les axes de la déformation par rapport au cisaillement macroscopique.

3) **Référentiel lié à l'orientation intrasphérolitique:** nous adoptons un système de repérage bidimensionnel de type cylindrique (figure 4).

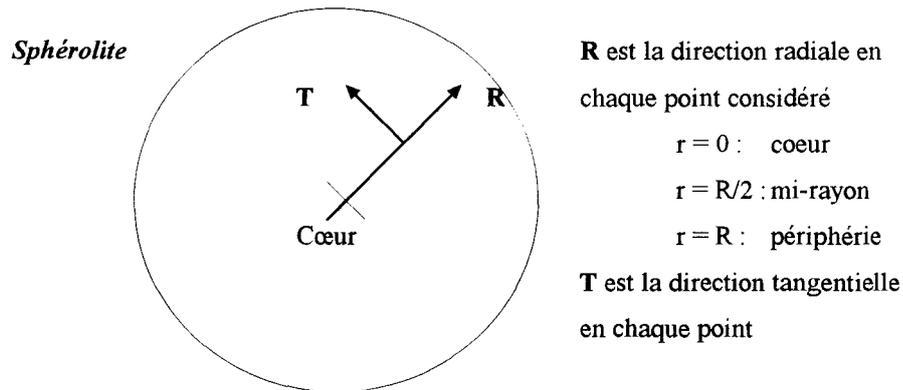
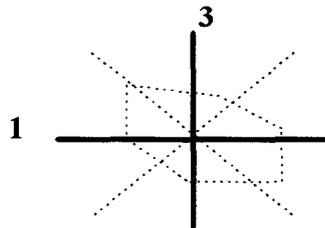


figure 4 : spécification du système d'axes cylindriques centré sur chaque sphérolite.

## 2. RESULTATS - SPHEROLITES DE TYPE $\beta$

### 2.1. Taux de cisaillement $\gamma = 0,5$

#### 2.1.1. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long des axes 1 et 3



Nous allons montrer ici le comportement de lamelles vues sur la tranche et orientées parallèlement à la direction de cisaillement imposé.

La micrographie de la figure 5 est une zone ( $1,4 \mu\text{m} \times 1,4 \mu\text{m}$ ) d'un sphérolite  $\beta$  observée par microscopie à force atomique. On y voit des lamelles "sur la tranche" présentant de façon très localisée quelques phénomènes de fragmentation intralamellaire, comme fléché sur l'image. Cette fragmentation se produit dans un plan contenant l'axe des chaînes  $\vec{c}$ . La figure 5 est représentative de l'ensemble de nos observations.

Des fragmentations de groupes de lamelles ont quelquefois été observées dans certaines régions. Toutefois, de tels processus se produisent très sporadiquement. La figure 6 met en évidence ce type de mécanisme. Il faut cependant remarquer que dans la région représentée, il y a coexistence de plusieurs groupes de lamelles (d'orientation différente). Ce n'est pas le cas sur la figure 5 où un seul faisceau est visible. La fragmentation de groupes de lamelles pourrait résulter d'une concentration de contrainte locale, chaque bloc de lamelles empêchant la déformation plastique du bloc voisin.

Dans les lamelles parallèles à la direction perpendiculaire au cisaillement appliqué (direction 1), nous nous sommes intéressés aux lamelles horizontales, car leur plan de glissement contient la direction du cisaillement imposé : on peut s'attendre à ce que les traces du cisaillement y apparaissent de façon préférentielle. Or, les expériences ne décèlent aucune trace de cisaillement. Seules quelques fragmentations intralamellaires dans le plan contenant l'axe moléculaire sont visibles.

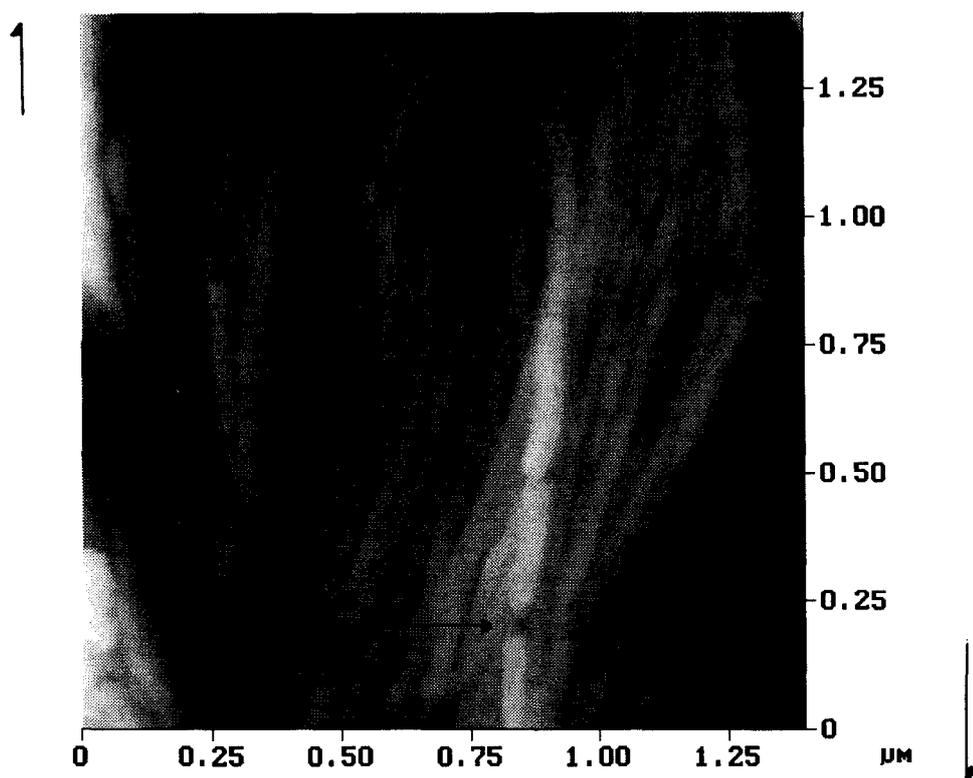


figure 5 : zone ( $1,4 \mu\text{m} \times 1,4 \mu\text{m}$ ) d'un sphérolite  $\beta$  étiré à un taux de cisaillement de 0,5. Position :  $r/2$ , au dessus du cœur. La direction du cisaillement appliqué est indiquée sur les cotés de l'image. La flèche dans l'image indique une fragmentation de lamelle. Echelle en z : 400 nm.

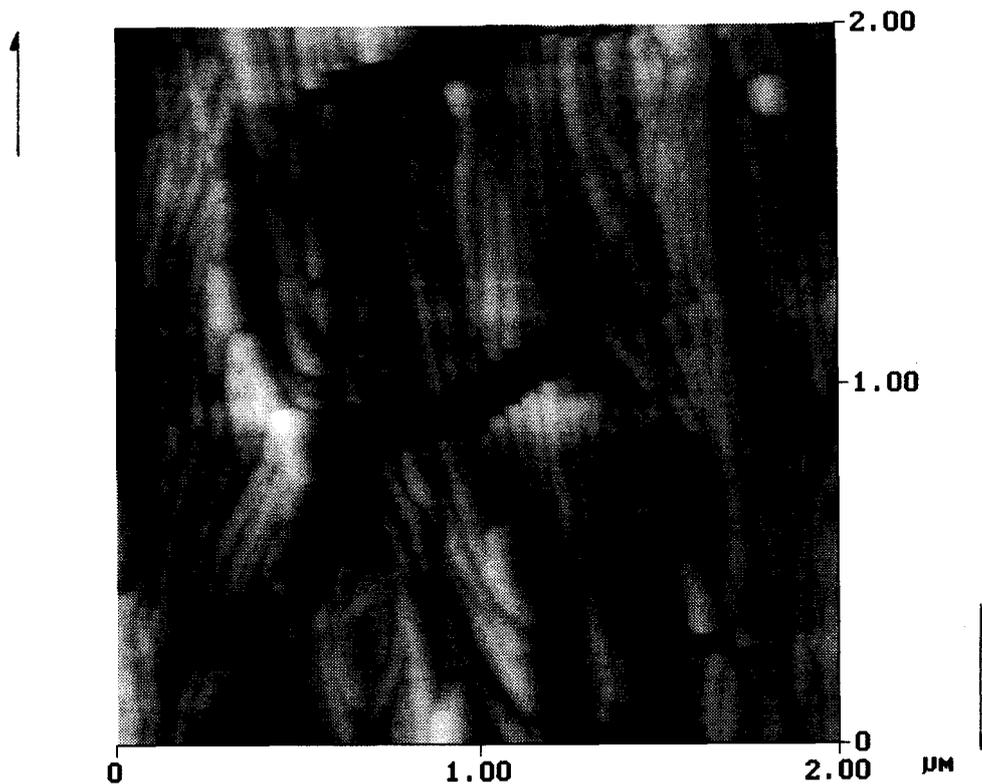
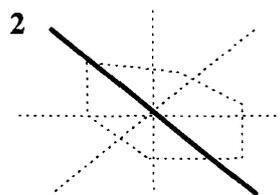


figure 6 : zone ( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ) d'un sphérolite  $\beta$  cisailé à un taux  $\gamma = 0,5$ . Direction considérée parallèle à la direction de cisaillement (fléchée sur l'image). Position/cœur :  $r/3$ . Echelle en  $z$  : 300 nm.

### 2.1.2. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long de l'axe 2



La figure 7 montre des lamelles orientées selon la direction principale de traction, sur une surface de ( $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ). Au centre de cette image à grande échelle, on discerne des lamelles disposées sur la tranche. De part et d'autre de celles-ci, on distingue des lamelles à plat. Le phénomène principal observable dans cette zone est l'existence de fissures (phénomène de fragmentation) sur de longues distances ( $> 2\mu\text{m}$ ). Ces fissures traversent de part en part des paquets de lamelles sur la tranche, telles celles repérées par la flèche n°1. La flèche n°2 repère une fissure qui se prolonge dans un paquet de lamelles à plat situées dans la partie inférieure gauche de l'image. Ces fissures sont parallèles entre elles et

perpendiculaires à la direction d'allongement. Le plan des fissures contient l'axe  $\bar{c}$  des chaînes.

Cette fragmentation se révèle le processus privilégié d'accommodation de la déformation plastique dans cette direction. Il est à noter que chaque fissure est localisée et que le nombre de fissures est relativement faible (5 à 7 sur une surface de  $100 \mu\text{m}^2$ ).

Observons des zones de plus petite échelle ( $< 4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) pour mieux analyser les processus précédemment décrits. La fragmentation de lamelles disposées à plat apparaît nettement sur la figure 8. Le phénomène de fragmentation n'est pas superficiel comme le montre la figure 8b. Sur cette image, on distingue nettement une large et profonde vallée ( $0,8 \mu\text{m}$ ). Cette vallée est le résultat de l'attaque chimique. Sa présence permet d'imager l'empilement lamellaire dans son épaisseur. Les fissures qui apparaissent sur la surface pénètrent à l'intérieur de l'échantillon et s'étendent en profondeur sur plusieurs centaines de nanomètres.

La zone ( $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ) de la figure 9 nous montre des lamelles sur la tranche entourées de part et d'autre de lamelles à plat. La flèche n°1 désigne une fragmentation limitée à quelques lamelles vues sur la tranche. Dans la partie supérieure gauche de l'image (flèche n° 2), on observe des lamelles fragmentées de façon coopérative.



figure 7 : zone ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) de lamelles en  $r/2$ , situées dans une région située dans la direction principale de traction. Le cœur est dans le prolongement diagonal du coin inférieur droit de l'image. Echelle en  $z$  :  $1,0 \mu\text{m}$ .

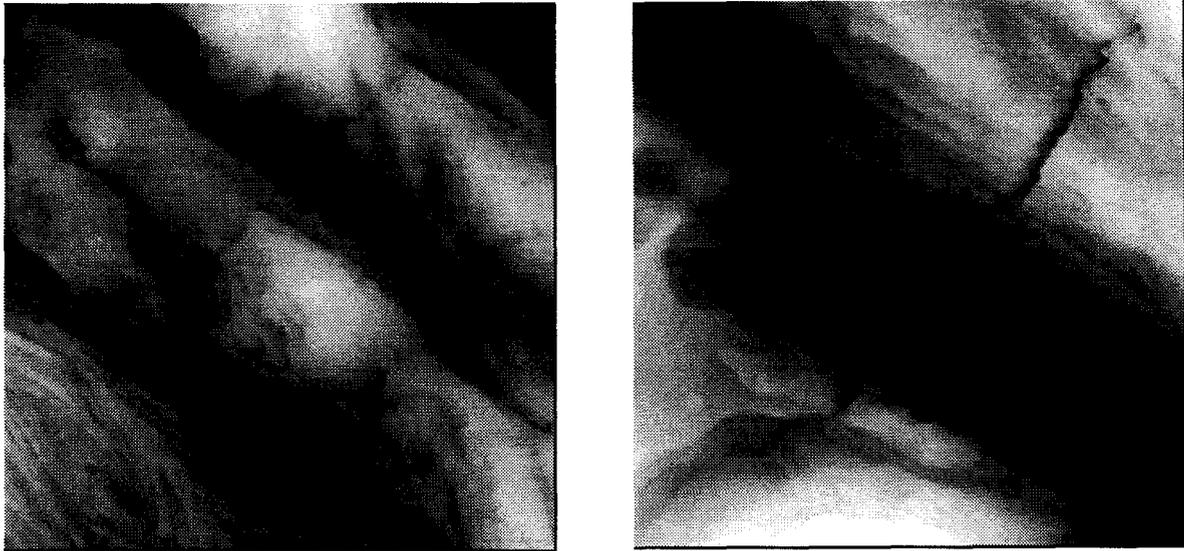


figure 8 : fragmentation de lamelles disposées à plat dans une région située dans la direction d'allongement a) zone ( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  en  $r/3$ . Le cœur se trouve dans le prolongement de la diagonale passant par le coin supérieur gauche de l'image. Echelle en  $z$  : 500 nm. b) zone ( $2,2\ \mu\text{m} \times 2,2\ \mu\text{m}$ ) en  $r/3$ . Le cœur se trouve dans le prolongement de la diagonale passant par le coin inférieur droit. Echelle en  $z$  : 800 nm.

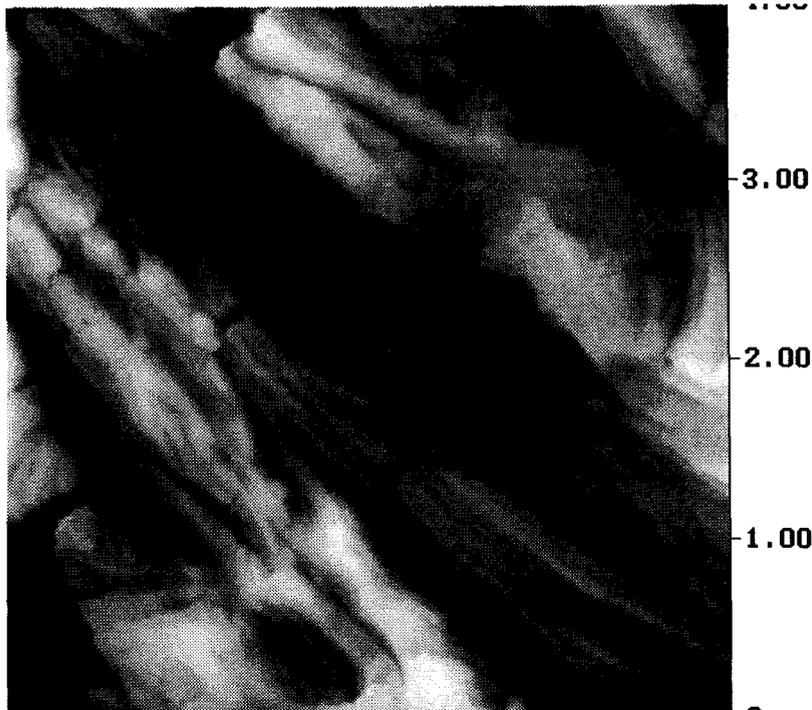
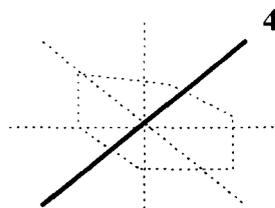


figure 9 : image ( $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ ) de lamelles à plat parallèles à l'axe de traction principal, en  $r/2$ . Le cœur est situé dans le prolongement de la diagonale passant par le bord supérieur gauche de l'image. Echelle en  $z$  : 700 nm.

