

the 20 000 409

50376
1999
169



USTL

Université des Sciences et Technologies de Lille

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide

N° d'ordre : 2554

THÈSE

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

Vincent FERREIRO



Etude par Microscopie à Force Atomique des mécanismes de
plasticité dans les polymères semi-cristallins à liaisons
hydrogène

Soutenue le 09 Juillet 1999 devant la Commission d'Examen

B. ESCAIG	Professeur U.S.T.Lille	Président
J.Y. CAVAILLÉ	Professeur INSA de Lyon	Rapporteur
B. LOTZ	Directeur de Recherche C.N.R.S. ICS Strasbourg	Rapporteur
C. FRÉTIGNY	Chargé de recherche C.N.R.S., ESPCI Paris VI	Examineur
L. LÉGER	Professeur Collège de France, Paris	Examineur
R. SÉGUÉLA	Directeur de Recherche C.N.R.S., INSA de Lyon	Examineur
G. COULON	Professeur U.S.T.Lille	Directeur de thèse

A mes Parents,
A Marie-Anne,
A toute ma famille.

....

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, dirigé par Monsieur Jean-Louis Farvacques, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie Monsieur Bertrand Escaig, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir accepté de présider le jury et pour l'intérêt tout particulier qu'il a accordé à mes travaux.

Mes remerciements vont également à Messieurs Bernard Lotz, Directeur de Recherche à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg, et Jean-Yves Cavaillé, Professeur à l'INSA de Lyon, pour l'intérêt accordé à cette étude et pour m'avoir fait l'honneur d'en être rapporteurs.

Je suis également très honoré par la présence à ce jury de Liliane Léger, du "Collège de France", Professeur à Orsay, et de Christian Fréty, Chargé de Recherche au CNRS à l'Ecole Supérieure Physique Chimie Industrielles de Paris.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Roland Séguéla, Directeur de Recherche à l'INSA de Lyon, pour sa disponibilité, ses conseils et les nombreuses discussions qu'on a pu avoir. Je voudrais lui témoigner ma très profonde reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent aussi à Jacky Laurentz, Ingénieur d'étude au LASIR, qui m'a appris à utiliser le microspectroscopie Raman confocal et à Christophe Depecker, Chargé de Recherche au CNRS, pour les discussions quotidiennes concernant l'interprétation de ces spectres Raman. Merci aussi à Valérie Guillon pour avoir réalisé les observations en microscopie électronique et à Jean-Michel Gloaguen, Maître de conférence à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour sa gentillesse et pour m'avoir fait partager ses connaissances.

Je remercie Jean-Marc Lefebvre, Directeur de Recherche au CNRS, pour nous avoir fourni les matériaux. Merci à lui, pour sa bonne humeur et l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et ma gratitude à Ghislaine Coulon, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour avoir dirigé cette étude avec beaucoup de compétence, de gentillesse et d'efficacité. Qu'elle soit remerciée également pour la confiance qu'elle m'a sans cesse témoignée. L'intérêt qu'elle a porté à cette étude, les conseils qu'elle m'a prodigués et les fructueuses discussions ont permis l'aboutissement de ce mémoire.

Enfin, je tiens à ajouter une pensée amicale à tout le personnel du laboratoire : Chercheurs, Techniciens et thésards qui ont su créer une ambiance de travail chaleureuse. Une pensée plus particulière à Yan Pennec, Valérie Miri et Franck Béclin pour leur gentillesse, leur bonne humeur et leur disponibilité.

Sommaire

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE I : POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS ; STRUCTURE – MORPHOLOGIE – DÉFORMATION PLASTIQUE

I- STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES POLYMÈRES À L'ÉTAT CONDENSÉ	3
I- 1. STRUCTURE CRISTALLINE DES POLYMÈRES	3
I- 2. MORPHOLOGIE CRISTALLINE : CAS DES MONOCRISTAUX	5
I- 3. MORPHOLOGIE CRISTALLINE DANS LE CAS DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS	7
I- 3.1. <i>Observation à grande échelle</i>	8
I- 3.2. <i>Observation à petite échelle – cinétique de nucléation et croissance – structure lamellaire</i>	9
II- DÉFORMATION PLASTIQUE DES POLYMÈRES	13
II- 1. LES MODES DE DÉFORMATION PLASTIQUE DES POLYMÈRES AMORPHES VITREUX	13
II- 1.1. <i>La formation de craquelures</i> :.....	13
II- 1.2. <i>Le cisaillement</i>	14
II- 2. DÉFORMATION PLASTIQUE DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS	15
II- 2.1. <i>Déformation des sphérolites</i>	15
II- 2.2. <i>Transformation du sphérolite en microfibrilles</i>	17
II- 2.3. <i>Déformation plastique des lamelles cristallines</i>	20
II- 2.4. <i>Déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins</i>	29
III- BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	34

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'OBSERVATION

I- LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE	36
I- 1. INTRODUCTION	36
I- 2. PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE DE CONTACT	37
I- 3. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	42

I- 3.1. Schéma général.....	42
I- 3.2. Dispositif de mesure des forces interatomiques	43
I- 3.3. Mesures topographiques en mode contact	44
I- 4. INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE MACROSCOPIQUE.....	48
I- 4.1. Ressort et pointes AFM.....	48
I- 4.2. Influence de la géométrie macroscopique de la pointe et de la surface.....	50
I- 5. DOMAINES D'UTILISATION ET LIMITATIONS DE LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE	52
I- 6. AFM EN MODE INTERMITTENT.....	53
I- 6.1. Apport du mode intermittent par rapport au mode contact pour notre étude :	54
I- 6.2. Principe de fonctionnement	55
II- LA MICROSCOPIE RAMAN.....	65
II- 1. INTRODUCTION	65
II- 2. INSTRUMENTATION.....	66
III- BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....	68

CHAPITRE III : STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES POLYMÈRES ÉTUDIÉS

I- LES COPOLYMÈRES ÉTHYLÈNE / ALCOOL VINYLIQUE (EVOH)	71
I- 1. STRUCTURE CRISTALLINE : BIBLIOGRAPHIE	71
I- 2. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES COPOLYMÈRES EVOHS UTILISÉS :	73
I- 2.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	73
I- 2.2. Structure cristalline	75
I- 3. MORPHOLOGIE CRISTALLINE DE LA SURFACE DES EVOHS OBSERVÉE PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE	75
I- 3.1. Morphologie de la surface des films "cast"	75
I- 3.2. Effets des cinétiques de cristallisation sur la morphologie des EVOHS	77
II- LE POLYAMIDE-6 (PA6).....	86
II- 1. STRUCTURE CRISTALLINE : BIBLIOGRAPHIE	86
II- 1.1. Structure α	87
II- 1.2. Structure γ	88
II- 1.3. Structure β	90
II- 2. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES FILMS DE PA6 UTILISÉS	94

II- 2.1. Propriétés viscoélastiques dynamiques [9]	95
II- 2.2. Détermination de la composition structurale des échantillons étudiés	95
II- 2.3. Comportement thermique	100
II- 3. CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE CRISTALLINE DE SURFACE DES FILMS DE PA6 PAR AFM.....	102
II- 3.1. Morphologie cristalline de la surface des films "cast" observée par AFM	102
II- 3.2. Observation et caractérisation des sphérolites du film "cast" de PA6-IV	104
II- 3.3. Effets de la cinétique de cristallisation sur la structure et la morphologie des films de PA6	107
II- 3.4. Observation par imagerie Raman confocale de la répartition des trois structures cristallines au sein de la morphologie cristalline du PA6-IV	113
III- BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	117

CHAPITRE IV : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉFORMATION PLASTIQUE DES POLYMÈRES À LIAISONS H

I- INTRODUCTION.....	119
II- ANALYSE DU COMPORTEMENT PLASTIQUE EN TRACTION UNIAXIALE	120
II- 1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.....	120
II- 2. DÉFORMATION DES FILMS "CAST" DE PA6-IV CONTENANT 6 % D'HUMIDITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	122
II- 2.1. Courbes contrainte nominale - déformation nominale	122
II- 2.2. De l'échelle macroscopique à l'échelle mésoscopique	124
II- 2.3. Echelle microscopique et nanoscopique	131
II- 2.4. Influence de la structure cristalline du PA6 sur la déformation.....	150
II- 3. INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ SUR LA DÉFORMATION DES FILMS DE PA6-IV	152
II- 3.1. Courbes contrainte-déformation.....	152
II- 3.2. Comportement du PA6-IV avec 0% d'humidité.....	157
II- 3.3. Observation par AFM du cisaillement dans une texture orientée	164
II- 4. DÉFORMATION DES COPOLYMÈRES D'EVOH.....	169
III- BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	173

CHAPITRE V : DISCUSSION	174
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V.....	192
CONCLUSION GÉNÉRALE	193
ANNEXES	196

Introduction

Les procédés de mise en œuvre des polymères semi-cristallins (étirage uniaxial et/ou biétirage de films, moulage, ...) sont liés à l'aptitude du matériau à se déformer plastiquement. La compréhension de leur comportement mécanique macroscopique implique l'étude des mécanismes de plasticité à toutes les échelles : sphérolites, paquets de lamelles cristallines, lamelles individuelles, macromolécules.

Un grand nombre de travaux a été consacré à l'étude du comportement mécanique des polymères semi-cristallins. La plupart d'entre eux ont été menés essentiellement dans le domaine des grandes déformations. Par contre, peu d'approches expérimentales ont essayé de clarifier l'initiation des mécanismes de plasticité responsables de l'écoulement plastique du polymère.

L'étude des mécanismes de plasticité a été principalement faite par des techniques indirectes telles que la diffraction des rayons X et la biréfringence. De par la nature même de ces techniques, les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence les mécanismes de plasticité actifs dans la seule phase cristalline du polymère. De nombreux modèles théoriques de mécanismes de plasticité des polymères semi-cristallins ont été déduits de ces résultats.

La phase amorphe a souvent été considérée comme jouant un simple rôle de transfert de contrainte entre les lamelles cristallines du polymère. Cependant, dès lors que le taux de cristallinité du polymère est faible, l'influence du comportement plastique de la phase amorphe lors de la déformation du polymère semi-cristallin ne peut pas être écartée.

Dans les polymères amorphes vitreux, lors de leur déformation plastique, différents micromécanismes de plasticité permettant de dissiper de l'énergie peuvent être mis en jeu par le matériau selon la nature du polymère et le mode de sollicitation. Deux mécanismes ont souvent été observés : le cisaillement qui se manifeste par la propagation de bandes de cisaillement plus ou moins diffuses dans tout le matériau et la formation de craquelures perpendiculairement à l'axe de traction.

Le but de ce travail est d'étudier l'initiation et la propagation des mécanismes de plasticité responsables de la déformation plastique d'un polymère semi-cristallin à liaisons hydrogène : le polyamide 6. Notre objectif est de répondre aux questions suivantes : y-a-t-il comme dans le cas des polymères amorphes, l'apparition de bandes de cisaillement lors de la déformation plastique d'un polymère semi-cristallin ? Si tel est le cas, ces bandes sont-elles pour autant initiées dans l'amorphe ?

Pour répondre à ces questions, il était nécessaire d'utiliser une technique qui permette de visualiser directement les mécanismes de plasticité aussi bien dans la phase cristalline, que dans la phase amorphe. D'autre part, il était impératif que cette technique soit capable d'imager les mécanismes de plasticité à toutes les échelles allant de quelques nanomètre (lamelles) à quelques dizaines de microns (sphérolites).

Notre choix s'est porté sur la microscopie à force atomique. Celle-ci permet d'obtenir une image tridimensionnelle de la surface du polymère à toutes les échelles. On peut espérer ainsi voir l'émergence de bandes de cisaillement ou bien l'apparition de fragmentations sur la surface.

Le premier chapitre tentera de rassembler les connaissances expérimentales et théoriques sur la morphologie, la structure et la déformation plastique des polymères semi-cristallins en général. Nous ferons à la fin de ce chapitre un état des lieux sur les observations et les interprétations des mécanismes de plasticité dans le cas des polyamides. Nous présenterons dans un deuxième chapitre les techniques d'observation utilisées pour caractériser la structure et la morphologie cristalline des polymères étudiés. Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation structurale et morphologique des polymères dans leur état non-déformé. La visualisation des mécanismes de plasticité par microscopie à force atomique dans les échantillons déformés par traction uniaxiale sera décrite dans le chapitre quatre. Dans le dernier chapitre, nous discuterons des résultats et nous essaierons de conclure en insistant sur le fait que le comportement de la phase amorphe à la déformation plastique des polymères semi-cristallins ne doit pas être négligé.

Polymères semi-cristallins
Structure-Morphologie-
Déformation plastique

CHAPITRE I : POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS ; STRUCTURE – MORPHOLOGIE – DÉFORMATION PLASTIQUE

I- STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES POLYMÈRES À L'ÉTAT CONDENSÉ	3
.....	
I- 1. STRUCTURE CRISTALLINE DES POLYMÈRES	3
I- 2. MORPHOLOGIE CRISTALLINE : CAS DES MONOCRISTAUX.....	5
I- 3. MORPHOLOGIE CRISTALLINE DANS LE CAS DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS	7
I- 3.1. Observation à grande échelle	8
I- 3.2. Observation à petite échelle – cinétique de nucléation et croissance – structure lamellaire	9
II- DÉFORMATION PLASTIQUE DES POLYMÈRES	13
II- 1. LES MODES DE DÉFORMATION PLASTIQUE DES POLYMÈRES AMORPHES VITREUX.....	13
II- 1.1. La formation de craquelures :	13
II- 1.2. Le cisaillement	14
II- 2. DÉFORMATION PLASTIQUE DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS.....	15
II- 2.1. Déformation des sphérolites	15
II- 2.2. Transformation du sphérolite en microfibrilles.....	17
II- 2.3. Déformation plastique des lamelles cristallines.....	20
II- 2.4. Déformation de la phase amorphe confinée dans les polymères semi-cristallins	29
III- BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	34

La structure des polymères amorphes peut être, à l'échelle moléculaire, entièrement définie par la conformation et les dimensions moyennes de la chaîne macromoléculaire. Il n'en est pas de même pour les polymères cristallisés pour lesquels trois échelles d'organisation sont en général distinguées : (a) la structure cristalline à l'échelle de quelques angströms qui caractérise la conformation de la chaîne et l'empaquetage de chaînes voisines, (b) à plus grande échelle l'organisation de ces chaînes en lamelles cristallines, lamelles dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm (c) l'arrangement de ces lamelles dans des éléments plus complexes (de l'ordre des microns ou du millimètre) est définie par la morphologie (sphérolitique, fibrillaire, etc ...).

Alors que la structure cristalline ne peut être modifiée que dans des cas particuliers, la texture et la morphologie des polymères cristallins peuvent être changées, parfois dans de larges limites, grâce à des traitements physiques ou mécaniques appropriés. Etant données les implications technologiques qui en découlent (contrôle et amélioration des conditions de mise en oeuvre ou des propriétés), il n'est pas étonnant que l'étude des diverses échelles d'organisation des polymères cristallins soit un domaine de recherche vivant et varié, qui a vu des développements spectaculaires durant ces dernières années.

I- Structure et morphologie des polymères à l'état condensé

I- 1. Structure cristalline des polymères

Un polymère est un matériau formé de chaînes macromoléculaires dont la longueur peut atteindre plusieurs microns. Une macromolécule est constituée par l'enchaînement répétitif d'atomes ou groupements atomiques liés les uns aux autres en un nombre suffisant pour que ses propriétés ne varient pas de manière significative par suppression ou addition d'une ou plusieurs unités constitutives. Ces enchaînements peuvent, suivant le mode de synthèse utilisé, conduire à la formation d'homopolymères, copolymères statistiques, à blocs ou greffés.

Le caractère amorphe ou cristallin des matériaux polymères est déterminé par la configuration et la conformation des macromolécules qui le constituent.

Par configuration, on entend les différents arrangements spatiaux que peuvent présenter les groupes moléculaires en fonction de la géométrie atomique de leurs constituants. C'est ce que l'on appelle la tacticité d'un polymère : configuration isotactique, syndiotactique ou atactique. Dans la configuration isotactique du polypropylène, tous les groupes méthyles sont du même côté du plan formé par le squelette carboné. Dans sa configuration syndiotactique, les constituants H et CH₃ 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 CH₃.

La conformation est relative aux arrangements spatiaux des groupes 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 le squelette carboné d'une macromolécule est dans un plan, on dit que celui-ci est en conformation de zig-zag planaire. Dans le cas du polypropylène isotactique, la conformation la plus stable est obtenue lorsque le squelette carboné génère une hélice de type 3₁ (3 unités méthyles par pas).

En revanche, une configuration atactique ou une conformation en pelote statistique est caractéristique de l'état amorphe. La condition de tacticité n'est cependant pas très restrictive lorsque les dimensions des différents groupements attachés au squelette sont comparables. C'est le cas des groupements H et OH dans l'alcool vinylique.

De façon générale, on peut dire que tous les défauts dans la structure chimique de la chaîne apparaissent comme défavorables à la cristallisation. Leurs principaux effets sont :

- de limiter, voire d'empêcher la cristallisation,
- d'affecter la perfection des cristaux.

Parmi les irrégularités les plus fréquentes, on peut citer :

- les irrégularités dans les enchaînements de motifs monomères, de type tête à tête ou queue à queue.
- la copolymérisation à arrangement aléatoire. Les copolymères à arrangement aléatoire de propylène et d'éthylène contenant quelques pour-cent en masse d'éthylène peuvent cristalliser, mais sont moins cristallins que le polypropylène homopolymère. Au-delà d'un certain taux, ils sont amorphes.
- les ramifications. Le polyéthylène basse densité ramifié est moins cristallin que le polyéthylène haute densité, linéaire.

La régularité de la structure chimique est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente. Ainsi, certains polymères capables de cristalliser, comme le polyéthylène téréphtalate (PET), peuvent être trempés à l'état amorphe si la vitesse de refroidissement est suffisamment importante.

La semi-cristallinité d'un polymère apparaît comme un état où coexistent des parties amorphes et cristallines, avec divers degrés possibles dans l'ordonnement. On peut alors définir ce que l'on appelle le taux de cristallinité (χ) du polymère qui rend compte du pourcentage de cristal par rapport à l'amorphe.

Si toutes les conditions optimales de cristallisation vues-ci-dessus sont vérifiées, on obtient alors des valeurs du taux de cristallinité χ comprises entre 0,4 – 0,95. Dans le polyéthylène, les valeurs de χ sont de l'ordre de 0,9 [1].

I- 2. Morphologie cristalline : cas des monocristaux

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

Jusqu'en 1957, la cristallisation des polymères s'interprétait par le modèle des "micelles frangées" [3]. En 1957, Keller [4] a réussi 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 ($c < 0,1$ % molaire) 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 en transmission montrèrent que les monocristaux obtenus étaient des lamelles cristallines d'une épaisseur de 10 nm environ. Keller a proposé le modèle des chaînes repliées : les chaînes, compte tenu de leur longueur (de l'ordre du μm), se replient plusieurs fois sur elles-mêmes pour donner naissance à des lamelles cristallines dont les faces sont constituées par les repliements (cf. figure I-1).

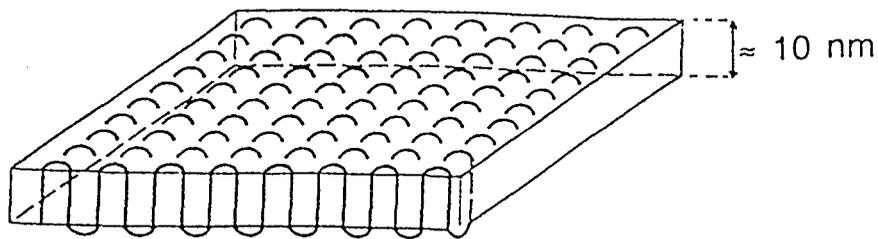


Figure I- 1 : Repliement de chaîne dans une lamelle cristalline [4]

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° avec les faces de la lamelle. Selon le type de polymère, l'épaisseur des lamelles varie entre 5 et 50 nm, alors que les longueurs et les largeurs peuvent atteindre plusieurs microns. Dans la plupart des semi-cristallins, les faces de croissance sont les faces latérales de la lamelle cristalline, 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.

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 des 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 bouts de chaînes émergeant 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.

I- 3. Morphologie cristalline dans le cas des polymères semi-cristallins

On peut produire des films minces cristallisés de façon isotherme par deux procédés à partir de solutions concentrées (1 % molaire) ou à partir du fondu. Dans les deux cas, les lamelles cristallines décrites précédemment s'organisent en arrangements dont la taille peut varier d'un micromètre à un millimètre selon le matériau et les conditions de cristallisation. Les arrangements les plus communément rencontrés sont les sphérolites.

Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines radiales séparées par la phase amorphe, qui croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert. C'est grâce à la microscopie optique et à 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].

I- 3.1. Observation à grande échelle

La figure I-2 représente l'allure générale des sphérolites. Cette micrographie optique montre la morphologie sphérolitique dans le cas du polyamide 6,6 [6] .

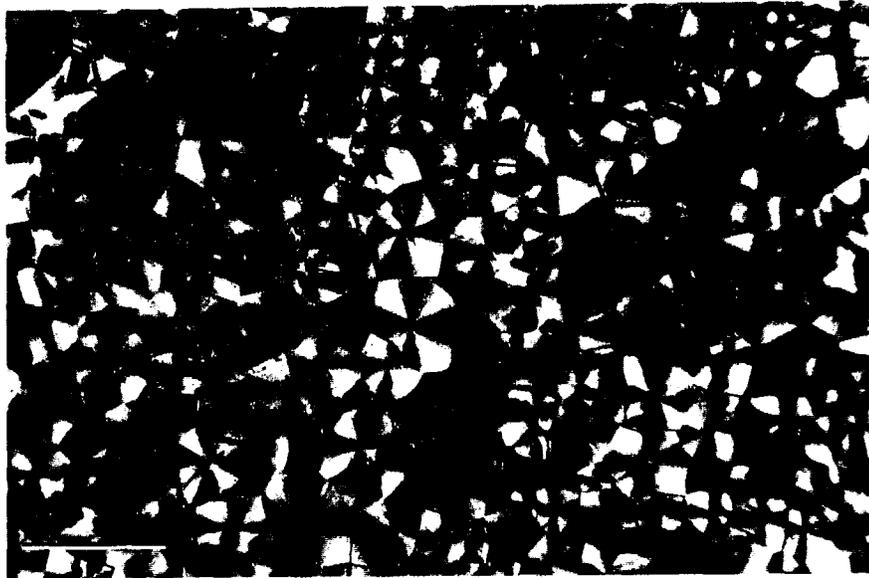


Figure I- 2 : Image d'optique entre analyseur et polariseur croisés dans le cas du polyamide 6,6 [6].

Les sphérolites de polymère présentent des propriétés optiques particulières. Ainsi, observés par microscopie optique, entre polariseur et analyseur croisés, ils présentent souvent une extinction en croix de Malte, selon les axes du polariseur et de l'analyseur. Cette propriété fut historiquement la première utilisée pour la caractérisation des sphérolites [11]. Dans les mêmes conditions d'observation, les sphérolites peuvent également présenter un autre type d'extinction sous forme d'anneaux concentriques ou annelures. [16].

L'analyse de tels phénomènes a permis à Keith et Padden [17,18], Price [19], Keller [20] d'avancer l'interprétation suivante : l'orientation moléculaire 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 les sphérolites sont de même nature (donc ayant la 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 germinations non simultanées, 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 sphérolite 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 μm). 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 μm – 1 mm).

I- 3.2. Observation à petite échelle – cinétique de nucléation et croissance – structure lamellaire

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 [24,6].

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 I-3 [6].

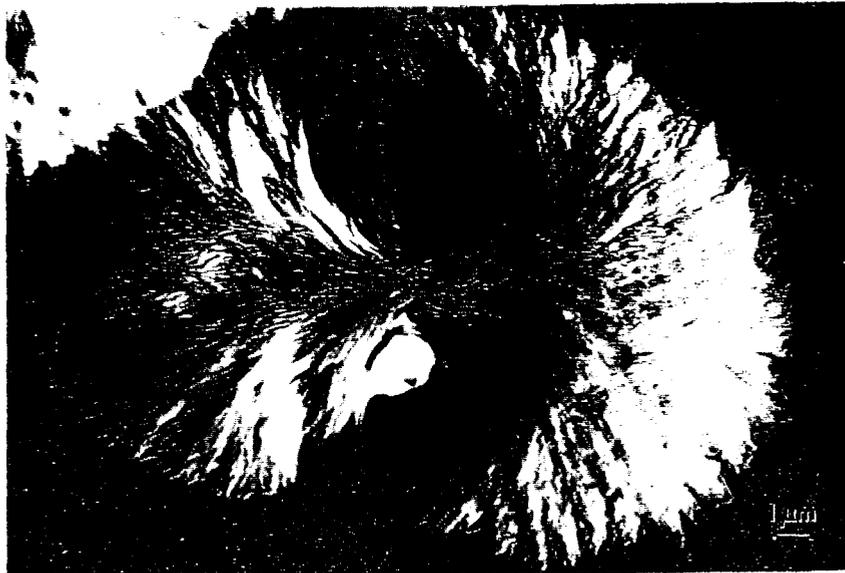


Figure I- 3 : Développement d'un sphérolite dans le polyamide 6 à partir d'un axialite. Taille de l'image : 22 μm x 15 μm [6].

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 que 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]. Des techniques de décoration ont été mises au point afin de révéler par la microscopie électronique en transmission l'orientation des repliements de chaîne à la surface des lamelles cristallines. On peut citer par exemple les travaux de décoration de Lotz et Wittman dans le cas du PE [29]

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

Si les sphérolites sont suffisamment développés, on peut analyser des zones bien déterminées en diffraction X. La microdiffraction X est extrêmement utilisée pour étudier l'arrangement moléculaire dans et entre les lamelles : Herbst [30] l'utilisa le premier pour les sphérolites du polyamide, Keller [31] 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 [32]. La figure I-4 schématise ainsi une configuration de lamelles cristallines à chaînes repliées avec une phase amorphe comportant des repliements de chaînes, des bouts de chaînes, des molécules de liaison (en anglais tie-molecules) qui appartiennent à plusieurs lamelles.

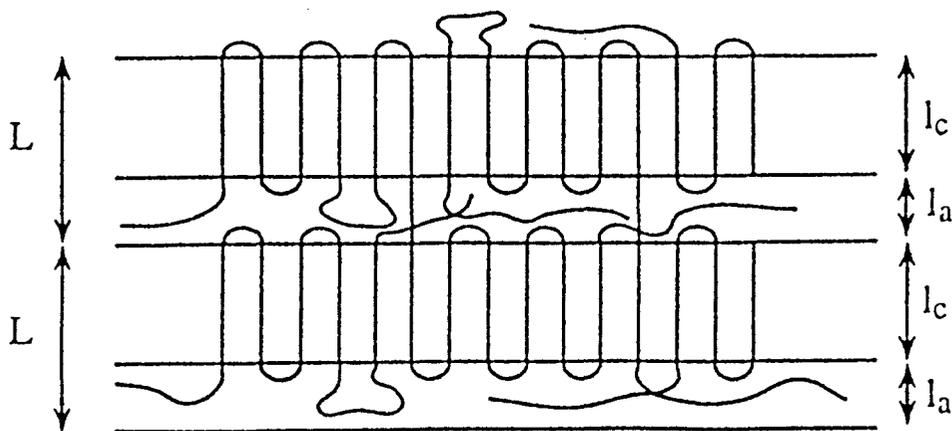


Figure I- 4 : Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin à l'état massif. Notion de longue période.

Le modèle à deux phases (figure I-4) est le modèle le plus simple qui rend compte à la fois d'une cristallinité partielle et de l'existence de cristaux lamellaires. Du point de vue local, on admet qu'un polymère semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines (épaisseur L_c) et de zones amorphes (épaisseur L_a). La périodicité de cet édifice est décrite par la longue période :

$L = L_c + L_a$. C'est la longue période qui est déterminée par rayons X aux petits angles à l'aide de la loi de Bragg. Le taux de cristallinité "local" est donné, en volume par $V_c = L_c/L$.

Le problème des repliements, déjà ardu dans le cas des monocristaux, est encore plus controversé pour l'état massif. Toutefois, il semble y avoir, de nos jours, accord sur un certain nombre de points fondamentaux. Tout d'abord, il est admis que pour des raisons de continuité de la matière entre le cristal et l'amorphe, une part importante ($\approx 50\%$) des molécules doit obligatoirement rentrer dans le cristal, et donc former des repliements. Il est également admis que des repliements avec rentrée adjacente existent et que leur nombre augmente lorsque la cinétique de cristallisation est lente, c'est à dire en général à haute température [33,34].

II- Déformation plastique des polymères

II- 1. Les modes de déformation plastique des polymères amorphes vitreux

Lors de leur déformation plastique, différents mécanismes permettant de dissiper de l'énergie peuvent être mis en jeu par le matériau, selon la nature du polymère et le mode de sollicitation. Dans le cas de la traction, l'apparition de craquelures (crazes en anglais) a souvent été observée alors qu'en compression, un autre mécanisme est prépondérant : le cisaillement.

II- 1.1. La formation de craquelures :

La craquelure est un défaut qui s'amorce sur des sites de concentration de contrainte. Il y a apparition de petites fibrilles de quelques nanomètres de longueur séparées par des microvides. Elle se propage ensuite perpendiculairement à l'axe de sollicitation avec une croissance en épaisseur : les deux "lèvres" de la craquelure se séparent. Les fibrilles s'allongent, à diamètre constant (5-50 nm), par extraction de matière dans la "zone active"; on appelle "zone active", l'interface entre la craquelure et le matériau massif. Les fibrilles atteignent des taux de déformation très élevés et finalement rompent, provoquant la coalescence des microvides et la formation d'une fissure.

La création, la propagation et la rupture des craquelures dans les polymères amorphes ont été longuement étudiées par microscopie optique, électronique et par diffraction des RX [35-39].

II- 1.2. Le cisaillement

Wu et Li [40-42] ont mis en évidence sur la surface du polystyrène l'existence de deux types de cisaillement à l'aide de la microscopie électronique à balayage :

- Le cisaillement localisé : il s'agit de bandes de 0,3 à 3 μm de largeur au sein desquelles le taux de déformation des molécules est très élevé. Les bandes s'intersectent à 80° en sollicitation uniaxiale. De plus, la propagation de ces bandes s'effectue à environ 40° par rapport à l'axe de sollicitation et à une vitesse élevée. De ce fait la contribution à la déformation plastique est assez faible. Favorisé par une vitesse de déformation élevée, ce type de cisaillement mène à une rupture fragile.
- Le cisaillement diffus : il s'agit de la juxtaposition de bandes fines (≈ 200 nm) et courtes qui constituent un réseau où les bandes se croisent à 90° . Le taux de déformation local est beaucoup plus faible mais la participation à la déformation non-élastique est plus élevée. La vitesse de propagation est cinq fois plus faible que pour le cisaillement localisé et la direction de propagation se situe à 45° de l'axe de sollicitation.

Dans les matériaux cristallins, la déformation plastique se manifeste par la présence de glissement sur la surface de l'échantillon. La présence de ces lignes de glissement résulte de la nucléation et de la propagation de dislocations de Volterra [43] de vecteur de Burgers \mathbf{b} . Au cours de l'écoulement plastique, les dislocations glissent dans une direction cristallographique parallèle à \mathbf{b} et dans des plans cristallographiques bien déterminés. Les lignes de glissement observées sur la surface correspondent à l'intersection des plans de glissement avec le plan de la surface.

Des physiciens du solide, comme Escaig, Argon, Bowden [43-45] ont interprété la présence de bandes de cisaillement dans les polymères amorphes par la nucléation et la propagation de boucles de dislocations de Somigliana.

Durant ces quarante dernières années, la déformation plastique des polymères semi-cristallins a été essentiellement étudiée par la diffraction de RX. De part la nature de cette technique, les résultats ont fourni des renseignements concernant la seule phase cristalline et ont conduit à l'interprétation suivante : la plasticité dans les polymères semi-cristallins peut s'expliquer par du *cisaillement intralamellaire*. Il faut noter également que les auteurs ont souvent considéré la phase amorphe comme jouant un simple rôle de transfert de contrainte entre les différentes parties cristallines du polymère.

Cependant, pour les polymères semi-cristallins, la déformation plastique n'a jamais été interprétée en terme de propagation de bandes de cisaillement.

II- 2. Déformation plastique des polymères semi-cristallins

Le but de ce paragraphe est de retracer l'état des connaissances sur la déformation plastique des polymères semi-cristallins à toutes les échelles : en allant de la déformation plastique des sphérolites à la déformation plastique du cristal. La majorité des résultats présentés ici sont issus d'expériences faites sur le polyéthylène (PE).

II- 2.1. Déformation des sphérolites

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 comme le montre la figure I-5.

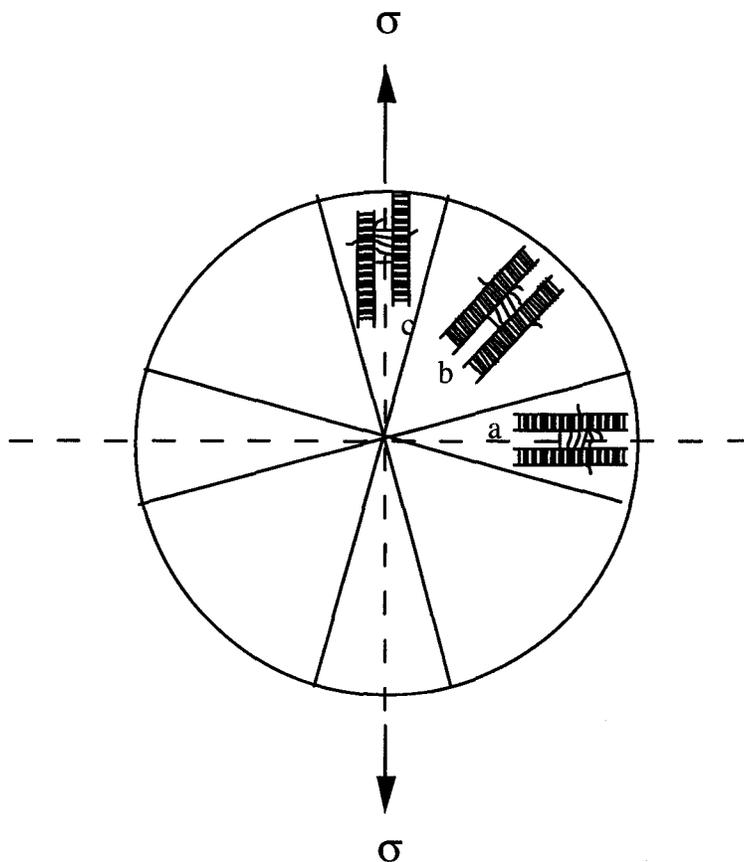


Figure I- 5 : Les trois zones caractéristiques dans un sphérolite.

Hay et Keller [46] ont montré à partir de résultats de diffraction X et de biréfringence sur le polyéthylène (PE) que la déformation d'un sphérolite débute par une déformation homogène réversible aux faibles déformations puis continue par une déformation hétérogène de celui-ci.

- Lors de la déformation homogène, toutes les parties du sphérolite se déforment simultanément pour se transformer en ellipsoïde. Ils interprètent cette transformation par le fait que cette uniformité et réversibilité de la déformation est assurée par les régions intra-sphérolitiques amorphes qui sont préférentiellement sollicitées.
- Lors de la déformation hétérogène, il y a localisation de la déformation dans les régions équatoriales du sphérolite tandis que les autres régions restent indéformées.

Cependant, il n'y a pas de renseignements locaux sur les mécanismes de plasticité l'observation dans l'espace direct de l'évolution de la morphologie à l'échelle lamellaire étant impossible.

Weynant *et al.* [47] ont analysé les mécanismes de déformation en traction uniaxiale de sphérolites de polybutène à lamelles non torsadées (films préparés à partir de l'état fondu) au moyen de la microscopie optique (à l'échelle du sphérolite, non de la lamelle). Ils ont donc contrairement à Hay et Keller [46] étudié la déformation des sphérolites dans l'espace réel sans pour autant avoir la résolution lamellaire (microscope optique). Toutes leurs observations ont été faites in-situ sous le microscope optique. A partir d'orientations particulières de l'analyseur et du polariseur croisés (perpendiculaire ou à 45° par rapport à l'axe de traction), ils ont *interprété* la déformation du sphérolite de la façon suivante :

- La déformation intrasphérolitique démarre, à partir du centre du sphérolite, dans les *zones équatoriales* où les lamelles sont perpendiculaires à l'axe de sollicitation. Le mécanisme de glissement interlamellaire est rapidement épuisé [48], c'est la séparation interlamellaire (phase amorphe) qui est alors favorisée. Pour des déformations importantes, les molécules de liaisons de la phase amorphe sont en extension ; les mécanismes sont 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 lamelles, préparée par le basculement des chaînes résultant de la compression latérale exercée sur les lamelles.