2.1.3. Observation dans des zones situées le long de l'axe de compression (4)



Dans ces régions, les lamelles qui sont parallèles à l'axe 4 présentent par endroits des pliages comme ceux montrés sur la figure 10. Ces pliages n'apparaissent pas de façon systématique. Ils sont très localisés. On peut noter que le pliage de certaines lamelles par rapport à d'autres non pliées entraîne la création de vides interlamellaires.

Dans certaines régions très hétérogènes constituées de paquets de lamelles d'orientations différentes, on observe, pour les lamelles parallèles à la direction 4, des pliages localisés (figure 11).

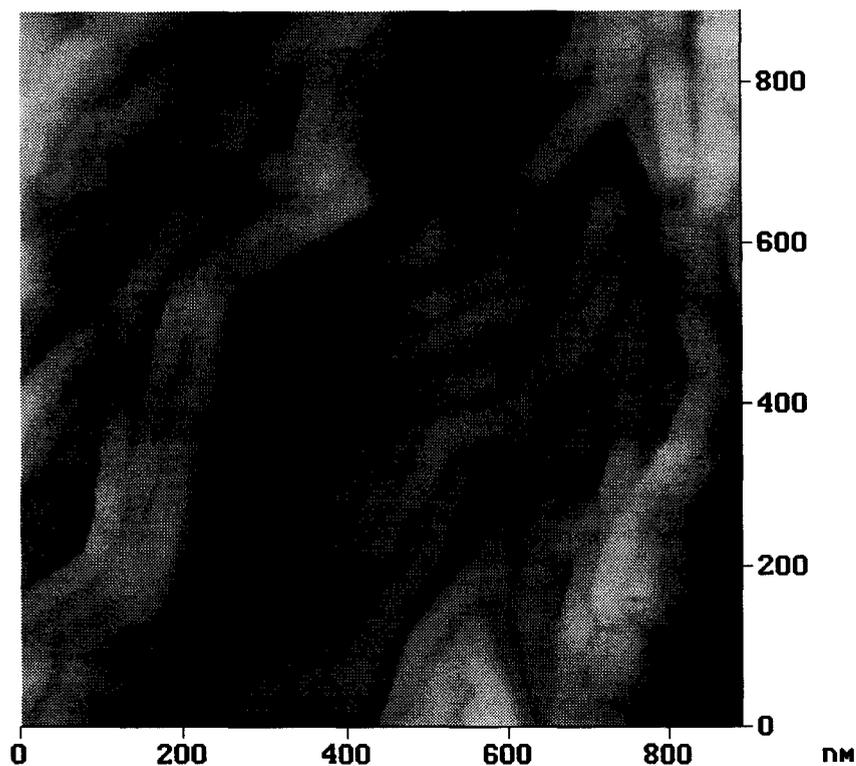


figure 10 : phénomène de pliage dans des lamelles en compression. Taille de l'image : 890 nm, échelle en z : 400 nm.

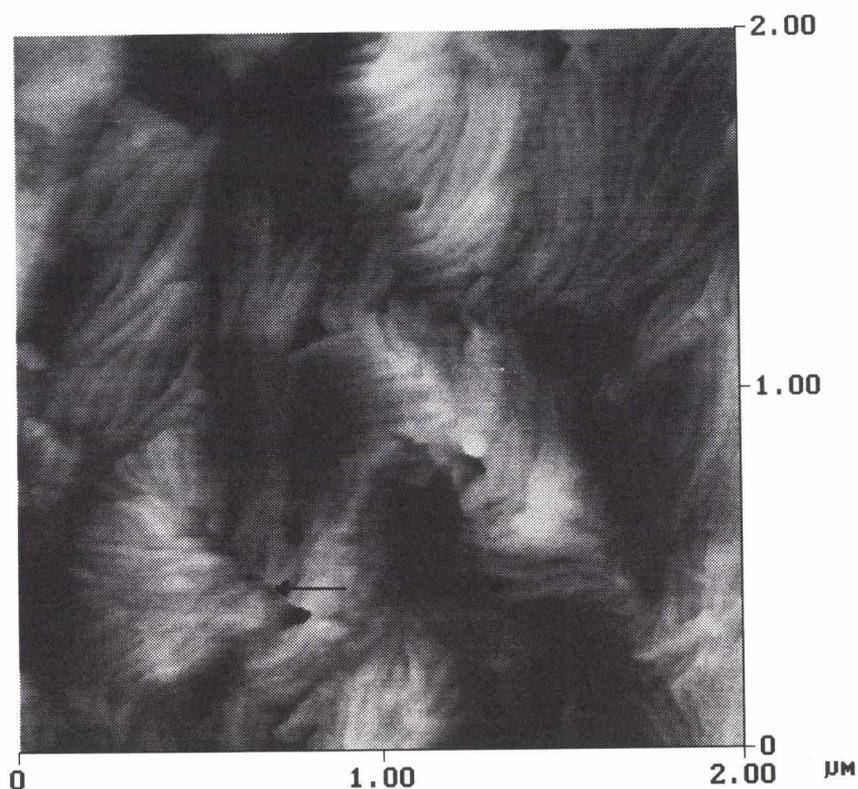


figure 11 : phénomène de pliage dans des lamelles en compression et de rupture coopérative de lamelles (flèche). Image 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ , échelle en z : 700 nm.

#### 2.1.4. Résumé

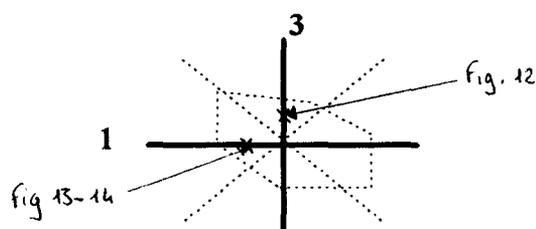
Pour un taux de cisaillement  $\gamma = 0,5$ , nos expériences sur les sphérolites de type  $\beta$  n'ont pas décelé de cisaillement intralamellaire.

Les observations effectuées montrent que le cisaillement imposé aux sphérolites  $\beta$  entraîne à l'échelle lamellaire deux mécanismes majeurs :

- ◆ Dans les zones situées le long de l'axe 2, propagation de fissures à travers des paquets de lamelles à plat ou sur la tranche dans le plan contenant l'axe  $\vec{c}$ . Ces fissures sont peu nombreuses et sont perpendiculaires à la direction d'allongement.
- ◆ Pliage localisé de lamelles orientées parallèlement à l'axe de compression.

## 2.2. Taux de cisaillement $\gamma = 1,0$

### 2.2.1. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long des axes 1 et 3



La figure 12 montre le comportement de lamelles sur la tranche orientées parallèlement à la direction du cisaillement imposé. Sur la figure 12a, on voit que les lamelles sont fragmentées dans le plan contenant l'axe des chaînes moléculaires. Ce processus de fragmentation est plus intense que dans le cas  $\gamma = 0,5$ . La figure 12b montre que ces processus sont dépendants des importantes hétérogénéités locales d'orientation.

Dans la région située le long de l'axe 1, la figure 13, montre que les lamelles parallèles à cet axe sont également fragmentées. La fragmentation est là aussi plus importante qu'à  $\gamma = 0,5$ . On ne décèle toujours pas de cisaillement intralamellaire.

Une vue à plus grande échelle (figure 14) de la même région montre bien le caractère hétérogène de la structure. On y distingue un paquets de lamelles horizontales (même orientation que figure 13) et un paquet de lamelles orientées parallèlement à l'axe 4. Ces dernières subissent un pliage coopératif au point de former des bandes de pliage quasiment perpendiculaire à l'axe 4.

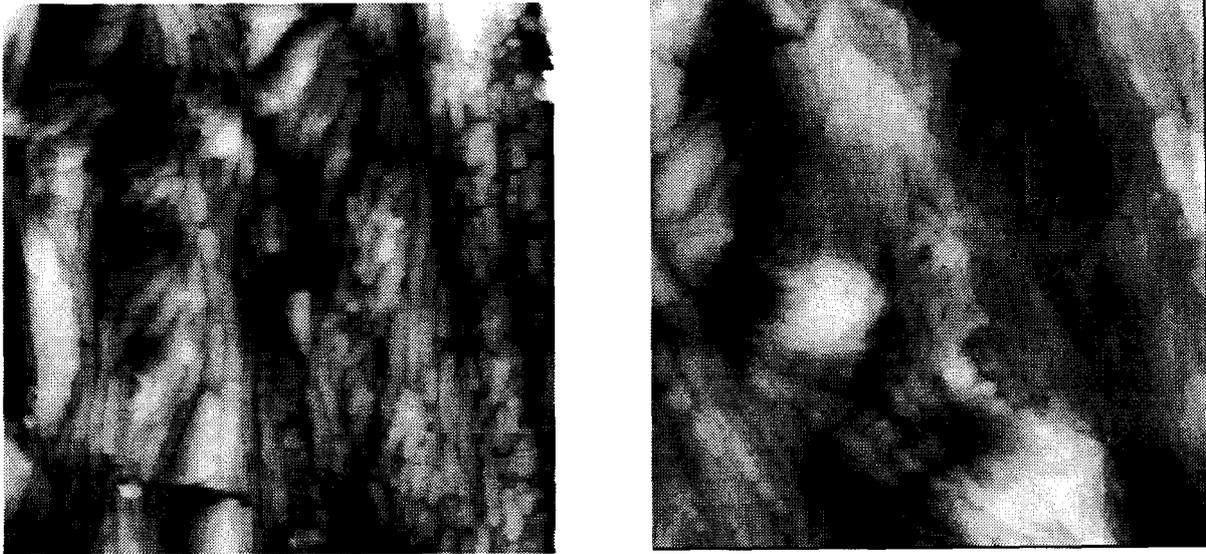


figure 12 : lamelles situées dans une région le long de la direction du cisaillement appliqué a) zone ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) en  $r/2$  au dessus du coeur, échelle en  $z$  :  $400 \text{ nm}$  b) zone ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) dans un autre sphérolite, même position, échelle en  $z$  :  $1,2 \mu\text{m}$ .

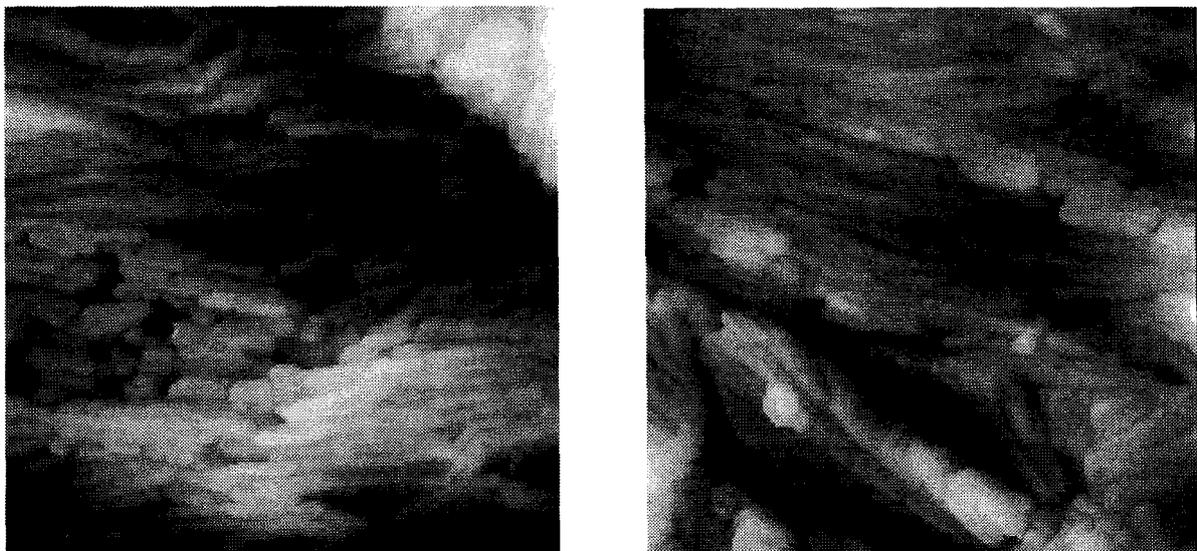


figure 13 : zones ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) de lamelles sur la tranche orientées dans la direction normale au cisaillement appliqué a) Echelle en  $z$  :  $800 \text{ nm}$  b) zone similaire d'un autre sphérolite. Echelle en  $z$  :  $800 \text{ nm}$ .

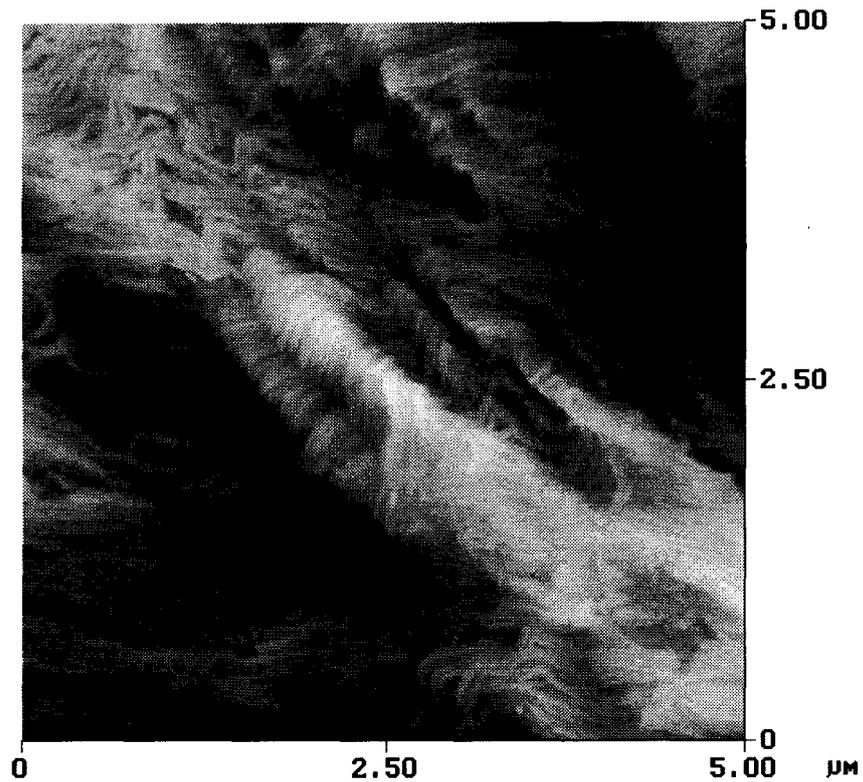
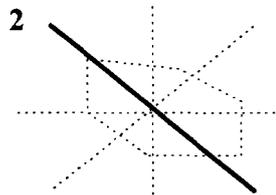


figure 14 : zone ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) de lamelles sur la tranche dans une direction normale au cisaillement appliqué. Echelle en z :  $1,0\mu\text{m}$ .

### 2.2.2. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long de l'axe 2



L'observation des lamelles orientées selon l'axe principal de traction montre des processus de fragmentation coopérative, sous la forme de fissures dont la longueur est normale à l'axe de traction (figure 15a), déjà observés pour des taux de déformation  $\gamma = 0,5$ . Cependant les fissures sont ici plus ouvertes (figure 15b). Elles sont plus nombreuses qu'à  $\gamma = 0,5$ .

Dans certaines zones où la contrainte locale est visiblement plus élevée, on observe une destructuration des faisceaux de lamelles en plus petits blocs (figure 16).