Malgré que ces observations soient faite dans l'espace direct, il n'y a pas de renseignements à l'échelle lamellaire à cause de la résolution du microscope optique. Les mécanismes de plasticité à l'échelle lamellaire énoncés par Weynant et al. [47] sont déduits d'une interprétation concernant la déformation des sphérolites.

II- 2.2. Transformation du sphérolite en microfibrilles

Modèle de Peterlin

Peterlin [49] a proposé à partir d'expériences de RX en 1971 un modèle de déformation plastique des monocristaux qu'il a étendu au cas des polymères semi-cristallins sans tenir compte du rôle de la phase amorphe dans la déformation. Les différentes étapes de la déformation plastique des monocristaux conduisant à la structure fibrillaire sont représentées sur la figure I-6.

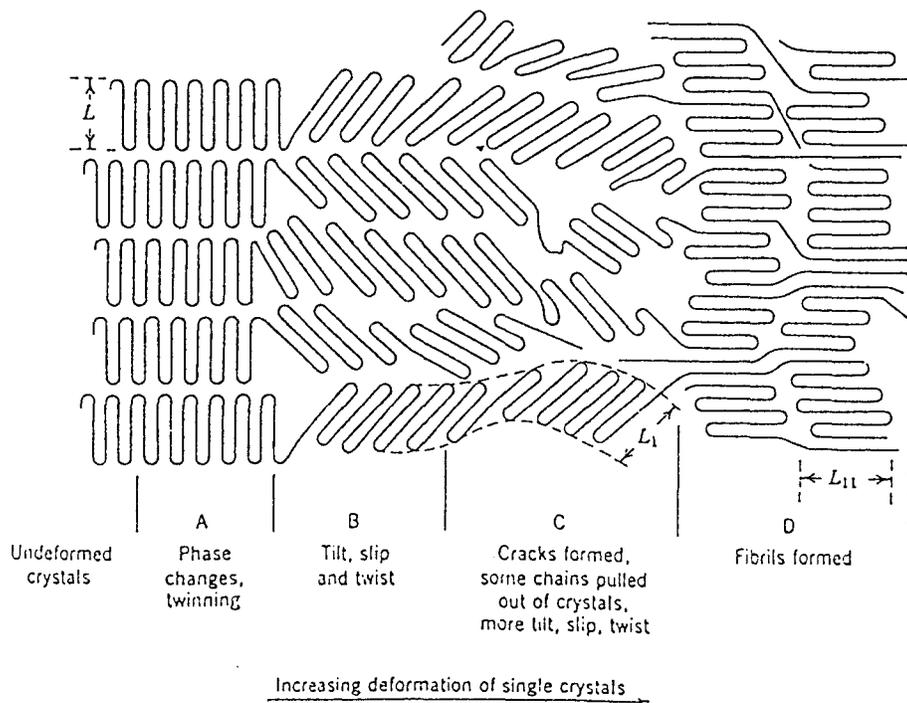


Figure I- 6 : La transformation fibrillaire de Peterlin.

Dans ce modèle qualitatif bidimensionnel, l'unité de base de la structure est la lamelle cristalline à chaînes repliées. Au début de la déformation se produisent les mécanismes de type cristallographique : glissement, maillage, transformation de phase (zones B et C sur la figure I-6). 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 liaisons.

Mais ce modèle 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 y remédier, Petermann et collaborateurs [50-51] ont proposé une modification du modèle de Peterlin : la déformation se produirait à la fois selon des modes de glissement (cf. II-2.3) mais également par recristallisation de la phase amorphe étirée et par déchaussement ("pull-out") de chaînes entières des lamelles cristallines ("décristallisation"), suivie d'une orientation dans la direction d'étirage.

Modèle de Schultz

Schultz [10,52] a proposé un modèle adapté pour la déformation d'un groupe de lamelles (donc de l'amorphe interlamellaire) 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. [49,53-54] (figure I-7a).

Trois étapes successives sont envisagées :

- La déformation plastique avant l'apparition de la striction. Ce stade implique différents modes élémentaires de déformation tels que le glissement cristallin, le maclage, la transformation de phase et la déformation de la phase amorphe. 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.
- Dans la striction, les lamelles se fragmentent en petits blocs qui se réarrangent sous forme de microfibrilles. Ces dernières s'organisent à leur tour en fibrilles connectées entre elles par des chaînes liantes. La propagation de la striction correspond au développement de cette structure fibrillaire à tout le matériau.
- Dans la structure fibrillaire, les fibrilles se déforment par glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres.

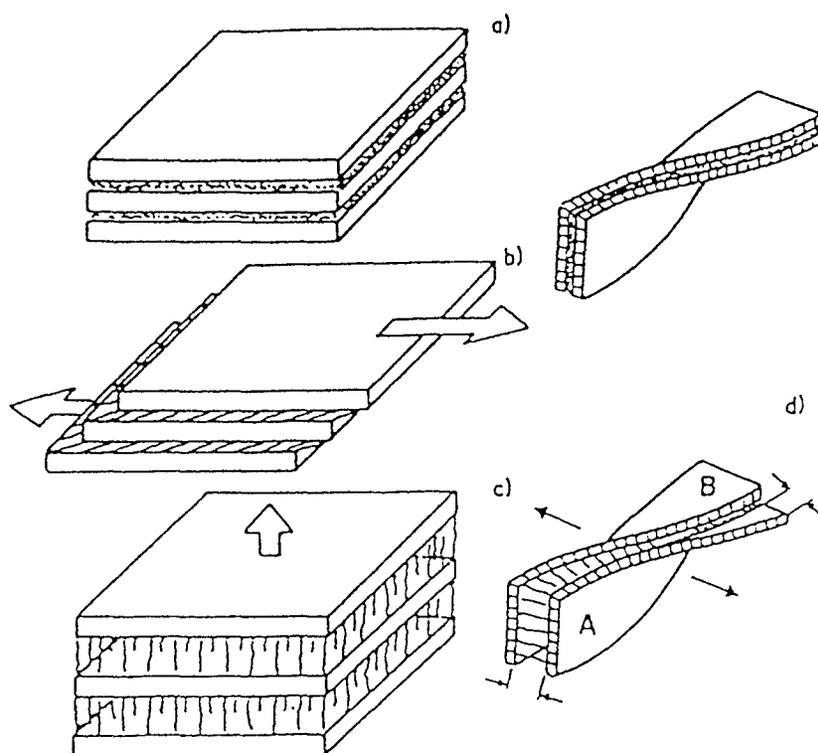


Figure I- 7 : Mécanismes de déformation de l'amorphe dans les polymères semi-cristallins a) état non déformé b) glissement interlamellaire c) séparation interlamellaire d) cas des lamelles cristallines torsadées (A: séparation, B: glissement).

II- 2.3. Déformation plastique des lamelles cristallines

La déformation plastique des cristaux de polymères est, comme pour les cristaux métalliques, de nature cristallographique et est supposée se produire sans qu'il y ait destruction de l'ordre cristallin. Les glissements sont les mécanismes de déformation les plus importants pour les polymères mais d'autres modes tels que le maclage ou les transformations de type martensitique sont également observés.

II- 2.3.1. Maclage mécanique et transformation de phase

Lorsque les cristaux sont défavorablement orientés pour glisser de façon coopérative, des transformations de phase cristalline peuvent intervenir. Pour des raisons de contraintes topologiques, ces transformations de phase auront tendance à créer des déformations de cisaillement dans les plans ne contenant pas l'axe des chaînes [55-58] .

Maclage

Le maclage provoque dans les cristaux une orientation symétrique d'une partie du cristal par rapport à l'autre (figure I-8).

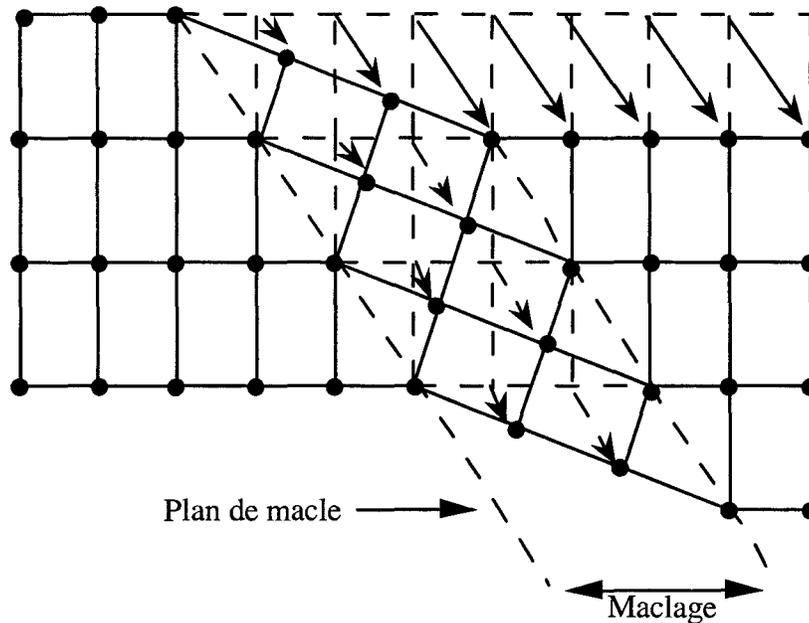


Figure I- 8 : Maclage mécanique.

La partie maclée du cristal est une image miroir de la partie non maclée. Le plan de symétrie entre les deux parties du cristal est appelé le plan de macle.

En raison de la structure macromoléculaire des polymères, les plans de macle sont du type $\{hk0\}$, c étant l'axe des chaînes. Le maclage a surtout été observé dans le cas des PE ou des monocristaux de PP. Frank *et al.* [55] ont examiné les différents modes de maclage possibles dans les polyéthylènes. Ils ont mis en évidence l'existence de deux modes importants :

- le maclage $\{110\}$ produisant une rotation du réseau cristallin de 67° par rapport à l'axe des chaînes.
- le maclage $\{310\}$ produisant une rotation de la maille cristallographique de 55° autour de la direction $[001]$ (axe des chaînes).

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.

Tanaka *et al.* [59] ont observé pour la première fois ce type de transformation dans le cas du PE en faisant passer la structure d'une phase orthorhombique à une phase monoclinique. Cette transformation se trouve être réversible.

Allan et Bevis ont montré que ce mode de déformation ne peut exister que si les lamelles cristallines ont préalablement été déformées par glissement et maclage au sein des sphérolites de PE [58]. Ce mode de déformation aurait donc une énergie d'activation plus élevée que les autres mécanismes.

Hay et Keller [60] ont proposé un mode de déformation du PA6.6 par maclage. En effet, à l'échelle des sphérolites dont les lamelles cristallines sont vrillées comme dans le PA11, certaines lamelles cristallines orientées favorablement présentent un mode de maclage suivant les plans (110). Celui-ci se produit notamment lorsque les chaînes moléculaires sont perpendiculaires à la contrainte appliquée (figure I-9).

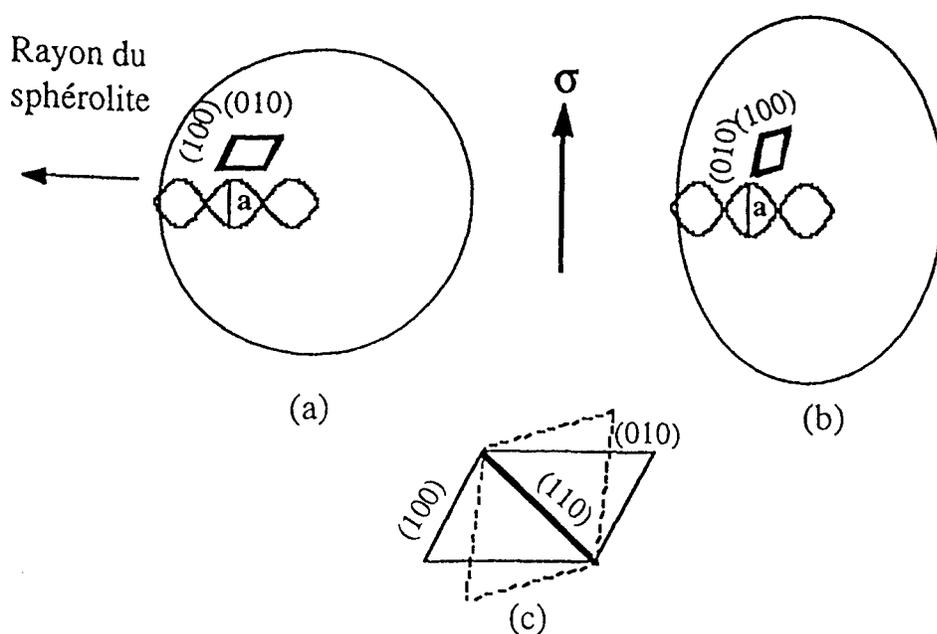


Figure I- 9 : (a) représentation d'un sphérolite vrillé de PA6.6. Dans la position « a », la maille cristalline représentée en projection selon l'axe c est perpendiculaire à l'axe de contrainte et orientée favorablement pour le maclage selon le plan (110). (b) Représentation du sphérolite après le maclage (c) Maclage selon le plan (110) de la maille cristalline vue suivant la direction des chaînes [61].

Aucun maclage n'a été observé sur des monocristaux de PA6 [62]. De même, aucune preuve de transformation de phase de type martensitique n'a pu être donnée sur le PA12. La forme γ du PA6, qui ressemble à la forme la plus courante du PA12, ne présente de même aucune transformation de ce type qui serait induite par la température ou la contrainte [63-64].

II- 2.3.2. Glissement cristallin

Le glissement cristallin est de loin le mode de déformation plastique des cristaux de polymères le plus courant [65-67].

Un système de glissement est défini par un plan de glissement (hkl) et une direction de glissement [uvw] contenue dans le plan de glissement. Il peut avoir lieu lorsque la contrainte résolue sur le plan de cisaillement et dans la direction de glissement atteint une valeur critique τ_c .

Si σ est la contrainte appliquée, la contrainte résolue critique de cisaillement est calculée à l'aide de la relation de Schmid (cf. figure I-10) :

$$\tau_c = \sigma \cos \phi \cdot \cos \lambda$$

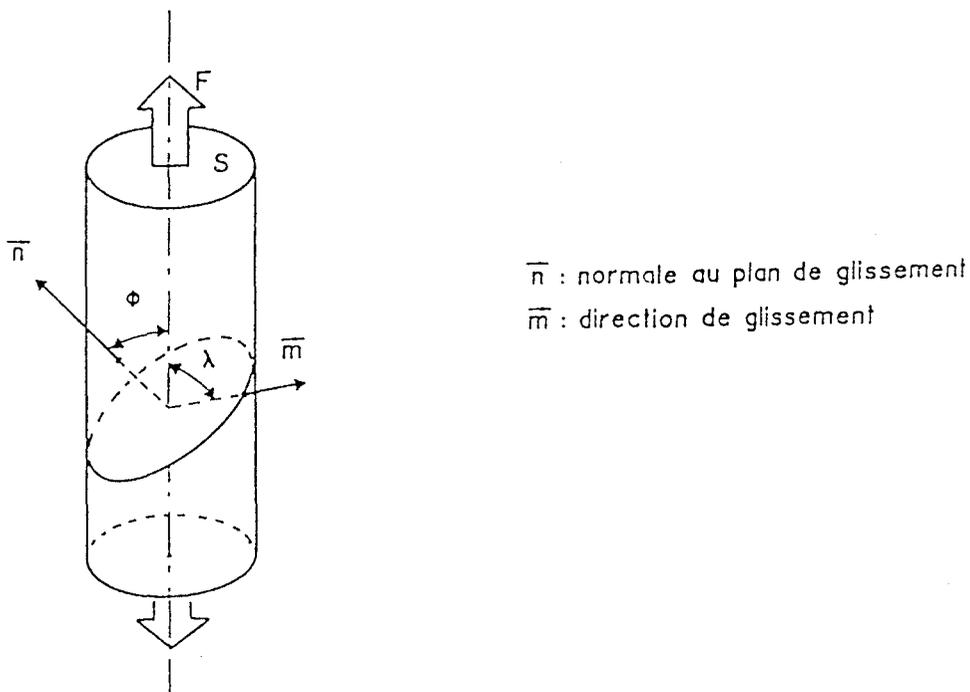


Figure I- 10 : Cission résolue en traction uniaxiale

τ_c va dépendre fortement de l'orientation du cristal par rapport à l'axe de la contrainte. Certaines parties cristallines se déformeront donc plus rapidement que les autres, moins favorablement orientées [67].

Dans les matériaux solides, les mécanismes moléculaires qui conduisent à la déformation plastique sont liés aux cisaillements entre les plans atomiques. Le mouvement des plans atomiques est la façon la plus plausible d'expliquer le caractère stable et irréversible de la déformation plastique.

Dans les métaux, la présence de dislocations qui se déplacent sous l'effet de la contrainte de cisaillement permet de comprendre qu'un tel mécanisme puisse avoir lieu, même avec des contraintes faibles. Ce phénomène est considéré comme étant le principal mécanisme de la déformation plastique à basse température dans les métaux. Les grandes déformations plastiques sont obtenues lorsqu'un grand nombre de dislocations est mobile (dislocations glissiles) et lorsqu'il y a multiplication de celles-ci (source de Franck-Read).

Les dislocations dans des monocristaux ou dans les polymères fortement cristallins ont été observées et étudiées par microscopie électronique à transmission. Cependant, le nombre de systèmes de glissement potentiellement actifs est bien plus faible que dans le cas des métaux. On peut citer comme exemple l'existence de 12 systèmes de glissement actifs dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées (cfc).

Cependant, vu les épaisseurs des lamelles cristallines dans les polymères (≈ 10 nm), il est peu probable que des sources de Franck-Read puissent être activées [68]. La nucléation des dislocations dans le cristal pourra être d'origine conformationnel : un défaut de structure dans la lamelle ou les extrémités de chaînes [69].

II- 2.3.3. Les systèmes de glissement possibles dans les polymères semi-cristallins

Dans les métaux, la liaison métallique rend la cohésion du matériau identique dans les trois directions de l'espace. Par contre, dans les polymères la cohésion est forte le long des chaînes (liaisons covalentes), alors qu'elle est faible entre celles-ci (liaisons secondaires). En effet, 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 [70]. La cohésion interchaîne est assurée par des liaisons faibles de type Van der Waals ou hydrogène.

Les liaisons Van der Waals sont des liaisons de type r^{-6} (r : distance interdipolaire) qui résultent d'interactions entre dipôles (permanents ou non) des groupements moléculaires.

Selon le type d'interaction, l'énergie de liaison varie 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.

Les interactions interchaînes ont donc une énergie très inférieure à celle des liaisons covalentes de la chaîne. De ce fait, dans les polymères, 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 (cf. figure I-11) :

- glissement dans la direction des chaînes ou glissement parallèle
- glissement perpendiculaire à la direction des chaînes ou glissement transverse

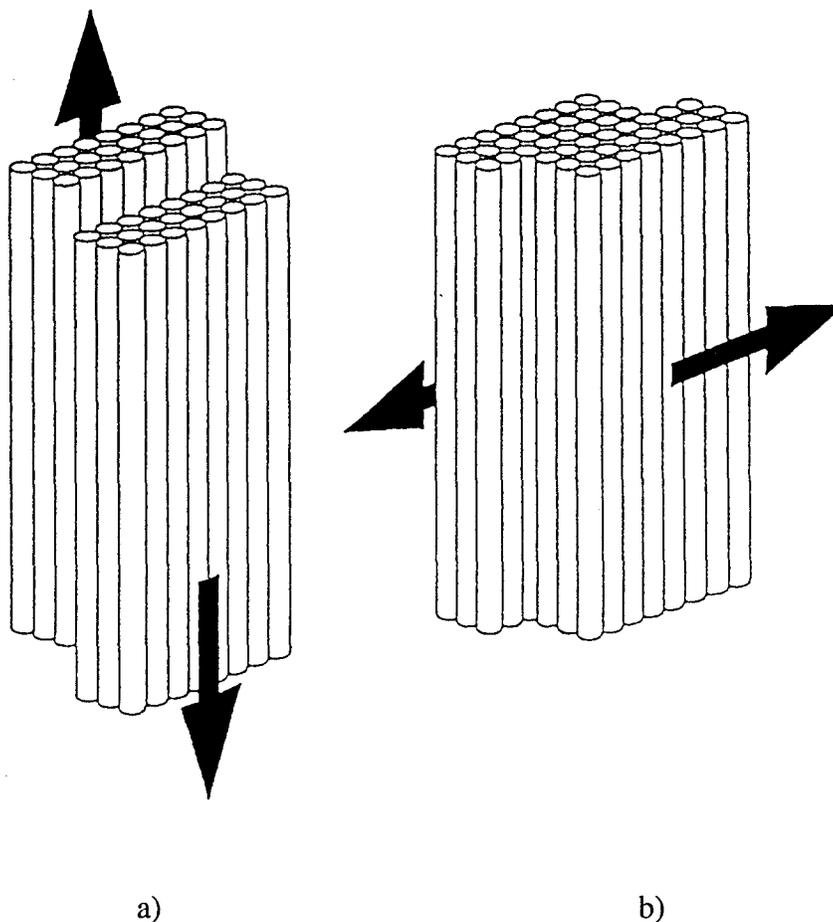


Figure I- 11 : mécanismes de glissements a) parallèle b) transverse

Glissement parallèle

Bartczak *et al.* [71,73] ont montré, dans le PE, que les systèmes de glissement les plus actifs c'est à dire ceux qui possèdent les contraintes critiques résolues les plus faibles étaient les systèmes (100)[001] et (010)[001], l'axe des chaînes étant dans la direction **c**. Leurs contraintes critiques résolues sont respectivement de 7.2 et 15.6 MPa. Le premier système de glissement s'avère être le plus facile en raison des distances interréticulaires plus grandes pour les plans {100} que pour les plans {010} [72,74].

Toutefois, une étude récente menée par Gaucher-Miri *et al.* [75-76] sur des copolymères de l'éthylène montre clairement l'activation du système (010)[001] au détriment du système (100)[001]. Les auteurs mettent l'accent sur le rôle essentiel joué par la rotation des lamelles cristallines. En effet, il est plus facile de faire tourner les lamelles autour de l'axe **b** en raison de la dimension beaucoup plus faible des plans (010) comparée à celle des plans (100) qui sont parallèles à la direction de croissance des lamelles cristallines.

Comme l'a proposé Young [56], le glissement de chaîne peut opérer de deux manières :

- soit par glissement homogène élémentaire ou "fine slip" sur un grand nombre de plans parallèles. Ce type de glissement conduit à une modification de l'angle entre l'axe des chaînes et la normale à la lamelle (figure I-12 a). Il provient de la nucléation et de la propagation de dislocations dans la lamelle cristalline du polymère.
- soit par glissement hétérogène de grande amplitude ou "coarse slip" sur un nombre restreint de plans. Pour ce type de glissement, la direction de l'axe des chaînes et la normale à la lamelle restent sensiblement parallèles (figure I-12 b). Il assimile ce mode de glissement à un glissement au niveau des interfaces défectueuses du cristal lamellaire.

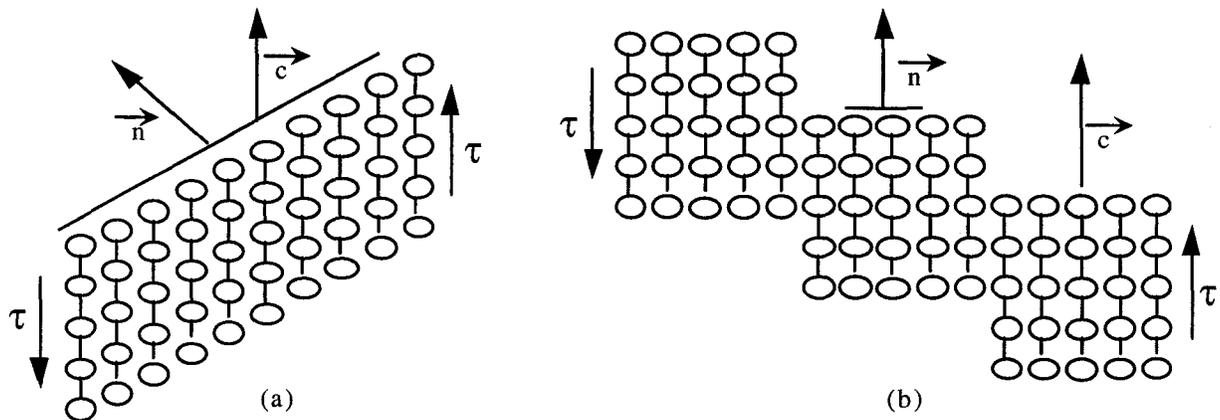


Figure I- 12 : Représentation structurale des deux modes de glissement de chaîne : (a) glissement homogène (fine slip), (b) glissement hétérogène (coarse slip)

L'étude en compression et en tension du polyéthylène haute densité (HDPE) orienté, a mis en évidence la prépondérance du glissement homogène élémentaire (fine slip) aux faibles déformations [75,56-57]. Cependant, le glissement hétérogène (ou coarse slip) devient de plus en plus important lorsque la déformation augmente. Ce dernier mécanisme est responsable de la fragmentation des lamelles cristallines et par suite, du phénomène d'instabilité plastique qui conduit à l'apparition de la striction [49].

Glissement transverse

Ce glissement opère par translation des chaînes perpendiculairement à leur axe. Les systèmes de glissement répondant à ce mode de déformation sont du type $\{hk0\}[uv0]$. Dans le cas des polyéthylènes, deux systèmes sont en compétition, le système $(010)[010]$ et le système $(100)[100]$. Ce dernier s'avère le plus facile en raison de la plus grande densité des plans (100) [55]. Le repliement de chaînes à la surface des lamelles peut contribuer à la restriction du choix des plans de glissement [60]. En effet, dans le cas de repliements réguliers $\{100\}$, le glissement se produit uniquement dans ces plans.

Des glissements dans les plans (110) ont également été trouvés par Allan et Bevis [58] dans le cas du PE. Ils ont montré que le principal système de glissement transverse était du type $(110)[110]$ dans les régions polaires des sphérolites.

En ce qui concerne les polyamides, les différentes études ont menées aux résultats suivants :

Zaukelies [77] a montré que les systèmes de glissements étaient vraisemblablement du type (010)[001] au cours d'expériences de rupture sur des échantillons biétirés de PA6.6. Au cours du cisaillement de matériaux similaires, Point *et al.* [78] ont conclu que des glissements de chaîne se produisaient entre plans consécutifs contenant les liaisons hydrogène, dans la direction des chaînes moléculaires comme le montre la figure I-13.

En ce qui concerne les études faites sur des échantillons massifs, on peut citer les travaux d'Argon *et al.* [63,79]. Ils ont mis en évidence sur des échantillons de PA6 ayant une structure monoclinique, que les systèmes de glissement (001)[010], (100)[010] et (001)[100] étaient activés. Le premier système correspondant au glissement de chaînes est le plus facilement activé car les plans (001) contiennent les liaisons hydrogène [64].

Le seul glissement transverse observé sur la forme γ du PA6 est le système (001)[100] qui requiert pourtant plus d'énergie que le glissement de chaînes.

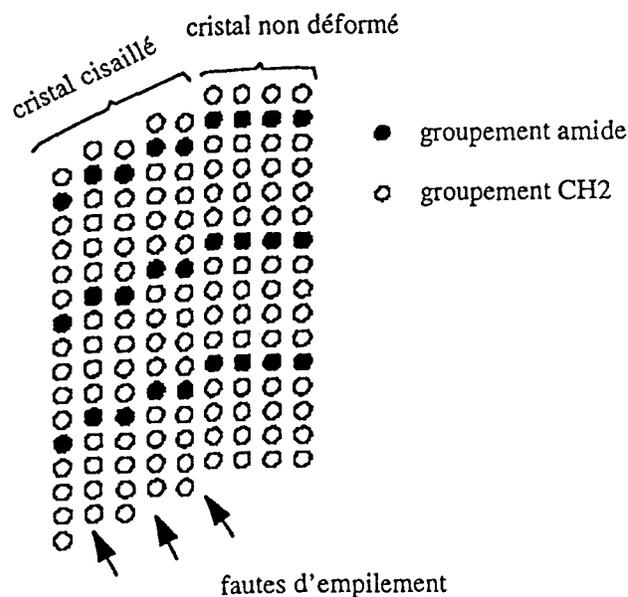


Figure I- 13 : Cisaillement des cristallites PA6.6.

II- 2.4. Déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins

II- 2.4.1. Mécanismes proposés dans la littérature

De nombreuses études ont été réalisées sur des PE de texture bien déterminées à température ambiante, donc au dessus de T_g , notamment par Cowking *et al.* [80-81]. Dans ce cas, le mode de déformation le plus souvent proposé est le mode par **glissement interlamellaire**. Ce mode implique un cisaillement de la phase amorphe molle. Bien que son comportement ne soit pas purement caoutchoutique du fait de son confinement entre les lamelles cristallines, la phase amorphe doit pouvoir se cisailer assez facilement pour des niveaux de déformation relativement faibles comme le suggèrent Bowden et Young [67].

Par ailleurs, Young *et al.* [71] ont montré que la partie réversible de la déformation peut être essentiellement attribuée à ces glissements interlamellaires, étant donné les forces de rappel élastiques importantes existant au sein de la phase amorphe caoutchoutique.

Keller *et al.* [54] ont également mis en évidence à partir de mesures de RX aux petits angles sur du polyéthylène basse densité (LDPE) orienté, qu'il y avait une augmentation de la longue période en traction ou une diminution de celle-ci en compression.

Ils ont interprété cette variation en terme de **séparation interlamellaire**, ce qui implique là aussi, que la phase amorphe ait un comportement caoutchoutique.

II- 2.4.2. Interprétation du seuil de plasticité

Les seuils de plasticité dans les polymères semi-cristallins sont interprétés de différentes façons. Les deux principales interprétations diffèrent sur la nature de la phase où s'initie la déformation plastique. Le seuil de plasticité d'un polymère semi-cristallin s'interprète donc par la nucléation de la plasticité dans la phase cristalline ou la phase amorphe du polymère.

Dans le cas du polyamide 6, Lin et Argon [63,65] ont interprété le seuil de plasticité par la déformation plastique de la seule phase cristalline du polymère. Nous verrons dans ce mémoire, que nos expériences sont en contradiction avec leur interprétation.

Cependant, dans le cas de certains polymères semi-cristallins, on observe deux "seuils de plasticité" sur les courbes de traction comme on peut le voir sur la figure I-14.

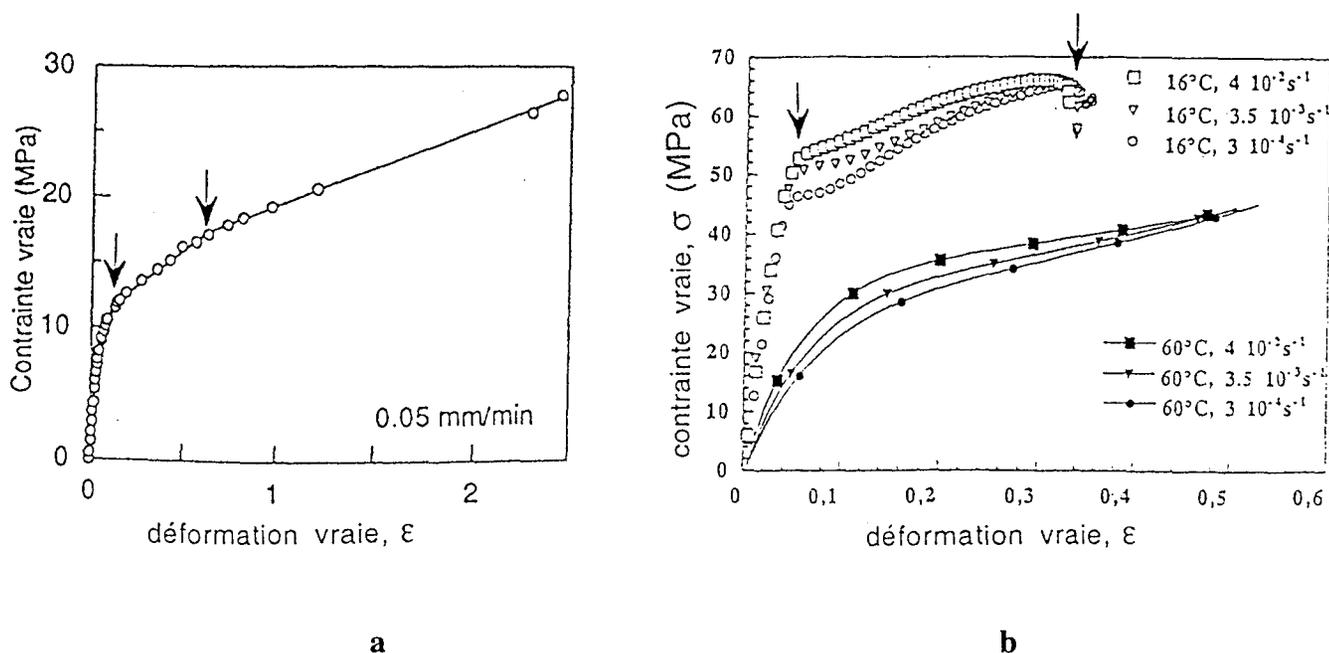


Figure I- 14 : courbes $\sigma = f(\epsilon)$ obtenues à 25°C a) pour le PE [75] à 80°C et b) pour le PA 11 [85]

Le premier seuil du PE n'est pas suivi d'une striction mais d'une phase de consolidation homogène à l'échelle macroscopique pouvant atteindre des niveaux de contrainte et déformation très élevés. Ce stade se termine par un second seuil qui est cette fois suivi par une striction plus ou moins nette suivant la température et la vitesse de déformation de l'essai.

Brooks *et al.* ont étudié le comportement de différents PE en traction et analysé les recouvrances associées dans une gamme assez large de température, mais toujours au dessus de la transition vitreuse [61]. Les courbes présentent deux seuils d'autant plus distincts que la température est élevée.

La déformation au premier seuil est généralement recouvrable ou associée à une déformation plastique "temporaire" selon les conditions expérimentales, et l'adoucissement associé est d'autant plus marqué que la température est basse. Le second seuil se produit pour des déformations et des contraintes beaucoup plus élevées. Les essais de recouvrance effectués au-delà de la striction montrent que la déformation à ce stade est permanente.

Un modèle rhéologique du type de celui utilisé par Ward et Wilding [82] permet d'interpréter mécaniquement les deux seuils. Il en résulte que le premier seuil doit essentiellement provenir de la déformation des zones amorphes, le second étant probablement associé à des mécanismes dans les régions cristallines. Ce modèle a été précisé récemment par des clichés de diffraction des RX in situ pendant les essais de traction (à -50°C notamment) [83]. Il s'avère que le premier seuil est lié à des cisaillements interlamellaires recouvrables et marque donc le début du comportement viscoélastique non linéaire. Ces cisaillements provoquent une réorientation inhomogène des lamelles cristallines à environ 45° de l'axe de traction.

Le second seuil correspondrait lui à des glissements de chaînes dans les cristallites, responsables de la non recouvrance de la déformation.

Le double seuil du PE a également été observé par Séguéla et Rietch [84] mais l'interprétation est très différente de la précédente. Selon eux, il résulte de l'existence de phénomènes activés thermiquement agissant de manière coopérative et dont les paramètres d'activation sont relatifs à la température et à la vitesse de déformation. En s'appuyant sur le modèle de Young, ils assimilent un processus à un glissement de parties cristallines les unes par rapport aux autres au niveau des zones défectueuses entre ces parties bien ordonnées, entraînant rapidement l'apparition d'une striction. L'autre processus correspondrait au cisaillement homogène des lamelles cristallines.

Dans le cas des polyamide 11 et 12, Gacougnolle *et al.* [85] ont également observé deux seuils de plasticité. Ils ont interprété ces deux seuils en s'appuyant sur le modèle rhéologique de Ward. Ils concluent que le premier seuil provient de la déformation de la phase amorphe confinée dans la mesure où celui-ci disparaît lorsque les deux polymères sont déformés au-dessus de leur température de transition vitreuse.

Nous allons donc dans ce mémoire essayer d'*observer* et de *caractériser* les mécanismes de plasticité responsables du seuil de plasticité dans le cas du polyamide 6.