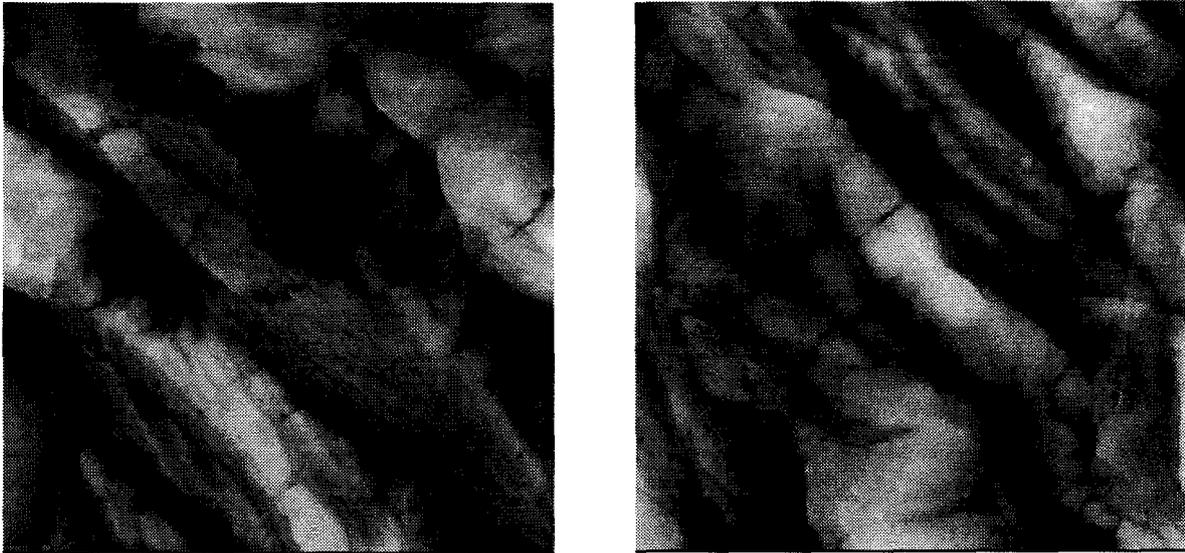


figure 15 : a) zone ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) de lamelles orientées parallèlement à l'axe principal de traction. Echelle en z :  $1,6 \mu\text{m}$  b) fragmentation de lamelles à plat dans la direction principale de traction. Taille de l'image :  $5 \mu\text{m}$ , échelle en z :  $1,2 \mu\text{m}$ .

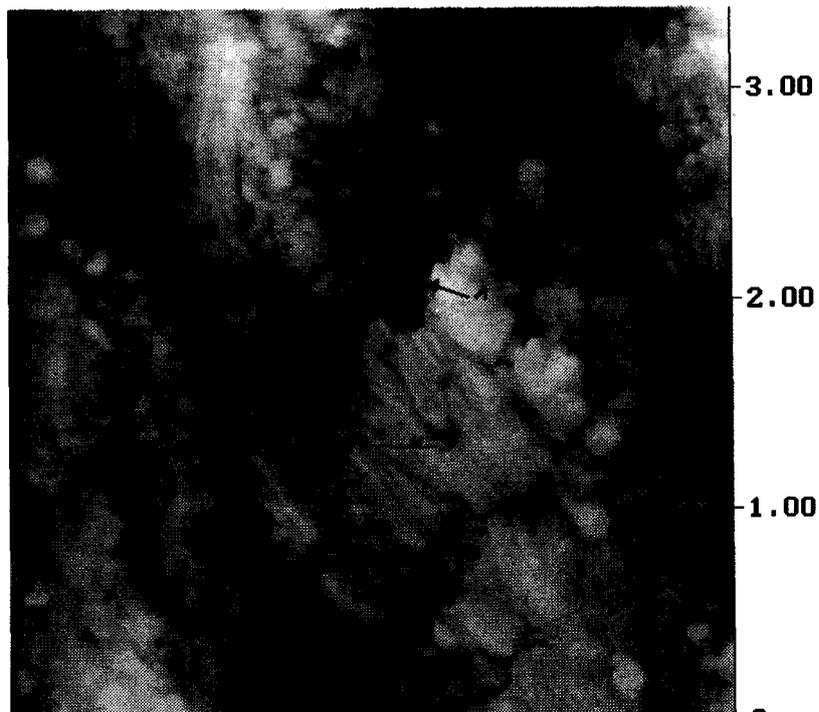
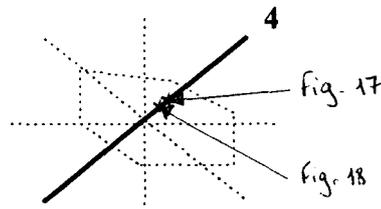


figure 16 : endommagement d'une zone d'orientation parallèle à la direction d'allongement. Taille de l'image :  $3,4 \mu\text{m}$ , échelle en z :  $1,0 \mu\text{m}$ . Flèches 1- flambage local 2- rupture de lamelle 3- rupture et déplacement en bloc.

### 2.2.3. Observation dans des zones situées le long de l'axe de compression (4)



Dans les zones situées le long de l'axe 4, on observe de façon systématique la formation de bandes de pliage pour les lamelles parallèles à l'axe 4 (figure 17). Ce phénomène est identique à celui observé sur la figure 10.

Si on analyse la direction des portions de lamelles pliées, on constate qu'en moyenne, elles sont parallèles alternativement aux directions 1 et 3. Cette configuration est favorable à une déformation ultérieure par cisaillement dans les plans contenant l'axe  $\bar{c}$ .

Dans les zones de structure plus hétérogène situées le long de l'axe 4 (figure 18), on retrouve localement, pour les paquets de lamelles d'orientation parallèle à cet axe, le même processus de bandes de pliage. Cependant, les bandes ne peuvent pas se développer car elles sont gênées par les blocs voisins d'orientations lamellaires différentes.

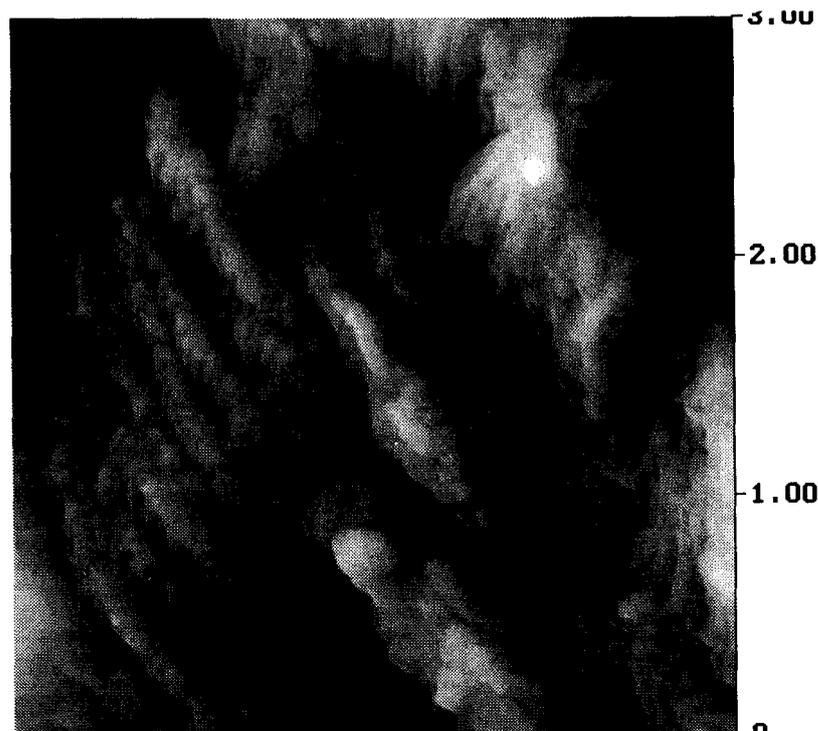


figure 17 : pliage de lamelles sur la tranche en compression. Taille de l'image : 3  $\mu\text{m}$ , échelle en z : 1,2  $\mu\text{m}$ .

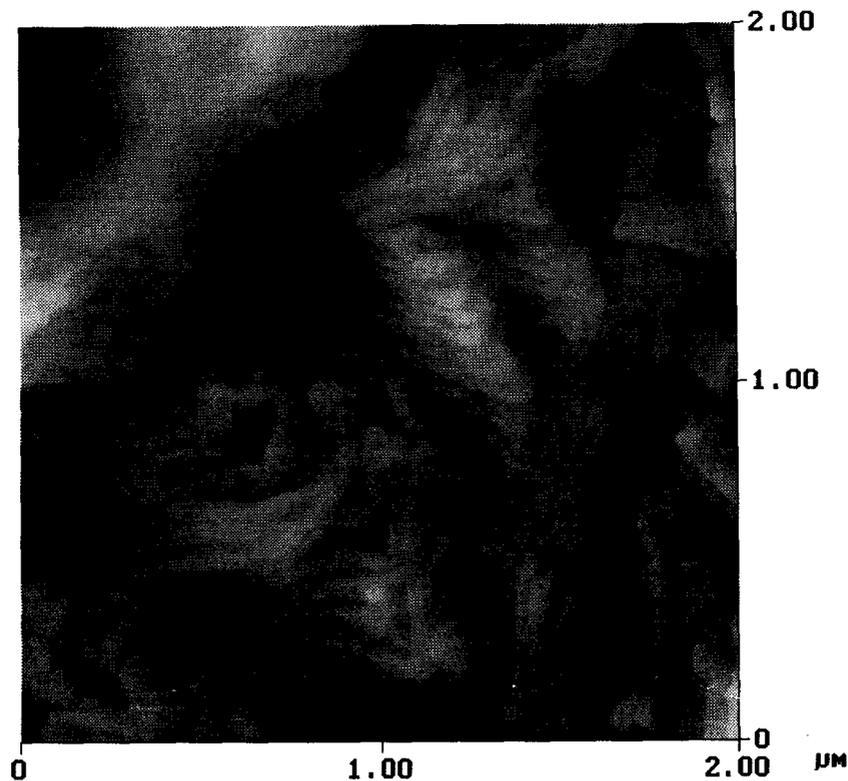


figure 18 : pliage de lamelles dans une zone en compression située en  $r/3$ . Echelle en  $z$  : 1,4  $\mu\text{m}$ .

#### 2.2.4. Résumé

Les observations de sphérolites de type  $\beta$  déformés en cisaillement à un taux  $\gamma = 1,0$  confortent celles effectuées à  $\gamma = 0,5$ . Les mêmes processus sont présents, de manière amplifiée à  $\gamma = 1,0$  :

- ◆ Fragmentation des blocs de lamelles qui sont parallèles à la direction d'allongement en blocs plus petits.
- ◆ Formation de bandes de pliage pour les paquets de lamelles orientées parallèlement à l'axe de compression.
- ◆ Pas de cisaillement observé dans les lamelles parallèles et perpendiculaires à la direction du cisaillement imposé.

### 3. RESULTATS : SPHEROLITES DE TYPE $\alpha$

#### 3.1. Taux de cisaillement $\gamma = 0,5$

L'ensemble des observations ne met pas en évidence de direction privilégiée. Quelles que soient les zones, on observe des images comme celles montrées sur la figure 19. On peut émettre plusieurs remarques. Le relief est plus important que pour les échantillons non déformés (figure 19 à comparer aux deux images de la figure 20). La résolution lamellaire est de ce fait mauvaise. Pour atteindre cette résolution, des images à plus petite échelle ont été faites (600 nm x 600 nm). Dans les zones en surélévation telles celles de la figure 19, il s'est avéré impossible d'obtenir la résolution. Dans les vallées, il est possible d'atteindre la résolution lamellaire (figure 21). Dans ce cas, remarquons cependant qu'on n'observe pas de différences majeures avec l'état non déformé.

Dans la région du cœur, on parvient également à la résolution lamellaire (figure 22). Le treillis observé présente la même allure qu'à l'état non déformé.



figure 19 : sphérolites  $\alpha$  déformés à  $\gamma = 0,5$  a) image  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  dans une zone // au cisaillement imposé, échelle en z : 400 nm b) image  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  dans une zone perpendiculaire, échelle en z : 400 nm.

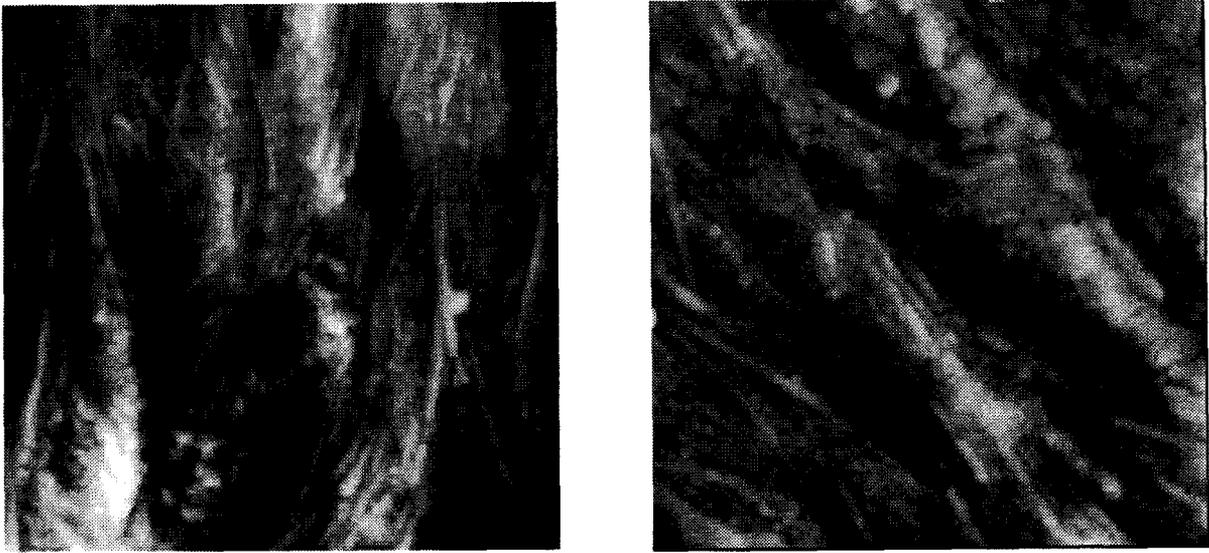


figure 20 : zones ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) de sphérolites  $\alpha$  non déformés a) dans la direction 3 b) dans la direction 2.

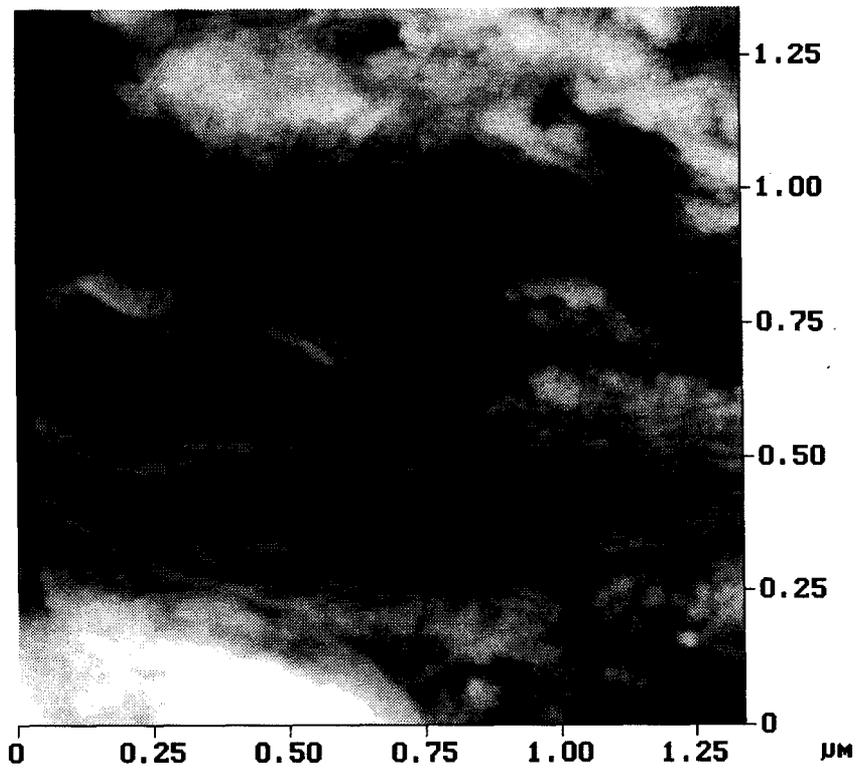


figure 21 : zone  $1,3 \mu\text{m} \times 1,3 \mu\text{m}$  à gauche du coeur d'un sphérolite  $\alpha$  cisailé à  $\gamma = 0,5$ . Echelle en z : 200 nm.