III- Bibliographie du chapitre I

- [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., *Z. Phys. Chem.*, **10** (1930) 371.
- [4] Keller, A., *Phil. Mag.*, **2** (1957) 1171.
- [5] Bassett, D.C., Keller, A., *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., *Macromolecules*, **28** (1995) 4768.
- [8] Till, P.H., *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 polyethylene, *Trans. Faraday Soc.*, **41** (1945) 317.
- [12] Point, J.J., *Bull. Acad. Roy. Belg.*, **41** (1955) 982.
- [13] Keith, H.D., Padden, F.J., *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 1270.
- [14] Keith, H.D., Padden, F.J., *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 1286.
- [15] Keller, A., Morphology of crystalline polymers, a review, *dans Growth and Parfection of crystals* (Doremus, Roberts Turnbull éd.), **499**, Wiley, New York (1958).
- [16] Keller, A., *Nature*, **169** (1952) 913.
- [17] Keith, H.D., Padden, F.J., *J. Pol. Sci.*, **39** (1959) 101.
- [18] Keith, H.D., Padden, F.J., *J. Pol. Sci.*, **39** (1959) 123.
- [19] Price, F.P., *J. Pol. Sci.*, **39** (1959) 139.
- [20] Keller, A., *J. Pol. Sci.*, **39** (1959) 151.
- [21] Breedon, J.E., Jackson, J.F., Marcinkowski, M.J., Taylor, M.E., *J. Mat. Sci. Letters*, **8** (1973) 143.
- [22] Breedon, J.E., Jackson, J.F., Marcinkowski, M.J., Taylor, M.E., *J. Mat. Sci.*, **8** (1973) 1071.
- [23] Keith, H.D., Padden, F.J., *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 2409.
- [24] Bassett, D.C., Olley, R.H., *Polymer*, **25** (1984) 935.
- [25] Norton, D.R., Keller, A., *Polymer*, **26** (1985) 704.
- [26] Khoury, F., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70A** (1966) 29.
- [27] Olley, R.H., Bassett, D.C., *Polymer*, **30** (1989) 399.

- [28] Norton, D.R., Keller, A., *J. Mat. Sci.*, **19** (1984) 447.
- [29] Wittman J.C., Lotz B., *J. Polym. Sci. : Polymer Physics Edition*, **23** (1985) 205
- [30] Herbst, M., *Z. Electrochem.*, **54** (1950) 318.
- [31] Keller, A., *J. Pol. Sci.*, **17** (1955) 351.
- [32] Keith, H.D., Padden, F.J., Vadimsky, R.G., *J. Pol. Sci.*, **4** (1966) 267.
- [33] Lotz B., "Introduction à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire", vol. 1, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères, Strasbourg, (1982) 179-213.
- [34] Monasse B, "Les théories de la cristallisation des polymères", *Ann. Chim. Fr.*, **15** (1990) 173-220.
- [35] Kambour R.P., *Polymer*, **3** (1964) 143.
- [36] Kramer E.J., *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 761.
- [37] Kramer E.J., Berger L.L., *Adv. Polym. Sci.*, **91/92** (1990) 1.
- [38] A.M. Donald, E.J. Kramer, *J. polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **20** (1982) 899.
- [39] *Advances in Polymer Science*, "Crazing in polymers" vol. II, **91/92** (1990).
- [40] Li J.M.C., Wu J.B.C., *J. Mat. Sci.*, **11** (1976) 434.
- [41] Li J.M.C., Wu J.B.C., *J. Mat. Sci.*, **11** (1976) 445.
- [42] Li J.M.C, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 750.
- [43] B. Escaig, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 737.
- [44] Argon A.S., *Phil. Mag.*, **28** (1973) 839.
- [45] Bowden P.B., Raha S., *Phil. Mag.*, **29** (1974) 149.
- [46] Hay, I.L., Keller, *Kolloid-Z.Z. Pol.*, **204** (1965) 43.
- [47] Weynant, E., Haudin, J.M., G'Sell, C., *J. Mat. Sci.*, **15** (1980) 2677.
- [48] Nakamae, K., Nishino, T., Okhubo, H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B30** (1991) 1.
- [49] Peterlin, A., *J. Mat. Sci.*, **6** (1971) 490.
- [50] Petermann J., Kluge W., Gleiter H., *J. Polym. Sci.*, **17** (1979) 1043.
- [51] Kestenbach H.J., Petermann J., *Polymer*, **35** (1994) 5217.
- [52] Schultz J.M., *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 770.
- [53] Pope, D.P., Keller, A., *J. Pol. Sci. Phys. Edn.*, **13** (1975) 533.
- [54] Keller, A., Pope, D.P., *J. Mat. Sci.*, **6** (1971) 453.
- [55] Frank, F.C., Keller, A., O'Connor, A., *Phil. Mag.*, **3** (1958) 64.
- [56] Young, R.J., Bowden, P.B. , *Phil. Mag.*, **29** (1974) 1061.
- [57] Allan, Pn, Crellin, E. Bî, Bevis, M., *Phél. Mag.*, **27** (19w3) 127.
- [58] Allan, P., Bevis, M., *Pèil. Mag.*, **4** (19ø0) 555.
- [59] Tanaka, K., Ceto, T., Hara, T., *J. Phys@ Soc. Jpn*, **17** (ñ962) 873.
- [60] Hay I.L., Keller A., *J. Polym. Sci., Part. C*, **30** (1970) 289.
- [61] Brooks, N.W., Duckett, R.A., Unwin, A.P., Ward, I.M., *9th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, April 1994, 49/1-49/4, the Institute of Materials, Cambridge, UK.

- [62] Geil, P.H., *J. Polym. Sci.*, **A2** (1964) 3857.
- [63] Lin, L., Argon, A., *Macromolecules*, **25** (1992) 4011.
- [64] Radusch, H.J., Stolp, M., Androsch, R., *Polymer*, **16** (1994) 3568.
- [65] Lin, L., Argon, A.S., *J. Mat. Sci.*, **29** (1994) 294.
- [66] Haudin J.M., Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials. Eds`B. Escaig and C. G'Sell, Les Editions de Physique, *Les Ulis*, (1982) 291-311.
- [67] Bowden, P.B., Young, R.J., *J. Mat. Sci.*, **9** (1974) 2034.
- [68] Peterson, J.M., *J. Appl. Phys.*, **11** (1966) 4047.
- [69] P. Predecki, W.O. Statton, *J. Applied Phys.*, **11** (1966) 4053.
- [70] G'Sell, C., *Revue de Physique Appliquée*, **23** (1988) 1085.
- [71] Young, R.J., Bowden, P.B., Ritchie, J.M., Rider, J.G., *J. Mat. Sci.*, **8** (1973) 23.
- [72] Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E., *Macromolecules*, **25** (1992) 4692.
- [73] Galeski, A., Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R.E., *Macromolecules*, **25** (1992) 5705
- [74] Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E., *Macromolecules*, **25** (1992) 5036.
- [75] Gaucher-Miri, V., Séguéla, R., *Macromolecules*, **30** (1997) 1158.
- [76] Gaucher-Miri, V., Thèse de Doctorat, USTL, Lille, (1995).
- [77] Zaukelies, D.A., *J. Appl. Phys.* , **9** (1962) 2797.
- [78] Point, J.J., Dosiere, M., Gilliot, M. , Goffin-Gerin, A., *J. Mat. Sci.*, **6** (1971) 479.
- [79] Argon, A.S., Lin, L., Vancso, G.J., 9th International Conference on « Deformation, Yield and Fracture of Polymers » April 1994, pp 21/1, Cambridge.
- [80] Cowking, A., Rider, J.G., *J. Mat. Sci.*, **4** (1969) 1051.
- [81] Cowking, A., Munro, F., *J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17** (1979) 357.
- [82] Brooks, N.W., Duckett, R.A., Ward, I.M., *Polymer*, **9** (1992) 1872.
- [83] Wilding, M.A., Ward, I.M., *Polymer*, **22** (1981) 870.
- [84] Séguéla, R., Rietsch, *J. Mat. Sci. Lett.*, **1** (1990) 46.
- [85] L. Bélec, "Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et sristalline dans la déformation du PA11 et du PA12 autour de la transition vitreuse", Thèse de doctorat, (1995), Université de Poitier.

Techniques d'observation

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'OBSERVATION

I- LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE	36
I- 1. INTRODUCTION.....	36
I- 2. PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE DE CONTACT.....	37
I- 3. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.....	42
I- 3.1. Schéma général	42
I- 3.2. Dispositif de mesure des forces interatomiques.....	43
I- 3.3. Mesures topographiques en mode contact.....	44
I- 4. INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE MACROSCOPIQUE	48
I- 4.1. Ressort et pointes AFM	48
I- 4.2. Influence de la géométrie macroscopique de la pointe et de la surface	50
I- 5. DOMAINES D'UTILISATION ET LIMITATIONS DE LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE ...	52
Forces d'interaction atome-atome répulsives	52
Forces de Van der Waals, forces électrostatiques.....	53
I- 6. AFM EN MODE INTERMITTENT	53
I- 6.1. Apport du mode intermittent par rapport au mode contact pour notre étude	54
I- 6.2. Principe de fonctionnement.....	55
I- 6.2.1. Paramètres utilisés pour l'étude des films de polymère.....	56
I- 6.2.2. Image "hauteur" et image "amplitude"	61
I- 6.2.3. Image "phase"	62
I- 6.2.4. Traitement des images.....	64
II- LA MICROSCOPIE RAMAN.....	65
II- 1. INTRODUCTION	65
II- 2. INSTRUMENTATION	66
III- BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....	68

Les deux techniques d'observation utilisées dans cette étude sont :

- La microscopie à force atomique (AFM) qui permettra une caractérisation directe de la morphologie de surface de copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique et de polyamide 6, à toutes les échelles.
- La microspectrométrie Raman confocale qui permettra d'analyser la composition et la répartition structurale des phases en présence dans le polyamide 6 avec une résolution qui permettra d'avoir une corrélation entre morphologie et structure cristalline.

I- La Microscopie à Force Atomique

I- 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 avec une résolution allant de quelques dizaines de microns au 1/10 de nanomètre.

Le premier microscope à champ proche qui a vu le jour est le microscope à effet tunnel (STM) mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer d'IBM 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. Dans ce cas, l'échantillon doit obligatoirement être conducteur. L'image est obtenue par détection du courant d'électrons qui s'établit entre la pointe et la surface par effet tunnel [1-3]. La résolution verticale est de 0,01 Å. Depuis, les travaux de référence de Binnig *et al.* sur le silicium en 1983 [3], les études scientifiques utilisant le STM abondent, tant pour l'observation des métaux [4] que de phénomènes d'adsorption [5], de défauts de surface [6] ou de fissures [7]. Son utilisation couvre aussi les polymères conducteurs [8] et les biomatériaux [9].

L'inconvénient majeur de ce microscope est qu'il n'est pas adapté à l'étude des matériaux isolants tels que les polymère et les systèmes biologiques.

Binnig, Quate et Gerber ont inventé en 1986 le microscope à force atomique en mode contact pour remédier à cet inconvénient [10-13].

L'échantillon peut être conducteur ou isolant et l'image est obtenue par détection des forces d'interaction interatomiques entre pointe et surface.

Dans un premier temps, nous allons présenter par souci de clarté le principe du microscope à force atomique en mode contact. Ce microscope ne nous a pas permis d'atteindre la résolution lamellaire dans le polyamide 6. C'est le microscope en mode intermittent qui a rendu possible l'observation de la morphologie lamellaire avec une bonne résolution. Nous présenterons le principe de ce microscope dans un deuxième temps.

I- 2. Principe de la microscopie à force atomique de contact

Le principe de fonctionnement d'un AFM est basé sur la mesure et le contrôle des forces interatomiques entre les atomes d'une pointe et les atomes d'une surface, la sonde de mesure étant une pointe très fine solidaire d'un "levier" ou bras de levier qui balaye la surface (figure II-1).

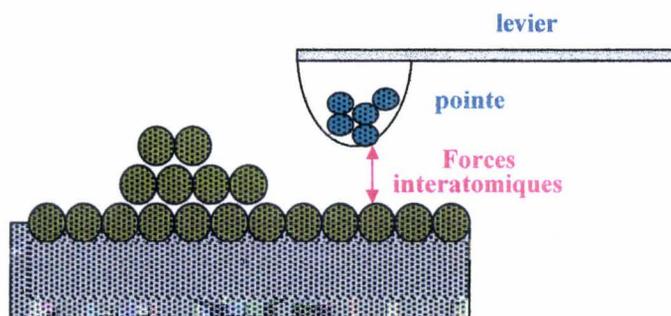


Figure II- 1: Schéma du principe de la microscopie à force atomique.

Lors de l'engagement, c'est-à-dire lorsque l'on approche la pointe très près de la surface, la pointe rencontre une série de forces à longue et à courte portées décrites à la Figure II-2.

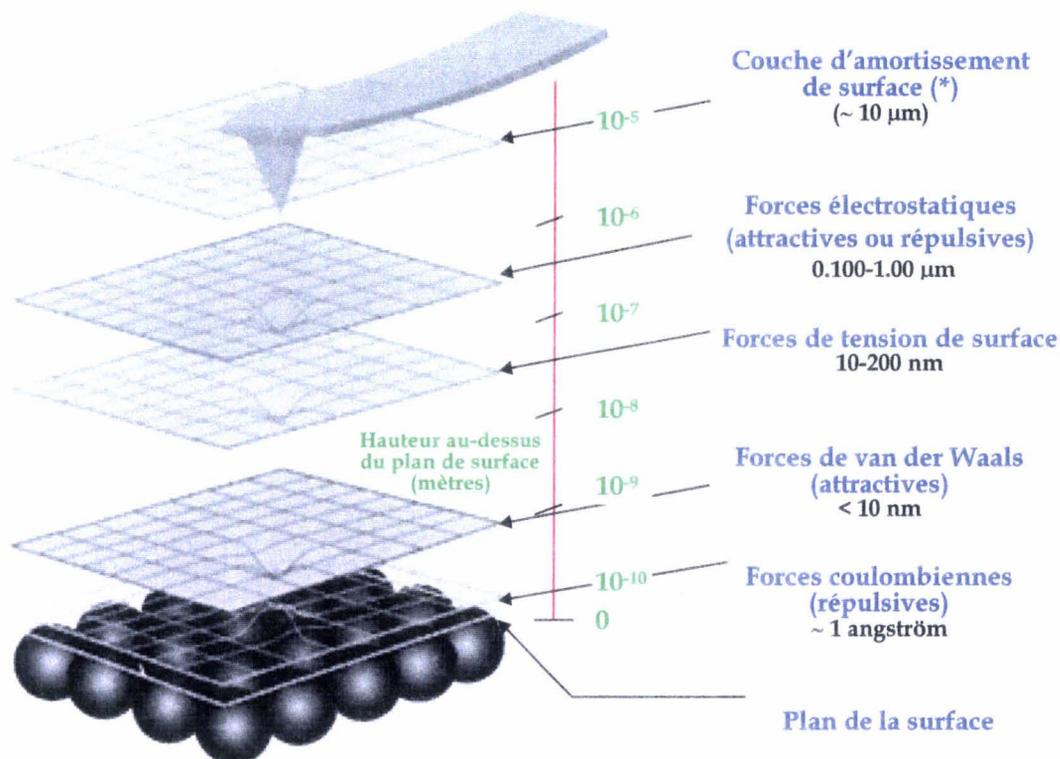


Figure II- 2 : Diagramme des différentes forces rencontrées par la pointe lors de l'engagement (air ambiant).

◆ La tension de surface

L'effet de tension de surface est la conséquence de la présence d'une couche fluide contaminante à la surface de l'échantillon (généralement, il s'agit d'une couche de vapeur d'eau condensée). Son effet attractif peut attirer la pointe suffisamment fort sur la surface pour provoquer parfois une indentation dans le matériau.

En fonction de la quantité de vapeur d'eau présente sur l'échantillon, l'effet de tension de surface commence entre 10 et 200 nm au-dessus de la surface.

◆ Les forces de Van Der Waals (VDW)

A une distance de l'ordre de quelques angströms au-dessus de la surface, les forces de VDW provoquent une faible attraction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Cette attraction est quantifiable par l'AFM et peut être exploitée pour fixer l'interaction pointe-surface dans un régime de type attractif.

◆ Les forces de répulsion coulombiennes

Lorsque la pointe est en contact avec la surface, leurs atomes respectifs rencontrent les forces coulombiennes répulsives. A ce niveau, les nuages électroniques des atomes de la pointe et de la surface se repoussent, évitant ainsi une indentation de la pointe dans le matériau. A partir de ce niveau, une pression supplémentaire entraîne une distorsion mécanique de la pointe ou de la surface.

I- 2.1. Courbes de forces en fonction de la distance

Dans les expériences AFM en mode contact, il est important d'ajuster et d'optimiser la valeur de la force appliquée par l'utilisateur. Cette valeur dépend de manière critique du type d'échantillon étudié. En effet, on n'utilisera pas la même force pour des surfaces "molles" telles que des échantillons polymères que pour des surfaces dites "dures". Ceci peut être réalisé grâce à l'établissement de courbes de force en fonction de la distance pointe-surface.

Cette technique permet en outre de mesurer les forces rencontrées par le levier lorsqu'il s'approche de la surface et permet donc d'étudier certains phénomènes locaux tels que l'adhésion, l'élasticité ou encore l'épaisseur de couches contaminantes en surface des échantillons.

Les courbes de forces sont obtenues en calculant la déflexion du levier ΔD en fonction de la distance Z séparant la pointe de la surface. Expérimentalement, ceci est réalisé en appliquant une succession de tensions de commande à la cale piézoélectrique selon l'axe vertical.

Ceci entraîne un enchaînement de dilatations et de contractions de la cale piézoélectrique selon l'axe vertical ce qui génère un mouvement relatif entre la pointe et la surface.

Les déflexions sont ensuite converties en forces en faisant intervenir la constante de raideur k du levier :

$$F = \Delta D \times k \quad (\text{loi de Hooke})$$

La Figure II-3 représente une courbe typique de la variation de la force en fonction de la distance.

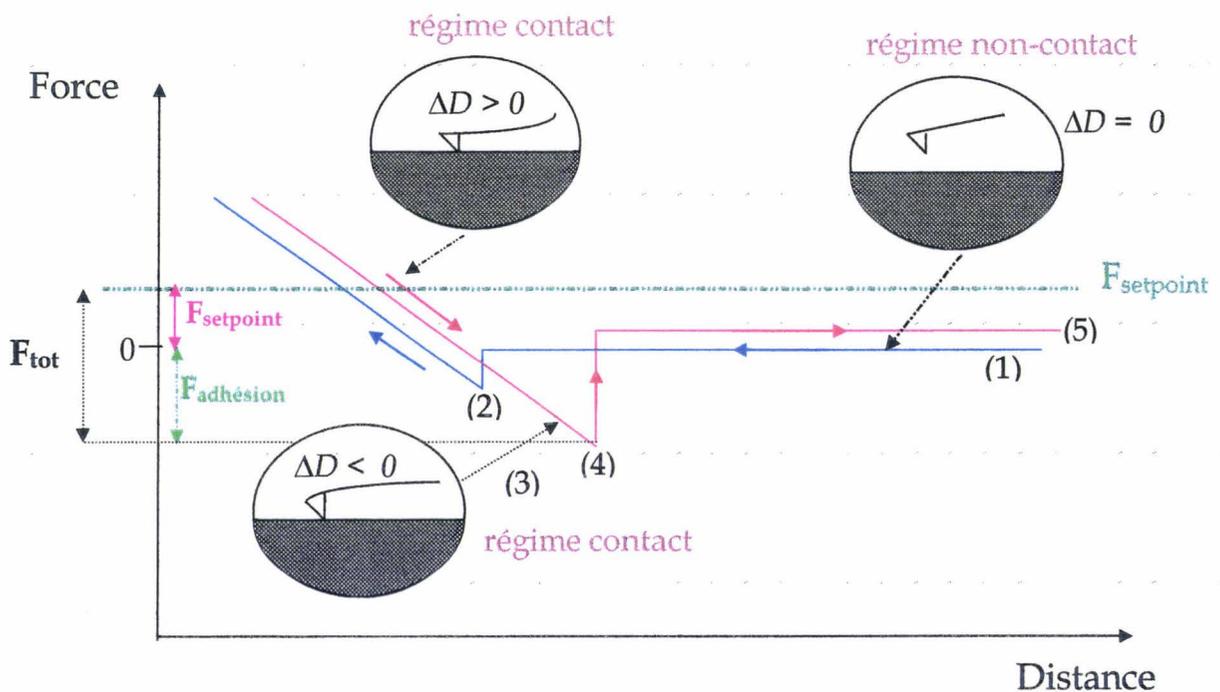


Figure II- 3 : Courbe force-distance typique

Dans une première étape, la surface s'approche de la pointe (1). Celle-ci ne subit alors aucune influence de la part de la surface (régime non-contact).

Au fur et à mesure de l'engagement, la pointe subit l'effet des forces attractives de van der Waals qui la font s'infléchir en direction de la surface (toujours régime non-contact). La pointe est "attirée" vers la surface et entre en contact avec celle-ci (2).

Si la surface se déplace ensuite un peu plus vers la pointe, le levier subit une déflexion proportionnelle à ce déplacement (régime contact). Lors du retrait de la surface dans un régime contact, la déflexion du levier diminue. Celle-ci peut même s'inverser (3) en raison des forces adhésives ou de capillarité existant à la surface avant que le contact entre la pointe et l'échantillon ne soit rompu (4) et que la pointe ne retrouve sa position d'équilibre initiale (5). La différence entre la valeur de la force au point de rupture (4) et celle de l'équilibre (5) est définie comme étant la force d'adhésion. Une des causes courantes de cet effet adhésif de la pointe sur la surface est la présence d'une couche contaminante liquide couvrant la surface de l'échantillon dans l'air, introduisant des forces de capillarité. Ces forces de capillarité peuvent dans certains cas réduire la résolution des images ou le cas échéant endommager la pointe ou la surface ou créer des artefacts. Une façon de s'affranchir de ces forces de capillarité (et donc de diminuer les forces d'adhésion) pour améliorer la qualité des images est de travailler dans un environnement fluide. Notons qu'il est possible d'utiliser la signature de la force d'adhésion sur la courbe force-distance pour quantifier l'épaisseur de la couche contaminante absorbée sur la surface.

La force totale subie par le levier et agissant réellement à la surface de l'échantillon est la somme:

$$F_{\text{totale}} = F_{\text{setpoint}} + F_{\text{adhésion}}$$

Cette force totale est répulsive dans la région où la déflexion est positive ($\Delta D > 0$) et attractive dans la région où la déflexion est négative ($\Delta D < 0$).

I- 3. Dispositif expérimental

I- 3.1. Schéma général

Un microscope AFM est constitué d'un bloc optique et d'une base sur laquelle la cale piézoélectrique est montée. L'échantillon est placé au sommet de la cale piézoélectrique et c'est donc lui qui, par le biais des déplacements verticaux de la cale piézoélectrique, se déplace par rapport au levier (Figure II-4).

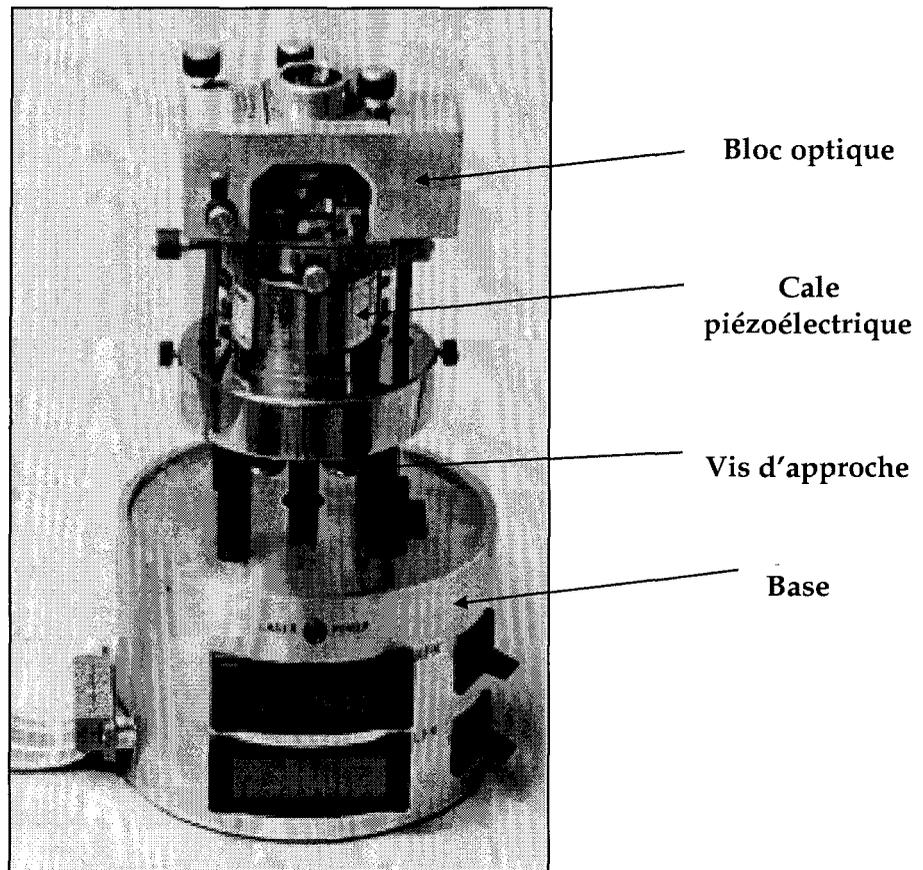


Figure II- 4 : Dispositif expérimental d'un microscope à force atomique

I- 3.2. Dispositif de mesure des forces interatomiques

La mesure des forces interatomiques se fait à partir de la mesure de la déflexion du levier. La méthode la plus courante pour mesurer cette déflexion est une méthode optique. Elle consiste à focaliser un faisceau laser à l'extrémité du levier. Les déflexions de ce dernier lors de son parcours sur la surface produisent des changements de direction du faisceau laser réfléchi par le levier. Ces changements de direction sont analysés par un détecteur sensible à la position du faisceau.

Typiquement, il s'agit d'une photodiode composée de deux cellules photoactives. La variation de l'intensité lumineuse mesurée sur les deux zones de la photodiode lors du déplacement latéral de la cale piézoélectrique est interprétée en terme de variations microstructurales caractéristiques de la surface observée. Des déflexions inférieures à l'échelle de l'angström sont détectables par le biais d'un tel dispositif [5].

La figure II-5 montre la disposition des éléments de détection optique dans le bloc optique.

Ce bloc contient une fenêtre ouverte en son sommet permettant de repérer la position du levier à la surface de l'échantillon. On distingue également le laser et un miroir réfléchissant le faisceau laser vers le photodétecteur. Le support du levier est fixé au sommet des vis d'ajustement qui permettent de positionner précisément le levier à un endroit de la surface.

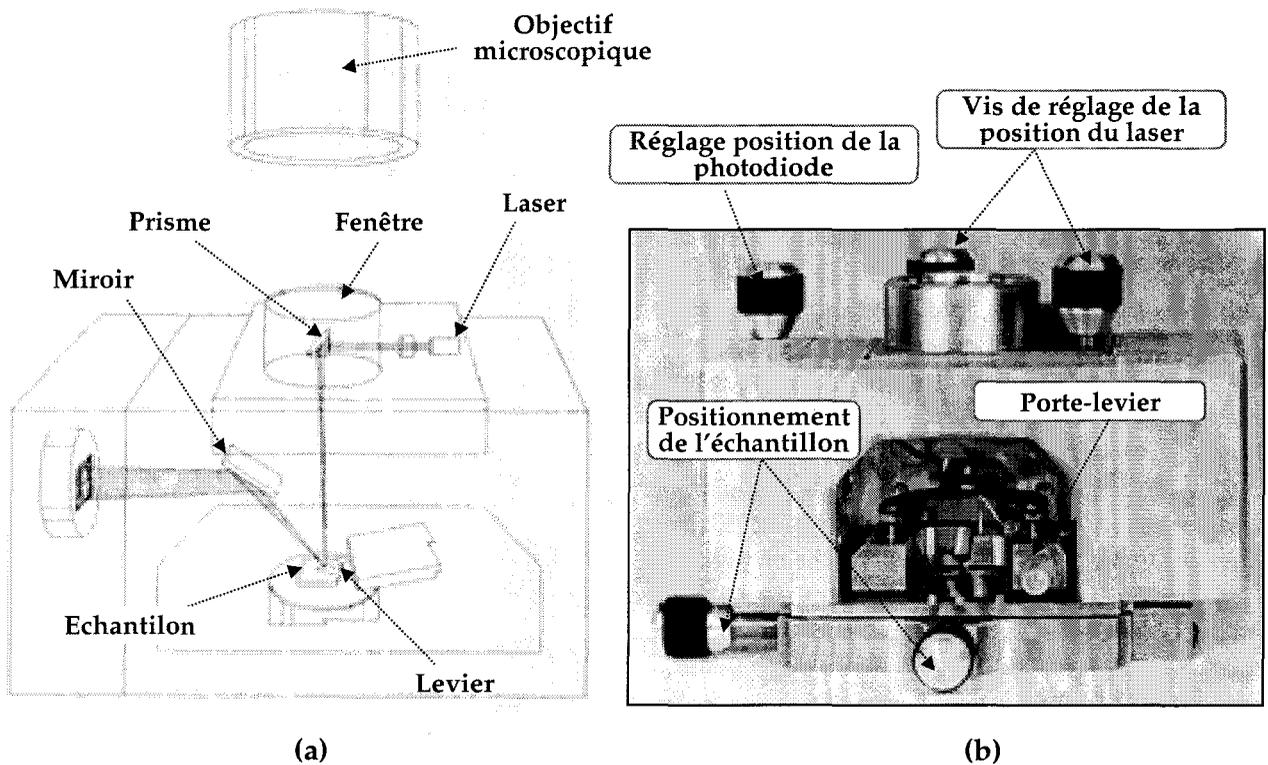


Figure II- 5 : (a) Schéma descriptif des éléments du système de détection optique, (b) bloc optique comprenant le système de détection et le porte-levier.

I- 3.3. Mesures topographiques en mode contact

Les conditions pratiques dans lesquelles on opère en AFM en régime contact sont obtenues en réglant la force appliquée entre le levier et l'échantillon lors de l'engagement.

Les déplacements verticaux du levier sont proportionnels aux variations d'intensité lumineuse mesurées à un photodétecteur composé de deux cellules photoactives A et B. La somme des signaux $E_A + E_B$ (exprimés en volts) correspond au maximum de l'intensité lumineuse qui parvient au photodétecteur. A chaque instant du balayage, on mesure la différence du signal $\Delta_{AB} = E_A - E_B$ qui traduit les variations dans la position du faisceau laser (Figure II-6).

Pratiquement, la boucle d'asservissement qui contrôle la force appliquée sur l'échantillon utilise le signal $\Delta_{AB} / (E_A + E_B)$ comme paramètre révélant les changements dans la déflexion verticale du levier.

Pour engager la pointe sur l'échantillon en AFM contact, l'utilisateur fixe une valeur de $\Delta_{AB} = E_A - E_B$ plus grande que celle correspondant au levier lorsqu'il est au repos. De cette manière, lors de l'engagement, l'échantillon entre en contact avec le levier et le défléchit jusqu'à ce que Δ_{AB} rejoigne la valeur de Δ_{AB} fixée (Figure II-6).

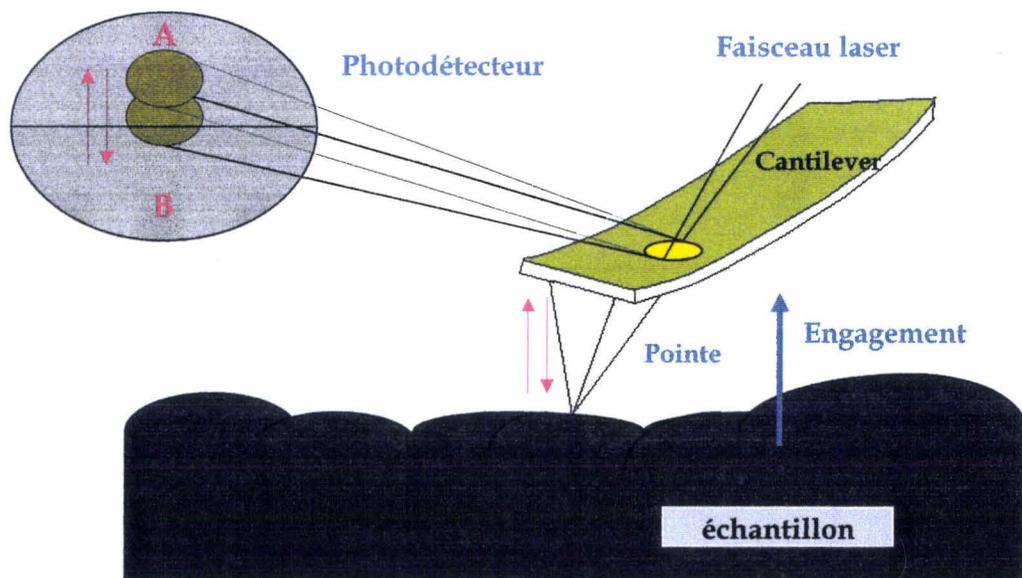


Figure II- 6 : Représentation schématique du système de mesure de la déflexion verticale et de contrôle de la force d'engagement en AFM mode contact.

Pendant le balayage, l'utilisateur peut également faire varier la valeur de la force d'engagement grâce au système électronique d'asservissement en appliquant des tensions variables V_z à la cale piézoélectrique.

Les contractions ou les dilatations de la cale piézoélectrique dans l'axe vertical ont pour conséquence de diminuer ou d'augmenter la force d'engagement (Figure II-7). La valeur du signal Δ_{AB} mesurée à la photodiode est proportionnelle aux différences de potentiel appliquées à la cale piézoélectrique (Figure II-7).

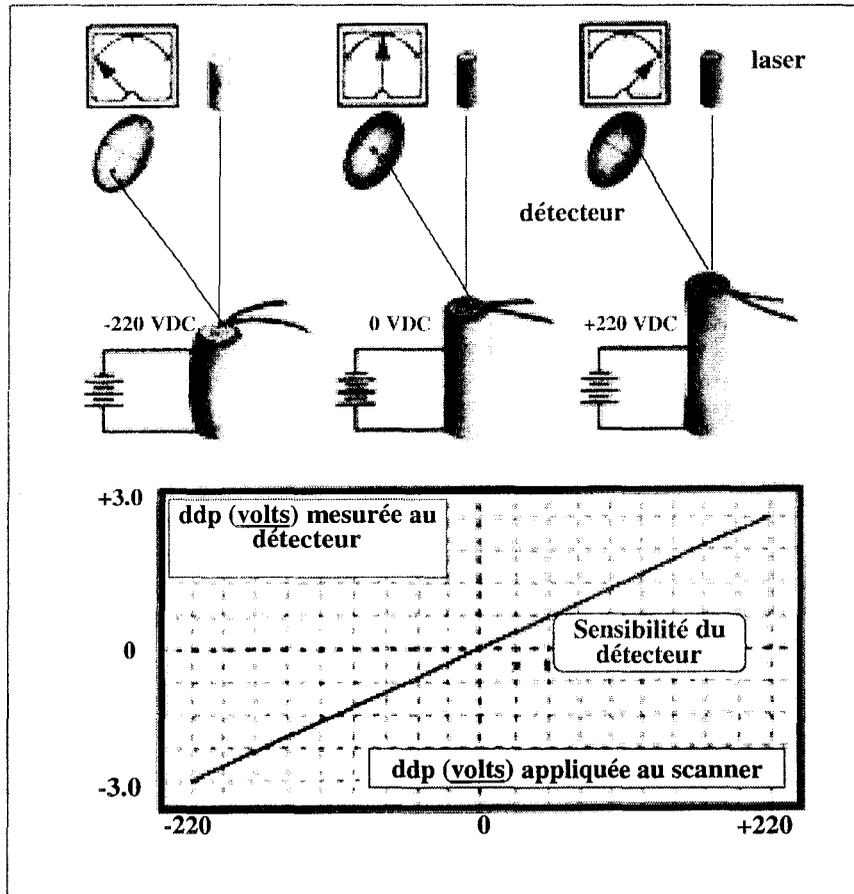


Figure II- 7 : Schématisation de la variation de la force d'engagement par le biais des tensions appliquées au cale piézoélectrique et détection de la déflexion au photodétecteur.

On pourra donc utiliser deux modes de fonctionnement:

En **mode hauteur constante**, l'échantillon n'est pas déplacé verticalement : déflexion du ressort et force 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**, 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 ΔZ de la cale piézoélectrique par l'intermédiaire d'une boucle de rétro-action. L'image obtenue, à déflexion constante, a une échelle en niveaux de gris proportionnelle aux valeurs ΔZ des déplacements verticaux de la cale. C'est donc une image qui reflète directement la topographie de la surface observée.

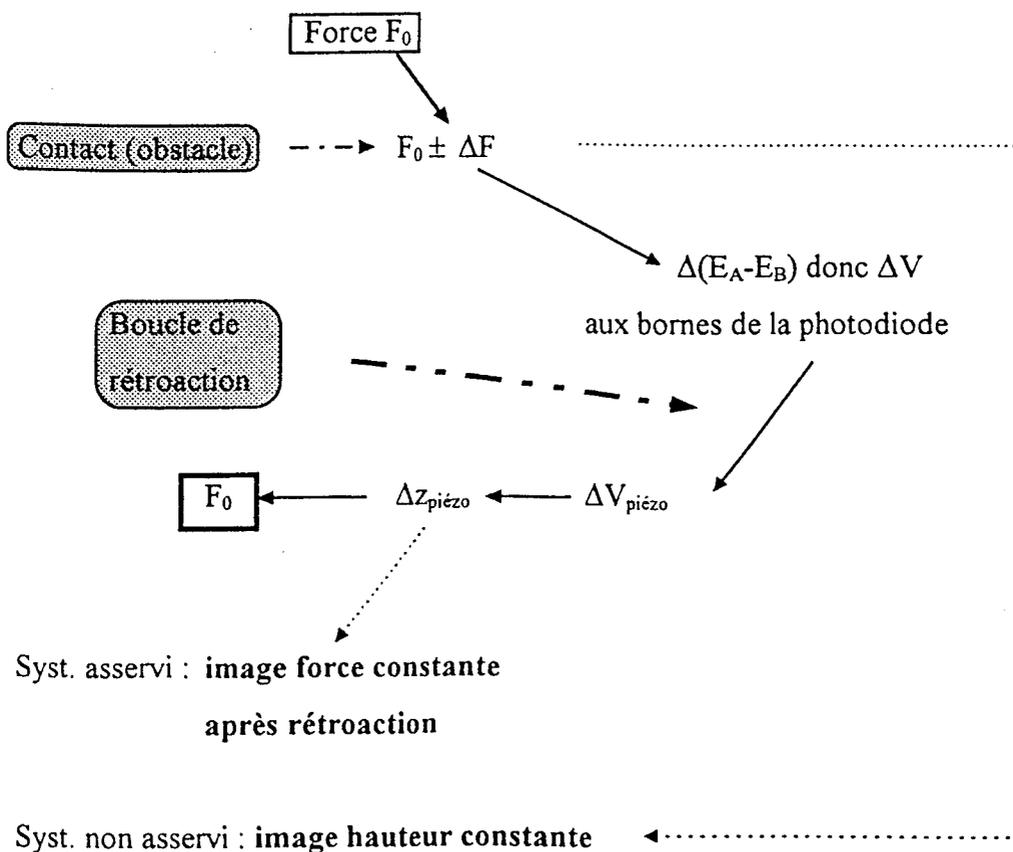


Figure II- 8 : Synoptique de la boucle de rétroaction

Chacun de ces deux modes a ses domaines d'utilisation. Le mode asservi est ainsi souvent utilisé pour visualiser la surface des 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 nm²), 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 [25] qui se manifeste de manière évidente à ces échelles. Dans ce cas, on travaillera en mode non asservi.

I- 4. Influence de la géométrie macroscopique

I- 4.1. Ressort et pointes AFM

En AFM, la sonde utilisée est une très fine pointe collée ou intégrée au ressort. Dans le dernier cas, le ressort est directement fabriqué avec la pointe en son extrémité. Ces détecteurs de force doivent respecter quelques critères de fabrication:

- 1) les constantes de raideur k des ressorts + pointe doivent être très faibles, de manière à pouvoir détecter des forces faibles. Typiquement, les ressorts utilisés en AFM ont des constantes de force de 0.1-1 N/m. Un ressort caractérisé par une constante de raideur de 1 N/m sera défléchi de 1 Å par une force de 10^{-10} N. Pour être non destructive, la force appliquée lors de l'engagement doit être comprise entre 10^{-9} N et 10^{-11} N en fonction de la dureté des échantillons analysés;
- 2) la fréquence de résonance ω des ressorts doit être élevée afin de minimiser les vibrations mécaniques parasites. Pour cela, la masse des ressorts doit être réduite au maximum; c'est pourquoi la plupart des ressorts sont microfabriqués au départ d'oxyde de silicium (SiO₂), de nitrure de silicium (Si₃N₄) ou de silicium pur (Si) grâce à des techniques de lithographie. Pour des ressorts microfabriqués de dimensions latérales typiques de 100 μm et d'épaisseur typique de ~ 1 μm (Figure II-9), on obtient des constantes de raideur de 0.1-1 N/m et des fréquences de résonance de 10-100 kHz;

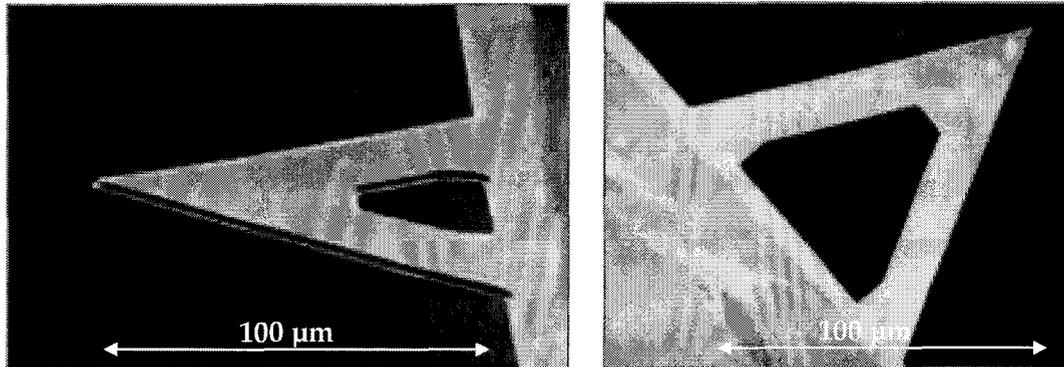


Figure II- 9 : Images par microscopie électronique à balayage d'un ressort triangulaire en Si_3N_4

- 3) Pour les études à haute résolution, les pointes doivent être très fines en leur extrémité et caractérisées par un rayon de courbure très petit. L'obtention de la résolution atomique dépend en effet de manière critique de la structure atomique à l'apex de la pointe. Des pointes intégrées de forme pyramidale ou conique microfabriquées au départ de Si_3N_4 ou de SiO_2 et possédant des rayons de courbure inférieurs à 300 Å sont le plus souvent utilisées pour obtenir la résolution atomique (Figure II-10).

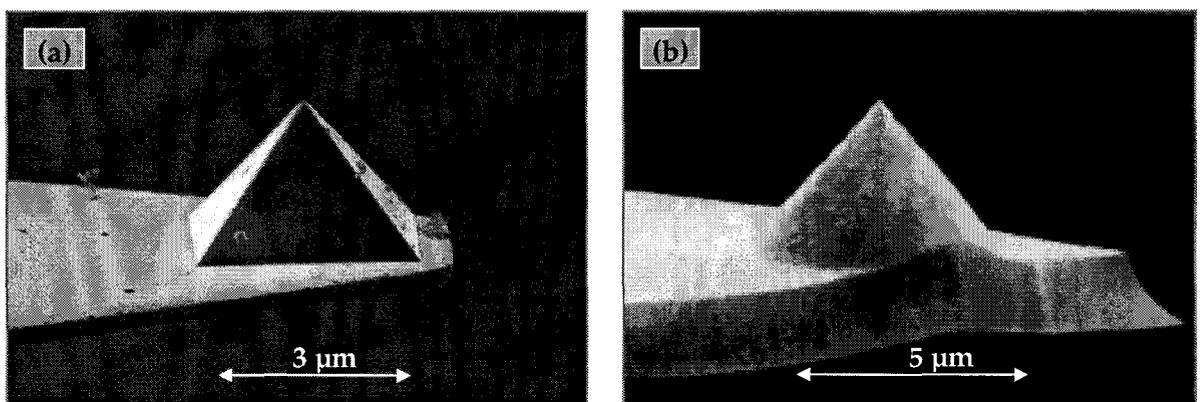


Figure II- 10 : Images par microscopie électronique à balayage (SEM) de pointes en Si_3N_4 de forme (a) pyramidale (b) cônique [12].

- 4) Pour des analyses à plus grande échelle sur des surfaces plus rugueuses, il est nécessaire que l'angle de la pointe soit suffisamment petit pour pouvoir sonder les zones étroites et profondes de la surface. La réduction de l'angle de la pointe est possible grâce à la microfabrication de pointes intégrées en silicium cristallin, dont la finesse est plus adaptée aux surfaces rugueuses;

- 5) La forme du ressort doit être adaptée à la mesure topographique. D'une part, les ressorts en forme de V possèdent une plus grande résistance aux forces latérales que les palpeurs de forme rectangulaire. Ces forces de frottement peuvent en effet entacher d'une erreur l'image topographique, c'est-à-dire celle qui résulte uniquement de la déflexion verticale du ressort. En outre, le ressort doit être suffisamment large en son extrémité pour permettre une réflexion efficace du faisceau laser.

I- 4.2. Influence de la géométrie macroscopique de la pointe et de la surface

La géométrie macroscopique de la pointe combinée à la morphologie de la surface peut affecter la perception de celle-ci lors de l'observation par AFM.

Comme l'illustre par exemple la Figure II-11, il arrive que la pointe ne soit pas suffisamment longue ou fine pour atteindre le fond des dépressions de la surface. L'observation AFM n'est dès lors pas strictement fidèle à la morphologie réelle de la surface et la surface observée est en fait une convolution de la géométrie de la pointe avec celle de la surface.

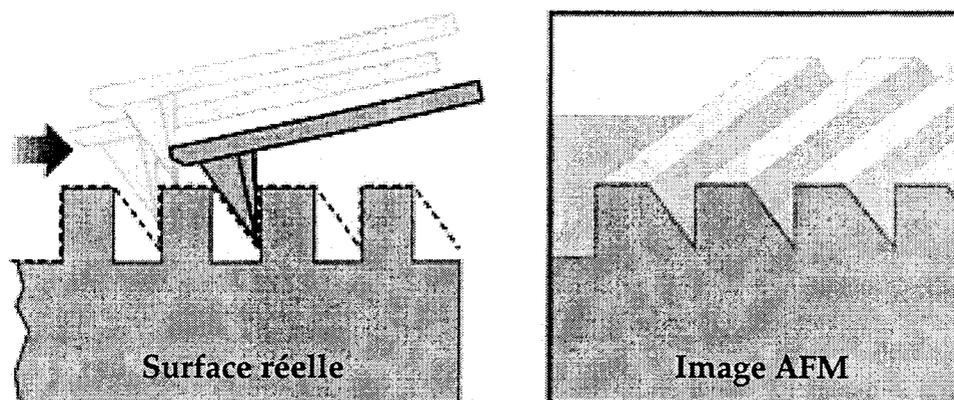


Figure II- 11 : Illustration représentant l'effet de la géométrie macroscopique d'une pointe AFM sur l'observation d'une surface modèle typique caractérisée par des cuvettes rectangulaires [41].

Les défauts éventuels de la pointe, comme par exemple la présence de doubles protubérances à son extrémité, peuvent induire dans les images un dédoublement des caractéristiques de la surface.

Finalement, la finesse de la pointe peut influencer directement son efficacité à pouvoir discerner les caractéristiques de la surface. Considérons une pointe en Si_3N_4 possédant un rayon de courbure R qui analyse une surface constituée de petites billes sphériques de rayon r . En fonction de la valeur de R , la pointe discernera avec plus ou moins d'efficacité la distance séparant les billes. En particulier, plus le rayon de courbure R de la pointe est grand et plus sa capacité à discerner le rayon r diminue (Figure II-12).

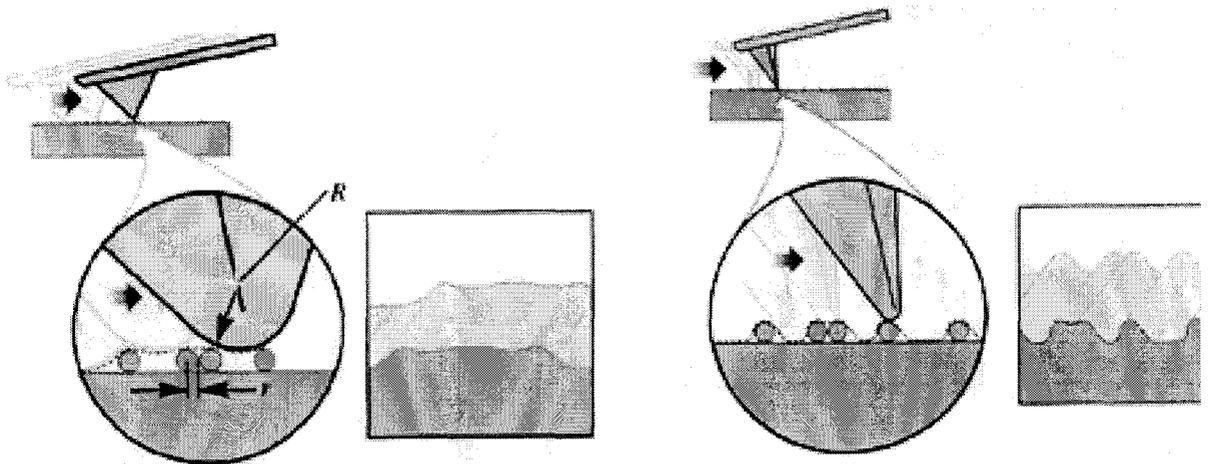


Figure II- 12 : Illustration schématique de l'influence du rayon de courbure d'une pointe AFM sur son efficacité à pourvoir discerner l'interdistance entre deux objets modèles sphériques de rayon de courbure r [41].

I- 5. Domaines d'utilisation et limitations de la microscopie à force atomique

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 forces atomique mis au point :

- *Mode contact*

Forces d'interaction atome-atome répulsives

- Détection de la force normale : topographie de la surface (variation de hauteur)
⇒ Microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy)
- 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 [42-44])

c) Modulation de force : visualisation de zones de modules de raideur locale différents.

⇒ Microscopie de force atomique à modulation de force (FMM : Force Modulation Microscopy [45])

• *Mode non-contact ou résonant*

Forces de Van der Waals, forces électrostatiques

a) Topographie de surface de matériaux fragiles [46-48]

b) Etude de forces d'interaction [49-52]

I- 6. Microscope à Force Atomique en mode intermittent

Dans le mode contact, lors du balayage, sur certains films de polystyrène un écoulement plastique de matière a été observé devant la pointe et par là une déformation résiduelle du film [53].

Cet effet peut être dommageable à double titre lors d'expériences de contact :

- sur des matériaux viscoélastiques ou fragiles, il peut se produire, suite au balayage de la surface, des modifications de la surface ou des objets s'y trouvant.

- ces modifications font que l'on n'obtient pas de données reproductibles ; par exemple deux images de la surface enregistrées successivement peuvent ne pas présenter le même contraste. Ces difficultés sont à l'origine de la mise au point d'un autre mode de fonctionnement du microscope, le contact intermittent.

L'objectif est de minimiser les forces de cisaillement qui s'appliquent au contact pointe-surface durant le balayage de l'échantillon sous la pointe.

Dans ce but, l'option retenue a été de faire vibrer le système pointe-ressort au-dessus de la surface de telle sorte que le contact pointe surface ne soit plus qu'intermittent durant le balayage de l'échantillon sous la pointe.

I- 6.1. Apport du mode intermittent par rapport au mode contact pour notre étude :

Tout d'abord, le rayon de courbures des pointes utilisées en mode intermittent est de 2 à 8 fois plus faible que celui des pointes utilisées en mode contact. La force est réduite d'un facteur 10 à 100 par rapport au mode contact. En outre, le contact pointe-surface est très bref. La variation d'amplitude au cours du cycle est très faible ($\Delta A \approx 0,01$ nm pour un cycle [54]). 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. De plus, le ressort ne subissant pas de torsion latérale, la résolution est 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 intermittent, du fait de la grande amplitude de vibration, la pointe a une énergie suffisante pour vaincre la tension de surface de la couche adsorbée. Il n'y aura donc pas de perturbation.

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 mieux adapté à la mesure des dimensions des lamelles cristallines (épaisseur ~ 7 nm pour les polyamides).

Nous avons utilisé la détection de phase dans notre étude des semi-cristallins en s'appuyant sur le fait que la phase amorphe et la phase cristalline ont des modules d'élasticité différents.

Cependant, pour pouvoir obtenir des réponses "mécaniques" différentes pour la phase amorphe et la phase cristalline, nous devons travailler dans un domaine d'interaction pointe-surface répulsif. Dans ces conditions, la pointe indentera la phase amorphe et la phase cristalline différemment. Cette différence d'indentation se traduira par une différence de déphasage qui sera d'autant plus marquée que la phase indentée est "molle". Le temps d'indentation de la phase amorphe sera plus élevé que le temps d'indentation de la phase cristalline. La phase amorphe apparaîtra donc en noir sur les images de phase alors que les lamelles cristallines seront blanches.

Il faut noter également que ce déphasage sera encore plus grand si la phase amorphe est caoutchoutique.

Après un bref résumé concernant le principe de fonctionnement du microscope à force atomique en mode intermittent, nous déterminerons les conditions dans lesquelles il faudra travailler pour être en mode répulsif.

I- 6.2. Principe de fonctionnement

Initialement, le système pointe-levier oscille à une fréquence élevée (200-300 KHz) au-dessus de la surface sans qu'il y ait contact (distance entre la pointe et la surface, $d = 500$ nm) avec une fréquence de résonance (F_0) et une amplitude de résonance (A_r) qui dépendent de la constante de raideur (k_c) et du facteur de qualité (Q) du levier. Puis, quand on se rapproche de la surface du polymère, pour chaque position basse, la pointe vient taper la surface de façon intermittente (figure II-13); en raison de l'interaction pointe-surface, les caractéristiques de l'oscillation (amplitude, phase) vont varier.

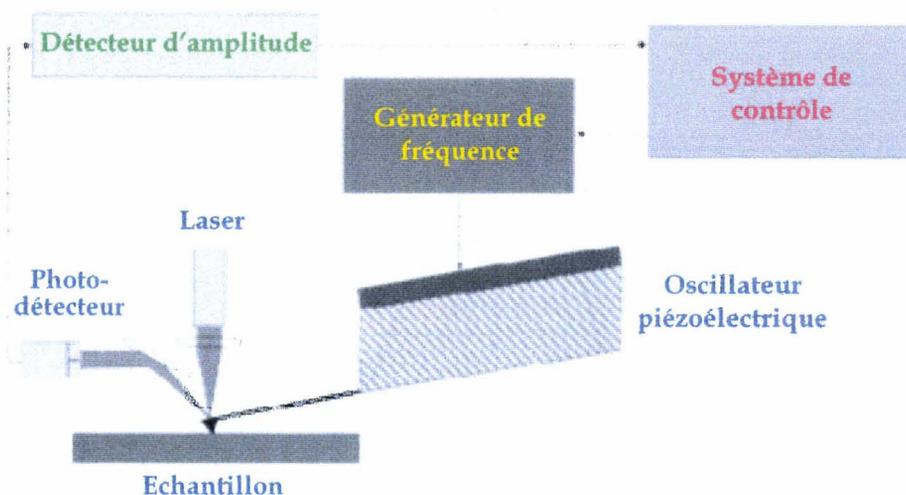


Figure II- 13 : Schéma de principe du mode intermittent

Dans le mode contact intermittent, le montage expérimental est identique à celui utilisé pour le mode contact, les déplacements sinusoïdaux étant imposés par la même cale piézoélectrique (cf. figure II-5).

I- 6.2.1. Paramètres utilisés pour l'étude des films de polymère

Les paramètres physiques caractéristiques pour décrire le mouvement d'oscillation libre de l'extrémité du levier lorsque la pointe n'est pas au contact de l'échantillon sont :

- son amplitude de résonance A_r comprise entre 30 et 100 nm.
- sa fréquence de résonance $f_0 = 200-300$ KHz et sa pulsation de résonance $\omega_0 = 2\pi f_0$
- son facteur de qualité $Q = \omega_0 / \beta_0$ où β_0 est le coefficient d'amortissement du levier compris entre 100-1000
- la constante de raideur du levier $k_c = 10-50$ N/m.

Le logiciel permet de rechercher la fréquence propre de chaque levier utilisé. L'écran affiche la courbe de résonance caractéristique de celui-ci (figure II-14). La courbe est enregistrée à une distance d de la surface assez grande pour qu'il n'y ait pas de perturbations apportées par des forces d'interaction de type attractive ou répulsive.

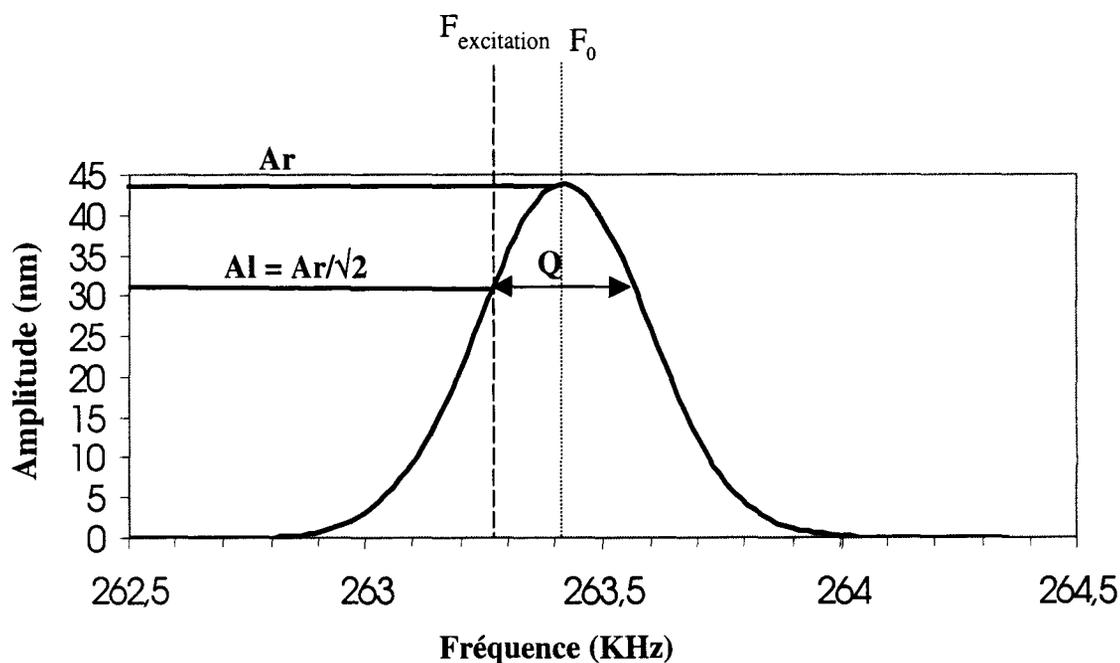


Figure II- 14 : Courbe de résonance du levier obtenue à une distance $d=200$ nm de la surface du polyamide-6.

Dans le cas de la figure II-14, les paramètres physiques caractéristiques de cette courbe de résonance sont :

- une amplitude de résonance $A_r = 43 \text{ nm}$
- une fréquence d'oscillation $F_0 = 263,418 \text{ KHz}$

La détermination du facteur de qualité du levier a été faite en calculant le rapport $\omega_0/\Delta\omega$, à une amplitude A_r donnée [53].

Lorsque l'on approche la pointe de l'échantillon, elle devient sensible aux différentes forces d'interaction (attractives et répulsives). Ceci modifie la valeur de l'amplitude de résonance.

A partir du logiciel il est possible d'enregistrer l' Amplitude de l'oscillation en fonction de la distance entre la pointe et la surface du polymère pour une fréquence d'oscillation imposée ($F_{\text{excitation}}$) lors de l'approche et du retrait de la pointe de l'échantillon. On obtient alors une courbe approche – retrait [52-54].

La figure II-15 représente la courbe d'approche-retrait obtenue dans le cas du polyamide 6 à une fréquence d'excitation de 263,330 KHz donnant une amplitude libre $A_l = 29,3 \text{ nm}$. C'est l'amplitude des oscillations du levier loin de la surface ($d=200\text{nm}$). Elle correspond à l'intersection de la droite verticale $F = F_{\text{excitation}}$ avec l'enveloppe du pic de résonance. Elle est ajustable via la valeur de la tension sinusoïdale appliquée au piézoélectrique du levier.

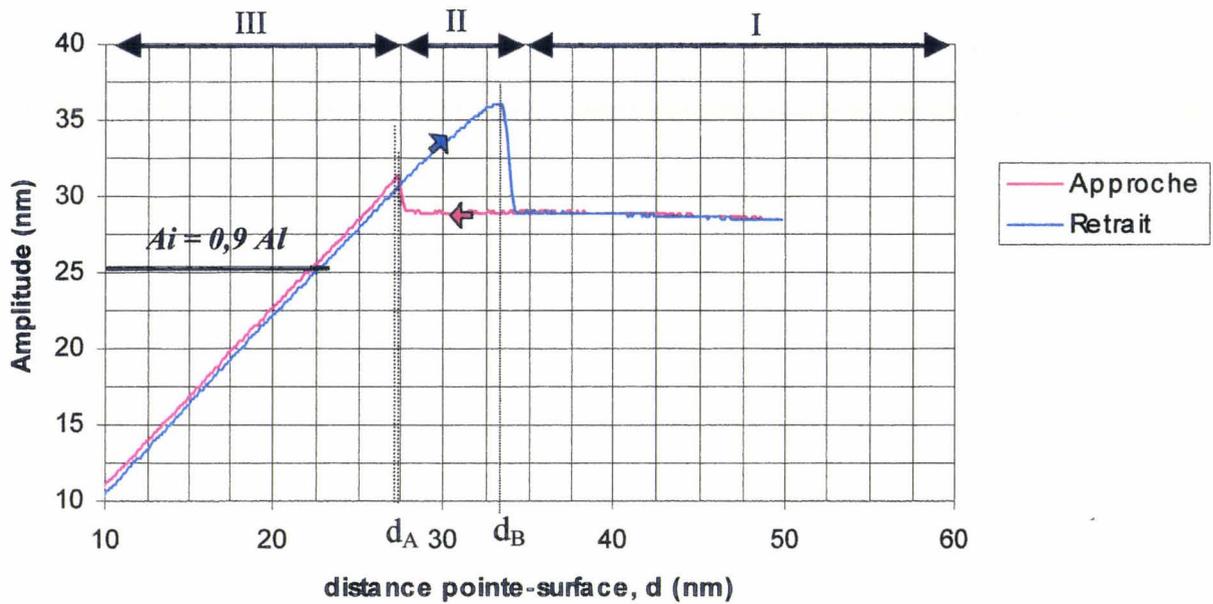


Figure II- 15 : courbe approche – retrait

On distingue sur cette courbe, trois zones différentes, notées I,II et III :

Lorsque l'on approche la pointe de la surface :

- la zone I est caractéristique d'un oscillateur harmonique non perturbé : la courbe de résonance est identique à celle de la figure II-12 et son amplitude reste constante et égale à $A_l = 29,3$ nm.
- la zone II ($d=12$ nm) est caractéristique d'un régime instable. Le point d_A correspond au premier contact entre la pointe et la surface. La pointe est attirée sous l'effet de forces attractives vers la surface entraînant une augmentation de l'amplitude.
- la zone III est caractéristique d'un régime purement répulsif. L'amplitude décroît linéairement avec la distance d. En calculant la pente de cette droite on obtient un renseignement sur la "dureté" du matériau étudié.

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 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 : $f_{\text{levier}} = 3 \cdot 10^5$ Hz, $f_{\text{balayage}} = 1$ Hz, nombre de pixels par ligne = 512. La pointe touche donc la surface environ 300.000 fois par ligne ($f_{\text{levier}} / f_{\text{balayage}}$). 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 l'ordre de 5 nm à l'apex, leur longueur de 10-15 μm . 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 50 nm et 10 μm . Les vitesses de balayage varient entre 0,5 Hz et 2 Hz (images 512 x 512 pixels).

I- 6.2.2. Image "hauteur" et image "amplitude"

Du fait de l'interaction pointe-surface, l'amplitude A_i est inférieure à l'amplitude A_l de l'oscillation libre. Au cours du balayage dans le plan (x,y) de l'échantillon, l'amplitude A_i varie, on peut imager la surface en mesurant les variations de A_i en tout point de la surface : c'est le mode "amplitude". L'image "amplitude" met en évidence les variations de pente en tout point de la surface. La topographie de la surface est obtenue en utilisant une boucle de rétro-action qui a pour but de maintenir A_i constante en translatant verticalement la cale piezoelectrique de Δz (et donc l'échantillon); la valeur de A_i est imposée par l'expérimentateur. La mesure de la translation Δz en tout point permet de construire l'image : c'est le mode "hauteur".

Lorsque l'on éloigne la pointe de la surface :

La transition associée au point d_b est analogue à celle observée au point d_A . Cette position correspond à une amplitude plus élevée que dans le cas de l'approche dans la mesure où elle traduit l'effet de l'adhésion entre la pointe et la surface du polymère.

On distingue donc l'apparition d'un cycle d'hystérésis qui se définit par sa largeur ($d_b - d_A$).

D. Michel [53] a étudié pendant sa thèse l'évolution de ce cycle d'hystérésis en fonction des conditions de manipulation. Ces études ont menées aux conclusions suivantes :

- Si la fréquence d'excitation (donc A_I) imposée est faible, proche de la fréquence de résonance (F_0), la largeur du cycle d'hystérésis augmente.
- Si l'amplitude de résonance A_r est trop faible (< 10 nm), la pointe risque d'être "piégée" sous l'effet des forces attractives.

Dans notre étude nous utiliserons donc des amplitudes de résonance comprises entre 30 et 40 nm. L'amplitude libre sera réglée à $A_I = A_r/\sqrt{2}$ pour être sûr de se situer dans un régime répulsif; la valeur de la fréquence d'excitation correspondante sera donnée par la courbe de résonance comme indiqué sur la figure II-12. On appliquera une amplitude de travail pour l'engagement $A_i = 0,9 \times A_I$. 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. On modifie la valeur du rapport A_i/A_I , de manière à augmenter ou minimiser la force de contact sans se trouver dans le cycle d'hystérésis (cf. figure II-13).

Ainsi, les deux paramètres de travail en mode intermittent seront la fréquence d'excitation $f_{\text{excitation}}$, l'amplitude de travail A_i et A_I .

Lors d'une étude semi-quantitative (chapitre III et IV), les paramètres de travail seront gardés constants afin de révéler les caractéristiques propres du matériaux.

I- 6.2.3. Image phase

En chaque point du balayage, on analyse le déphasage existant entre l'oscillation mesurée au photodétecteur et le signal initial imposé au levier par l'élément piézoélectrique (Figure II-17).

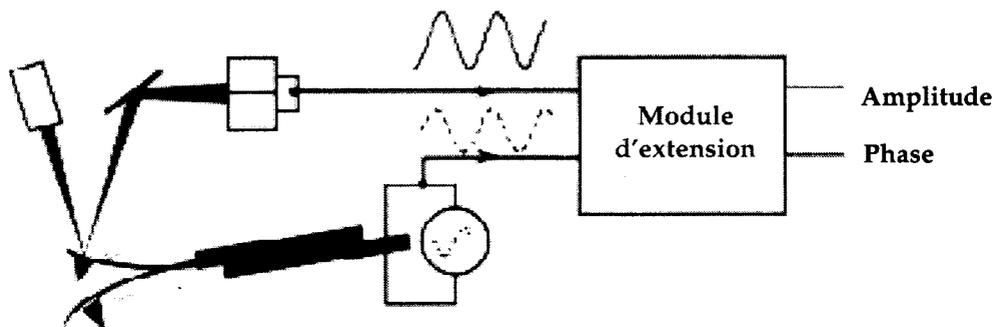
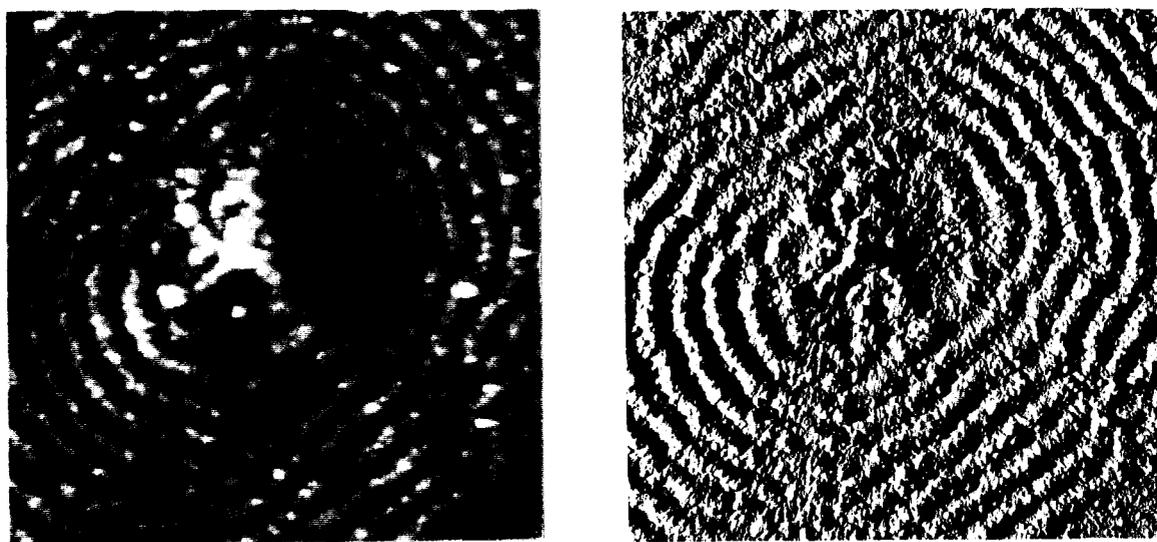


Figure II- 17 : Schéma illustrant le principe de la mesure du déphasage entre l'oscillation du levier (ligne pleine) par rapport au signal imposé par le piézoélectrique (ligne pointillée) [41]

Le décalage $\Delta\phi$ observé entre les phases respectives de ces deux oscillations est particulièrement sensible aux variations des propriétés du matériau étudié telles que la viscoélasticité. La détection de phase est par conséquent un outil idéal pour l'étude de matériaux hétérogènes tels que les mélanges de polymères, les copolymères ou les matériaux composites car elle permet de différencier précisément des zones aux propriétés différentes (Figure II-18).

L'image II-16 permet de montrer la différence entre les images "hauteur" et "amplitude". L'image "hauteur" (figure II-16a) représente la topographie d'un sphérolite de polyéthylène. Autour du centre du sphérolite, on constate la présence d'anneaux circulaires concentriques alternativement clairs et sombres qui correspondent à des zones hautes et basses. La présence de ces anneaux prouve que les lamelles cristallines radiales sont de nature hélicoïdale; en effet, les parties supérieures des hélices sont responsables des anneaux clairs et leurs parties inférieures des anneaux sombres; l'équidistance des anneaux montre que le pas des hélices est constant. Sur l'image "amplitude" (figure II-16b), les anneaux sont également visibles; mais cette fois-ci, le contraste est dû aux variations de pente : les zones claires correspondent à des pentes positives tandis que les zones sombres correspondent à des pentes négatives. Si la surface étudiée présente de fortes variations de pente, le contraste de l'image "amplitude" est souvent meilleur que celui de l'image "hauteur" et la confrontation des deux images aide souvent à leur interprétation qualitative et quantitative.



a)

b)

Figure II- 16 : Images AFM en contact intermittent obtenues sur la surface d'un film de polyéthylène a) Image "hauteur", b) Image "amplitude"

I- 6.2.4. Traitement des images

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 la qualité de certaines de nos images. Toutes les mesures d'épaisseurs de lamelles par exemple seront déterminées sur les images brutes.

Les deux filtres que nous avons utilisés sont :

- **Planefit** : Les surfaces observées ne sont pas forcément planes. En particulier lorsque on imagera la surface des films dans l'épaulement de la striction, les surfaces présenteront une inclinaison due à la diminution de section des films. 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. 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.

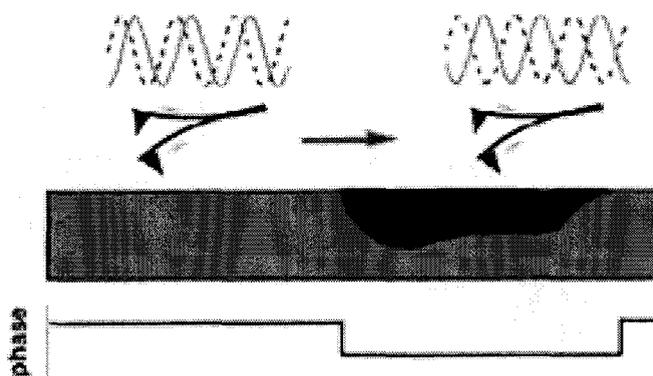


Figure II- 18 : Principe de la détection de phase montrant que les variations des propriétés du matériau entraînent le déphasage de l'oscillation [41]

A titre d'exemple, la figure II-19 illustre la possibilité de repérer des zones aux propriétés mécaniques différentes sur la surface d'un copolymère poly(méthacrylate de méthyle-*b*-butadiène-*b*-méthacrylate de méthyle) P(MMA-*b*-BD-*b*-MMA) 50000-*b*-100000-*b*-50000. Les zones plus claires observées dans l'image de phase sont corrélées aux zones plus molles du copolymère, en l'occurrence le polybutadiène.