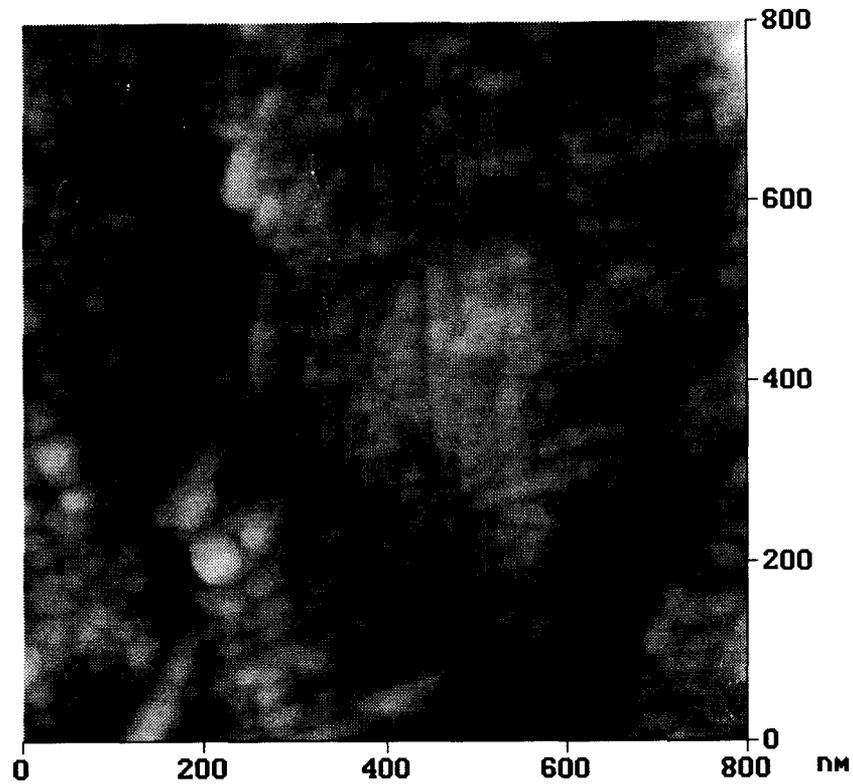


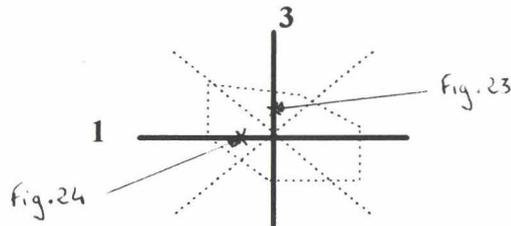
figure 22 : treillis de lamelles radiales et tangentielles dans une zone au dessus du coeur d'un sphérolite  $\alpha$  (direction de cisaillement). taille de l'image : 800 nm, échelle en z : 200 nm.

En résumé, la structure des sphérolites de type  $\alpha$  déformés à  $\gamma = 0,5$  en cisaillement est modifiée dans les zones hautes. On ne peut y attribuer de raison évidente. On sait [1] qu'un taux de cisaillement appliqué de 0,5 correspond effectivement dans les sphérolites  $\alpha$  à un taux local de 0,3 à 0,4.

Ce taux local n'apparaît pas assez important pour engendrer dans les sphérolites une déformation plastique observable.

### 3.2. Taux de cisaillement $\gamma = 1,0$

#### 3.2.1. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long des axes 1 et 3



Dans les zones situées le long de l'axe 3, les lamelles radiales orientées parallèlement à cet axe présentent des fragmentations intralamellaires assez systématiques (figure 23). On note par contre une mauvaise résolution des lamelles tangentielles (on peut s'interroger sur leur présence à ce taux de déformation).

Dans les zones situées le long de l'axe 1, on observe le même processus pour les lamelles horizontales comme le montre la figure 24. La région montrée sur cette dernière image est assez hétérogène. Il est à noter la présence, dans la direction radiale, des bandes blanches larges (pas de résolution dans celles-ci).

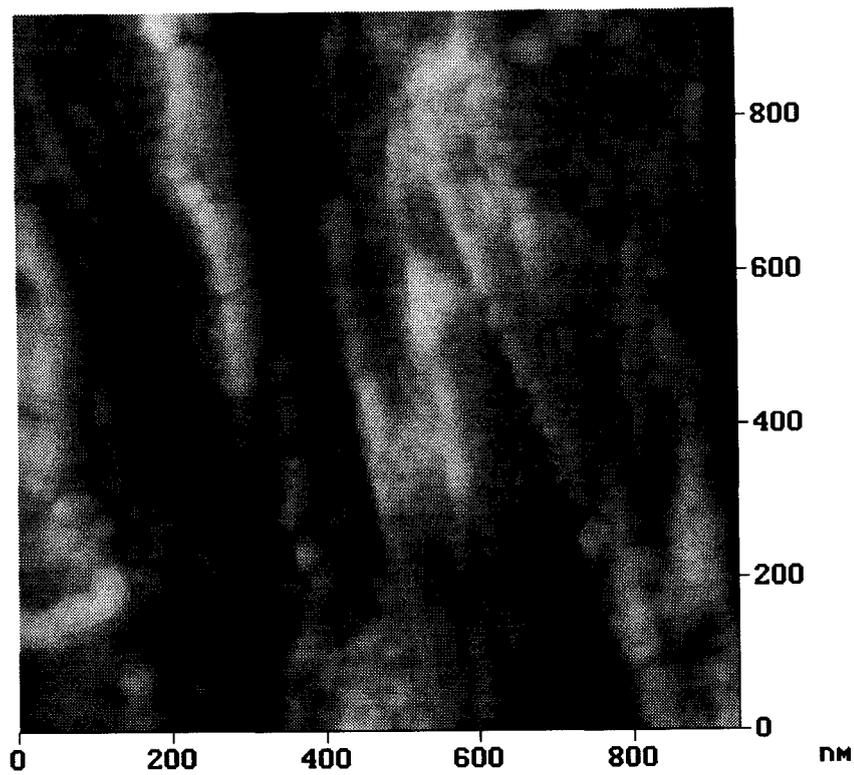


figure 23 : zone (960 nm x 960 nm) d'un sphérolite  $\alpha$ , située dans la direction du cisaillement appliqué.  
Echelle en z : 300 nm.

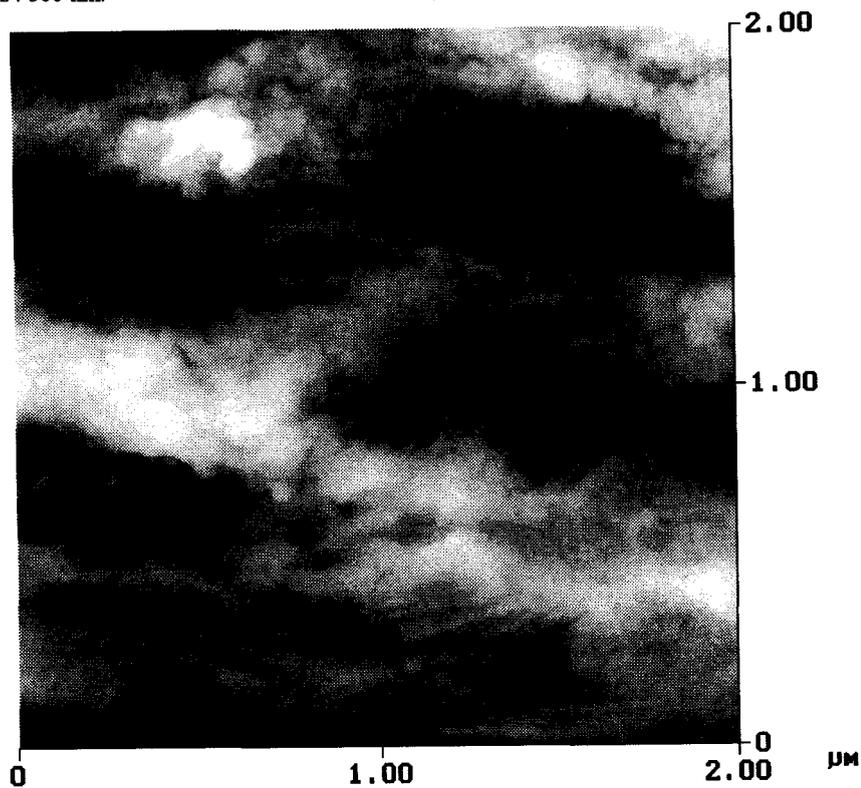
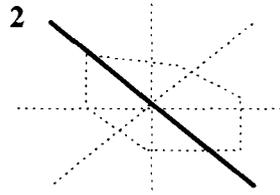


figure 24 : zone de lamelles en  $r/2$  dans la direction perpendiculaire au cisaillement appliqué. Taille de l'image : 2  $\mu\text{m}$ , échelle en z : 400 nm .

### 3.2.2. Comportement des lamelles cristallines dans des zones situées le long de l'axe 2



Les observations des lamelles radiales parallèles à la direction de traction montrent des processus de fragmentation locaux mais nombreux. Ainsi, on observe sur la figure 25 une lamelle radiale fragmentée en de nombreux points. La figure 26 représente une zone similaire. On y voit des fragmentations de lamelles (flèche F). Sur ces figures, on distingue mal les lamelles tangentielles.

La figure 27 montre une zone proche du cœur. Le treillis de lamelles radiales et tangentielles y est nettement observable. Il apparaît différent du treillis à l'état non déformé. Il apparaît cependant difficile d'analyser quantitativement son évolution.

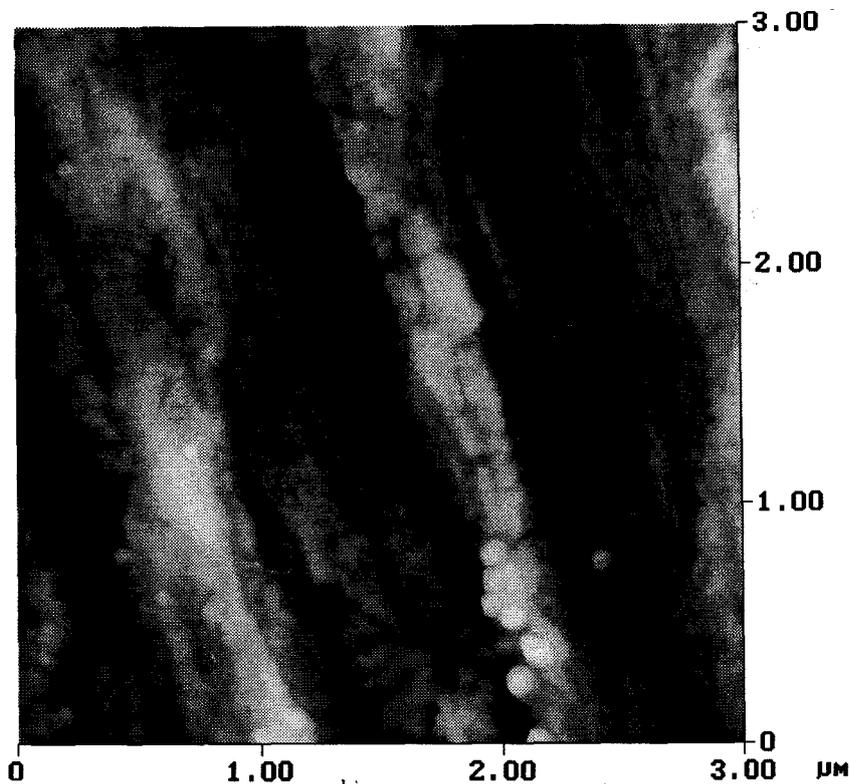


figure 25 : zone (3,0  $\mu\text{m}$  x 3,0  $\mu\text{m}$ ) d'un sphérolite  $\alpha$  cisailé à  $\gamma = 1,0$ . Zone située en  $r/2$  dans une direction intermédiaire entre l'axe principal de traction et la direction macroscopique de cisaillement. Le cœur est situé sous le bord inférieur de l'image. Echelle en  $z$  : 600 nm.

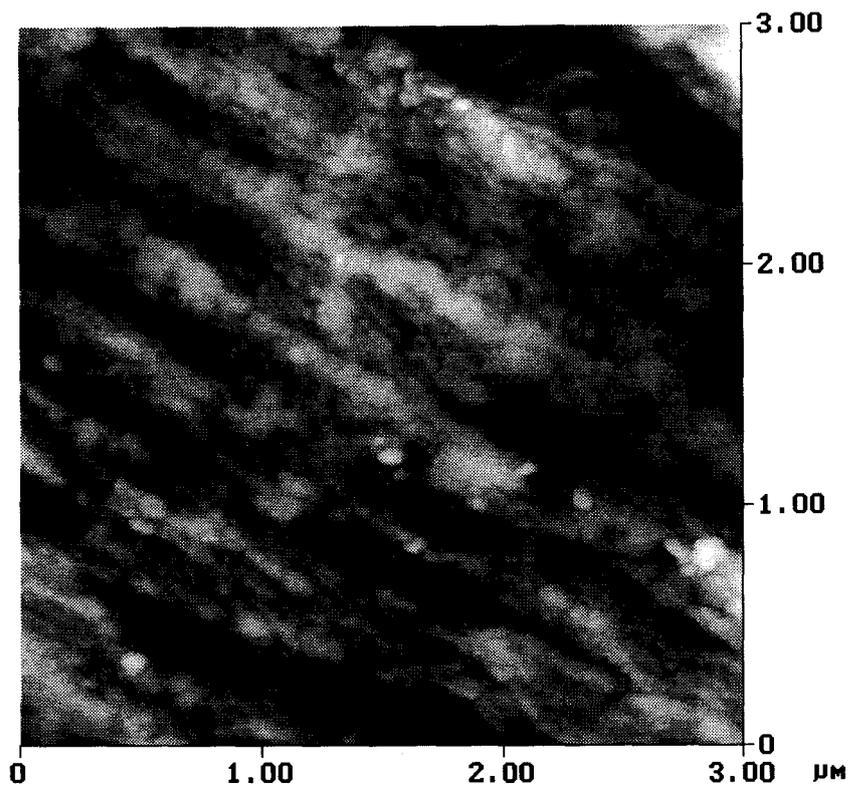


figure 26 : zone (3,0 μm x 3,0 μm) d'un sphérolite  $\alpha$  cisailé à  $\gamma = 1,0$ . Zone située en  $r/2$  dans une direction intermédiaire entre l'axe principal de traction et la normale à la direction macroscopique de cisaillement. Le cœur est situé dans le prolongement des radiales au dessus du bord supérieur de l'image. Echelle en z : 400 nm.

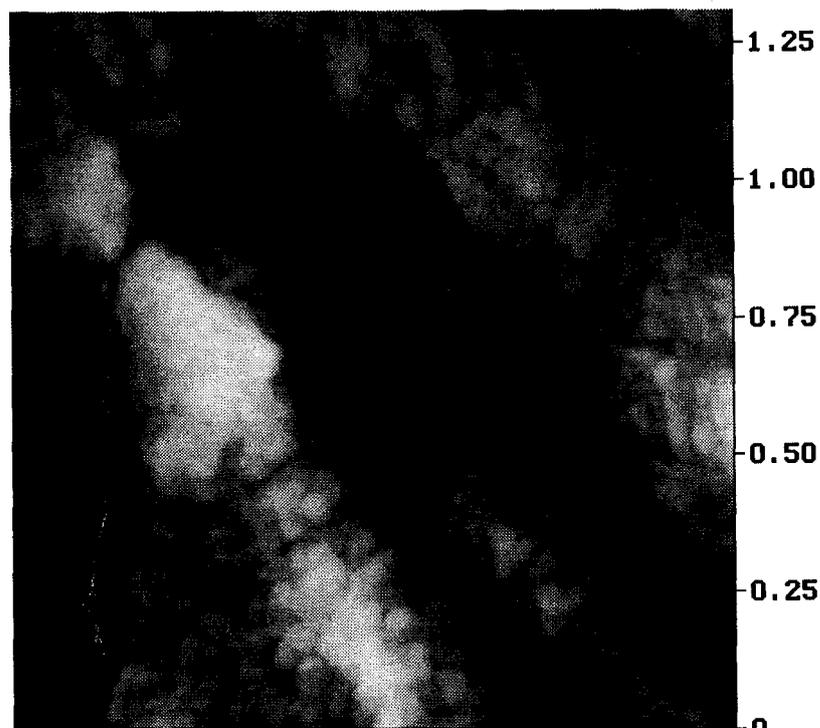
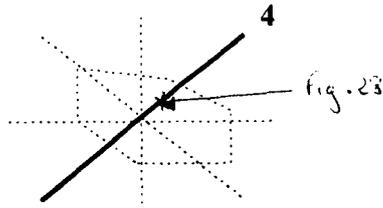


figure 27 : zone (1,3 μm x 1,3 μm) proche du cœur d'un sphérolite  $\alpha$  cisailé à  $\gamma = 1,0$  après attaque acide. Echelle en z : 200 nm.

### 3.2.3. Observation dans des zones situées le long de l'axe de compression (4)



Dans des zones situées le long de l'axe de compression (figure 28) on observe encore des bandes blanches radiales parallèles à l'axe de compression. La résolution apparaît toujours amoindrie. On observe cependant dans certaines zones, de façon non systématique, des pliages de lamelles radiales.

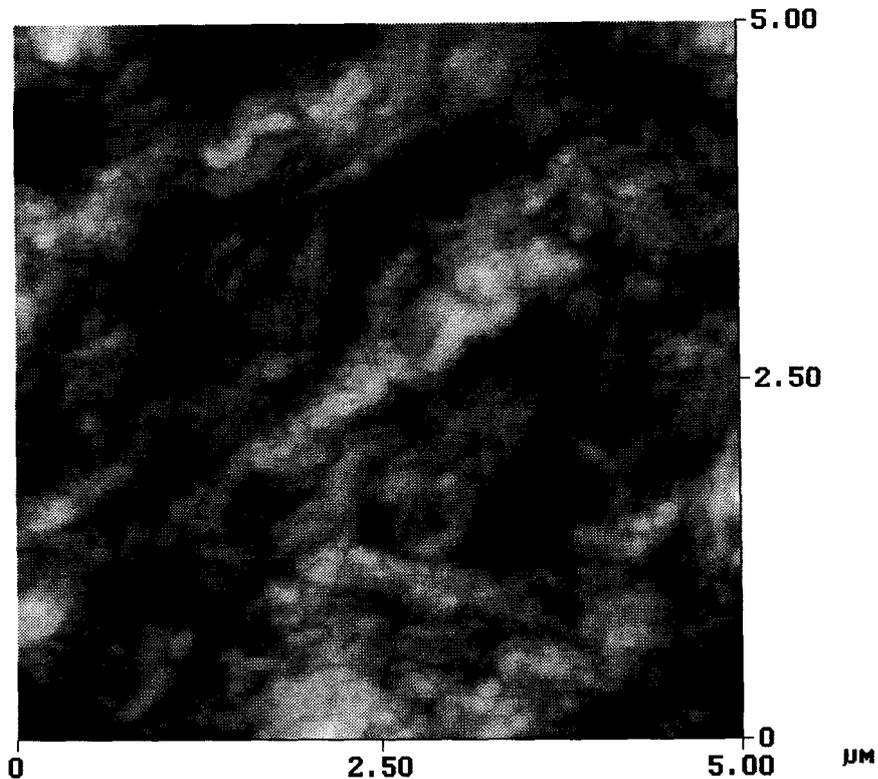


figure 28 : zone ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) d'un sphérolite  $\alpha$  cisailé à  $\gamma = 1,0$ . Zone située en  $r/2$  dans la direction correspondant à l'axe principal de compression. Le cœur est situé dans le prolongement des radiales au dessus du bord supérieur de l'image. Echelle en  $z$  : 250 nm.

### 3.2.4. Résumé

Les phénomènes principaux observables sur les sphérolites de type  $\alpha$  cisailés à  $\gamma = 1,0$  sont les suivants :

- ◆ Les lamelles radiales orientées parallèlement à la direction de cisaillement appliqué ou à la direction d'allongement présentent des fragmentations locales en grand nombre.
- ◆ Les lamelles radiales parallèles à la direction de compression présentent de manière sporadique des phénomènes de pliage.
- ◆ De façon générale, la résolution lamellaire est mauvaise. Ceci est lié à la présence de paquets de lamelles le long des directions radiales, qui créent un relief important. Il apparaît difficile de résoudre la structure interne.

## 4. EFFETS COMPARES DE L'ATTAQUE ACIDE AVANT ET APRES DEFORMATION DES ECHANTILLONS

Les observations précédentes font émerger une question majeure : est-ce que l'attaque acide faite avant déformation ne perturbe pas l'apparition des mécanismes de plasticité ? En particulier, nos observations semblaient indiquer une fragilisation de la surface par l'attaque acide (fragmentation). Des essais ont donc été faits de la façon suivante : déformation d'échantillons non attaqués puis attaqués à l'acide.

La plupart des résultats montrent que les mécanismes observés et décrits précédemment ne sont pas tributaires de l'attaque acide préalable. De plus, la deuxième série d'essais montre que l'attaque acide après déformation perturbe les observations dans la mesure où l'acide attaque toutes les zones du matériau où existent des concentrations de contraintes (analogue à la corrosion sous contrainte dans les métaux). Sur la figure 29, la figure 30 et la figure 31, on voit bien ces effets dans le cas de sphérolites  $\beta$  (échantillons déformés à  $\gamma = 0,5$ ).

Par exemple, sur la figure 30, on peut observer un processus de pliage de lamelles. L'attaque ultérieure a coupé un paquet de lamelles pliées.

Ces essais montrent qu'il est préférable de procéder par attaque acide avant déformation.

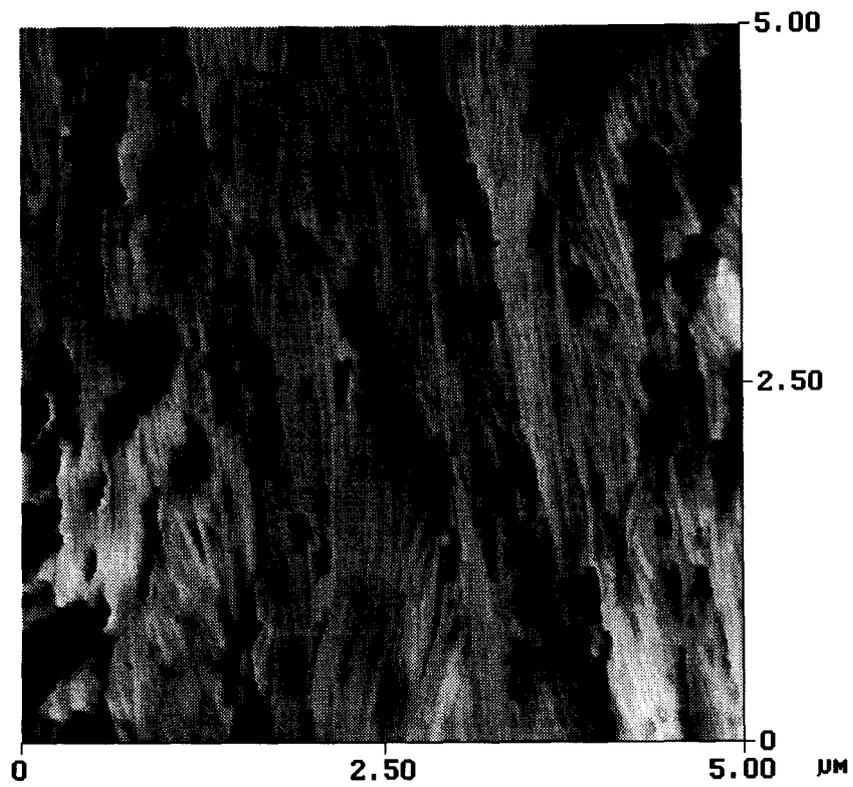


figure 29 : effets de l'attaque acide après déformation sur un sphérolite  $\beta$  cisailé à  $\gamma = 0,5$  dans les deux directions de cisaillement. Ech. attaqué 40', taille de l'image : 5  $\mu\text{m}$ , échelle en z : 800 nm.

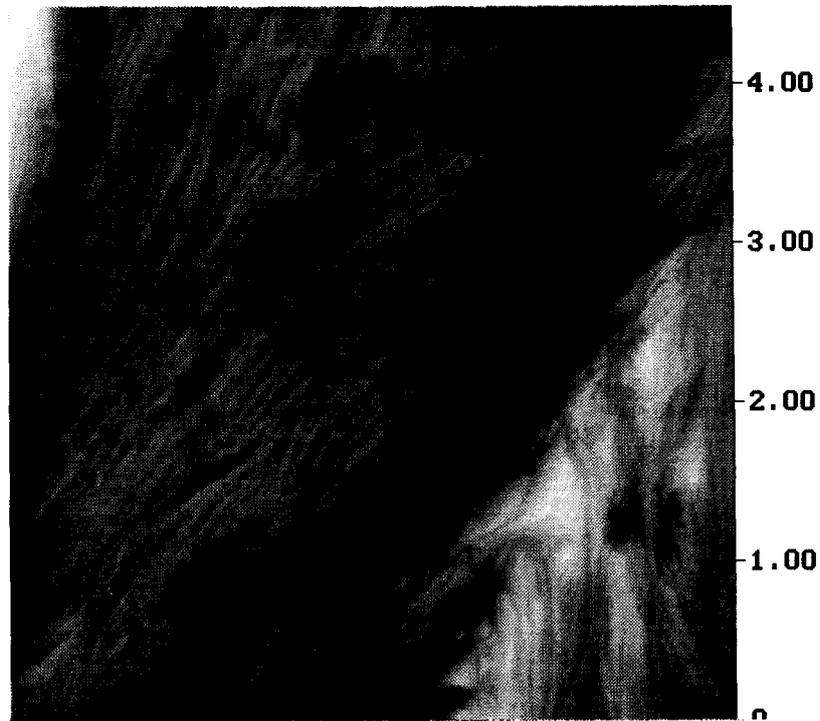


figure 30 : effet de l'attaque acide sur un sphérolite  $\beta$  dans la direction de compression. taille de l'image : 4,5  $\mu\text{m}$ , échelle en z : 1,0  $\mu\text{m}$ .

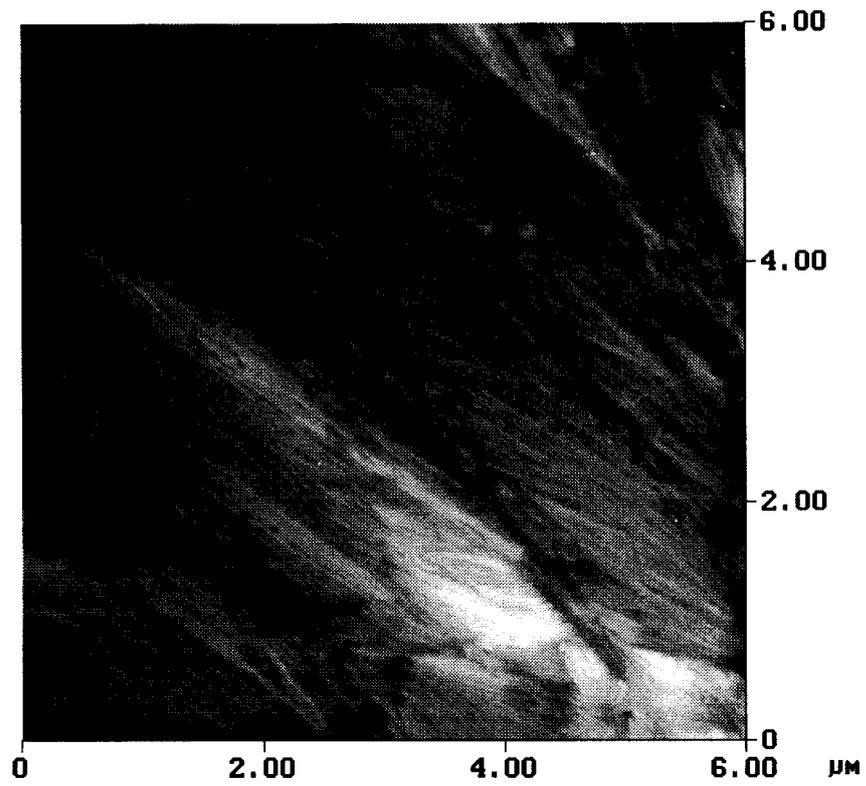
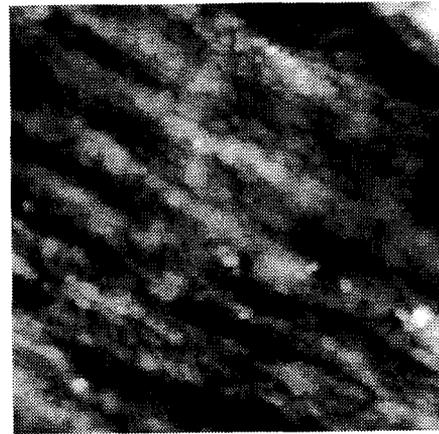
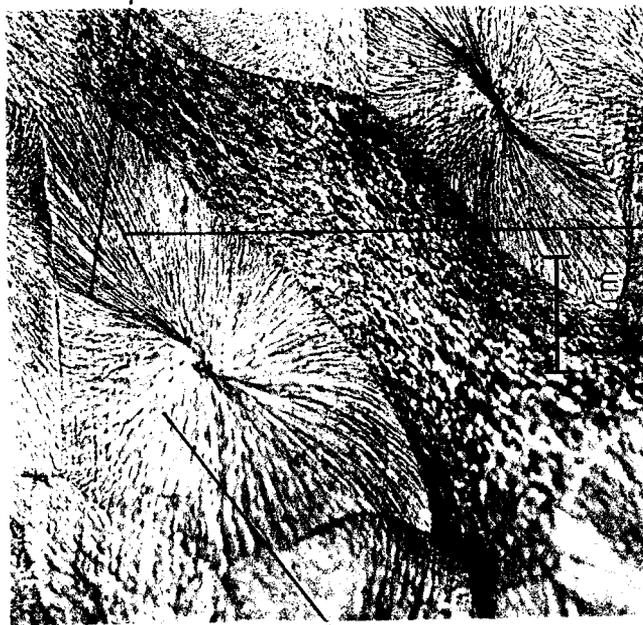


figure 31 : effet de l'attaque acide après déformation. Durée de l'attaque : 40'. Fragmentation "en croix".  
Taille de l'image : 6 µm, échelle en z : 1,0 µm.

## 5. DISCUSSION

Les observations en mode Tapping ont permis de mettre en évidence les principaux mécanismes de déformation dans les sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$  du polypropylène isotactique intrudé soumis à une déformation en cisaillement simple à des taux de 0,5 et 1,0. Les deux planches synoptiques résument ci-après les principaux mécanismes observés.

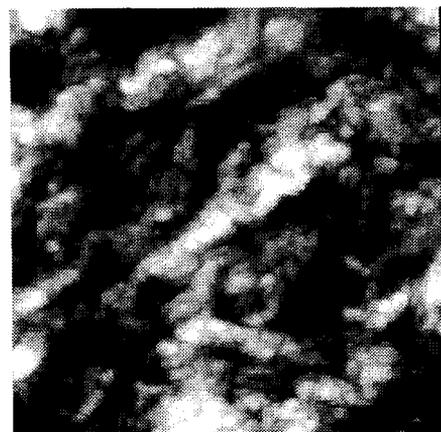
SPHEROLITES DE TYPE  $\alpha$



$\gamma = 1,0$  3000 nm



$\gamma = 1,0$  3000 nm



$\gamma = 1,0$  5000 nm

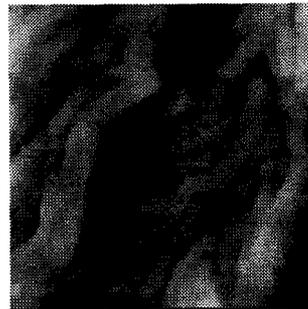
SPHEROLITES DE TYPE  $\beta$



$\gamma=0,5$  1400 nm



$\gamma=1,0$  2000 nm



$\gamma=0,5$  890 nm



$\gamma=1,0$  3000 nm



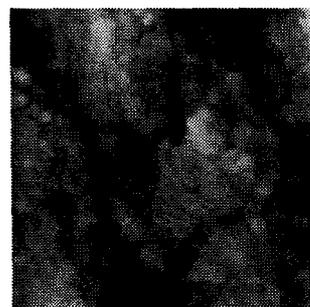
$\gamma=0,5$  4000 nm



$\gamma=1,0$  2000 nm



$\gamma=0,5$  4000 nm



$\gamma=1,0$  3400 nm

De façon générale, nous n'avons pas observé de cisaillement à l'intérieur des lamelles, quels que soient le taux de cisaillement et le type de sphérolite.

La déformation plastique des sphérolites à l'échelle lamellaire se manifeste par des mécanismes différents.