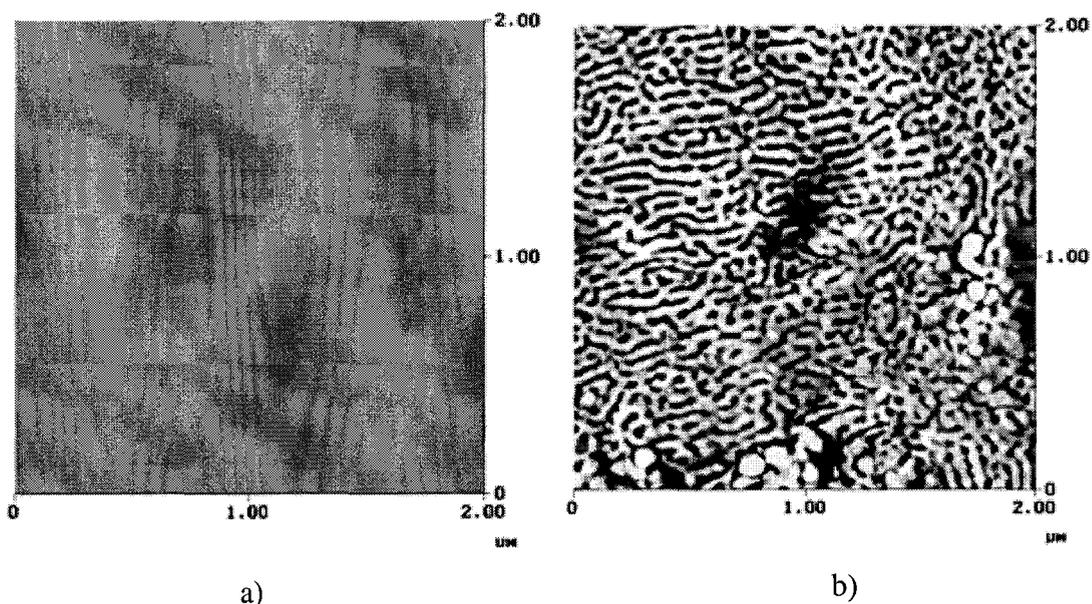


Figure II- 19 : Comparaison entre l'image hauteur (a) et l'image "phase" (b) de la surface d'un copolymère P(MMA-*b*-BD-*b*-MMA) observée par AFM [57].

II- 2. Instrumentation

Microscopie Raman

En spectroscopie Raman, au lieu d'envoyer directement la lumière incidente sur l'échantillon, on fait passer le faisceau incident du laser à travers le microscope optique (figure II-15) ; on peut ainsi éclairer seulement une surface de l'ordre de $1 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon et collecter par rétro-diffusion la lumière diffusée. Celle-ci est collectée par l'intermédiaire d'un miroir réfléchissant dans le spectromètre ou spectrographe. Après analyse et traitement du signal, on obtient un spectre micro Raman [58-59,62].

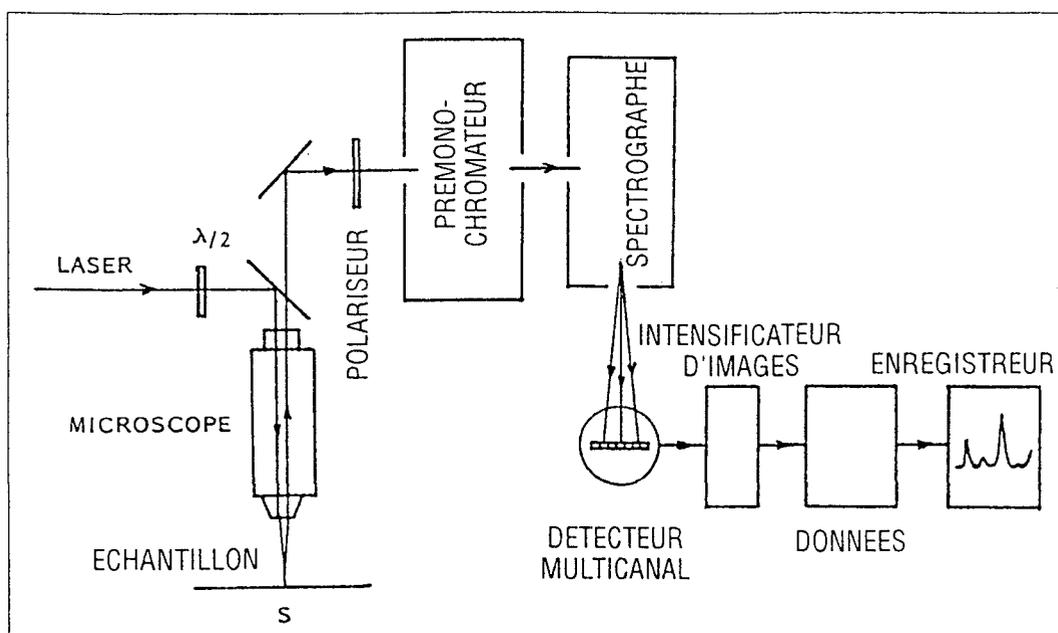


Figure II- 20 : Schéma descriptif d'un microscope Raman confocal

Une microsonde Raman peut être couplée avec un détecteur monocanal (photomultiplicateur) ou avec une détection multicanale. Dans cette dernière éventualité, la lumière diffusée, collectée depuis le microscope optique est envoyée à travers un pré-monochromateur ayant pour effet de filtrer les raies venant du plasma du laser et de sélectionner une gamme spectrale qui sera analysée par un spectromètre.

II-La microscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique intéressante car elle permet d'avoir accès à des informations très riches sur les propriétés chimiques de l'échantillon et sur l'ordre conformationnel et orientationnel des molécules. De ce fait, elle nous a permis de différencier les différentes phases cristallines présentes dans le polyamide 6, de déterminer le pourcentage de ces phases dans nos échantillons et d'avoir une idée de la répartition de ces phases au sein de la morphologie cristalline du polyamide 6. Pour faire une corrélation avec les observations de la morphologie de surface des films faite par AFM, nous avons eu recours à l'utilisation d'un montage de microspectrométrie *confocale* faisant appel aux derniers développements technologiques. Elle permet de sonder la surface des films sur une profondeur de 1 à 2 μm . De ce fait, nous aurons aussi bien des renseignements sur la morphologie cristalline que sur la structure cristalline du polyamide 6.

Seuls les éléments nécessaires à la compréhension de la technique et du but de son utilisation seront présentées dans ce chapitre. Les détails techniques concernant l'appareillage et le traitement des signaux seront décrits en annexe.

II- 1. Introduction

La monochromaticité des lasers utilisés comme source excitatrice de l'effet Raman a permis non seulement l'accès vers les basses fréquences où se trouvent la plupart des fréquences de vibrations caractéristiques des polymères [58], mais aussi de réduire le volume de l'échantillon à étudier.

Le couplage d'un spectromètre Raman conventionnel et d'un microscope optique [59-60] permet de réduire la surface illuminée jusqu'à 1 μm^2 . Combinée avec l'effet Raman de résonance qui peut exalter l'intensité des raies jusqu'à un million de fois [61], la technique de microspectroscopie Raman confocale permet d'examiner des volumes d'échantillon très petits.

Comparée à la microspectroscopie Infrarouge, la résolution spatiale de la microspectroscopie Raman est de l'ordre de 20 fois meilleure.

III- Bibliographie du chapitre II

- [1] G. Binnig, et H. Röhrer, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1982) 726.
- [2] G. Binnig and H. Röhrer, *Surf. Sci.*, **126** (1983) 236.
- [3] G. Binnig et H. Röhrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 120.
- [4] N. Takehiro, Y. Matsumoto, Y. Okawa, K.I. Tanaka, *Phys. Rev. B.*, **53** (1996) 4094.
- [5] M. Shibata, I. Sumita, M. Nakajima, *Phys. Rev. B.*, **53** (1996) 3856.
- [6] M.P. Everson, M.A. Tamor, D. Scholl, B.R. Stoner, S.R. Sahaida, J.P. Bade, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 169.
- [7] M. Müller, H. Vehoff, P. Neumann, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1412.
- [8] F.G.C. Hoogenraad, A.C.R Hogervost, P.M.L.O Scholte, F. Tuinstra, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1004.
- [9] J.P. Rabe, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 41.
- [10] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- [11] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, C. F. Quate, , *Europhys. Lett.*, **3** (1987) 1281 et *Surf. Sci.*, **189-190** (1987) 1.
- [12] T.R. Albrecht, C.F. Quate, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 2599.
- [13] D. Rugar, P. Hansma, *Physics Today*, **10** (1990) 23.
- [14] D. Snévíty, J.E. Guillet, G.J. Vancso, *Polymer*, **34** (1993) 429.
- [15] D. Snévíty, G.J. Vancso, *Polymer*, **35** (1994) 461.
- [16] H. Schönherr, G.J. Vancso, *Polymer*, **36** (1995) 2115.
- [17] K.D. Jandt, T.J. McMaster, M.J Miles, J. Petermann, *Macromolecules*, **26** (1993) 6552.
- [18] W. Stocker, S. Graff, J. Lang, J.C. Wittmann, B. Lotz, *Macromolecules*, **27** (1994) 6677.
- [19] B. Lotz, J.C. Wittmann, W. Stocker, S.N. Magonov, H.J. Cantow, *Pol. bull.*, **26** (1991) 209.
- [20] W. Stocker, M. Schumacher, S. Graff, J. Lang, J.C. Wittmann, A.J. Lovinger, B. Lotz, *Macromolecules*, **27** (1994) 6948.
- [21] V.V. Tsuruk, D.H. Reneker, *Macromolecules*, **28** (1995) 1370.
- [22] W. Stocker, B. Bickmann, S.N. Magonov, H.J. Cantow, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1141.
- [23] R.M. Overney, L. Howald, J. Frommer, E. Meyer, D. Brodbeck, H.J. Güntherodt, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 983.

Avec un *dispositif confocal*, un microspectroscope Raman permet en outre de sonder en profondeur ; toutefois la pénétration dépend de la transparence de l'échantillon vis-à-vis de la raie laser utilisée. Dans notre cas, les profondeurs de pénétration sont différentes selon les polymères utilisés mais n'excèdent pas $2\ \mu\text{m}$ [63].

A l'aide d'une plate-forme chauffante, il est possible d'enregistrer des spectres Raman des échantillons de façon in-situ dans une gamme de températures allant de -180°C à 500°C .

Imagerie Raman [64]

Pour une substance pure dispersée sur la surface à analyser, en sélectionnant sur une fréquence de vibration caractéristique de cette substance et en balayant la surface, à l'aide du laser incident, on peut obtenir l'image de la répartition de cette substance sur la surface examinée. Habituellement le faisceau laser est envoyée à travers un objectif et l'aire de la surface balayée peut atteindre plusieurs dizaines de μm^2 .

On utilise pour cela, un dispositif de déplacement XY automatique du porte-échantillon. On peut alors imposer le déplacement mécanique latéral et longitudinal du porte-échantillon. Le déplacement minimum en X et Y que l'on peut imposer est de 500 nm. On pourra donc, sur une image Raman de $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$ de la surface à analyser, enregistrés 1600 spectres (40×40) correspondant chacun à un pixel de l'image. En sélectionnant une raie caractéristique d'une substance (ou d'une structure cristalline dans notre cas), on pourra visualiser sur l'image Raman les spectres donc les pixels caractéristiques de cette substance. Il faut noter qu'un pixel correspondant à 100% de cette substance apparaîtra en noir sur l'image Raman.

En utilisant l'effet confocal, on a un renseignement supplémentaire avec une composante en profondeur et l'on peut obtenir une image Raman en trois dimensions.

Si il n'existe pas de pixel caractéristique de la substance pure à trouver, chaque pixel peut correspondre à une combinaison linéaire des substances présentes dans l'échantillon à étudier. On peut alors utiliser le logiciel de déconvolution des raies de vibration qui par calcul des aires sous les pics détermine le pourcentage de chaque substance présente dans un pixel et cela pour tous les pixels. On remonte alors à la localisation des substances dans un volume X x Y x profondeur ($\sim 2\ \mu\text{m}$).

- [49] J. Israelachvili, Academic Press, Londres (1991).
- [50] T. Miyamoto, R. Kanako, S. Miyake, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9** (1991) 1336.
- [51] H.Y. Nie, M. Motomatsu, W. Mizutani, H. Tokumoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13** (1995) 1163.
- [52] C. Frétny, La tribologie entrevue par la microscopie de proximité, conférence aux "journées CFMCP 95", Gujan-Mestras (France), octobre 1995.
- [53] D. Michel, "Application de la microscopie à force atomique en contact et contact intermittent à l'étude des polymères : contraste mécanique à l'échelle du nanomètre", *Thèse Univ. Bordeaux I* (1997).
- [54] C.B. Pater, P.G. Maivald, K.J. Kjoller, M.G. Heaton, TappingMode imaging, applications and technology, *Digital Instruments*, Santa Barbara, California, USA (1994).
- [55] S.N. Magonov, V. Elings, M.H. Whangbo, *Surf. Sci. Lett.*, **389** (1997) 201.
- [56] G. Bar, Y. Thomann, R. Brandsch, H.J. Cantow, M.H. Whangbo, *Langmuir*, **13** (1997) 3807.
- [57] Ph. Leclère, R. Iazzaroni, J.L. Brédas, J.M. Yu, Ph. Dubois, R. Jérôme, *Langmuir*, **18** (1996) 4317.
- [58] J. Lacombe, P.V. Huong, Ed. Wiley, Chichester, New York, 1982, "Raman Spectroscopy : Linear and non linear".
- [59] M. Delhaye, P. Dhamelincourt, *J. Raman Spectrosc.*, **3** (1975) 33.
- [60] G.J. Rosasco, E. Roedder, J.H. Simmons, *Science*, **196** (1975) 5557.
- [61] P.V. Huong, "Chemical Applications of Resonance Raman Spectroscopy" dans "Vibrational Spectra and Structure", J.R. Durig Ed., Elsevier, New York, Amsterdam, 1981.
- [62] P. Huong "Analysis of Micro-electronic Materials by Laser Micro-Raman Spectroscopy" dans "Analysis for the development of Micro-electronic Materials and Devices". M. Grasserbauer, R.M. Werner, Ed. Wiley, Chichester/New York, 1991, p 151.
- [63] R. Tabaksblat, R.J. Meier, B.J. Kip, *Appl. Spectrosc.*, **1** (1992) 60
- [64] J. Barbillat, P. Dhamelincourt, M. Delhaye, E. Da Silva, *J. Raman Spectrosc.*, **25** (1994) 3.

Références générales

- 1) S. N. Magonov, M. H. Whangbo "Surface Analysis with STM and AFM", VCH 1996
- 2) R. Wiesendanger "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications" Cambridge University Press 1994

- [24] L. Bourdieu, P. Silberzan, D. Chatenay, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 2029.
- [25] L. Bourdieu, *Thèse Univ. P. et M. Curie – Paris VI* (1993).
- [26] M.N. Murray, H.G. Hansma, M. Bezanilla, T. Sano, D.F. Ogletree, W. Kolbe, C.L. Smith *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **90** (1993) 3811.
- [27] T. Thundat, D.P. Allison, R.J. Warmack, M.J. Doktycz, K.B. Jacobson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11** (1993) 824.
- [28] B. Collin, D. Chatenay, G. Coulon, D. Ausseré, Y. Gallot, *Macromolecules*, **25** (1992) 1621.
- [29] D. Juhué, J. Lang, *Langmuir*, **9** (1993) 792.
- [30] Y. Pennec, "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).
- [31] P.E. Hillner, S. Manne, A.J. Gratz, P.K. Hansma, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1387.
- [32] F. Ohnesorge, G. Binnig, *Science*, **260** (1993) 1451.
- [33] H. Rohrer, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1.
- [34] D. Sarid, V. Elings, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** (1991) 431.
- [35] Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987) 1455.
- [36] J.J. Saenz, N. Garcia, P. Grütter, E. Meyer, R. Heizlmann, R. Wiesendanger, L. rosenthaler, H.R. Hidber, H.J. Güntherodt, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 4293.
- [37] T. Göddenhenrich, U. Hartmann, C. Heiden, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 256.
- [38] R.C. Barret, C.F. Quate, *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 262.
- [39] J.M. Guerra, *Applied Optics*, **29** (1990) 3741.
- [40] M. Srinivasarao, R.S. Stein, T.P. Russell, J.M. Guerra, *Polymer*, **35** (1994) 1137.
- [41] Notices explicatives du nanoscope III, Digital Instruments (DI) 1995
- [42] R.M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, H.J. Güntherodt, *Langmuir*, **10** (1994) 1281.
- [43] R.M. Overney, H.J. Güntherodt, S. Hild, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 1401.
- [44] T. Kajiyama, I. Ohki, A. Takahara, *Macromolecules*, **28** (1995) 4768.
- [45] B. Nysten, R. Legras, J.L. Costa, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 5953.
- [46] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P.K. Hansma, M. Longmire, J. Gurley, *J. Appl. Phys.*, **65** (1988) 164.
- [47] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1942.
- [48] G. Meyer, N.M. Amer, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 2089.

Structure et morphologie des polymères étudiés

CHAPITRE III : STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES POLYMÈRES ÉTUDIÉS

I- LES COPOLYMÈRES ÉTHYLÈNE / ALCOOL VINYLIQUE (EVOH)	71
I- 1. STRUCTURE CRISTALLINE : BIBLIOGRAPHIE.....	71
I- 2. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES COPOLYMÈRES EVOHS UTILISÉS :	73
I- 2.1. <i>Caractéristiques physico-chimiques</i>	73
I- 2.2. <i>Structure cristalline</i>	75
I- 3. MORPHOLOGIE CRISTALLINE DE LA SURFACE DES EVOHS OBSERVÉE PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE.....	75
I- 3.1. <i>Morphologie de la surface des films "cast"</i>	75
I- 3.2. <i>Effets des cinétiques de cristallisation sur la morphologie des EVOHS</i>	77
I- 3.2.1. EVOH autoensemencés.....	78
I- 3.2.2. Cristallisation isotherme.....	83
II- LE POLYAMIDE-6 (PA6).....	86
II- 1. STRUCTURE CRISTALLINE : BIBLIOGRAPHIE	86
II- 1.1. <i>Structure α</i>	87
II- 1.2. <i>Structure γ</i>	88
II- 1.3. <i>Structure β</i>	90
II- 2. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES FILMS DE PA6 UTILISÉS	94
II- 2.1. <i>Propriétés viscoélastiques dynamiques [9]</i>	95
II- 2.2. <i>Détermination de la composition structurale des échantillons étudiés</i>	95
II- 2.3. <i>Comportement thermique</i>	100
II- 3. CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE CRISTALLINE DE SURFACE DES FILMS DE PA6 PAR AFM.....	102
II- 3.1. <i>Morphologie cristalline de la surface des films "cast" observée par AFM</i>	102
II- 3.2. <i>Observation et caractérisation des sphérolites du film "cast" de PA6-IV</i>	104
II- 3.3. <i>Effets de la cinétique de cristallisation sur la structure et la morphologie des films de PA6</i>	107
II- 3.3.1. Détermination de l'épaisseur lamellaire	107
II- 3.3.2. Répartition quantitative de l'amorphe	111
II- 3.4. <i>Observation par imagerie Raman confocale de la répartition des trois structures cristallines au sein de la morphologie cristalline du PA6-IV</i>	113
III- BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	117

En pratique, la copolymérisation des EVOH est réalisée pour des teneurs inférieures à 52% en éthylène de manière à obtenir un bon compromis entre de bonnes propriétés barrière aux gaz dues au monomère alcool vinylique et une ductilité suffisante pour l'étirage des films [2]. Dans ces conditions, la maille est monoclinique. Deux modèles ont été proposés pour définir la maille cristalline du PVOH à partir d'expériences de rayons X. Ces modèles ont été étendus aux EVOH dans la mesure où la symétrie de la maille est inchangée. Une représentation de la maille du PVOH est illustrée sur la figure III-1 d'après le modèle de Bunn [5] et sur la figure III-2 d'après le modèle de Sakurada [6].

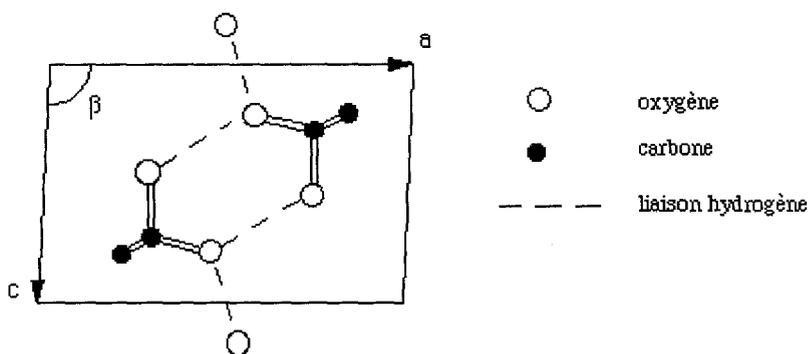


Figure III- 1 : Maille monoclinique du PVOH d'après Bunn [5]

$$a = 7,81 \text{ \AA}, b = 2,52 \text{ \AA}, c = 5,51 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 91,42^\circ$$

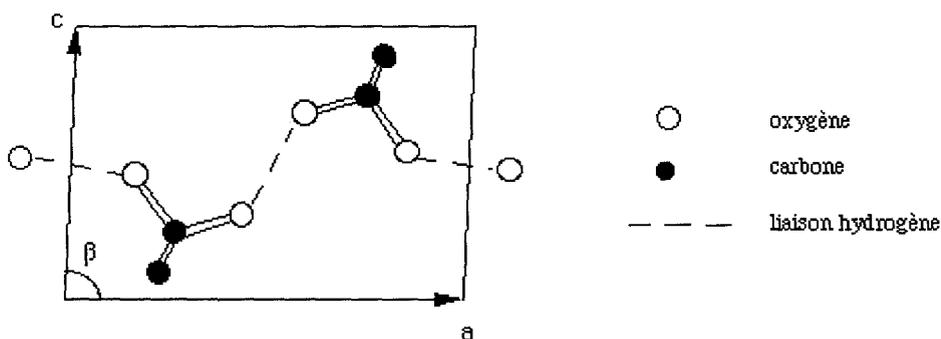


Figure III- 2 : Maille monoclinique du PVOH d'après Sakurada [6]

$$a = 7,83 \text{ \AA}, b = 2,52 \text{ \AA}, c = 5,53 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 87^\circ$$

L'axe des chaînes est suivant l'axe **b**.

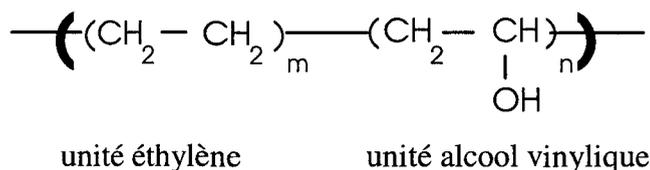
La compréhension du comportement mécanique macroscopique des polymères semi-cristallins implique une étude des mécanismes de plasticité à toutes les échelles : du sphérolite à la macromolécule.

Il s'avère donc nécessaire de caractériser, dans un premier temps, la morphologie cristalline des copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH) et du polyamide-6 (PA6) dans leur état non déformé. La microscopie à force atomique nous permettra d'imager et d'identifier les morphologies cristallines de ces deux polymères de l'échelle sphérolitique à l'échelle lamellaire.

De plus, l'interprétation des mécanismes de plasticité en termes de dislocations passe par une bonne connaissance de la structure cristalline du polymère dans son état non déformé. Des techniques comme la diffraction de RX, la spectroscopie Raman permettront de déterminer la structure cristalline et la composition structurale des films de PA6.

I- Les copolymères éthylène / alcool vinylique (EVOH)

Les EVOH sont des copolymères statistiques semi-cristallins d'éthylène et d'alcool vinylique de formule:



Ils sont obtenus grâce à l'hydrolyse de copolymères éthylène / acétate de vinyle, eux-mêmes produits par une copolymérisation radicalaire de l'éthylène et de l'acétate de vinyle. [1,2].

I- 1. Structure cristalline : bibliographie

Selon la teneur en éthylène, les EVOH présentent trois structures cristallines différentes [3,4]:

- 1) Monoclinique pour des teneurs < 52% en mole
- 2) Orthorhombique pour des teneurs > 80% en mole
- 3) Pseudo-hexagonal pour des teneurs intermédiaires.

Ils sont produits par la société Nippon Gohsei et commercialisés sous le nom de Soarnol. Les échantillons se présentent sous la forme de films "cast" de 200 μm d'épaisseur. Ces polymères sont fondus à des températures proches de 230°C puis extrudés à l'aide d'une filière plate et refroidis sur un rouleau thermostaté (Chill Roll: CR) soit à 90°C (CR90), soit à 25°C (CR25).

Nous utiliserons les notations suivantes pour les différents films étudiés :

Nom commercial	Type de refroidissement	Sigle utilisé
Soarnol A	à 25°C	SA-CR25
Soarnol A	à 90°C	SA-CR90
Soarnol DC	à 90°C	DC-CR90

Tableau III- 2

Les caractéristiques physico-chimiques des films d'EVOH en sortie de filière (non-conditionnés c'est à dire laissés sous atmosphère et température ambiante pendant une semaine minimum) ont été déterminées par DSC et sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	% d'éthylène en mole	χ	Tg (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)
SA-CR 90 SA-CR 25	44	0,60	37	143	162
DC-CR 90	32	0,70	41	160	180

Tableau III- 3 : Taux de cristallinité (χ), pourcentage d'éthylène, température de transition vitreuse (Tg), température de cristallisation (Tc), température de fusion (Tf) des échantillons d'EVOH.

L'eau influence de façon significative la température de transition vitreuse (Tg) des EVOHs [7,8]. Par exemple, des échantillons saturés en eau, obtenus par immersion dans de l'eau pendant 8 jours à température ambiante, ont une température de transition vitreuse environ 10°C inférieure à celle d'un échantillon non-conditionné, c'est à dire avec une humidité relative de 50 %. Les échantillons "secs" ont une Tg supérieure d'environ 10°C à celle de ces mêmes échantillons.

Dans ces représentations schématiques, en projection dans le plan de base parallèlement à l'axe des chaînes, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés, les groupes OH sont symbolisés par les seuls atomes d'oxygène.

Les groupements OH peuvent remplacer un atome d'hydrogène sur une chaîne carbonée de façon arbitraire sans modifier de façon significative l'édifice cristallin. Les groupements sont placés au hasard à gauche ou à droite du plan formé par les carbones en enchaînement zigzag planaire.

La présence de groupes hydroxyles (OH) dans les copolymères d'EVOHs provoque la formation de liaisons hydrogène (H) agissant sur de courtes distances (de l'ordre de 3 Å). Les ponts hydrogène peuvent se former entre les chaînes ou à l'intérieur d'une même chaîne conduisant à la formation d'une structure en feuillets parallèles aux plans cristallographiques (100) selon Bunn [5] et (001) selon Sakurada [6]. Ces feuillets auront pour conséquence d'entraîner une forte anisotropie structurale.

Ces liaisons H limitent fortement la mobilité globale des chaînes et sont ainsi responsables de la forte cohésion moléculaire dans les EVOHs. Ceci a pour conséquence d'empêcher la diffusion des gaz comme le dioxyde de carbone (CO₂), l'azote (N₂), l'Hélium (He) et l'oxygène (O₂) dans le matériau.

Il faut remarquer également que les groupes OH sont susceptibles de former des liaisons H avec les molécules d'eau, si tel est le cas, la cohésion moléculaire des EVOHs s'en trouvera diminuée.

I- 2. Caractérisation structurale des copolymères EVOHs utilisés :

I- 2.1. Caractéristiques physico-chimiques

L'étude porte sur deux types d'EVOH contenant différents pourcentages en moles d'éthylène. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau suivant :

Nom commercial	% éthylène	MFI (g / 10 min.)	densité (g.cm ⁻³)
Soarnol A	44	12	1,14
Soarnol DC	32	3,2	1,19

Tableau III- 1

MFI : molecular flow index en anglais.

Nos observations semblent indiquer que l'organisation en superstructure est favorisée lorsque le taux d'alcool vinylique est faible. Ce comportement peut s'expliquer facilement dans la mesure où plus le pourcentage en alcool vinylique est élevé, plus le nombre de liaisons hydrogène augmente. L'augmentation du nombre de liaisons H entraîne une diminution de la mobilité moléculaire et donc, une plus grande difficulté du copolymère à "s'organiser". Nous reviendrons sur l'effet du pourcentage d'alcool vinylique dans le paragraphe I-3.2. sur la cristallisation des EVOHs

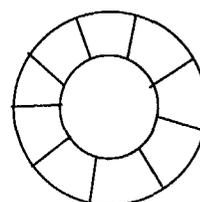
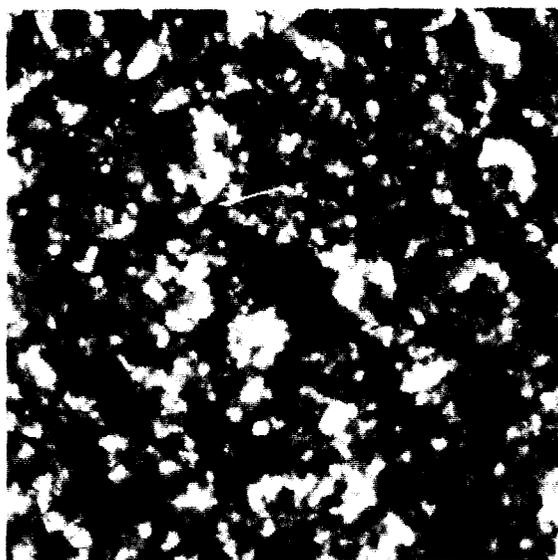


Schéma de l'entité cristalline

figure III- 3 : Image AFM (10 x 10 μm) en mode "hauteur" de la surface du film de SA-CR90, Z-range = 65 nm.

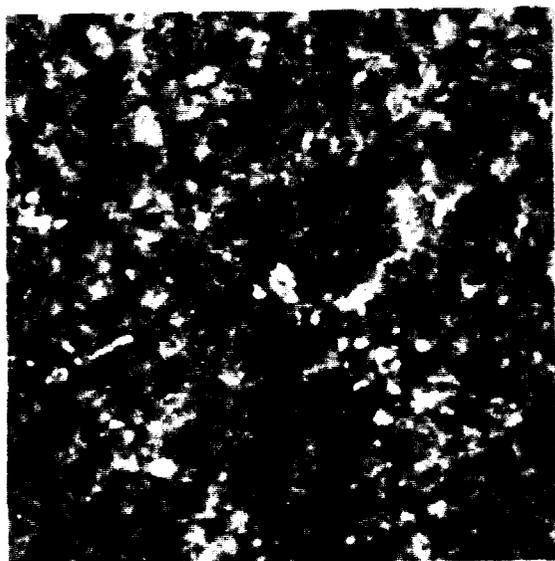


figure III- 4 : Image AFM (5 x 5 μm) en mode "hauteur" de la surface du film de SA-CR25, Z-range = 10 nm.

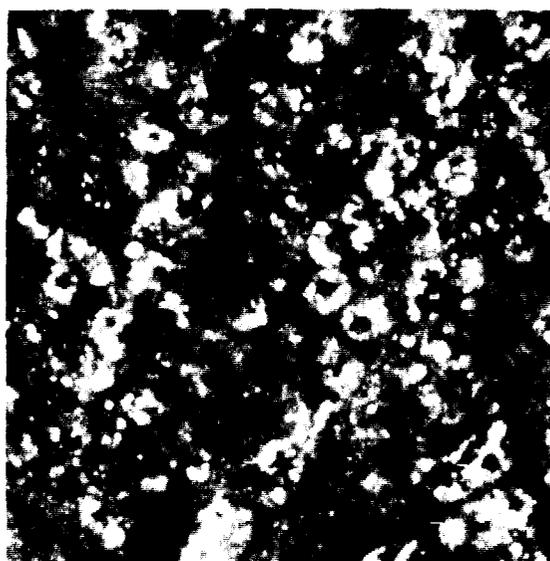


figure III- 5 : Image AFM (10 x 10 μm) en mode "hauteur" de la surface du film de DC-CR90, Z-range = 55 nm.

I- 2.2. Structure cristalline

Une étude en diffraction des rayons X réalisée par Laurence Penel-Pierron durant sa thèse a permis de mettre en évidence le fait que les trois EVOHs (SA-CR25, SA-CR90 et DC-CR90) adoptent une structure cristalline de type monoclinique [9]. Ceci était prévisible vu que le pourcentage d'éthylène de ces deux échantillons est inférieur à 52 %.

I- 3. Morphologie cristalline de la surface des EVOHs observée par microscopie à force atomique

I- 3.1. Morphologie de la surface des films "cast"

Une première étude a été réalisée sur les films en sortie de filière ou films "cast".

Ces observations nous ont fourni un certain nombre de renseignements en ce qui concerne l'influence de la vitesse de refroidissement et du pourcentage d'éthylène sur la cristallisation des EVOH. Un refroidissement lent (SA-CR90) permet au copolymère de s'organiser de façon homogène en entités cristallines de 1 μm où de petites lamelles sont disposées de façon radiale par rapport au coeur des entités (figure III-3). Au contraire, un refroidissement rapide (SA-CR25) ne permet aucune organisation en superstructure. Les résultats de RX [9] réalisés sur cet échantillon laissent supposer, de par la largeur des raies de diffraction que l'échantillon doit être composé de petits cristaux. En effet, comme on peut le voir sur la figure III-4, on discerne des objets quasi-sphériques de 15 nm de diamètre qui recouvrent de façon uniforme la totalité de la surface du film. Ces objets sphériques peuvent être assimilés à des petits cristaux ou à des entités cristallines de plus petites tailles que celles rencontrées dans le cas du CR90. De plus, on a remarqué sur les thermogrammes de DSC du SA-CR25 la présence d'un exotherme de recristallisation à environ 80°C caractéristique d'une recristallisation du polymère en cours de chauffe par laquelle les petits cristaux se transforment en cristaux de plus grandes tailles. Des expériences de recuit ont permis de vérifier cette hypothèse de réarrangement cristallin : après un recuit du SA-CR25 à 100°C pendant deux heures on constate que l'on obtient la même morphologie cristalline de surface que dans le cas du SA-CR90.

En ce qui concerne l'influence du pourcentage d'éthylène, la morphologie cristalline du DC-CR90 est intermédiaire entre celle du SA-CR90 et celle du SA-CR25 : entités cristallines de 1 à 2 μm dispersées dans une matrice de petits cristaux (figure III-5).

Aux températures habituelles de cristallisation, les sphérolites se forment sur des germes préexistants dans le milieu : impuretés, résidus de catalyseurs, et éventuellement des fragments cristallins formés des chaînes les plus longues, qui ont résisté à la fusion préalable.

Il est possible de "contrôler" ce nombre de germes par un traitement thermique adéquat : autoensemencer le polymère avec ses propres fragments cristallins. Le principe de la méthode employée est celui de l'autoensemencement décrit par Blundell, Keller et Kovacs en 1966 [10] et implique :

- une fusion préalable du polymère à une température $T \gg T_f$, lors de la première chauffe
- une première descente en température et une cristallisation à T_{c1}
- une deuxième montée en température entraînant une fusion du polymère à la température T_s , température d'autoensemencement pendant un temps t_s ,
- une deuxième descente en température entraînant une cristallisation du polymère à T_{c2} .

Le nombre de germes sera d'autant plus élevé que la température de cristallisation T_{c2} sera grande. Il aura une très grande influence sur la morphologie cristalline, en particulier sur la taille des sphérolites.

Deux types de cristallisation ont été effectuées dans notre étude :

- la cristallisation par autoensemencement pour contrôler la taille des sphérolites
- la cristallisation isotherme à des températures de cristallisation (T_c) élevées afin de favoriser un repliement de chaîne le plus régulier possible.

I- 3.2.1. EVOH autoensemencés

Les cycles thermiques utilisés dans le cas du SA sont les suivants :

- fusion à 250°C (10°C/mn en montée),
- descente à 10°C/mn jusqu'à 100°C et formation de l'état standard (pic $T_{c1}=143^\circ\text{C}$)
- deuxième montée à 10°C/mn jusqu'à des températures T_s comprises entre 170°C et 240°C.
- deuxième descente à 10°C/mn (pic à T_{c2} final comprise entre 143°C et 153°C).

Les principaux résultats de notre étude montrent que :

- la concentration des germes reste élevée jusqu'à des températures de fusion partielles T_s de l'ordre de 190°C, soit environ 20°C au-dessus de la température de fusion mesurée. Cette concentration élevée se traduit par une relative constance de T_{c2} aux environs de 152°C pour les $T_s < 190^\circ\text{C}$. (cf. figure III-6)

La différence de morphologie de surface des films SA-CR90 et SA-CR25 montre que la cinétique de cristallisation influence énormément l'organisation structurale. Cependant, dans la littérature sur les copolymères statistiques d'EVOH, il n'y a à notre connaissance aucune étude réalisée sur leur morphologie cristalline. Les copolymères statistiques d'EVOH sont-ils capables de s'organiser en sphérolite dans des conditions de cristallisation optimales ?