Dans les sphérolites  $\alpha$ , à un taux  $\gamma = 0,5$ , la rugosité de surface augmente par rapport à l'état non déformé. Il y a formation de vallées et de collines le long de la direction radiale. Dans les vallées, la résolution lamellaire met en évidence le treillis des lamelles radiales et tangentielles (identique à celui de l'état non déformé). Ailleurs, sur les zones hautes, la résolution est mauvaise, même pour des observations sur des zones de petite échelle (600 nm).

Pour  $\gamma = 1,0$ , on observe essentiellement un processus de fragmentation des lamelles radiales parallèles à la direction d'allongement et parallèles à la direction du cisaillement appliqué. Il faut d'ailleurs noter que les lamelles tangentielles sont peu visibles. Dans les autres directions, on n'observe aucun fait marquant, hormis la perte de résolution.

En aucun cas, on ne constate la formation de bandes de cisaillement.

Que la déformation plastique des sphérolites  $\alpha$  à l'échelle lamellaire ne soit pas aisée n'est pas étonnant en soi.

En effet, les deux systèmes de glissement facile sont les systèmes (100)[001] et (010) [001] (chapitre I).

Supposons qu'un cisaillement prenne naissance dans une lamelle radiale dans le système (100) [001]. Pour que le cisaillement se propage dans le cristal, il faut qu'il traverse la lamelle tangentielle. Ceci doit alors s'effectuer dans le système de glissement (001) [100] de la lamelle tangentielle. Ce cas de figure entraîne une coupure des chaînes de cette lamelle. Un tel cisaillement est impossible dans cette lamelle.

Si, dans la lamelle radiale, le cisaillement s'initie dans le système (010) [001], sa propagation dans la lamelle tangentielle s'effectue dans le système (010) [100] : c'est un glissement de type transverse, non favorable.

La présence des lamelles tangentielles bloque la propagation d'un cisaillement initié dans les lamelles radiales. Par ailleurs, l'existence de mécanismes de type glissement dévié est peu probable à la température ambiante.

Une autre possibilité envisageable est que le sphérolite  $\alpha$  accommode la cisssion imposée uniquement par du cisaillement de la phase amorphe dans les interstices du treillis.

La seule réponse que l'on puisse apporter est que la perte de la résolution lamellaire dans les zones "hautes" indique que la structure a été fortement modifiée à la surface, devenant plus complexe dans ces zones. Est-ce dû à un mouvement d'ensemble des lamelles cristallines ? à une remontée d'une partie de la phase amorphe ?

Une façon de répondre à ces questions serait d'étudier le comportement de sphérolites  $\alpha_{II}$ . Dans ces derniers, la densité de lamelles tangentielles est moindre. De plus, elle dépend de la température de cristallisation. En jouant sur cette température, nous pourrions étudier tout d'abord le comportement de sphérolites comportant peu de tangentielles, avant d'en augmenter progressivement le taux.

Dans le cas des sphérolites  $\beta$ , on observe, avec l'augmentation du taux de cisaillement  $\gamma$ , l'apparition de fissures translamellaires quand les lamelles sont orientées parallèlement à la direction d'allongement. Ces fissures, peu nombreuses à  $\gamma = 0,5$ , conduisent à une véritable fragmentation des lamelles (à plat ou sur la tranche) en petits blocs lamellaires à des taux de déformation plus élevés.

Ce comportement est à confronter au modèle de Schultz (chapitre I), proposé pour expliquer le comportement des lamelles d'un sphérolite lorsque l'échantillon est soumis à une traction uniaxiale.

Dans ce modèle, la fragmentation des lamelles apparaît après extension des molécules de liaison interlamellaires et basculement des chaînes à l'intérieur des lamelles. Chaque lamelle se fragmente en petits blocs de sorte que l'axe  $\vec{c}$  s'aligne sur la direction de la traction.

Ce que nous observons est différent : la fragmentation se produit dans des paquets de lamelles dont l'axe  $\vec{c}$  est perpendiculaire à la direction d'allongement. Ce processus s'apparente donc à un endommagement, ici une rupture des lamelles en des points faibles (défauts).

Le deuxième fait marquant de nos observations est le pliage des lamelles cristallines dont l'orientation est parallèle à l'axe de compression. Ce processus, d'abord très localisé à  $\gamma = 0,5$ , devient coopératif à  $\gamma = 1,0$  et conduit à la formation de bandes de pliage le long d'une direction moyenne perpendiculaire à l'axe de compression. Une fois pliées, les lamelles

sont constituées de segments alternativement parallèles et perpendiculaires à la direction du cisaillement imposé.

Ce phénomène de pliage a déjà été observé par Bartczak, Galeski *et al* [2] dans le polyéthylène soumis à une compression uniaxiale (même type de sphérolites, une seule famille de lamelles). Aux faibles déformations plastiques ( $\epsilon_p < 0,73$ ), il y a réorientation progressive des lamelles selon la direction perpendiculaire à la direction de compression. Pour  $\epsilon_p = 0,82$ , des observations en microscopie électronique en transmission montrent que les lamelles qui étaient encore parallèles à la direction de compression subissent un processus de pliage coopératif, des bandes de déformation se développent perpendiculairement à la direction de compression.

Enfin, nous n'observons pas de cisaillement dans les lamelles cristallines.

Ce résultat peut être confronté aux expériences de Bartczak *et al* [3] visant à étudier le comportement du polyéthylène en cisaillement simple.

En dessous de  $\gamma = 0,42$ , la structure lamellaire est quasiment identique à celle du matériau non déformé. Par contre, pour  $\gamma = 1,0$ , ils observent en microscopie électronique en transmission des bandes de déformation fines parallèles à la direction du cisaillement appliqué : elles traversent des paquets de lamelles orientées plus ou moins perpendiculairement à la direction de cisaillement. La longueur et le nombre de ces bandes augmentent avec  $\gamma$ . Les auteurs expliquent la formation des bandes par cisaillement localisé dans les lamelles parallèlement à l'axe des chaînes (système de glissement (100) [001]). Pour  $\gamma_p = 4,3$ , les bandes recouvrent toute la surface de l'échantillon. De lamellaire, la morphologie est devenue fibrillaire. Les auteurs ne précisent pas la nature de la morphologie en dehors de ces bandes, en particulier comment se comportent les lamelles qui ne sont pas perpendiculaires à la direction de cisaillement.

Le comportement observé dans le polyéthylène est celui auquel nous nous attendions dans le polypropylène isotactique.

Pourquoi les bandes de cisaillement ne se développent-elles pas dans les échantillons de polypropylène isotactique ? Pourquoi sont-elles remplacées par le pliage et l'endommagement ?

Est-ce un effet de l'attaque acide en surface ? Cela traduit-il une différence de comportement entre la surface et le cœur ? L'existence de deux familles de sphérolites est-

elle une cause de ces effets ? (la déformation plastique des sphérolites  $\alpha$  n'est pas aisée [1, 4] ; les sphérolites  $\beta$  sont soumis non seulement à la contrainte appliquée mais aussi à des contraintes locales dues à leur environnement).

Etudions ces trois hypothèses.

#### Effet de l'attaque acide

Le phénomène d'endommagement observé dans la direction d'allongement pourrait faire penser à une fragilisation de la surface de l'échantillon en raison de l'attaque acide faite avant déformation (la surface ne comporte plus de phase amorphe mais uniquement du cristal). Cependant les observations d'échantillons attaqués après déformation montrent que l'attaque acide effectuée avant déformation ne perturbe pas le comportement en surface (pliage et rupture des lamelles sont visibles sur des sphérolites attaqués après avoir été déformés).

#### Comportement en surface différent du comportement au cœur

On peut en effet s'interroger. Les observations de Bartczak *et al* [2, 3] par microscopie électronique en transmission ont été faites au cœur de l'échantillon de polyéthylène. Cependant, dans notre cas, l'observation des bandes de pliage à  $\gamma = 1,0$  sur la surface laisse supposer que la surface se comporte comme le cœur. En effet, sur la surface, en raison de l'attaque chimique, il n'y a pas d'amorphe. Les lamelles cristallines sont donc disjointes. Si le comportement de la surface était indépendant de celui du cœur, le pliage coopératif des lamelles cristallines serait impossible, du fait de l'absence de phase amorphe. On observerait une rupture des lamelles : le pliage n'est possible qu'en présence de l'amorphe. On voit donc que les bandes de pliage sont initiées dans la masse et émergent à la surface. Toutefois, pour répondre directement à cette question, il serait souhaitable dans l'avenir de faire des observations en microscopie à force atomique sur la surface d'échantillons découpés au cœur de l'éprouvette de cisaillement.

#### Deux familles de sphérolites

Dans les expériences de Bartczak, le polyéthylène ne comporte qu'un seul type de sphérolites (mêmes modes de déformation). Dans la zone centrale de l'échantillon déformé par cisaillement simple, chaque sphérolite se déforme par cisaillement simple sous l'effet de la contrainte appliquée. Dans notre cas, les deux types de sphérolites coexistent. Ils ont des structures très différentes et donc des modes de déformation différents. Les sphérolites  $\alpha$  présentent peu d'aptitude à la déformation plastique. On peut imaginer que les sphérolites  $\beta$

sont soumis non seulement à la contrainte appliquée mais également à des contraintes locales résultant de son environnement. Auquel cas, le cisaillement simple imposé est perturbé. La déformation locale lamellaire du sphérolite est plus le reflet des contraintes locales que de la contrainte appliquée. Pour répondre plus précisément à cette question, il faudra procéder à des observations dans des sphérolites  $\beta$  entourés de  $\alpha$  puis dans des  $\beta$  entourés de  $\beta$ , et même sur du polypropylène isotactique ne comportant que des sphérolites  $\beta$ .

Enfin, les lamelles se présentent en fait comme regroupées en blocs d'orientations variables. Les morphologies sont donc très hétérogènes. La seule connaissance de la contrainte appliquée ne suffit pas, à cause des effets de l'environnement.

Nous ne nous sommes pas non plus intéressés à la phase amorphe, or elle joue aussi son rôle dans les processus de déformation. Cependant, nos échantillons sont déformés puis déchargés. Ceci entraîne une relaxation dans l'amorphe ; sa déformation est difficilement observable ensuite. Effectuer des essais de déformation in-situ dans le microscope de force atomique permettra donc de répondre à cette question.

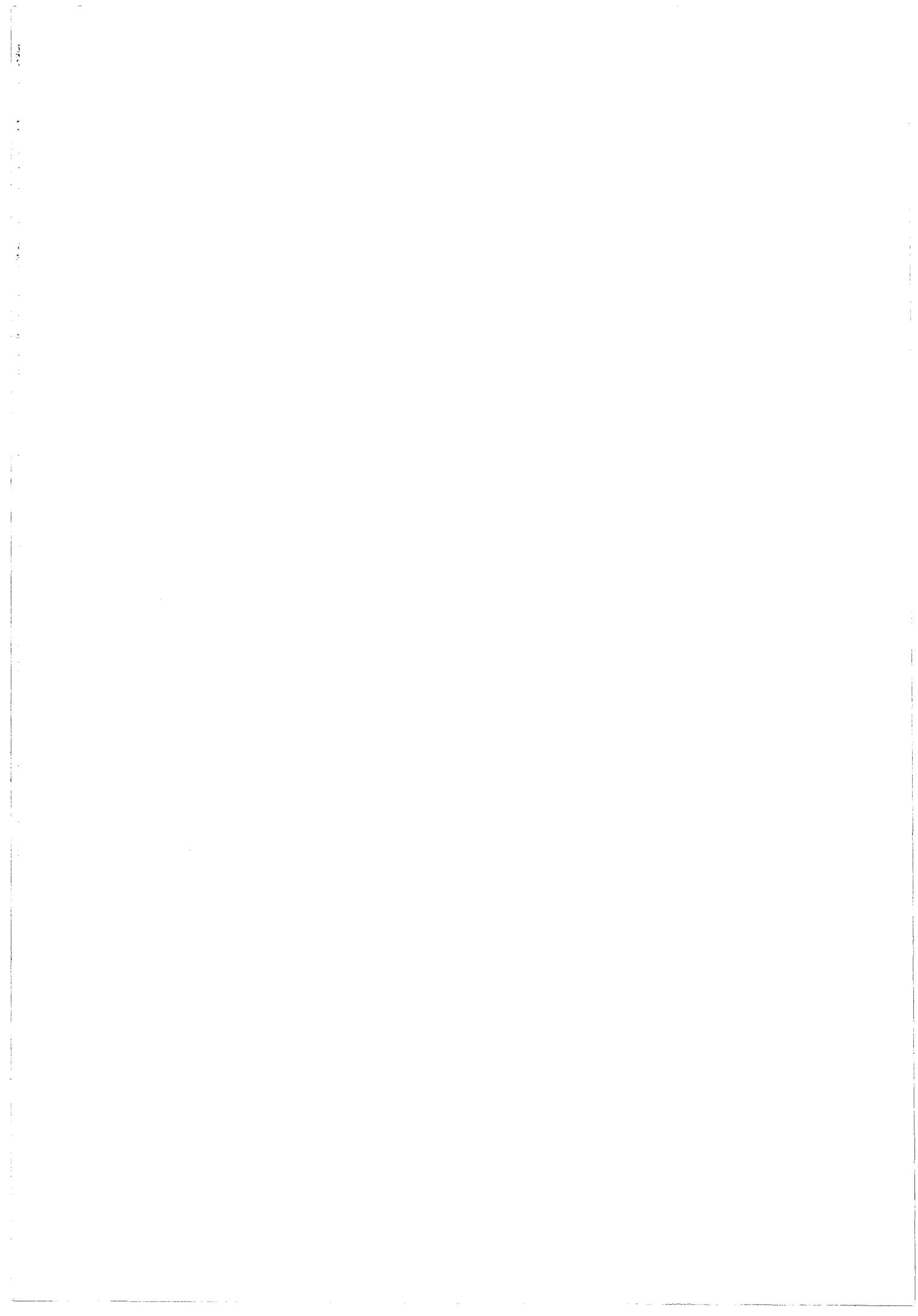
## 6. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

[1 ] Aboulfaraj, M., G'Sell, C Ulrich, B., Dahoun, A., In-situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope, *Polymer*, **36**, 731 (1995).

[2 ] Bartczak, Z., Cohen, R.E., Argon, A.S., Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression, *Macromolecules*, **25** (1992) 4692.

[3 ] Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E., Texture evolution in large strain simple shear deformation of high-density polyethylene, *Polymer*, **35** (1994) 3427.

[4 ] Ulrich, B., Etude in-situ par microscopie électronique de la déformation des sphérolites dans le polypropylène isotactique, *rapport de DEA, INPL*, Nancy (1991).



**CONCLUSION**

La microscopie à force atomique a été utilisée pour étudier tout d'abord la morphologie cristalline de polypropylène isotactique intrudé non déformé puis les mécanismes de plasticité mis en jeu lorsque le polymère semi-cristallin est soumis à un essai de cisaillement simple.

L'étude par microscopie à force atomique de la surface du polypropylène isotactique intrudé non déformé montre que la résolution lamellaire (20 nm) peut être atteinte de manière systématique à condition d'utiliser le microscope en mode Tapping. La dimension des zones observées doit être comprise entre  $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$  et  $(600 \times 600) \text{nm}^2$ .

La morphologie cristalline au cœur des plaques intrudées a été identifiée. Elle se caractérise par deux familles de sphérolites :  $\beta_{IV}$  et  $\alpha_I$ .

Les sphérolites  $\beta_{IV}$  sont formés de lamelles radiales issues d'un cœur réminiscent de l'axialite initial. La surface des lamelles n'est pas plane mais hélicoïdale. L'épaisseur moyenne des lamelles est égale à  $22 \pm 5 \text{ nm}$ . La morphologie lamellaire est très hétérogène : dans une région donnée des paquets de lamelles d'orientations différentes coexistent.

Les sphérolites  $\alpha_I$  sont constitués de deux familles de lamelles issues d'un cœur à l'image du quadrite initial. Quelle que soit la région de sphérolite, on observe un treillis très dense formé de lamelles radiales et de lamelles tangentielles faisant entre elles un angle de  $80^\circ$ . L'épaisseur des lamelles tangentielles ( $18 \pm 4 \text{ nm}$ ) est légèrement inférieure à celle des lamelle radiales ( $22 \pm 4 \text{ nm}$ ).

L'ensemble de ces résultats, après confrontation aux travaux antérieurs menés sur des échantillons cristallisés de manière isotherme, montre que la morphologie cristalline au cœur des plaques intrudées est voisine de celle observée dans des films cristallisés à une température de  $130^\circ \text{ C}$  environ.

La résolution lamellaire obtenue ayant permis l'observation de la morphologie de la surface du polypropylène isotactique intrudé, il nous a alors été possible d'étudier les mécanismes de plasticité.

Les éprouvettes ont été découpées au cœur des plaques intrudées et déformées par cisaillement simple. Deux taux de cisaillement ont été étudiés :  $\gamma = 0.5$  et  $1,0$ . La surface des échantillons a été polie et attaquée chimiquement pour révéler superficiellement la phase cristalline avant l'essai de cisaillement.

De façon générale, l'observation de la surface par microscopie à force atomique ne met pas en évidence la présence de cisaillement à l'intérieur des lamelles cristallines quels que soient le taux de cisaillement et le type de sphérolites. Cependant les sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$  ont un comportement différent à l'échelle lamellaire.

Dans les sphérolites  $\alpha$ , à un taux de cisaillement  $\gamma = 0.5$ , on observe une perte de la résolution lamellaire en raison de l'augmentation de rugosité de la surface par rapport à l'état non déformé. Là où localement la résolution est conservée, le treillis est inchangé après cisaillement. Pour  $\gamma = 1$ , la rugosité est telle que la résolution lamellaire s'avère tout aussi inaccessible, sauf dans la direction d'allongement. Les lamelles radiales orientées parallèlement à cette direction sont fragmentées dans les plans contenant l'axe moléculaire (perpendiculaires à la direction d'allongement). Les sphérolites  $\alpha$  accommodent donc le cisaillement appliqué non pas par cisaillement localisé dans les lamelles cristallines mais par endommagement. Le manque d'aptitude à la plasticité était toutefois prévisible dans la mesure où tout glissement facile des dislocations dans les lamelles radiales devient quasiment impossible dans les lamelles tangentielles et vice et versa. La perte de résolution lamellaire, même dans des zones observées de petite taille ( $600 \times 600 \text{ nm}^2$ ), reste cependant une énigme et semble indiquer une évolution complexe du treillis cristallin.

Dans le futur, une façon de clarifier ce phénomène serait d'étudier le comportement de sphérolites  $\alpha_{II}$ . Dans ces sphérolites, la densité de lamelles tangentielles est plus faible et varie avec la température de cristallisation  $T_c$ . En jouant sur  $T_c$ , il est possible de faire augmenter progressivement le taux de lamelles tangentielles et de suivre l'évolution des mécanismes de plasticité en fonction de ce taux.

Les sphérolites  $\beta$  se déforment plus facilement que les sphérolites  $\alpha$ . Au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente, on observe également un processus d'endommagement dans les zones situées le long de la direction d'allongement. Pour  $\gamma = 0.5$ , quelques fissures isolées traversent des paquets de lamelles dans les plans contenant l'axe moléculaire. Pour  $\gamma = 1$  le processus devient coopératif et on observe une déstructuration en plus petits blocs lamellaires. Un autre fait marquant est la formation de bandes de pliage ; ce mécanisme concerne les lamelles perpendiculaires au plan équatorial du sphérolite et orientées parallèlement à l'axe de compression. Localisé aux faibles taux de cisaillement, ce pliage devient coopératif quand  $\gamma$  augmente. Les segments pliés de la lamelle s'orientent de façon à ce que le glissement dans la lamelle devienne facile. Le pliage des lamelles cristallines n'est rendu possible que par la présence de la phase amorphe. Il ne s'apparente

pas à un phénomène d'endommagement. On l'a déjà observé dans le polyéthylène déformé en compression uniaxiale et son apparition a été reliée à du cisaillement localisé dans les lamelles cristallines.

En accord avec l'observation de la structure dans l'état non déformé, les observations par microscopie à force atomique des sphérolites  $\beta$  déformés montrent clairement que la coexistence de paquets de lamelles d'orientations différentes perturbe souvent le champ de contraintes appliqué à l'intérieur d'un paquet et que la déformation à l'intérieur de ce paquet ne reflète pas toujours le cisaillement macroscopique imposé.

L'absence de cisaillement localisé dans les lamelles cristallines pose question. En effet, compte-tenu du cisaillement appliqué, on pouvait s'attendre à voir se développer des bandes de cisaillement parallèles à la direction de cisaillement imposé. Au contraire, les sphérolites  $\beta$  se déforment par formation de bandes de pliage et par endommagement. Avançons une interprétation : le sphérolite  $\beta$  n'est pas seulement soumis à la cisssion appliquée mais également à une contrainte locale liée à son environnement, c'est à dire à la présence de sphérolites  $\alpha$  qui l'entourent . Ces sphérolites, de par leur structure en treillis ont peu d'aptitude à se déformer par cisaillement ; les sphérolites  $\beta$  se déforment sous l'effet d'une contrainte différente de la contrainte appliquée. Pour vérifier cette hypothèse, il suffirait de déformer par cisaillement simple des échantillons de polypropylène isotactique ne contenant que des sphérolites  $\beta$ .

Cette étude des mécanismes de plasticité par microscopie à force atomique est bien sûr un travail préliminaire et exploratoire. Les résultats sont positifs, ils pourront encore être complétés. Le mode opératoire choisi - déformation puis observation de mécanismes une fois la contrainte supprimée - nous prive de l'information sur le comportement de la phase amorphe qui relaxe. Un des buts de ce travail était de nous assurer de la pertinence de l'utilisation de la microscopie à force atomique pour l'étude de la plasticité. Ceci étant vérifié, une future étape consistera à observer in-situ l'évolution de la structure cristalline d'un polymère sous contrainte.

**ANNEXES**

## 1. MISE EN EVIDENCE DE LA CRISTALLINITE DES POLYMERES : LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Les premières expériences ayant montré l'existence d'un ordre cristallin tridimensionnel dans les polymères utilisaient la diffraction des rayons X aux grands angles. C'est encore une méthode de choix pour l'étude de la cristallinité dans un matériau.

Le principe consiste à bombarder un matériau avec un faisceau monochromatique de rayons X faisant un angle  $\theta$  avec la normale au plan de l'échantillon.  $\theta$  est l'angle de Bragg, choisi de tel sorte que la loi  $2d\sin\theta = n\lambda$  soit vérifiée ( $d$  = distance entre 2 plans réticulaires du cristal considéré,  $\lambda$  = longueur d'onde du faisceau X) [1]. Un compteur recueille les rayons X diffractés (ou réfléchis) sortant de l'échantillon étudié et faisant un angle  $2\theta$  avec le rayon incident. Si l'on fait varier  $\theta$  (méthode du cristal tournant, voir figure 2), on s'aperçoit qu'il n'y a que pour quelques valeurs de  $\theta$  bien déterminées - celles qui satisfont la loi de Bragg - que le faisceau réfléchi donne une tache de diffraction intense, donc un "pic de diffraction" sur le diagramme de diffraction  $I = f(\theta)$ .

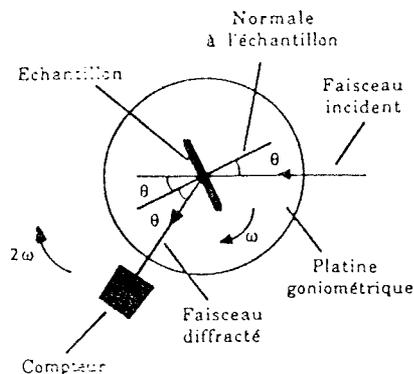


figure 1 : diffractomètre à compteur

Les valeurs des angles  $\theta$  donnent accès aux paramètres cristallographiques de la maille cristalline, les intensités  $I(\theta)$  correspondantes donnent le motif cristallin (position des atomes dans la maille).

Dans le cas d'un matériau totalement cristallin, par exemple un métal, on observe des pics étroits et élevés à des angles  $\theta$  bien déterminés, tel celui de la figure 3 (KBr).

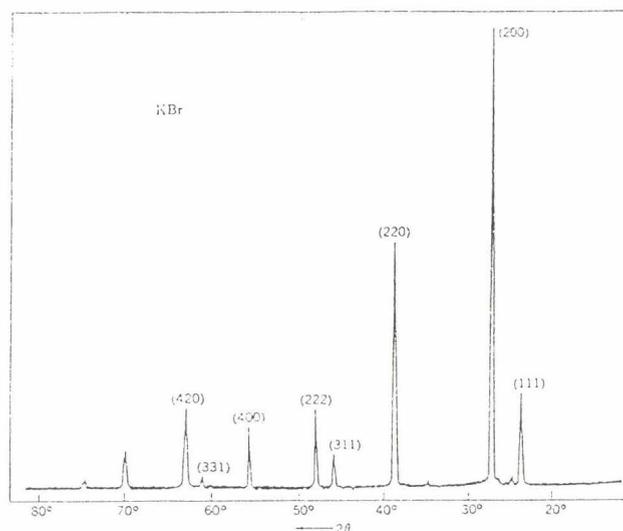


figure 2 : diagramme de réflexion X par une poudre de KBr, montrant les raies caractéristiques d'un réseau cfé.

Les expériences de diffraction des rayons X montrent que certains polymères sont totalement amorphes : le spectre  $I(\theta)$  se présente comme un halo très large, caractéristique de l'interaction des rayons X avec une structure totalement désordonnée (figure 3, [2]).

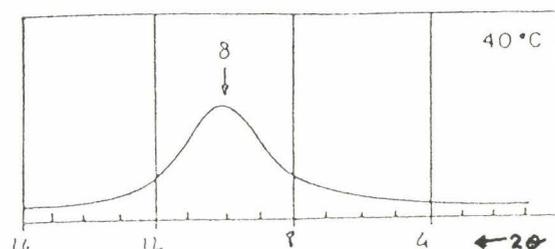


figure 3 : diagramme de diffraction X par un polymère amorphe : forme  $\delta$  (amorphe) du nylon 6 moulé par injection (trempe) et recuit à  $40^\circ\text{C}$

Enfin, dans le cas d'un polymère semi-cristallin, on obtient un diffractogramme X qui a l'allure de celui montré sur la figure 5, qui représente le profil de diffraction X du polypropylène  $\alpha$  [3]. Ce diffractogramme présente des pics, indices d'une cristallinité dans le matériau considéré. Toutefois, ces pics sont larges (contrairement aux pics de diffraction d'un métal, fig. 3) et se superposent à un halo très large caractéristique de l'interaction des rayons X avec une structure amorphe. Le polymère considéré apparaît recèle une phase cristalline et une phase amorphe.

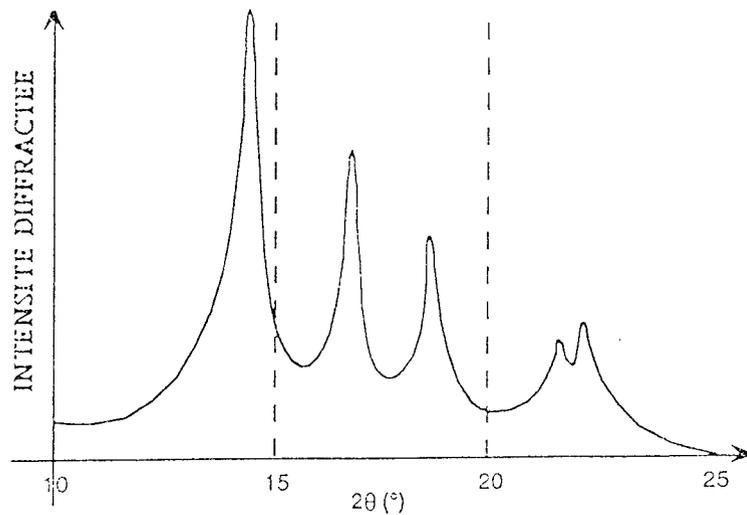


figure 4 : profil de diffraction X du polypropylène  $\alpha$ .

#### . *Diffraction des rayons X aux petits angles (S.A.X.S.)*

Dans ce cas, les entités diffractantes ne sont plus les plans réticulaires mais les lamelles cristallines. En effet, des angles de Bragg inférieurs à  $1^\circ$  correspondent à des distances de Bragg de quelques dizaines de nanomètres, caractéristiques de la période d'empilement des cristaux lamellaires. Cette technique permet d'accéder à des paramètres tels que la longue période caractéristique d'un arrangement cristallin, par exemple la distance interlamellaire.

#### . *Analyse des textures cristallines*

Basée sur une méthode de diffraction des rayons X, cette technique consiste à recueillir les faisceaux diffractés par des plans de type  $\{hkl\}$  présélectionnés. En vue d'explorer toutes les directions de l'espace, l'échantillon est soumis à deux rotations, polaire et azimutale, qui permettent d'enregistrer l'intensité de rayons X diffractés par l'échantillon en plusieurs centaines de positions différentes. Après traitement des informations brutes recueillies, on peut déterminer des fonctions d'orientation cristallines et caractériser la distribution des cristallites dans un échantillon. Les travaux de Dahoun [4] présentent une description précise de cette méthode et des informations que l'on peut en tirer.

## 2. LES FORCES D'INTERACTION POINTE-SURFACE (dans le cadre de la microscopie à force atomique)

Deux types de forces sont mises en jeu lors de l'approche de la pointe au "contact" de l'échantillon [5, 6, 7, 8, 9, 10]. Sont exposées ici les principales interactions intervenant en AFM de contact lors de l'approche de la pointe et à l'équilibre de la pointe au contact de la surface. Dans le présent descriptif théorique, nous nous situons à un niveau atomique, et considérons donc des forces interatomiques (des sommations d'interactions de paires permettent d'accéder à des valeurs de la force de type contact sphère-plan). Il sera fait abstraction des forces de type électromagnétique ; celles-ci n'interviennent que dans la microscopie à effet tunnel.

Les deux interactions à considérer sont :

### . *Forces de Van der Waals :*

Ces forces attractives à longue portée (0,2 nm à 20 nm) agissent entre tous les types d'atomes et de molécules ; elles sont principalement de trois origines :

- ◆ Induction : interaction entre molécules polaires et non polaires (interaction de Debye)
- ◆ Orientation : interaction de type dipôle-dipôle (interaction de Keesom)
- ◆ Dispersion (d'origine quantique) : tout atome non polaire possède un moment dipolaire instantané donné par la position instantanée de ses électrons autour du noyau, d'où une interaction instantanée attractive par polarisation des proches voisins.

Sauf dans le cas de très petites molécules fortement polarisées, comme la molécule d'eau, ce sont les forces de dispersion qui apparaissent prédominantes.

On peut donner une formulation de toutes ces interactions :

$$W_{vdw} = - [C_{induction} + C_{orientation} + C_{dispersion}] / r^6 = - C_{vdw} / r^6$$

où  $r$  est la distance entre les deux corps considérés.

### . *Forces répulsives à courte distance :*

Le modèle des sphères dures est une bonne approximation de l'interaction répulsive entre deux corps en contact : quand deux atomes sont distants de  $r < \sigma$ , ( $\sigma$  = rayon de Van der Waals  $\approx 0,2$  nm), ils subissent une très forte répulsion (principe de Pauli : on ne peut

avoir deux électrons dans le même état quantique). Le potentiel de sphères dures est donc du type  $W_{\text{sph.dures}} = (r_0/r)^n$  avec  $n$  grand. Un potentiel de type Lennard-Jones ( $9 < n < 12$ ) est une bonne approximation.

L'interaction pointe-ressort résulte donc de l'action combinée ces interactions de Van der Waals et des forces répulsives à courte portée. Diverses modélisations sont possibles, selon l'ordre de grandeur considéré :

Si l'on considère une interaction atome-atome, l'énergie d'interaction sera du type

$$W_{\text{pointe-surface}} = -A/r^6 + B/r^{12} \quad (\text{potentiel 6-12})$$

L'approximation par une interaction sphère-plan permet des simplifications [11].

La figure 5 représente le "potentiel 6-12", elle précise en outre les domaines de travail de chaque mode AFM (contact et non contact).