Afin de répondre à cette question, nous avons suivi par AFM les évolutions de la morphologie cristalline des films d'EVOH avec 32% et 44% d'éthylène en fonction des cinétiques de cristallisation.

I- 3.2. Effets des cinétiques de cristallisation sur la morphologie des EVOHs

Les films en sortie de filière mesurant 200 μm d'épaisseur, il est fort probable qu'il existe un gradient thermique entre la surface à l'air libre et le cœur des films.

Dans un premier temps, nous avons diminué l'épaisseur des films afin de s'affranchir de l'effet de gradient thermique et de pouvoir relier la morphologie cristalline observée par AFM à la cinétique de cristallisation imposée. Une épaisseur de film de 20-30 μm a été choisie dans l'objectif de réaliser des essais de traction et d'obtenir un comportement à la déformation pas trop éloigné de celui d'un échantillon massif.

Les différentes cinétiques de cristallisation sont réalisées sous atmosphère contrôlée (azote) à l'aide d'une platine chauffante METTLER. Le film d'EVOH de 30 μm est déposé sur la platine pour subir le traitement thermique désiré et c'est la surface du film à l'air libre qui sera observée à l'AFM.

La cristallisation des polymères est observée dans les polymères surfondus dans un intervalle de température compris entre la température de fusion (T_f) et la température de transition vitreuse (T_g) (située environ entre $2T_f/3$ et $T_f/2$).

La cristallisation du polymère implique :

- a) la présence ou la formation de germes
- b) une vitesse de croissance non nulle des cristallites.

Alors que les vitesses de croissance sont déterminées, pour chaque polymère, par la température de cristallisation (T_c), le nombre de germes peut être varié dans un très large domaine de températures.

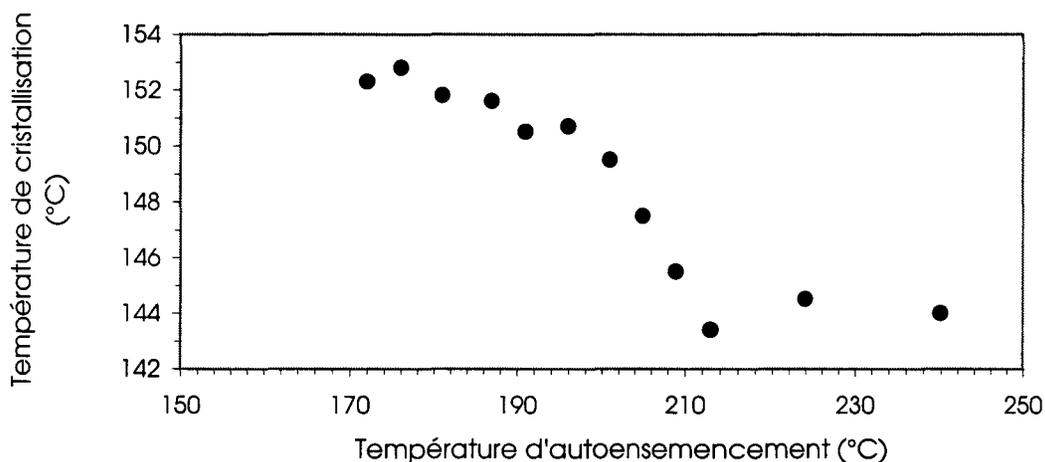


figure III- 6 : $T_s = f(T_c)$ pour l'EVOH avec 44% d'éthylène

On remarque que pour $T_s > 190^\circ\text{C}$, le nombre de germes résiduels décroît, entraînant une diminution de T_{c2} jusqu'à 143°C .

On constate sur la figure III-7, que pour T_s proche de 240°C , la surface des EVOHs s'organise en sphérolites de 5 à 6 μm de diamètre. Cependant, cette taille des sphérolites dépend de la température T_s imposée, donc du nombre de germes. Plus T_s est élevée, plus le nombre de germes est faible et plus la croissance cristalline du polymère sera favorisée au détriment de la nucléation.

On peut rappeler la correspondance qu'il existe entre le nombre de germe (N) et le diamètre des sphérolites (D) :

$$N \propto 1/(D)^3$$

Pour des T_s élevées, on a obtenu des sphérolites pouvant atteindre 30 μm de diamètre. Nous reviendrons sur l'architecture cristalline de ces sphérolites à la fin de ce paragraphe.

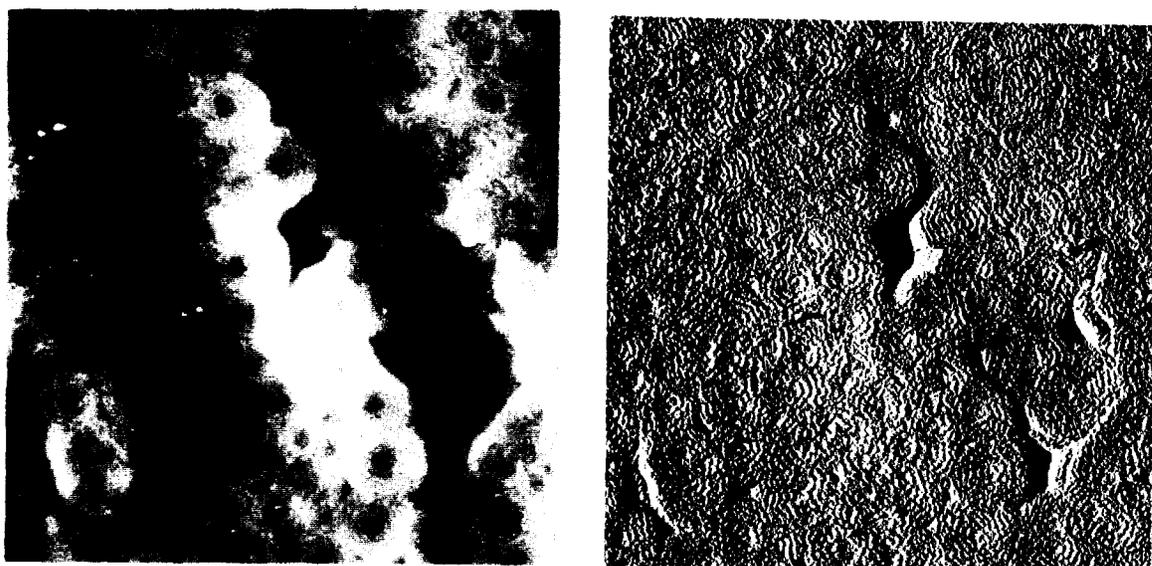


Image "hauteur", Z-range = 140 nm

Image "amplitude"

figure III- 7 : image AFM (50 x 50 μm) de la surface d'un film d'EVOH (44% d'éthylène) après une cristallisation par autoensemencement à une température $T_s = 238^\circ\text{C}$

Par contre, dans le cas d'un autoensemencement réalisé à une température $T_s < 190^\circ\text{C}$, la figure III-8 nous montre la morphologie de surface qu'adopte les EVOHs (SA). On peut observer dans ce cas la présence d'aucun sphérolite. Ceci est dû à la forte concentration en germes qui rend difficile la croissance sphérolitique. On peut remarquer sur la figure III-9, agrandissement de la figure III-8, un germe qui initie le début d'une croissance lamellaire.

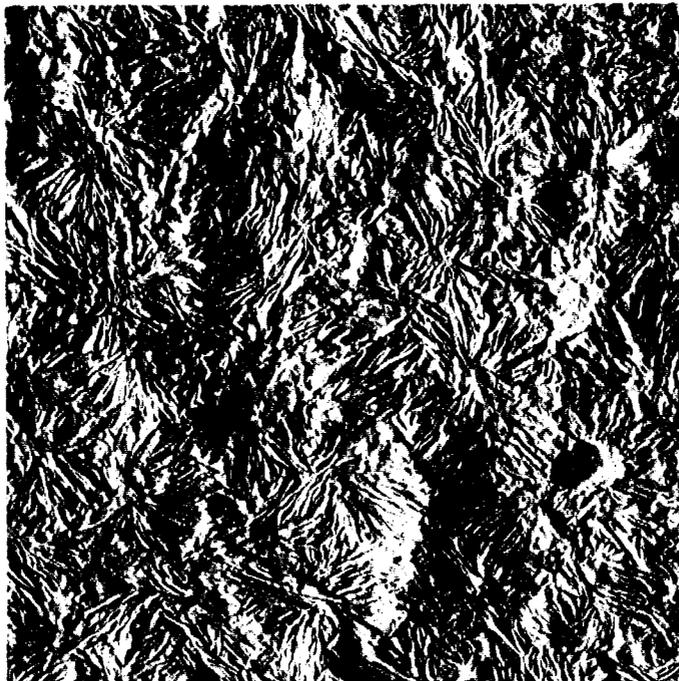


figure III- 8 : Image AFM (5 x 5 μm) en mode "amplitude" de la surface d'un film d'EVOH (44% d'éthylène) après cristallisation par autoensemencement à une température $T_s = 188^\circ\text{C}$.

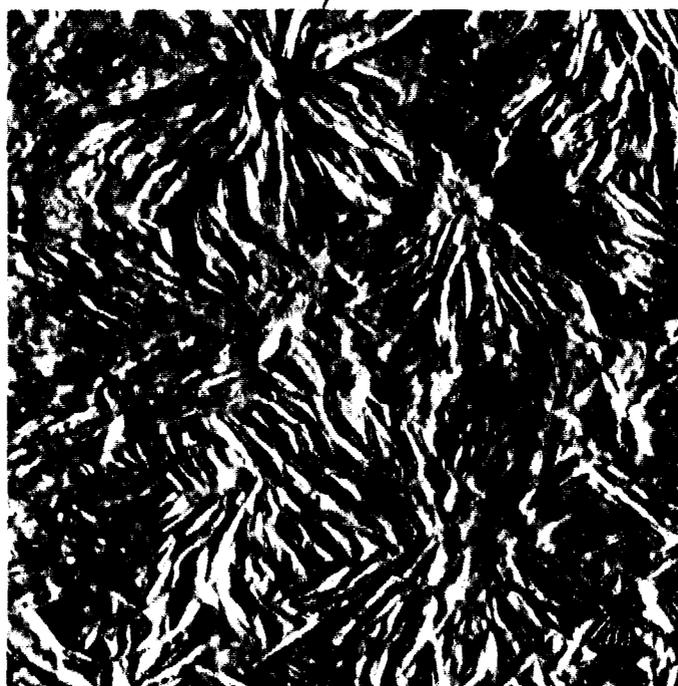


figure III- 9 : Image AFM (2 x 2 μm) en mode amplitude d'un germe qui initie la croissance lamellaire. Agrandissement de la figure III-8.

Les expériences de cristallisation réalisées par autoensemencement sur un échantillon d'EVOH avec 32% d'éthylène (SA-DC) ont révélé que, quelle que soit la température d'autoensemencement (T_s) utilisée, le diamètre des sphérolites n'excède pas $3 \mu\text{m}$ comme nous pouvons le voir sur la figure III-10. Ceci correspond à une densité de germes de 10^{10} cm^{-3} .



Image "hauteur", Z-range = 40 nm



Image "amplitude"

figure III- 10 : Images AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}$) du DC après cristallisation par autoensemencement à $T_s = 240^\circ\text{C}$.

Une étude de cristallisation par autoensemencement a été réalisée par P. Noirez [11] durant sa thèse sur un échantillon d'EVOH possédant 29% en mole d'éthylène. Il a observé dans ce cas que la densité de germes était toujours supérieure à 10^{10} cm^{-3} .

Il semble donc que la densité de germes dans les EVOH dépende essentiellement de la concentration en éthylène, donc du pourcentage de liaisons hydrogène. La présence des liaisons hydrogène limite la mobilité des chaînes au moment de la cristallisation. Ceci se traduit par une différence de morphologie cristalline entre les films de SA (44% d'éthylène) et de DC (32% d'éthylène) aussi bien sur les films cast que sur les films obtenus dans des conditions de cristallisation optimales.

On remarque que, dès que le pourcentage en éthylène est suffisant (de l'ordre de 40% en mole), c'est le polyéthylène qui impose sa cristallisation et donc sa morphologie.

I- 3.2.2. Cristallisation isotherme

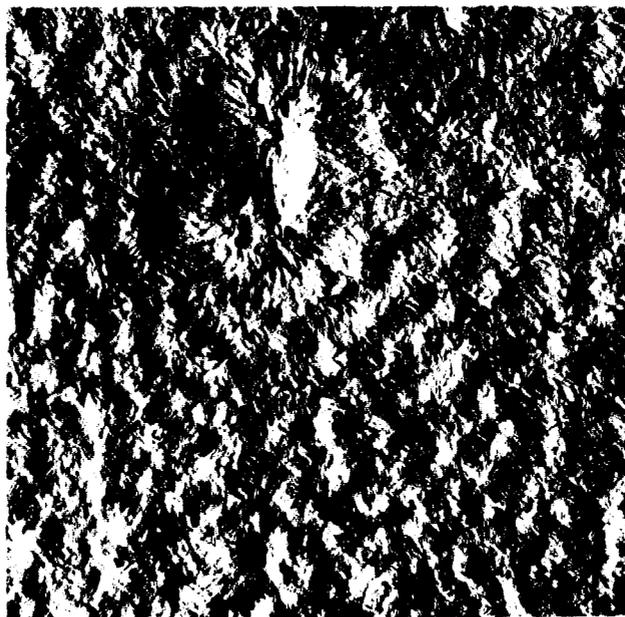
Nous avons réalisé des expériences de cristallisation isotherme à des températures de cristallisation élevées afin de favoriser un repliement de chaîne régulier.

La figure III-11 représente la morphologie de surface d'un film d'EVOH avec 44% d'éthylène, cristallisé de façon isotherme à 152°C pendant 20 minutes. On constate que, dans ces conditions, l'EVOH s'organise en sphérolites.

Ces sphérolites ont un diamètre moyen de 10-15 μm . La figure III-12a représente le centre du sphérolite. On peut remarquer la ressemblance qu'il existe avec la figure III-9 qui représentait un germe initiant une croissance lamellaire. Ceci est caractéristique de la cristallisation des polymères qui s'initie par une nucléation et se poursuit par une croissance de lamelles cristallines pour former un sphérolite (cf. chapitre I).



figure III- 11 : Image AFM (50 x 50 μm) en mode "amplitude" représentant la morphologie de surface d'un film de SA cristallisé de façon isotherme à 152°C pendant 20 mn.



(a) Image "amplitude"

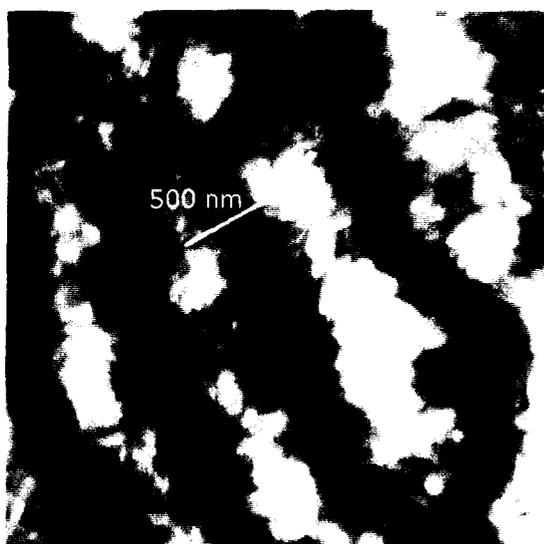


Image "hauteur", Z-range = 30 nm

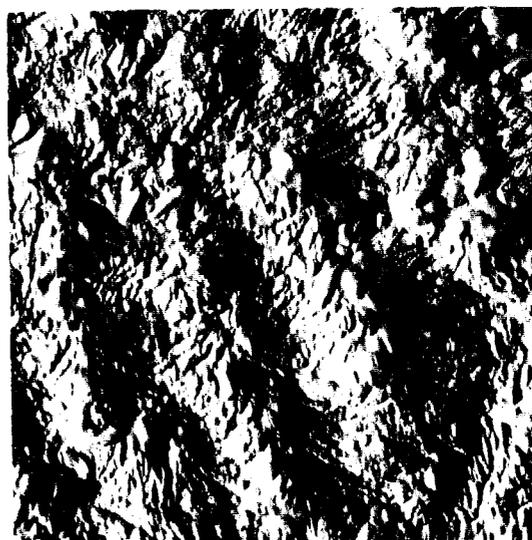


Image "amplitude"

b)

figure III- 12 : Image AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}$) du cœur d'un sphérolite de la figure III-11 (a) ,
Images AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}$) des lamelles torsadées de ces sphérolites (b)

Sur la figure III-12b qui est un agrandissement de la figure III-11, on n'observe pas de lamelles cristallines individuelles, plus ou moins planes, qui croissent de façon isotrope comme on rencontre souvent dans le cas des polymères semicristallins [12,13]. La figure III-12b met en évidence une croissance radiale de lamelles torsadées à partir d'un germe initial (figure III-12a). Cette organisation a déjà été observée dans le cas du polypropylène et du polyéthylène [14,15]. Il est alors possible d'après la figure III-12b de déterminer le pas de l'hélice formée par les paquets de lamelles torsadées.

On mesure un pas d'hélice de 500 ± 5 nm.

Cette morphologie cristalline des lamelles torsadées a été observée dans le cas du polyéthylène et associée au tilt des chaînes dans la lamelle cristalline par Keith et Padden [16] puis par Lustiger *et al.* [15]

Les films d'EVOH en sortie de filière possèdent une épaisseur de 200 μ m. Il semble donc logique de penser que l'existence d'un gradient thermique doit entraîner une distribution en taille des sphérolites. Les films "cast" de SA-CR90 pourrait posséder au cœur des sphérolites ayant une organisation structurale identique à celle que l'on vient de décrire.

II- Le Polyamide-6 (PA6)

Les polyamides sont des polymères obtenus par polyaddition à partir d'acides aminés ou par polycondensation à partir de diamines et de diacides.

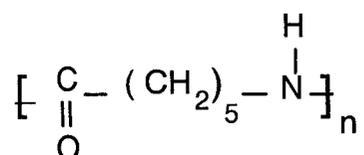
Ces produits sont désignés soit par deux chiffres qui représentent le nombre d'atomes de carbone contenu dans la diamine et le diacide, soit par un seul chiffre si le monomère est un acide aminé.

La famille des polyamides s'est élargie. Elle comporte les types de polymères suivants

- homopolymères semi-cristallins (PA6, PA11, PA12, PA6/6, PA6/10, PA 6/12)
- copolymères statistiques amorphes (Selar)
- homopolymères et copolymères aromatiques (Polyaramide, Polyacrylamide, Polyamide-imide)
- copolymères blocs amide avec des séquences élastomères polyéther (Pebax)

II- 1. Structure cristalline : bibliographie

La formule du PA6 est la suivante :



La structure cristalline du PA6 a été le sujet de nombreuses études qui ont permis d'identifier jusqu'à présent trois structures cristallines différentes appelées α , β et γ .

Alors que les paramètres de maille des structures cristallines α et γ sont connus depuis longtemps dans la littérature, la structure cristalline β a fait l'objet d'un grand nombre d'études et de discussions. Nous essaierons à travers une étude bibliographique et quelques analogies avec la famille des polypeptides de mieux appréhender cette structure cristalline.

II- 1.1. Structure α

La forme α est la forme la plus stable thermodynamiquement. Holmes, Bunn et Smith [17] l'ont décrite en 1955 comme une structure monoclinique ($a=9,56 \text{ \AA}$, $b=17,24 \text{ \AA}$, $c=8,01 \text{ \AA}$ et $\beta=112,5^\circ$) où b est l'axe des chaînes (figure III-13). Les liaisons H se font entre les groupements carbonyles C=O et les groupements amine NH dans une direction proche de celle des plans (001) pour des raisons d'encombrement stérique comme cela a été vu dans le cas de la polyglycine [18]. Les groupes amides sont en conformation trans. Dans les plans (001), deux chaînes adjacentes ont la même conformation et sont antiparallèles. (On parlera de chaînes antiparallèles lorsque leurs chaînes carbonées ne se superposent pas). Par contre, dans le plan (100), on remarque que deux chaînes adjacentes sont parallèles. Dans le cas de la structure α , les liaisons H se font entre chaînes antiparallèles.

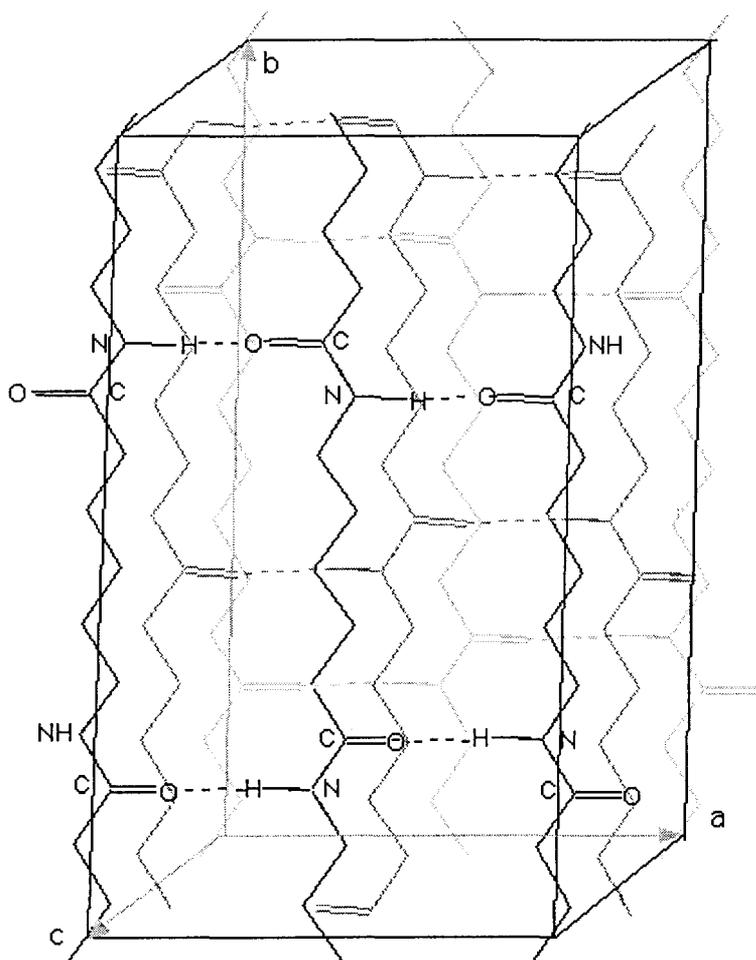


figure III- 13 : Représentation de la maille de la structure α d'après Bunn *et al.* [17]

La structure α s'obtient par différents traitements thermiques, notamment par un lent refroidissement à partir de l'état fondu, par cristallisation isotherme ou encore par un recuit dans de l'eau surchauffée à 150°C [19-21].

II- 1.2. Structure γ

Arimoto *et al.* [22] ont décrit la structure γ en 1965 comme une structure monoclinique ($a=9,33 \text{ \AA}$, $b=16,88 \text{ \AA}$, $c=4,78 \text{ \AA}$ et $\beta=121^\circ$) où les liaisons H se font entre les chaînes parallèles. La figure III-14 schématise la structure γ .

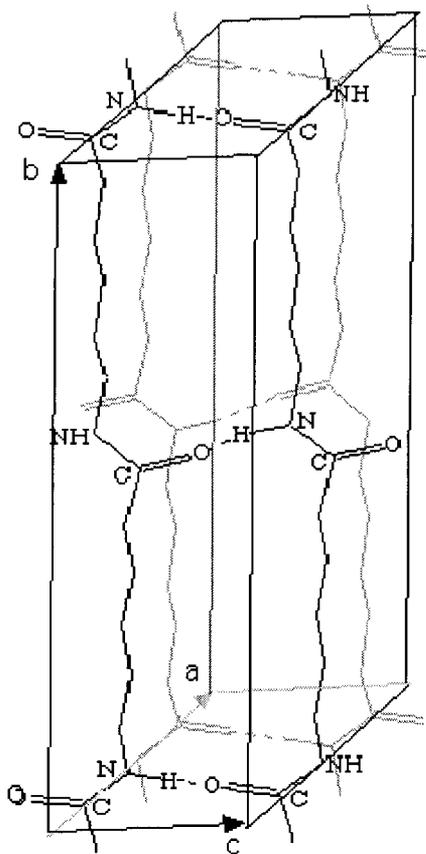


figure III- 14 : Représentation de la maille de la structure γ d'après Arimoto *et al.* [22].

La différence entre les structures α et γ réside dans la conformation des groupes amides qui sont en conformation trans pour la forme α et en conformation "gauche" (tournés de 67°) pour la forme γ (cf. figure III-15). On parlera pour la structure γ de chaînes en conformation hélicoïdale "tordue" ou "semi-hélicoïdale". C'est ce qui explique le rétrécissement du paramètre de maille suivant l'axe de la chaîne qui passe de $17,14 \text{ \AA}$ pour α à $16,88 \text{ \AA}$ pour γ .

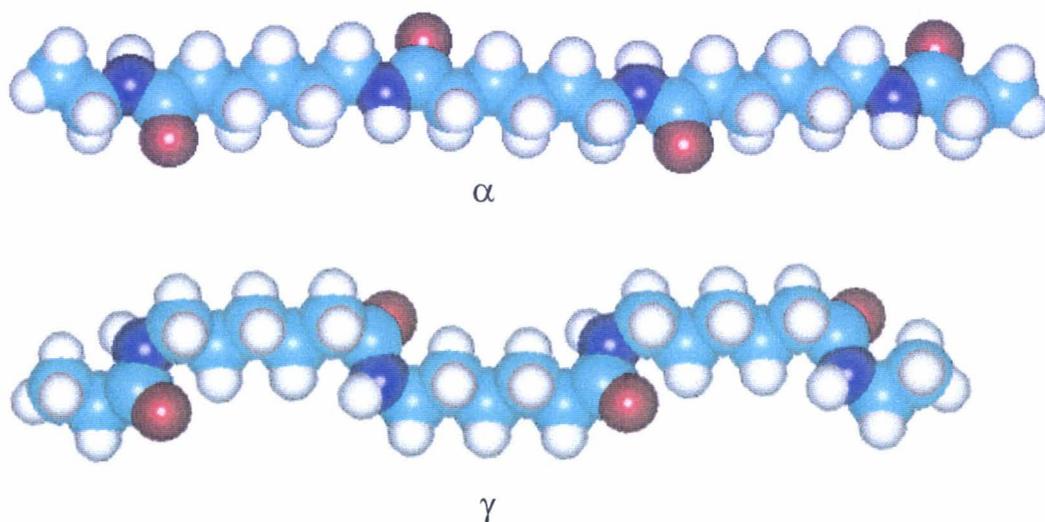


figure III- 15 : Conformation des chaînes de polyamide-6 dans les formes α et γ .

La manière la plus répandue de préparer la structure γ est de traiter par l'iode la structure d'origine. L'introduction de l'iode force les groupes amides hors du plan de la chaîne carbonée pour former un angle de 67° avec elle. Quand on enlève l'iode par traitement au thiosulfate de sodium puis rinçage dans de l'eau, les liaisons H entre groupes amides voisins se reforment maintenant dans la direction c au lieu de la direction a pour la structure α [23,24].

II- 1.3. Structure β

C'est Holmes *et al.* [17] qui ont évoqué les premiers une structure instable. Ils ont proposé une maille cristalline divisée par deux par rapport à la structure α où les liaisons H s'effectuent entre chaînes antiparallèles. Cette structure est très similaire à la structure cristalline " α -plissée" proposée par Lotz *et al.* [18,25] pour la polyglycine $(-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-)_n$. Ceci n'est pas étonnant dans la mesure où la polyglycine est en fait le plus simple des polyamides, le polyamide-2. La figure III-16 représente la structure cristalline " α -plissée" de la polyglycine qui est monoclinique.

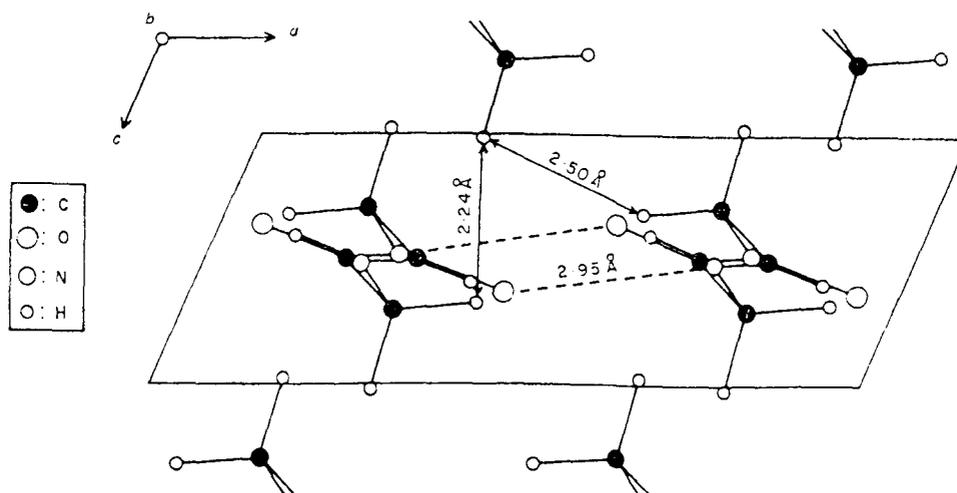


figure III- 16 : Représentation de la structure " α -plissée" de la polyglycine [18,25].

- Projection dans le plan (010) de deux chaînes adjacentes -

Les liaisons H se font entre chaînes antiparallèles. Les groupes amides sont en conformation trans et forment une hélice 2_1 . Toutes les chaînes de la maille ont la même conformation comme on peut le voir sur la figure III-16.

Cependant, une autre structure cristalline a été proposée pour la polyglycine, c'est la structure " α -ridée". Dans ce cas, les chaînes adjacentes sont énantiomorphes. Deux cas peuvent être envisager et sont représenter sur la figure III-17.

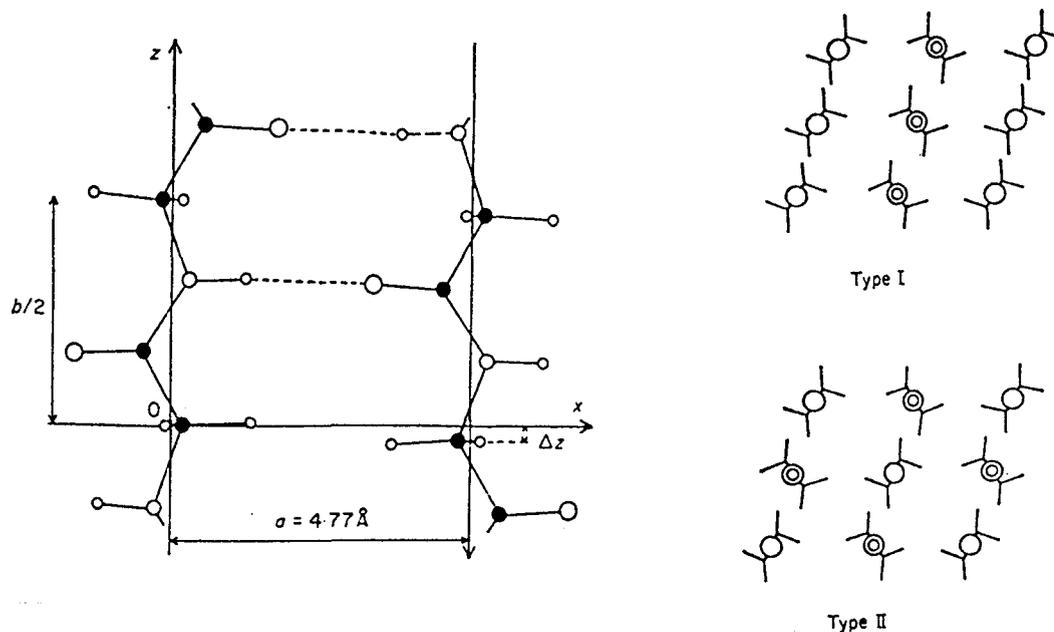


figure III- 17 : Représentation de la structure " α -ridée" [25]

Ces structures cristallines peuvent être généralisées à tous les polyamides pairs qui ne changeront pas la symétrie de la maille, seuls les paramètres de maille seront changés.

Stepaniak *et al.* en 1979 [26] ont repris l'idée de la structure " α plissée" pour interpréter la structure β du polyamide 6. Ils caractérisent cette structure de type pseudo-hexagonale avec comme paramètres de maille : $a=c=9,56 \text{ \AA}$, $b=16,88 \text{ \AA}$ et $\beta=121^\circ$ (figure III-18).

Illers *et al.* [27] parlent d'une structure instable qu'ils notent γ^* . Cette structure très voisine de la forme γ , se transforme facilement par recuit en la forme α , d'où le symbole * utilisé afin de distinguer cette structure de la forme γ d'Arimoto *et al.* [22] qui reste thermiquement stable.

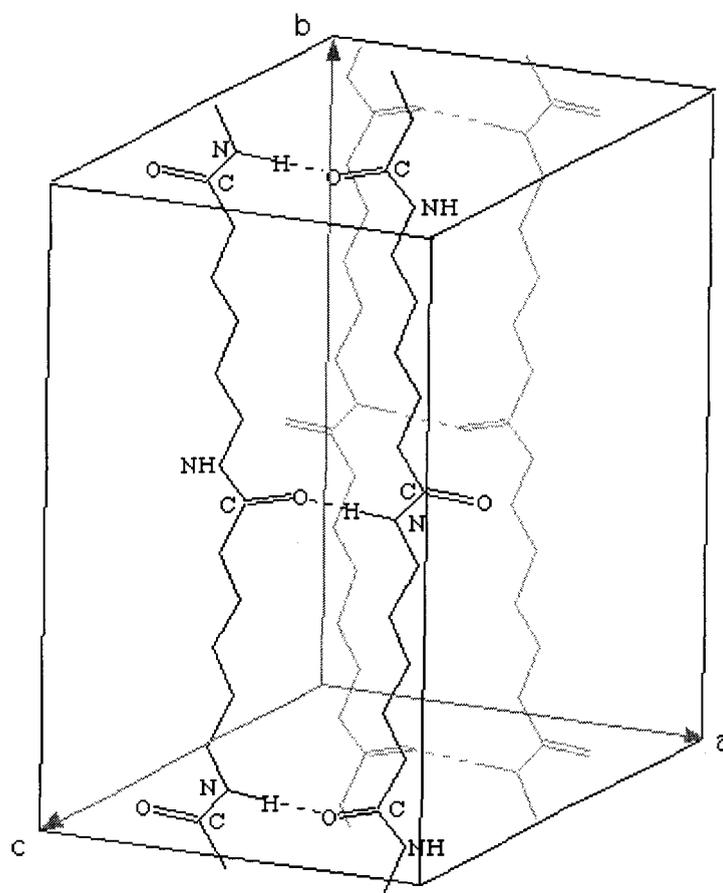


figure III- 18 : structure β proposée par Stepaniak [26]

Murthy *et al.* [28] ont proposé un modèle où les liaisons H se forment entre chaînes parallèles et antiparallèles. Ainsi, alors que les liaisons H dans les formes α et γ se font exclusivement dans une direction entraînant la formation de feuillets de chaînes liées, des liaisons interfeuillets peuvent exister dans la structure métastable β de Murthy *et al.* On peut alors parler de feuillets aléatoires. La figure III-19 présente ce modèle.

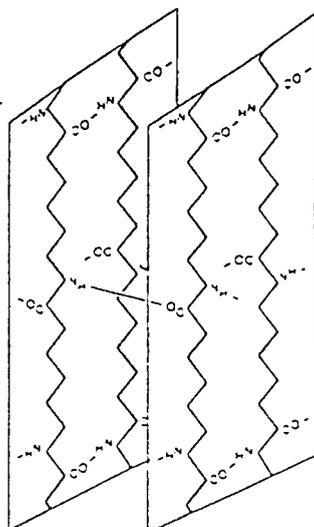


figure III- 19 : Structure β selon Murthy *et al.* [28].

Du fait du caractère hexagonal ou pseudo-hexagonal de la forme β , on pourrait envisager l'existence d'une structure où les liaisons H se formeraient de manière aléatoire autour de l'axe des chaînes. Ziabicki avait imaginé une telle structure en 1955 [29] ($a=c=4,8$ Å, $b=8,6$ Å et $\beta=120^\circ$). Cette structure β est représentée sur la figure III-20. Les chaînes sont en conformation zigzag planaire.