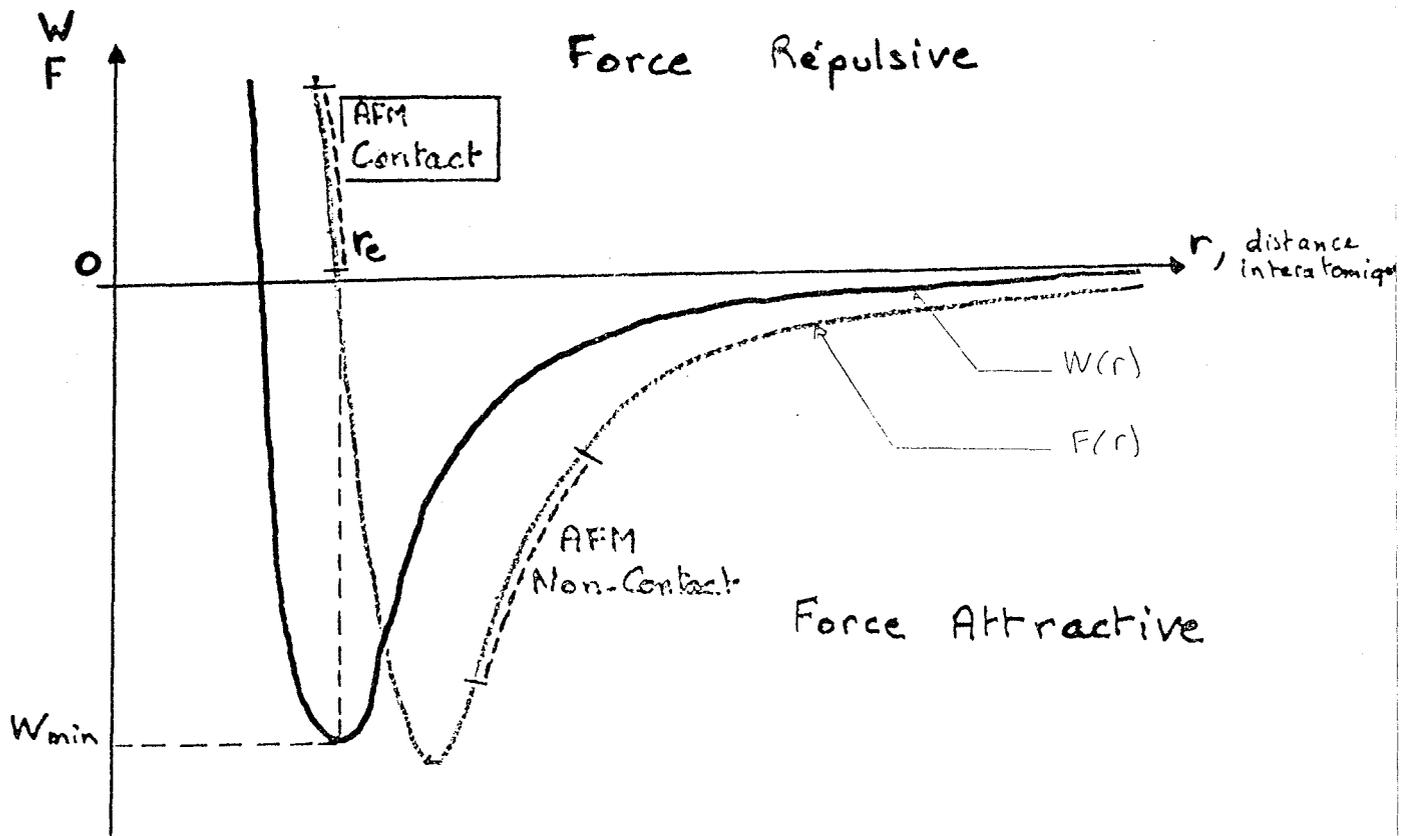


figure 5 : potentiel "6-12"

Ces données permettent de comprendre les variations de la courbe de déflexion du ressort (microlevier) de l'AFM/mode contact en fonction de sa distance à la surface. La figure 6 représente la courbe typique de la variation de la déflexion du levier en fonction de son éloignement par rapport à la surface. Cette courbe dite de "calibration de la force" est accessible à l'utilisateur de l'AFM dans le logiciel, après engagement de la pointe. Pour une bonne compréhension, précisons dès-à-présent que la le ressort AFM est fixe en z. C'est une cale piézoélectrique qui supporte l'échantillon étudié et permet d'assurer le déplacement vertical de celui-ci, donc l'approche pointe-surface.

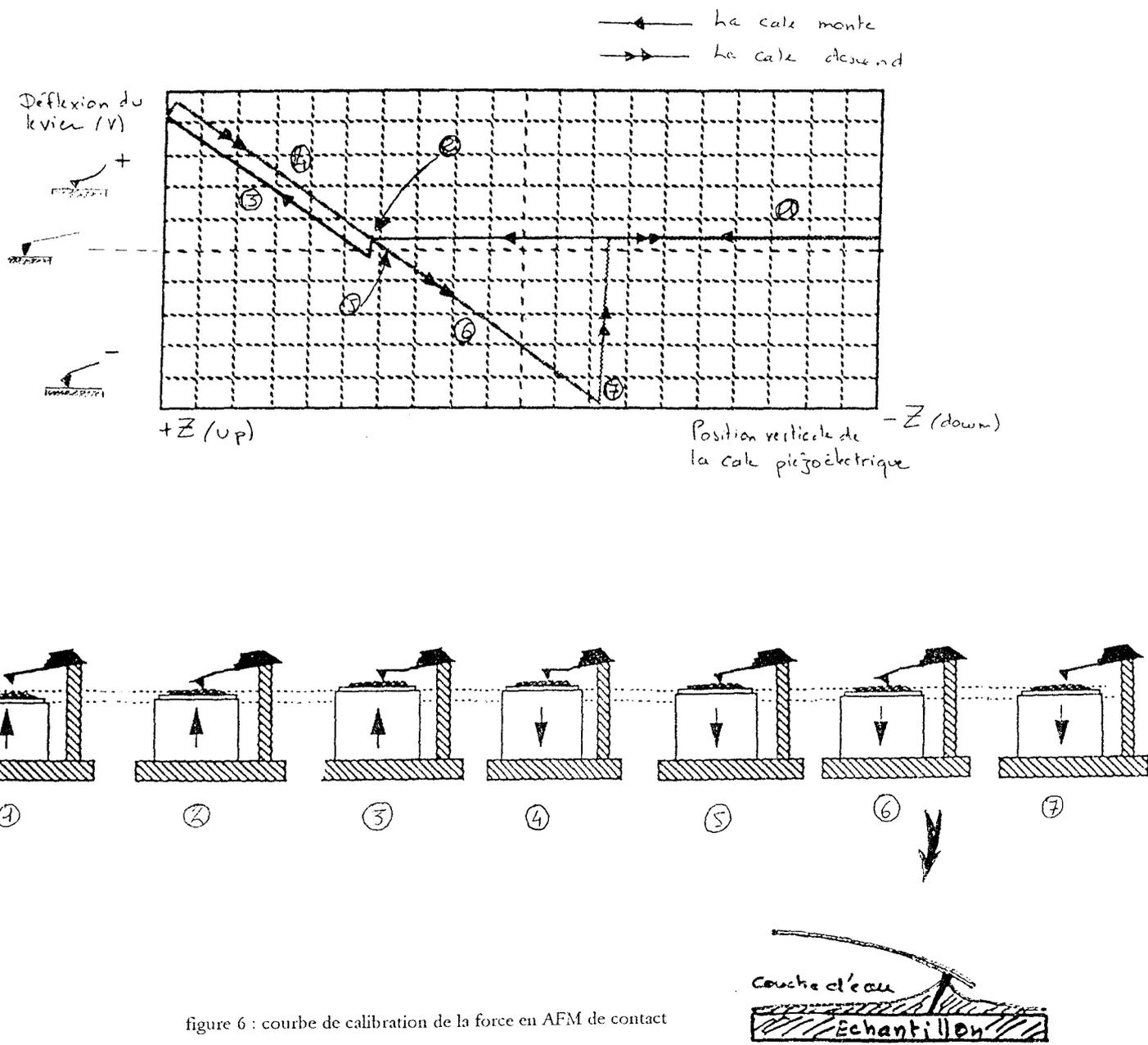
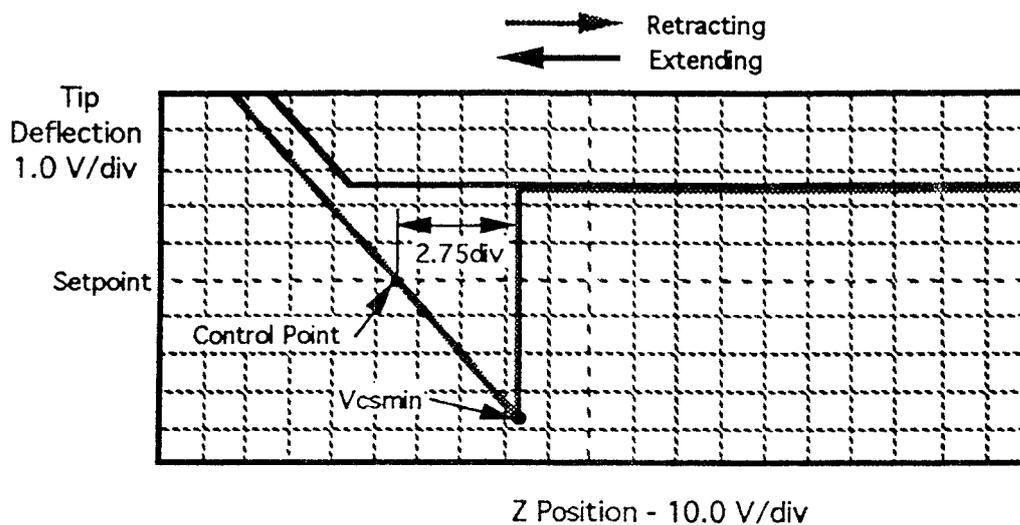


figure 6 : courbe de calibration de la force en AFM de contact

- Position 1 : Pointe éloignée de la surface (ressort au repos). La cale entame son approche.
- Position 2 : Pointe proche de l'échantillon. Elle est brutalement attirée par la surface (léger "décrochement").
- Position 3 : La cale poursuit sa montée, le ressort est défléchi vers le haut.
- Position 4 : La cale est arrivée en bout de course, son mouvement vertical s'inverse. Le ressort "colle" à la surface (forces répulsives).
- Position 5 : En cette position, la déflexion du ressort est nulle.
- Position 6 : Phénomènes d'adhésion (ménisque d'eau , contamination superficielle) font que la pointe reste au contact de la surface (forces attractives) → hystérésis sur la courbe.
- Position 7 : les forces répulsives sont supérieures aux forces attractives → séparation pointe-surface, retour à la situation 1.

Remarque : on peut utiliser la courbe de calibration pour déterminer la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon (ceci requiert de connaître la constante de raideur  $k$  du levier).



$$F = k \Delta z$$

Where:

$$k = 0.6 \text{ N/m}$$

$$Z \text{ piezo sensitivity} = 2 \text{ nm/V}$$

$$\Delta z = 2.75 \text{ div} \times 10.0 \text{ V/div} \times 2 \text{ nm/V} = 55 \text{ nm}$$

$$F = 0.6 \text{ N/m} \times 55 \text{ nm} \\ = 33 \text{ nN}$$

$$F = k \Delta z = k \Delta v \cdot (dz/dv)$$

$dz/dv$  est la pente de la courbe du signal de déflexion

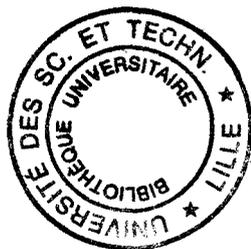
$\Delta v$  est la différence entre  $V_{csmin}$  ( $F = 0$ ) et l'axe horizontal central (point de fonctionnement).

$k$  a ici la valeur  $0,6 \text{ N/m}$

figure 7 : calcul de la force d'interaction d'après la courbe de calibration (notice NII p 97).

### 3. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Kittel, C., *Physique de l'état solide*, 5<sup>ème</sup> édition, Dunod Université, p 33-70 (1983)
- [2] Geil, P.H., *Polymer Single Crystals*, Interscience Publishers, New York (1963).
- [3] Staniek, E., Etude des mécanismes de déformation du polypropylène dans un complexe métal-polymère, *thèse de l'USTL* (1995).
- [4] Dahoun, A., Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple, *thèse de l'INPL* (1992).
- [5] Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, Londres (1991)
- [6] Noguera, C., Forces Between surfaces, *Ecole d'Oleron* (1991)
- [7] Hartmann, U., Theory of Van der Waals microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, (1991) 465.
- [8] Ciraci, S., Atomic-scale tip-sample interactions and contact phenomena, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 16.
- [9] Hartmann, U., Intermolecular and surface forces in non contact scanning force microscopy, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 59.
- [10] Hao, H.W., Baro, A.M., Saenz, J.J., Electrostatic and contact forces in force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 1323.
- [11] Bourdieu, L., Structure et élasticité des films d'amphiphiles, *Thèse Univ. P. et M. Curie - Paris VI* (1993).



## RESUME

La microscopie à force atomique en mode Tapping a été utilisée pour étudier la morphologie cristalline du polypropylène isotactique intrudé non déformé puis déformé plastiquement par cisaillement simple.

Deux types de sphérolites sont présents dans le matériau : "alpha un" (structure monoclinique) et "beta quatre" (hexagonale). Le mode Tapping a permis d'observer l'arrangement lamellaire dans les sphérolites (résolution 20 nm). Les sphérolites beta sont constitués de lamelles radiales issues d'un cœur réminiscent de l'axialite initial. Les sphérolites alpha sont formés d'un treillis de lamelles radiales et tangentielles. Leur développement est initié par la formation de quadrites. Les structures observées sont similaires à celles identifiées dans des films cristallisés à 130 °C.

L'observation des surfaces d'échantillons déformés n'a pas révélé de cisaillement dans les lamelles. Quel que soit le taux de cisaillement (0,5 ou 1,0), on perd de la résolution dans les sphérolites alpha (forte rugosité). Le treillis est inchangé après déformation à un taux de 0,5. Pour un taux de 1,0, les lamelles se fragmentent dans les directions d'allongement et de cisaillement appliqué. Ces structures accommodent la déformation par des mécanismes d'endommagement. La déformation des sphérolites beta est plus facile. Les lamelles se fragmentent, sporadiquement dans la direction du cisaillement appliqué, de manière coopérative selon la direction d'allongement. Dans la direction de compression, elles sont soumises à des processus de pliage, coopératifs à taux élevé (1,0).

L'interprétation des mécanismes est compliquée par trois paramètres : l'attaque acide effectuée pour révéler les morphologies, les hétérogénéités locales d'orientations lamellaires et la présence de deux formes sphérolitiques très différentes.

Cette étude exploratoire montre la pertinence de la microscopie à force atomique en mode Tapping pour l'observation de surfaces de matériaux polymères non modèles, jusqu'ici peu étudiés.

## MOTS-CLES

Polymère - polypropylène isotactique - sphérolite - morphologie lamellaire - déformation plastique - microscopie à force atomique

## ABSTRACT

Atomic force microscopy in TappingMode was used to study the crystalline morphologies of bulk intruded isotactic polypropylene both undeformed and plastically deformed by simple shear.

Two types of spherulites exist in the material, respectively "alpha one" (monoclinic form) and "beta four" (hexagonal). TappingMode allowed us to image the lamellar stacking inside the spherulites (resolution 20 nm). Beta spherulites are made of radial lamellae growing from a core which is a reminiscence of the initial axialite. Alpha spherulites consist in a cross-hatch of radial and tangential lamellae. They are initiated by the development of an initial quadrite. Observed structures are very similar to those observed in isothermally crystallized films at 130 °C.

No evidence of intralamellar shear has been revealed in deformed samples. At any strain level (0,5 or 1,0), resolution is poor in alpha spherulites. For a level of 0,5, the cross-hatch has not undergone evident alteration. For a level of 1,0, SFM reveals the presence of fragmentation in the tensile and applied shear directions. Alpha structures undergo the plastic deformation by damage mechanisms.

Beta spherulites deformation is easier. SFM observations reveal the presence of cracks, sporadic in applied shear direction, more co-operative in tensile direction. Lamellae are submitted to folding mechanisms in compression direction, co-operative at strong shear strain level (1,0).

These intricate mechanisms strongly depend on three parameters : acid-etching performed to reveal lamellar morphologies, local changes in lamellar orientations, the presence of two different phases.

Nevertheless, TappingMode appears to be a powerful tool for the observation of this type of material, subjected to few studies until now.

## KEYWORDS

Polymer - isotactic polypropylene - spherulite - lamellar morphology - plastic deformation - atomic force microscopy