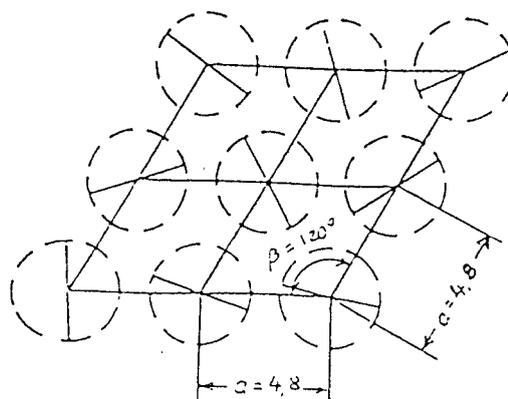


figure III- 20 : Structure β selon Ziabicki [29]

(Les cercles en pointillés symbolisent l'orientation aléatoire des chaînes)

Roldan et Kauffmann [30] ont également proposé une structure β où les liaisons H sont multidirectionnelles. Mais contrairement à Ziabicki, les groupes amides sont tournés par rapport au reste de la chaîne ($a=c=4,75$ Å, $b=16,75$ Å et $\beta=120^\circ$).

La grande variété de structures exposées ci-dessus montrent que la structure β est très mal connue. Des nombreuses publications analysées, on peut cependant retenir le caractère mésomorphe de la forme β qui se transforme facilement en α selon le type de traitement thermique ou mécanique [22-24,29-32]. Il faut remarquer que l'aptitude de la structure β à se transformer en structure α doit dépendre de la direction des liaisons H initialement. En effet, dans le cas où les liaisons H se font entre chaînes parallèles, la conversion en α nécessite de casser ces liaisons H et de les reformer entre chaînes antiparallèles. Par contre, si l'on suppose les liaisons H entre chaînes antiparallèles pour la forme β , il suffit pour passer à la structure α d'enlever les torsions de chaînes au niveau des groupes amides.

Les structures " α -plissée" et " α -ridée" proposées pour la polyglycine peuvent être transposées au cas du polyamide 6, car la symétrie des chaînes n'est pas modifiée. Elles résument assez bien les structures cristallines pouvant répondre au critère de changement de phase $\beta \Rightarrow \alpha$ énoncé précédemment. Elles semblent donc être les deux structures cristallines caractéristiques de la structure β .

Les structures où les liaisons H s'établissent dans plusieurs directions ou de manière aléatoire peuvent également se convertir facilement en structure α pour les mêmes raisons et ne seront pas rejetées.

II- 2. Caractérisation structurale des films de PA6 utilisés

L'étude porte sur des films de PA6 extrudés à partir de l'état fondu par une filière plate et refroidis sur un rouleau thermostaté à 25°C ou à 100°C. Ils sont réalisés avec ou sans agents nucléants. Le matériau de base est un produit de la société DSM (Pays-Bas) commercialisé sous le nom Akulon.

Les caractéristiques des différents films de PA6 sont rassemblées dans le Tableau III- 4.

numéro d'échantillon	Température de refroidissement		agent nucléant		Sigle utilisé
	CR 25	CR 100	oui	non	
1	x		x		PA6-I
2	x			x	PA6-II
3		x		x	PA6-III
4		x	x		PA6-IV

Tableau III- 4

II- 2.1. Propriétés viscoélastiques dynamiques [9]

L'analyse des spectres de perte viscoélastique réalisés à 1 Hz a révélé que les films de PA6 présentent trois relaxations principales

La relaxation β ($T_{\beta} = -80^{\circ}\text{C}$) a été attribuée à des mouvements de complexes formés entre les molécules d'eau et les groupes amides [33-34]. Sa position change avec le pourcentage d'eau présent dans le film de PA6.

La relaxation α est dédoublée. Les auteurs [9] ont interprété ce dédoublement de la façon suivante : Il traduit à la fois l'effet de mouvements coopératifs de chaînes dans les parties amorphes du polymère ($T_{\alpha I} = 32^{\circ}\text{C}$) et celui des mobilités moléculaires dans des structures plus ordonnées de type mésomorphe ($T_{\alpha II} = 90^{\circ}\text{C}$).

Il existe également une relaxation cristalline souvent peu détectable car elle apparaît juste avant la fusion, c'est à dire à 200°C [35]. Des mesures réalisées à 10^{-2} Hz sur le PA6-IV sous forme α ont montré la présence d'un pic étroit à 180°C , suggérant l'activation de mouvements moléculaires cristallins.

II- 2.2. Détermination de la composition structurale des échantillons étudiés

Le but de cette étude est de déterminer le pourcentage de chaque structure α, β et γ présente dans les films de PA6. Une étude réalisée par Rotter et Ishida [36] en spectroscopie Infrarouge a montré qu'il était possible de différencier les structures les unes des autres. Nous avons donc essayé de différencier ces structures par une autre technique de spectroscopie vibrationnelle : la spectroscopie Raman.

Il sera alors possible en utilisant la spectroscopie Raman confocale d'étudier la composition structurale des films de PA6 sur quelques microns de profondeur (1-2 μm).

- Les trois structures "pures" ont été obtenues à partir des quatre films "cast" de PA6.
- la forme α : cristallisation isotherme ou par autoensemencement [11], recuit [23,33]. Dans notre cas, nous avons utilisé une cristallisation en régime isotherme du PA6-II (sans agent nucléant) à 188°C ($\chi = 50\%$)
 - la forme β : trempe à l'ambiante à partir de l'état fondu du PA6-II [27,36] ($\chi = 39\%$)
 - la forme γ : traitement à l'iode. Il s'agit de réaliser une complexation du PA6-IV dans une solution aqueuse 0,2M I₂ / 0,4M KI pendant 48h à température ambiante. La régénération du PA6 s'effectue par immersion dans une solution 0,5M de thiosulfate de sodium à température ambiante pendant 48h suivie d'un rinçage du film deux jours dans de l'eau désionisée [22,23] ($\chi = 44\%$).

La figure III-21 représente les spectres Raman des trois structures cristallines "pures" du PA6.

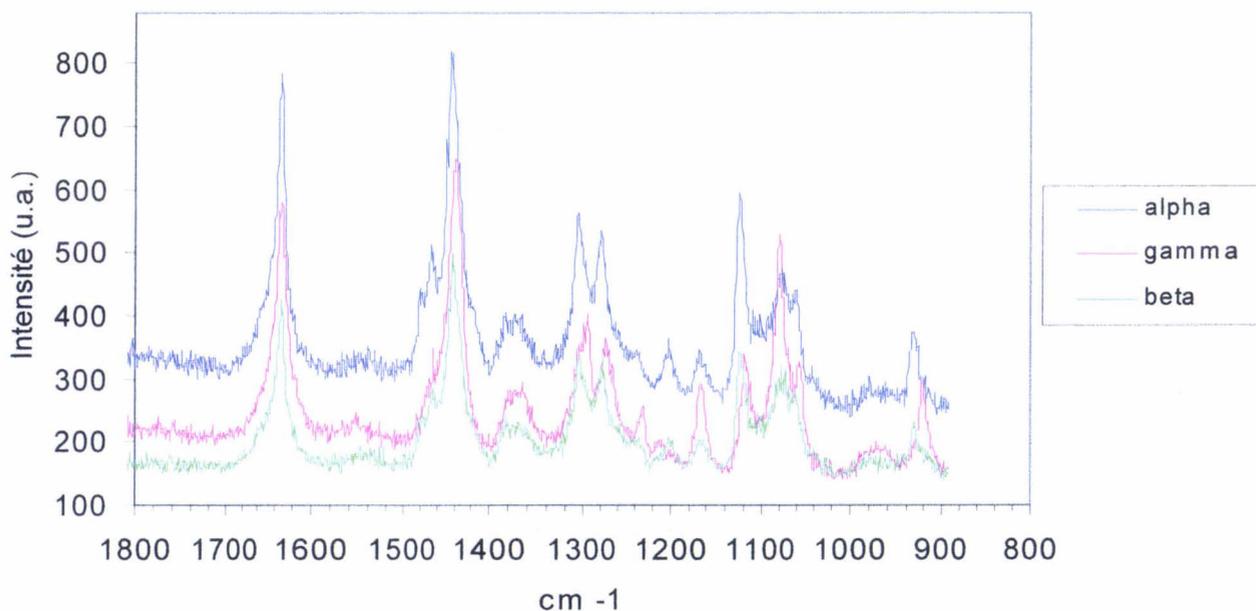


figure III- 21 : Spectres Raman des trois structures "pures"

On a résumé dans le Tableau III-5 les longueurs d'onde caractéristiques de chaque structure en notant entre parenthèse l'intensité de chaque raie : (F) pour Forte, (m) pour moyenne et (f) pour faible.

α (cm ⁻¹)	β (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)
1470 (F)	1470 (f)	1295 (F)
1317 (F)	1307 (m)	1273 (F)
1281 (F)	1280 (m)	1232 (F)
1240 (m)	1240 (f)	1211 (f)
1204 (m)	1204 (f)	1166 (F)
1165 (m)	1165 (f)	1121 (m)
1124 (F)	1124 (m)	1080 (F)
1078 (m)	1078 (m)	1057 (f)
1060 (f)	1060 (f)	962 (m)
931 (F)	931 (m)	922 (F)

Tableau III- 5

On peut constater la similitude entre les valeurs des longueurs d'onde pour les structures α et β , ce qui n'est pas surprenant vu la faible différence qui existe entre leur maille cristalline. Leur différenciation se fera essentiellement grâce aux calculs d'aires sous les pics des raies spectrales (cf. Annexe).

La structure γ se différenciera plus facilement car elle possède des raies caractéristiques comme par exemple les raies à 1295 et 922 cm⁻¹, absentes dans le cas des structures α et β .

La figure III-22 représente le spectre Raman du film "cast" de PA6-IV ($\chi = 40$ %) avec agents nucléants.

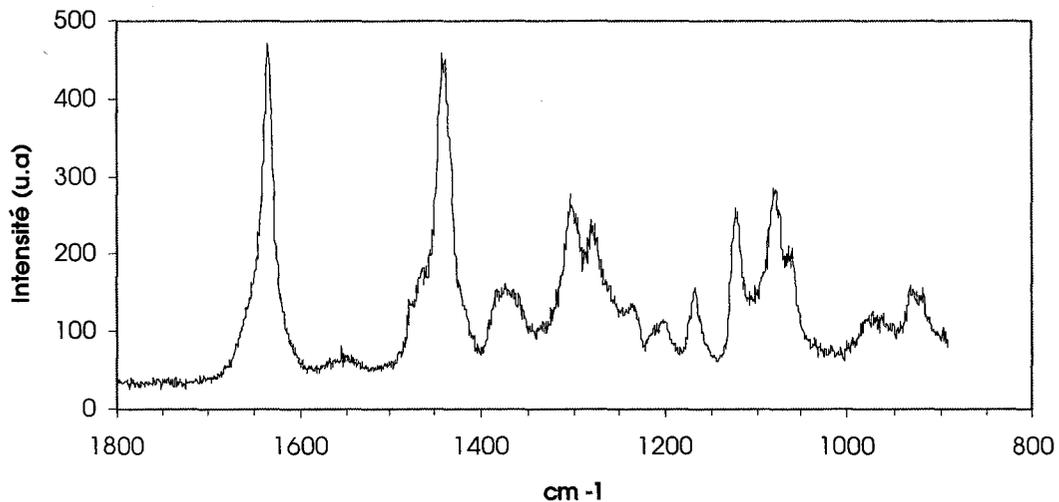


figure III- 22 : Spectre Raman de la surface du film "cast" de PA6-IV

On peut à partir du logiciel de simulation de spectre, qui déconvolue et qui calcule l'aire sous les pics, déterminer le pourcentage de chaque structure présente dans le PA6-IV en partant du fait que son spectre Raman est une combinaison linéaire des spectres des trois structures "pures". Nous avons réalisé cette hypothèse dans la mesure où le taux de cristallinité entre les films caractéristiques des phases pures et les films "cast" varie très peu.

Nous avons donc réalisé une étude statistique sur 1600 spectres afin de vérifier la reproductibilité des pourcentages trouvés et diminuer au maximum l'erreur.

On constate que la meilleure simulation est obtenue comme le montre la figure III-23 pour la présence des trois structures cristallines dans les proportions suivantes : 72% β , 20% γ et 8% α avec une erreur relative de 5%.

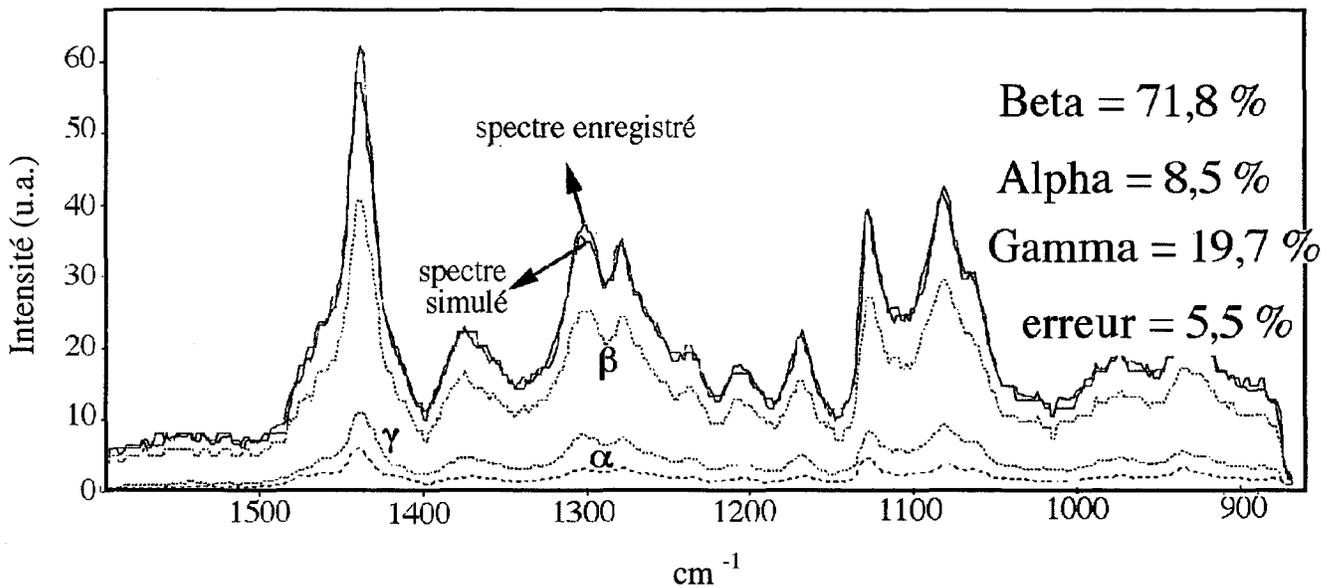


figure III- 23 : Pourcentage de chaque structure dans le PA6-IV

Nous avons réalisé une coupe à l'ultramicrotome du PA6-IV dans l'épaisseur du film afin de vérifier si il y avait une évolution du pourcentage des structures dans l'épaisseur. Cette coupe a été observée en spectroscopie Raman confocale et aucune évolution de la composition n'a été mise en évidence.

Le tableau III-6 résume les pourcentages déterminés par spectroscopie Raman confocale de chaque structure cristalline présente dans les films "cast" de PA6.

	% α	% β	% γ
PA6-I	7	79	16
PA6-II	15	85	-
PA6-III	17	83	-
PA6-IV	8	72	20

Tableau III- 6

Quelque soit la vitesse de refroidissement imposée (CR25 ou CR100), les films de PA6-I et PA6-IV possédant des agents nucléants possèdent tout deux un pourcentage de structure γ presque identique. En l'absence d'agents nucléants (PA6-II et PA6-III), on remarque que les films ne possède plus de structure γ .

Les agents nucléants utilisés ont donc un caractère γ -gène.

II- 2.3. Comportement thermique

Les caractéristiques thermiques des films correspondant aux structures α et γ du polyamide 6, déterminées par analyse enthalpique différentielle sont données dans le Tableau III-7 ci-dessous.

Structure	χ	Tf (°C)
α	0,49	218
γ	0,315	212

Tableau III- 7

Les caractéristiques physico-chimiques de la structure β n'ont pu être déterminées car cette structure évolue au cours de la chauffe : un large exotherme résultant de la restructuration vers un état plus stable apparaît entre 140 et 190°C, on a une réorganisation de la forme β en forme α qui fond à 218°C.

Les thermogrammes des quatre films "cast" sont représentés sur la figure III-24 lors de la première chauffe. Après un refroidissement à 10°C/min. et une deuxième chauffe, on obtient les thermogrammes de la figure III-25.

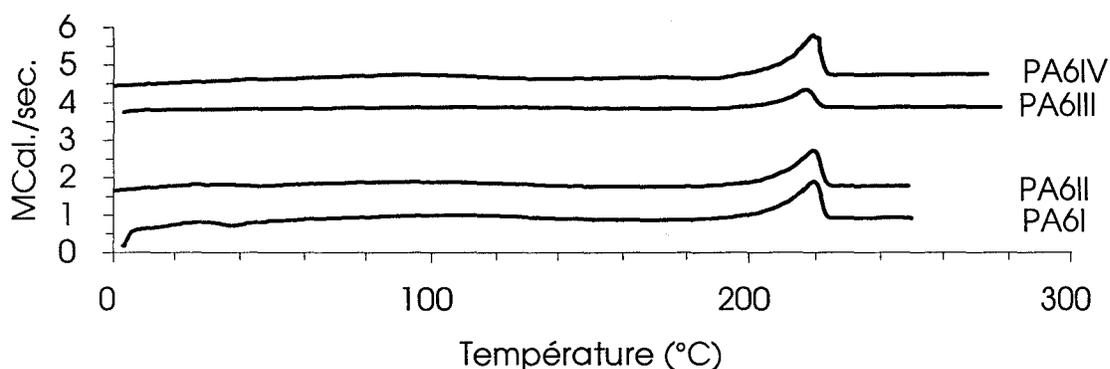


figure III- 24 : Thermogrammes de DSC des quatre films de PA6 lors de la première chauffe.

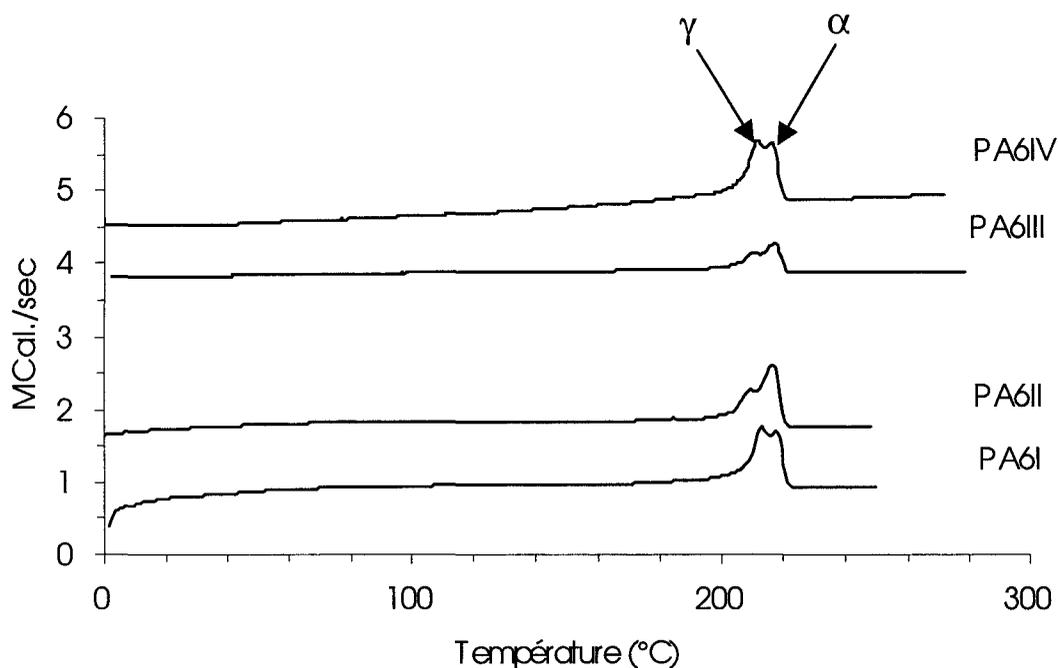


figure III- 25 : Thermogrammes de DSC des quatre films de PA6 lors de la deuxième chauffe

On constate que le refroidissement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. a fait disparaître l'exotherme présent entre 140 et 190°C . Par contre, on constate qu'il conduit à la formation de deux populations cristallines comme on peut en juger par les deux pics de fusion des thermogrammes à la seconde chauffe. Chacun des deux pics de fusion correspond à chacune des formes cristallines α et γ : $T_{f\gamma} = 212^{\circ}\text{C}$ et $T_{f\alpha} = 218^{\circ}\text{C}$.

Il faut également remarquer que l'intensité du pic de fusion (ΔH_f) de la structure γ est nettement moins important pour le matériau ne contenant pas d'agent nucléant ce qui conforte encore plus l'idée selon laquelle les agents nucléants sont γ -gènes.

II- 3. Caractérisation de la morphologie cristalline de surface des films de PA6 par AFM

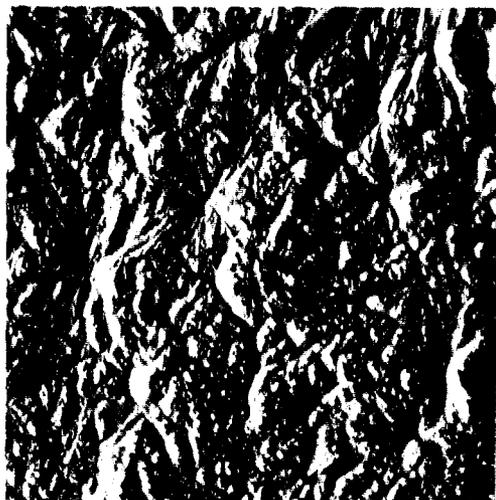
II- 3.1. Morphologie cristalline de la surface des films "cast" observée par AFM

La figure III-26a montre que, lors d'un refroidissement lent, le polyamide 6 sans agents nucléants (PA6-III) adopte à la surface à l'air libre une organisation en superstructure. On remarque sur cette figure que cette superstructure correspond à des sphérolites pas très bien formés ayant eu une croissance anisotrope. Comme on peut le voir sur la figure III-26b, la morphologie de surface du film de PA6-III au contact d'un rouleau thermostaté montre une forte anisotropie. Au cours de notre étude, nous n'avons observé que la surface à l'air libre des films.

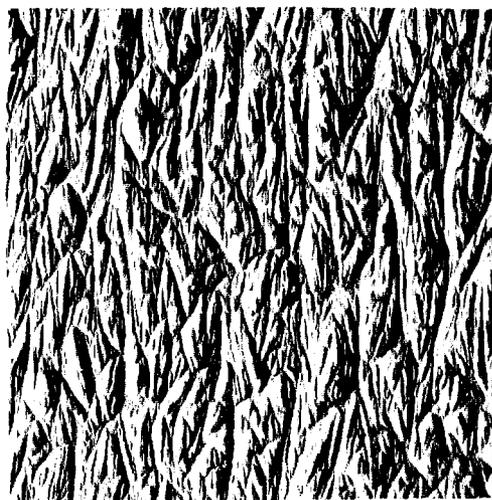
Lors d'un refroidissement rapide (PA6-II), aucune organisation de surface n'a été observée (figure III-26c). La largeur des raies du PA6-II en RX semble indiquer qu'il est composé de cristaux de petite taille. La figure III-26c montre que la surface du film est uniforme et composée d'objets sphériques de 20 nm de diamètre qui peuvent être assimilés à ces cristaux.

Dans le cas d'échantillons possédant des agents nucléants et ayant été refroidis lentement (PA6-IV), on obtient en surface des sphérolites bien définis (figure III-26d). On peut remarquer dans ce cas que la croissance sphérolitique est beaucoup plus isotrope que dans le cas du PA6-III. Cependant, on notera que la frontière entre les sphérolites n'est pas bien définie contrairement au PE, iPP, ... Ceci laisse supposer que l'amorphe doit essentiellement être localisé dans les régions intersphérolitiques. On observe également que 50% des sphérolites ont été nucléés en surface. Leur plan équatorial est contenu dans le plan de la surface du film (figure III-26d).

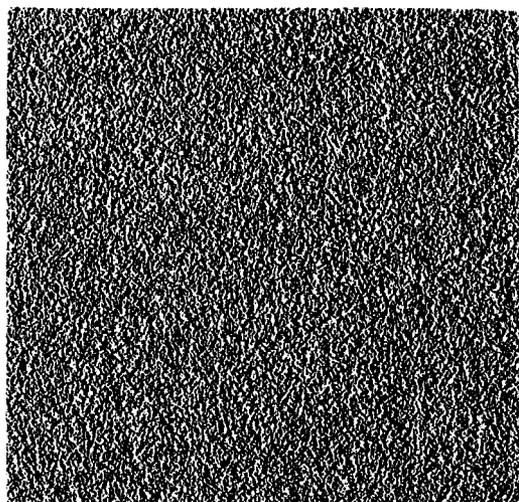
Dans le cas où l'échantillon possède des agents nucléants et est refroidi rapidement (PA6-I), la croissance cristalline des sphérolites est limitée à une courte distance comme on peut le voir sur la figure III-26e. On distingue parfaitement les agents nucléants qui initient la morphologie sphérolitique. On remarque que ces agents nucléants sont dispersés dans une matrice mal organisée. Les clichés de diffraction de RX de ces deux films (PA6-I et PA6-IV) ont révélé un caractère plus diffus pour les raies du PA6-I ce qui traduit l'existence de cristaux de plus petite taille ou moins bien formés. La matrice inter-agents nucléants pourrait être responsable de ce caractère diffus.



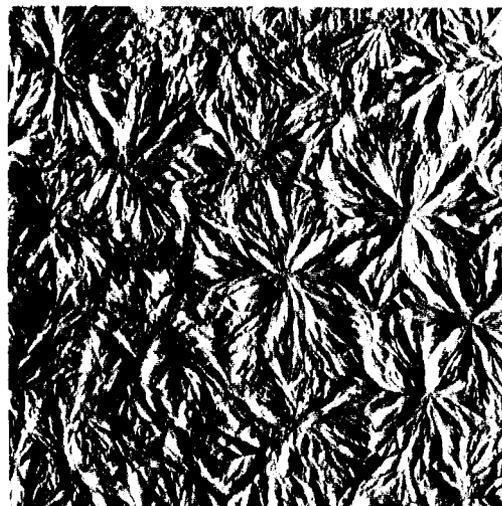
(a) Image (10 x 10 μm) du PA6-III (air)



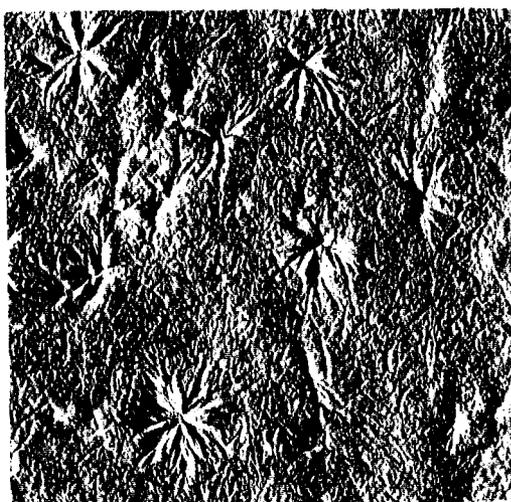
(b) Image (10 x 10 μm) du PA6-III (Chill-Roll)



(c) Image (10 x 10 μm) du PA6-II



(d) Image (10 x 10 μm) du PA6-IV



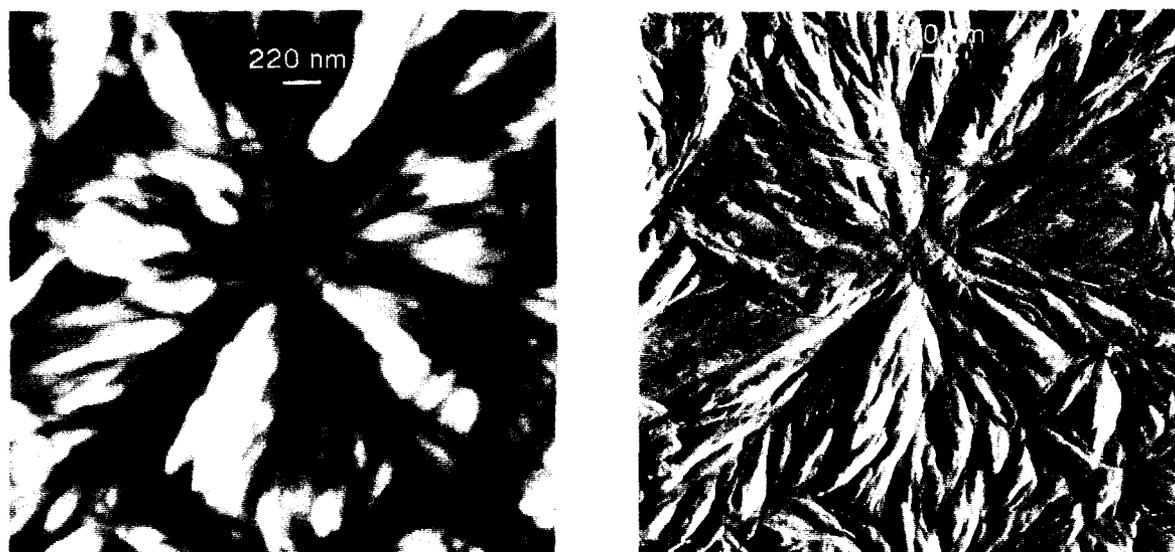
(e) Image (10 x 10 μm) du PA6-I

figure III- 26 : Images AFM en mode "amplitude" de la morphologie de surface des quatre films de PA6.

II- 3.2. Observation et caractérisation des sphérolites du film "cast" de PA6-IV

L'observation par AFM de la morphologie de surface du film de PA6-IV a révélé une organisation sphérolitique (cf. figure III-26d). Une étude en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe à l'ultramicrotome dans l'épaisseur du film de PA6-IV après coloration à l'osmium a révélé que le PA6-IV possède au coeur des sphérolites ayant le même aspect général et le même diamètre que ceux observés en surface. L'utilisation d'agents nucléants a donc permis d'obtenir des tailles de sphérolites homogènes en surface et en volume, rendant le film transparent.

La figure III-27 est un agrandissement de la figure III-26d et représente un sphérolite de PA6-IV. On remarque qu'elle ne révèle pas la présence de lamelles cristallines individuelles. La structure lamellaire est différente de celle observée dans le PE ou le iPP où des lamelles (planes ou hélicoïdales) croissent de manière individuelle.



a) image "hauteur", Z-range = 40 nm

b) image "amplitude"

figure III- 27 : Image AFM (3 x 3 μm) d'un sphérolite de la surface des films de PA6-IV.

On constate dans le cas du polyamide 6 que la croissance lamellaire s'effectue en larges faisceaux plus ou moins coniques variant en largeur de 150 à 250 nm. Il semble peu probable que le fait de ne pas observer des lamelles individuelles soit dû à des problèmes de résolution d'appareil dans la mesure où l'épaisseur de lamelles cristallines individuelles a déjà été mesurée par AFM : 20 nm pour le iPP [37]. Ces faisceaux coniques sont une caractéristique propre de la morphologie cristalline des polyamides.

On peut proposer pour interpréter la morphologie cristalline du PA6-IV un modèle qui s'appuie sur celui d'Argon *et al.* [38] dans lequel la croissance lamellaire se fait par des paquets de lamelles donnant naissance à une structure en cône comme le montre la figure III-28.

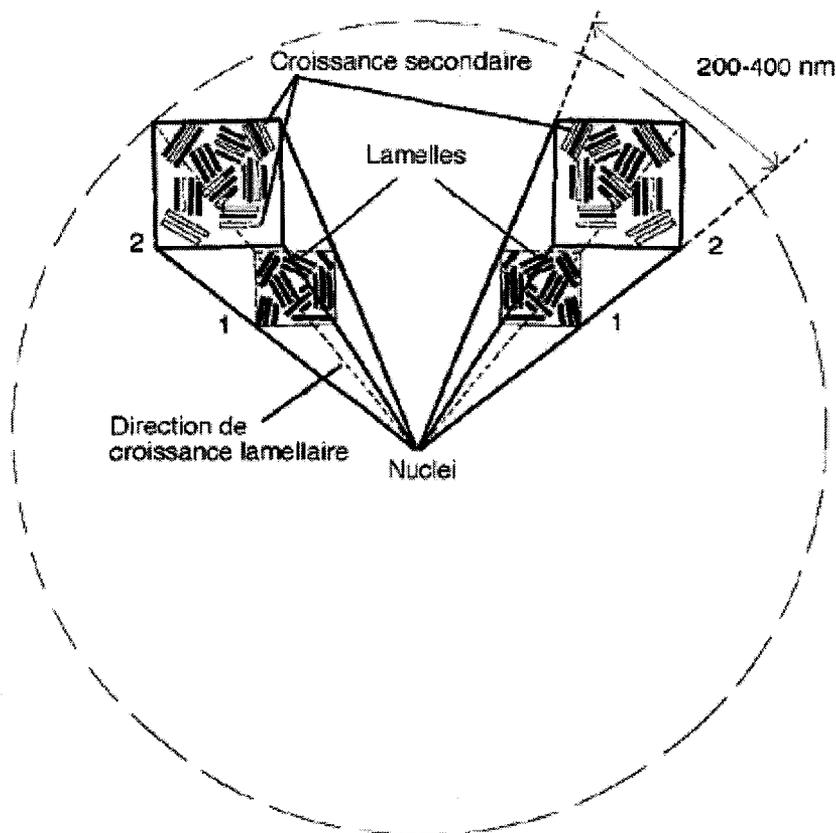


figure III- 28 : Modèle des paquets de lamelles à l'intérieur d'un sphérolite [38].

A cause du faible rapport entre largeur et épaisseur des lamelles dans le cas des polyamides [39], des paquets de 3 ou 4 lamelles se forment dans un premier temps pour croître dans la même direction.

De nombreuses études en microscopie électronique en transmission (MET) s'appuyant sur la technique de décoration mise au point par Wittman et Lotz [40] ont permis de mettre en évidence que l'orientation du repliement des chaînes dans les lamelles de polyamide [39,41-43] se fait dans la direction de croissance lamellaire.

Ces lamelles sont représentées par des rectangles noirs dans le premier niveau (carré 1) des cônes. Au bout d'une certaine distance de croissance, il y a l'apparition de branchements lamellaires dûs à une nucléation secondaire afin de combler les vides de l'espace intrasphérolitique. Ces branchements lamellaires sont représentés par des rectangles blancs dans le carré 2.

On observe une organisation de ces lamelles en paquets donnant naissance à une structure en cône. La direction de croissance radiale des paquets de lamelles est indiquée par les lignes en pointillé. Cette nucléation secondaire proviendrait soit de bouts de chaînes rejetées dans l'espace interlamellaire durant la première structure de croissance soit d'impuretés.

La phase amorphe pourra donc être localisée dans différentes zones de l'espace :

- entre les trois ou quatre lamelles cristallines des paquets : amorphe inter-lamellaire.
- entre les paquets de lamelle : amorphe inter-paquets
- entre les faisceaux de paquets de lamelle : amorphe inter-faisceaux
- entre les sphérolites : amorphe inter-sphérolitique

Afin de vérifier la validité de ce modèle pour interpréter la morphologie cristalline des films "cast" de PA6, nous avons étudié les effets qu'ont les cinétiques de cristallisation sur la morphologie du PA6-IV en vue de remonter aux dimensions des lamelles cristallines : largeur et épaisseur.

II- 3.3. Effets de la cinétique de cristallisation sur la structure et la morphologie des films de PA6

II- 3.3.1. Détermination de l'épaisseur lamellaire

Le comportement en cristallisation-fusion du PA6 est beaucoup plus complexe que celui de l'EVOH, en raison de l'existence des trois structures cristallines α , β et γ .

La cristallisation du PA6 (autoensemencement et cristallisation isotherme) a été particulièrement étudiée par P. Noirez dans le cadre de sa thèse [11]. La figure III-29 résume schématiquement la relation qu'il a trouvée entre la température d'autoensemencement T_s (ou la température de cristallisation T_c correspondante) et la concentration en germes ou, de manière équivalente, le diamètre moyen des sphérolites.

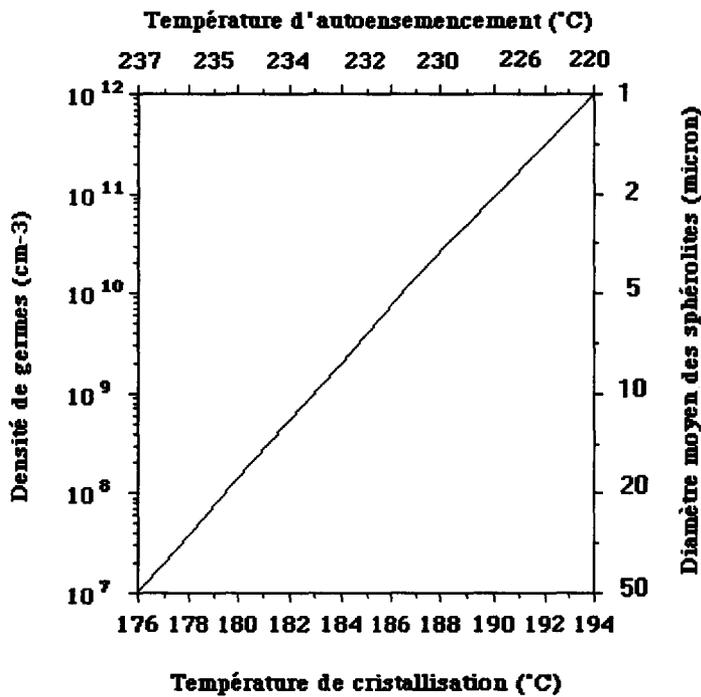


figure III- 29 : Evolution de la température d'autoensemencement (T_s) avec le diamètre moyen des sphérolites (D)

- Nous avons utilisé dans le cas de l'autoensemencement les cycles thermiques suivants :
- fusion à 250°C (montée à 10°C/mn). Maintien à 250°C pendant 5 minutes.
 - descente à 10°C/mn jusqu'à 100°C et cristallisation à Tc1,
 - montée à 10°C/mn jusqu'à Ts compris entre 219°C et 244°C.
 - descente à 10°C/mn jusqu'à l'ambiante et cristallisation à Tc2.

Les figures III-30 et III-31 représentent deux cas de cristallisation par autoensemencement réalisés sur un film de PA6-II sans agents nucléants de 30 µm d'épaisseur.

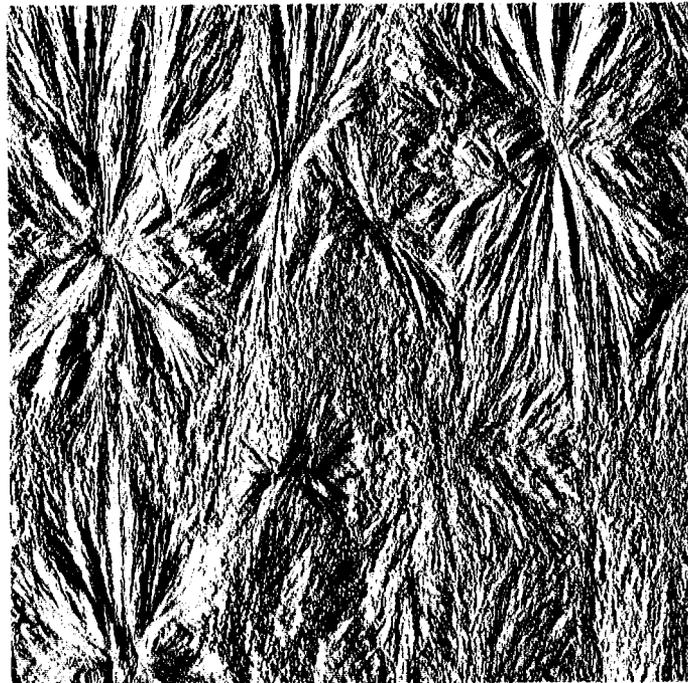


figure III- 30 : Image AFM (20 x 20 µm) en mode "amplitude" de la morphologie de surface d'un film de PA6-II cristallisé à Ts=232°C



figure III- 31 : Image AFM (50 x 50 μm) en mode "amplitude" de la morphologie de surface d'un film de PA6-II cristallisé à $T_s=236^\circ\text{C}$

On peut constater que le PA6-II adopte une morphologie sphérolitique. T_s influe sur la taille des sphérolites en vérifiant assez bien la relation de la figure III-29. Ici on distingue sur l'image AFM obtenue en mode phase (figure III-32), des lamelles cristallines individuelles dans la partie équatoriale du sphérolite. Des faisceaux de lamelles subsistent dans le reste du sphérolite. Il faut noter que dans le cas du film "cast", même en mode phase il a été impossible de révéler les lamelles cristallines de façon individuelle.

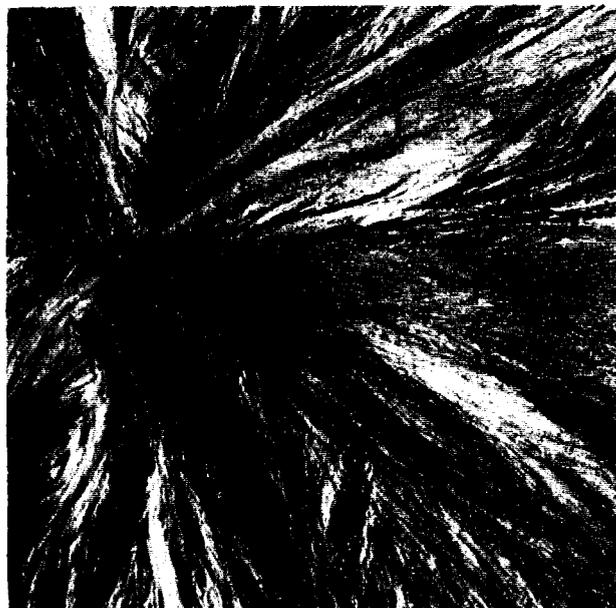


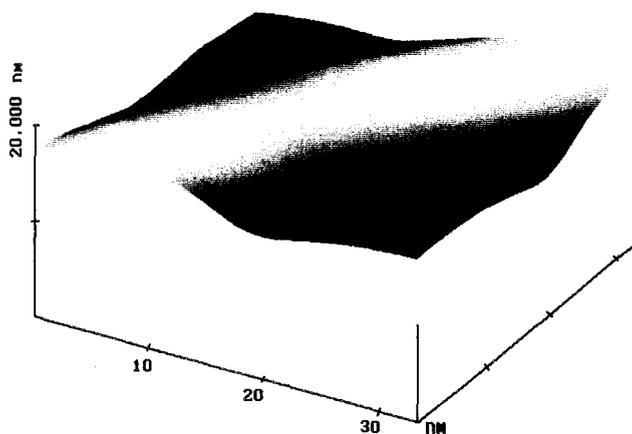
figure III- 32 : Image AFM (7 x 7 μm) d'un sphérolite obtenu par autoensemencement en mode phase.

On a remarqué que, plus la vitesse de descente en température lors de la deuxième descente était lente, plus le nombre de faisceaux de lamelles diminuait. Dans le cas extrême où la vitesse de descente en température est très très faible $\sim 0,1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ (proche des conditions de cristallisation isotherme), on n'observe que des lamelles parfaitement individuelles.

La figure III-33 a représente un sphérolite obtenu au cours d'une cristallisation isotherme à 188°C pendant 30 mn sur un film de $30\ \mu\text{m}$ d'épaisseur de PA6-II.



a)



b) lamelles cristallines.

figure III- 33 : Image AFM ($13,8 \times 13,8\ \mu\text{m}$) en mode "amplitude" d'un sphérolite de PA6-II après cristallisation isotherme (a). Vue 3D d'une lamelle cristalline (b)

On peut remarquer sur la figure III-33 a que la cristallisation du PA6 est inachevée. Le début de la croissance sphérolitique du PA6 se fait en forme de "gerbe" mais toutes les lamelles radiales sont individuelles.

Une étude statistique sur les dimensions des lamelles a été réalisée sur 100 lamelles cristallines (figure III-33 b) de PA6-II cristallisé de façon isotherme. Les mesures faites sur les images "hauteurs" ont conduit à deux dimensions pour ces lamelles :

- des lamelles de 6-7 nm
- une série de valeurs comprises entre 15 - 30 nm

La valeur de 6-7 nm est caractéristique de l'épaisseur des lamelles cristallines d'un polyamide 6. Elle traduit le fait que ces lamelles cristallines sont sur la tranche.

Les valeurs comprises entre 15 et 30 nm semblent donc être caractéristiques de lamelles cristallines positionnées à "plat" par rapport à la surface du film.

Les sphérolites de PA6 adopte donc une morphologie en faisceaux de lamelles lorsque la vitesse de descente en température à partir de l'état fondu est rapide. Sinon, pour des vitesses très lentes, les lamelles de PA6 croissent de façon individuelle avec une cinétique de croissance longitudinale 100 fois plus grande que la croissance transverse. Pour des vitesses de refroidissement moyennes, on obtient une morphologie cristalline intermédiaire.

II- 3.3.2. Répartition quantitative de l'amorphe

Des études récentes sur des monocristaux de polyamide en MET et en diffraction d'électrons réalisées par Jones *et al.* [41-43] ont permis de déterminer le nombre de mailles présentes dans l'épaisseur des lamelles cristallines. Dans le cas du PA6, le nombre de mailles est égal à 4.

Si l'on compare les épaisseurs de lamelles trouvées par AFM ($e = 6-7$ nm) avec les épaisseurs déterminées dans la littérature [41]:

$$4 * \text{vecteur de l'axe des chaînes} (= 17,2 \text{ \AA}) = \mathbf{6,9 \text{ nm}}$$

On constate que ces deux valeurs sont en bon accord.

Les expériences par diffraction de rayon X aux petits angles (SAXS) effectuées sur l'échantillon de PA6-II cristallisé en mode isotherme à $T_c=188^\circ\text{C}$ ont donné une longue période (amorphe + cristal) de 9-10 nm (figure III-34 a).

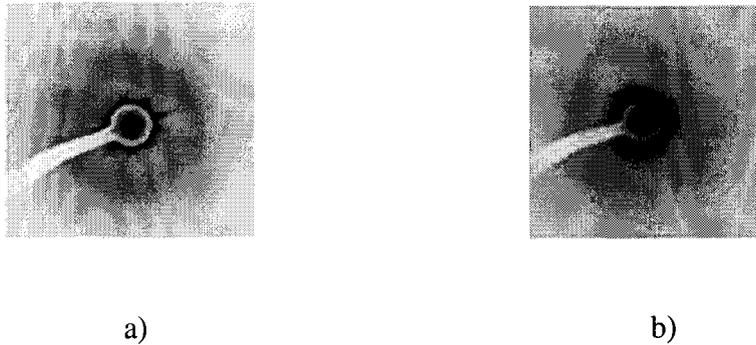


figure III- 34 : Clichés de SAXS du PA6-II cristallisé de façon isotherme à 188°C (a) et du PA6-IV "cast" (b)

Compte tenu des taux de cristallinité déterminés par densimétrie ($\chi= 50\%$ pour le PA6-II cristallisé et $\chi= 42\%$ pour le film de PA6-IV "cast"), l'épaisseur des lamelles cristallines devrait donc être voisine de 5 nm pour le PA6-II cristallisé et de 4 nm pour le PA6-IV "cast". Or cette épaisseur est beaucoup plus faible que celle mesurée par AFM.

Si les épaisseurs des lamelles cristallines mesurées par AFM sont égales à $L_c= 7\text{ nm}$ dans le cas du PA6-II cristallisé, la période de l'amorphe (L_a) est donc égale à 3 nm. Le taux de cristallinité du PA6-II cristallisé étant égal à 50 %, le taux total d'amorphe est égal à 50 %. Il faut que la phase amorphe interlamellaire représente 40 % de la phase amorphe totale pour que les résultats de SAXS et d'AFM soient en accord.

Dans le cas du PA6-IV, en partant de l'hypothèse que l'épaisseur des lamelles cristallines est la même, il faut alors que l'amorphe interlamellaire représente 25% de la phase amorphe totale. Dans ce cas, le reste de l'amorphe sera localisé dans les régions interfaisceaux de lamelles et inter-sphérolitique (cf. figure III-28).

Il reste à essayer de comprendre comment les trois structures cristallines se répartissent au sein de la morphologie.

II- 3.4. Observation par imagerie Raman confocale de la répartition des trois structures cristallines au sein de la morphologie cristalline du PA6-IV

On sonde une surface de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ avec un pas de 500nm du film "cast" de PA6-IV à l'aide d'une sonde d'aire $1\ \mu\text{m}^2$. On enregistre donc 1600 spectres (40×40) pixels. La pénétration du faisceau laser, donc la profondeur de l'analyse dans le cas des films de PA6 a été estimée à $2\ \mu\text{m}$.

On a constaté que le pourcentage déterminé au paragraphe II-2.2 (72% de structure β , 8 % de structure α et 20% de structure γ) est identique pour tous les pixels. On a donc coexistence des trois structures dans un volume de $2\ \mu\text{m}^3$ ($1\ \mu\text{m}^2 \times$ profondeur de pénétration du faisceau laser $2\ \mu\text{m}$). Compte tenu des pourcentages des phases et des dimensions des lamelles cristallines du PA6-IV, il semble logique de penser qu'il y a coexistence des structures β et γ dans les lamelles cristallines (α étant négligeable).

Nous avons réalisé une observation en imagerie Raman confocale de la surface d'un film de PA6-IV possédant des sphérolites de plus grande taille afin de s'affranchir du problème de résolution spectrale. En effet, dans le cas de l'étude du film "cast" de PA6-IV, la taille de la sonde était pratiquement du même ordre de grandeur que le diamètre des sphérolites.

Des sphérolites de $20\ \mu\text{m}$ de diamètre ont été obtenus à partir d'une cristallisation par autoensemencement à la température $T_s = 235^\circ\text{C}$ du PA6-IV (figure III-35).

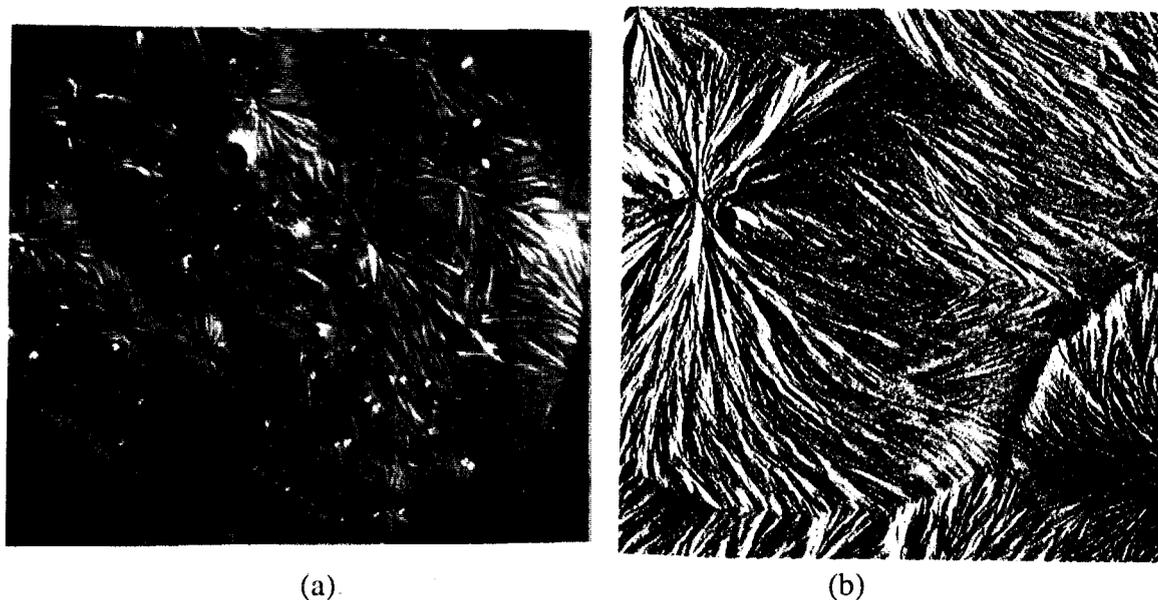


figure III- 35 : Sphérolites du PA6-IV obtenus par autoensemencement à $T_s = 235^\circ\text{C}$ (a) Image d'optique en Nomarski (b) Image AFM ($30 \times 30\ \mu\text{m}$) en mode "amplitude"

Nous avons ensuite sélectionné la raie à 922 cm^{-1} caractéristique de la phase γ et balayé une zone (X,Y) de $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$ du PA6-IV cristallisé par autoensemencement avec un pas de 500 nm . La figure III-36 représente la répartition de la structure γ dans cette zone.

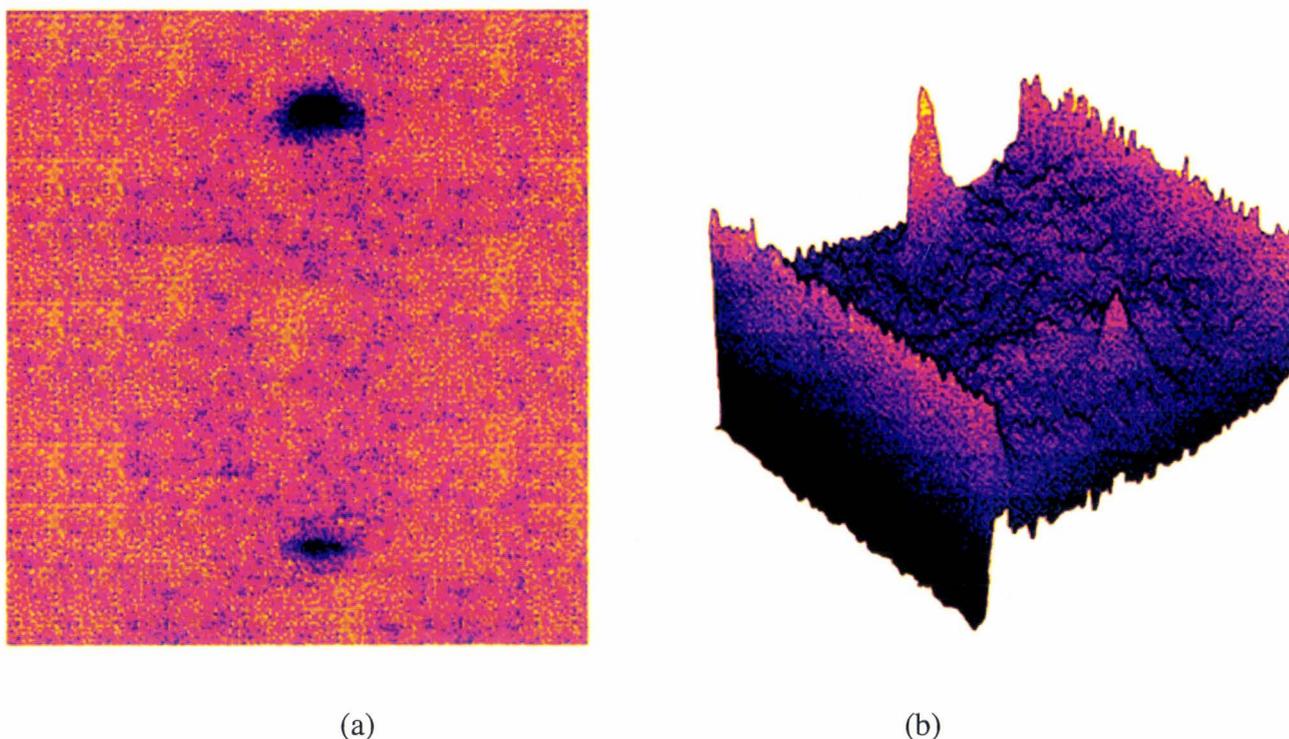


figure III- 36 : Répartition de la phase γ (raie à 922 cm^{-1}) dans les films de PA6-IV cristallisé par autoensemencement sur une zone de $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$ a) Image Raman 2D b) Image Raman 3D.

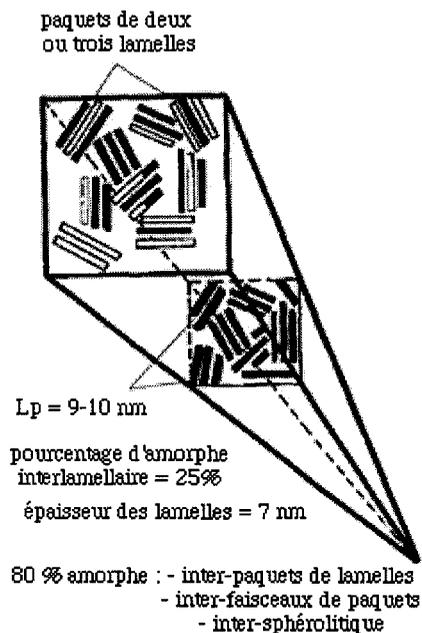
Sur l'image Raman 2D, on voit deux zones noires qui dénotent la présence de la phase γ sur un fond clair mais bruité. Ces deux zones noires sont localisées au centre de deux sphérolites (visible sur l'écran couplé au microscope optique) dans un rayon de $2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle l'agent nucléant est γ -gène.

Ainsi, le début de la croissance lamellaire des sphérolites doit se faire en structure γ grâce à la présence de l'agent nucléant, puis au bout d'une certaine distance la croissance lamellaire se fera soit en α , soit en β ou les deux selon les cinétiques de cristallisation imposées. Un refroidissement lent entraînera la structure cristalline la plus stable thermodynamiquement, donc α , alors qu'un refroidissement rapide donnera plutôt la structure β . Les lamelles cristallines dans les films "cast", qui sont refroidis rapidement, sont donc majoritairement β .

Il aurait fallu jouer sur les cinétiques de cristallisation afin d'obtenir des films de PA6 avec des pourcentages de phase γ différents. On aurait alors pu suivre l'évolution des taches noires qui avec un pourcentage de phase γ croissant s'étendraient sur des distances beaucoup plus grandes par rapport au centre du sphérolite.

Résumé

- ☛ Les films "cast" d'EVOH ne présentent aucune organisation de surface en superstructure.
- ☛ Les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique s'organisent en sphérolites à lamelles radiales torsadées pour des teneurs en éthylène supérieure à 44% lorsque les conditions de cristallisations sont appropriées.
- ☛ Les films "cast" de PA6-IV possèdent des sphérolites de 2-3 μm de diamètre composés de paquets de 2 ou 3 lamelles. Ces faisceaux sont représentés ci-dessous :



- ☛ 50 % de ces sphérolites ont été nucléés sur la surface du film
- ☛ Ces échantillons sont 40 % cristallins : 25 % de la phase amorphe est confinée entre les lamelles cristallines, le reste est situé dans les zones inter-paquets de lamelles et inter-sphérolitique.
- ☛ La phase γ est localisée au coeur du sphérolite et les lamelles cristallines, radiales et non-torsadées, sont majoritairement β .
- ☛ Lorsque la cinétique de cristallisation est lente les sphérolites de PA6 ne sont plus formés de faisceaux de lamelles. Les lamelles cristallines croissent de façon individuelles et peuvent être assimilées à des "aiguilles"; faible rapport largeur sur épaisseur.

III- bibliographie du chapitre III

- [1] T. Okaya, K. Ikari, "Polyvinyl alcohol", Edited by C.A. Finch, John Wiley, New York, 1992, chap. 8 : "Ethylene-vinyl alcohol copolymers"
- [2] T. Iwanami, Y. Hirai, *Tappi J.*, **66** (1983) 85.
- [3] T. Matsumoto, K. Nakamae, N. Ogoshi, M. Kawasoe, H. Oka, *Kobunshi Kagaku*, **28** (1971) 610.
- [4] T. Matsumoto, K. Nakamae, T. Ochiomi, S. Kawarai, T. Shioyama, *Seni Gakkaishi*, **33** (1977) 49.
- [5] C.W. Bunn, *Nature*, **161** (1948) 929.
- [6] T. Sakurada, K. Fuchino, N. Okada, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **23** (1950) 78.
- [7] A. Apicella, H.B. Hopfenberg, S. Piccarolo, *Polym. Eng. Sci.*, **22** (1982) 382.
- [8] K. Yonezu, M. Tokoh, T. Okaya, *Chemistry Express*, **2** (1987) 571.
- [9] L. Penel-Pierron, Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène, Université de Lille, *Thèse*, 1998.
- [10] D.J. Blundell, A. Keller, A.J. Kovacs, *Polym. Lett.*, **4** (1966) 481.
- [11] P. Noirez, "Structure et Morphologie d'Alliages de Polymères Semi-Cristallins", Université de Strasbourg, *Thèse*, 1991.
- [12] A. Keller, "Morphology of crystalline polymers, a Review," in Growth and perfection of crystals, edited by D.H. Doremus, B.J. Roberts, D. Turnbull, Wiley, New York (1958).
- [13] P.H. Geil, *J. Polym. Sci.*, **39** (1959) 139.
- [14] W. Stocker, M. Schumacher, S. Graff, J.C. Wittmann, J. Lang, A.J. Lovinger, B. Lotz, *Macromolecules*, **27** (1994) 6948.
- [15] A. Lustiger, B. Lotz, and T.S. Duff, *J. Polym. Sci. : Part. B: Polymer Physics*, **27** (1989) 561.
- [16] Keith, Padden, *Polymer*, **33** (1984) 28.
- [17] D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith, *J. Polym. Sci.*, **17** (1955) 159.
- [18] B. Lotz, *J. Mol. Biol.*, **87** (1974) 169.
- [19] N.S. Murthy, H. Minor, *Polym. Com.*, **32** (1991) 297.
- [20] D.R. Salem, H.D. Weigmann, *Polym. Com.*, **30** (1989) 336.
- [21] D.R. Salem, R.A.F. Moore, H.D. Weigmann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **25** (1987) 567.
- [22] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, *J. Polym. Sci., Part. A*, **3** (1965) 317.
- [23] E.L.V. Lewis, I.M. Ward, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B-18** (1980) 1.
- [24] E.L.V. Lewis, I.M. Ward, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B-19** (1981) 75.
- [25] F. Colonna-Cesari, S. Premilat, B. Lotz, *J. Mol. Biol.*, **87** (1974) 181

- [26] R.F. Stepaniak, A. Garton, D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **17** (1979) 987.
- [27] K.H. Illers, H. Haberkorn, P. Simak, *Makromol. Chem.*, **158** (1972) 285.
- [28] N.S. Murthy, *Polym. Com.*, **32** (1991) 301.
- [29] V.A. Ziabicki, *Kolloid Z.*, **167** (1991) 132.
- [30] L.G. Roldan, H.S. Kaufman, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **1** (1963) 603.
- [31] B. D'alo, G. Coppola, B. Pallesi, *Polymer*, **15** (1974) 131.
- [32] N.S. Murthy, S.M. Aharoni, A.B. Szollosi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **23** (1985) 2549.
- [33] K. Hoashi, R. Andrews, *J. Polym. Sci., Part. C*, **38** (1972) 387.
- [34] Y.P. Khanna, *Macromolecules*, **25** (1992) 3298.
- [35] M. Takayanagi, *Pure and Applied Chemistry*, **15** (1967) 555.
- [36] G. Rotter, H. Ishida, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **30** (1992) 489.
- [37] G. Castelein, G. Coulon, C. G'Sell, *Polymer*, **40** (1998) 95
- [38] A. Galeski, R.E. Cohen, *Makromol. Chem.*, **188** (1986) 1195.
- [39] E.D.T. Atkins, A. Keller, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **10** (1972) 863
- [40] J.C. Wittman, B. Lotz, *J. Polym. Sci.*, **23** (1985) 200.
- [41] E.D.T. Atkins, M.J. Hill, *Polymer*, **36** (1995) 35
- [42] E.D.T. Atkins, A. Keller, S. Sadler, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **10** (1972) 863
- [43] E.D.T. Atkins, *Macromolecular reports*, **A31** (1994) 691.

Etude expérimentale de la
déformation plastique des
polymères à liaisons H

CHAPITRE IV : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉFORMATION PLASTIQUE DES POLYMÈRES À LIAISONS H

I- INTRODUCTION.....	119
II- ANALYSE DU COMPORTEMENT PLASTIQUE EN TRACTION UNIAXIALE	120
II- 1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.....	120
II- 2. DÉFORMATION DES FILMS "CAST" DE PA6-IV CONTENANT 6 % D'HUMIDITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.....	122
II- 2.1. Courbes contrainte nominale - déformation nominale.....	122
II- 2.2. De l'échelle macroscopique à l'échelle mésoscopique	124
II- 2.2.1. Température de déformation supérieure à 160°C :	125
II- 2.2.2. Température de déformation inférieure à 160°C :	128
II- 2.3. Echelle microscopique et nanoscopique.....	131
II- 2.3.1. Au-dessus de 160°C :	131
II- 2.3.2. entre 160°C et $T_g = 37^\circ\text{C}$	132
Synthèse sur l'effet de la vitesse de déformation	146
II- 2.3.3. $T=25^\circ\text{C}$: juste en-dessous de la température de transition vitreuse ($T_g=37^\circ\text{C}$)	147
II- 2.3.4. - en-dessous de T_g , $T=0^\circ\text{C}$	148
II- 2.4. Influence de la structure cristalline du PA6 sur la déformation	150
II- 3. INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ SUR LA DÉFORMATION DES FILMS DE PA6-IV.....	152
II- 3.1. Courbes contrainte-déformation.....	152
II- 3.1.1. Définition des taux d'humidité.....	152
II- 3.1.2. Allure des courbes $\sigma = f(\epsilon)$ en fonction du taux d'humidité	154
II- 3.1.3. Localisation des molécules d'eau dans le PA6-IV non déformé.....	155
II- 3.2. Comportement du PA6-IV avec 0% d'humidité	157
II- 3.2.1. Description macroscopique du "stick-slip"	157
II- 3.2.2. Observations par AFM de la morphologie associée aux deux zones.....	159
II- 3.2.3. Modes de déformation autres que le "stick-slip"	163
II- 3.3. Observation par AFM du cisaillement dans une texture orientée	164
II- 4. DÉFORMATION DES COPOLYMÈRES D'EVOH	169
III- BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	173

I- INTRODUCTION

Une fois les morphologies cristallines des sphérolites de PA6 et d'EVOH caractérisées, nous sommes en mesure d'aborder le point central de notre étude : l'observation et l'interprétation à toutes les échelles des évolutions de morphologies induites par des processus de déformation plastique.

Notre étude s'est essentiellement concentrée sur la visualisation et la caractérisation des mécanismes de plasticité responsables du seuil de plasticité dans les polymères semi-cristallins à liaisons Hydrogène. Dans le cas des polymères amorphes, des mécanismes de plasticité comme la formation de craquelures ou de bandes de cisaillement ont souvent été observés dans le cas de la traction uniaxiale [1-8]. Afin de vérifier si ces mécanismes de plasticité sont aussi présents dans le cas des polymères semi-cristallins à liaisons H, nous avons suivi à l'aide de différentes techniques d'observation (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique et Raman) les changements morphologiques et structuraux du PA6-IV au cours d'essais de déformation en traction uniaxiale.

L'étude a consisté dans un premier temps à mettre en évidence les mécanismes de plasticité présents dans le PA6-IV aux faibles déformations. La nature de ces mécanismes a été étudiée en fonction de la température et de la vitesse de déformation. Toutefois, quelques observations aux grandes déformations ont été réalisées pour vérifier la validité de certains modèles de déformation déduits d'expériences de rayons X (cf. chap. I), comme par exemple, le modèle de Peterlin ou le modèle de Schultz.

Dans l'hypothèse d'un glissement cristallin, nous nous sommes demandés si la structure cristalline du polymère était susceptible d'influencer la nature des mécanismes de plasticité, ce qui se traduirait par une modification des plans et/ou directions de glissement.

De plus, en raison du caractère hygroscopique du polyamide 6, nous avons suivi l'évolution des propriétés mécaniques du PA6-IV en fonction du taux d'humidité présent dans les films.

Des expériences en traction uniaxiale ont été faites sur une texture de PA6-IV ultraorientée pour obtenir quelques renseignements sur la nucléation des bandes de cisaillement : nucléation des bandes de cisaillement dans l'amorphe et propagation dans le cristal par nucléation de dislocations ou nucléation des bandes de cisaillement dans le cristal et propagation du glissement dans l'amorphe ?

Pour terminer, une étude prospective sur la déformation des films EVOHs possédant des sphérolites à lamelles torsadées sera présentée à la fin de ce chapitre.

II- Analyse du comportement plastique en traction uniaxiale

II- 1. Conditions expérimentales

Description de l'appareillage :

Le comportement plastique est étudié en traction uniaxiale. Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine Instron munie de mors pneumatiques. Une chambre de régulation thermique permet d'effectuer des essais en température. Un thermo-couple avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$, mis au contact de l'échantillon, nous permettra de connaître la température exacte de déformation de l'échantillon au cours de la déformation. Pour les essais de traction réalisés au-dessus de T_g , les éprouvettes ont été trempées sous contrainte pour figer la conformation des chaînes amorphes.

Les éprouvettes de traction uniaxiale se présentent sous forme d'haltères de longueur utile $L_0 = 24$ mm et de largeur $l = 5$ mm. L'éprouvette est marquée à l'encre par des traits espacés de 1,5 mm permettant de mesurer les déformations locales après étirage. Les échantillons sont étirés à des vitesses de traverse (V_{trav}) allant de 0,005 à 100 mm/min., la vitesse initiale de déformation étant définie par $\dot{\epsilon} = (V_{\text{trav}}/L_0)$.

Les courbes contrainte-déformation sont présentées sous la forme nominale :

$$\text{contrainte nominale : } \sigma = F/S_0$$

où F est la force de traction et S_0 la section initiale du film;

$$\text{déformation nominale : } \epsilon = \Delta L/L_0$$

où ΔL est l'allongement final de la partie utile de l'échantillon après étirage et L_0 la longueur utile avant déformation.

Référentiels choisis dans les images AFM

Dans ce chapitre, pour toutes les images AFM obtenues dans l'état déformé, l'axe de traction sera vertical comme présenté sur la figure IV-1.

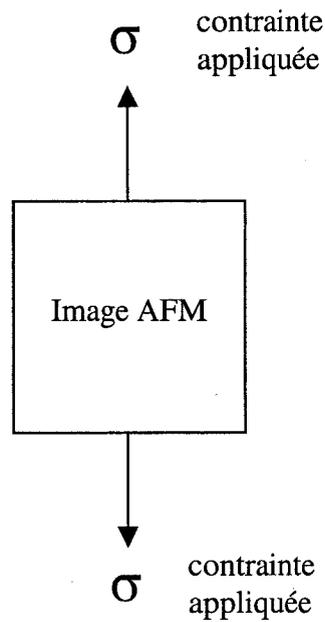


figure IV- 1

A l'intérieur des sphérolites, nous adopterons la dénomination indiquée sur la figure IV-2.

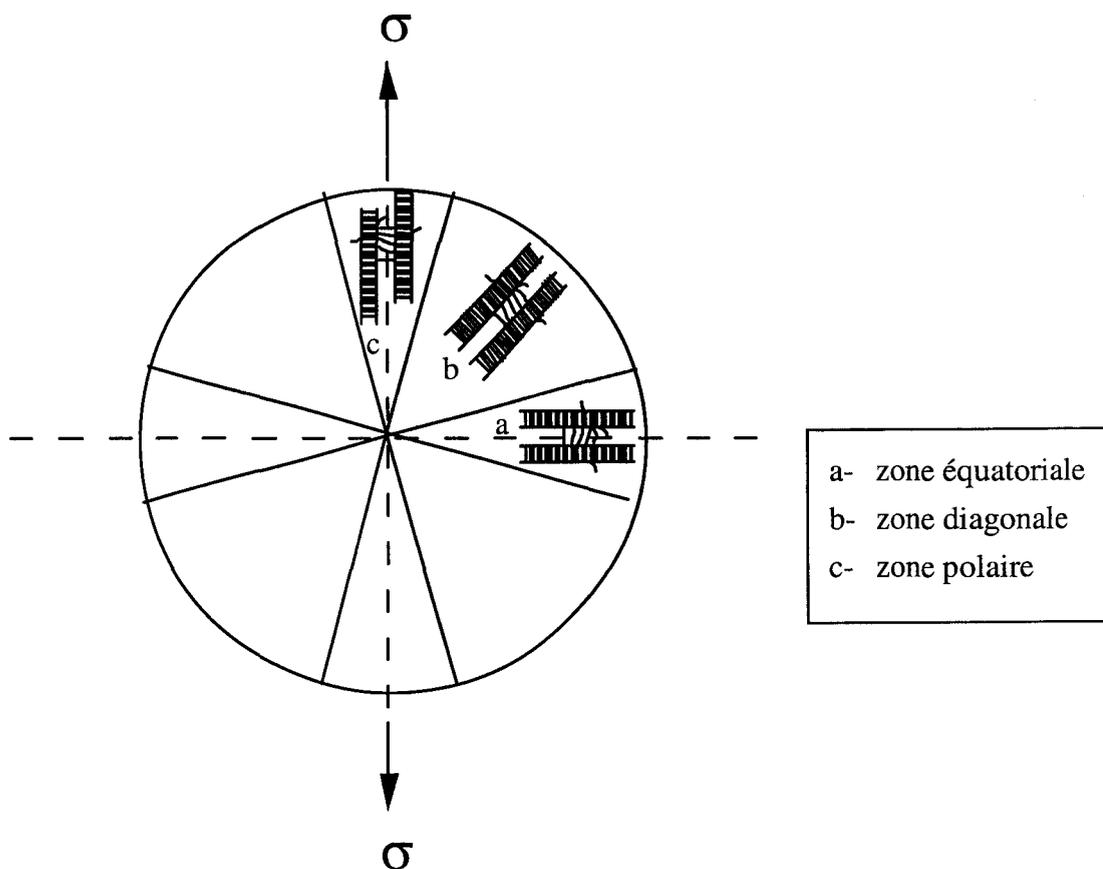


figure IV- 2

II- 2. Déformation des films "cast" de PA6-IV contenant 6 % d'humidité en fonction de la température

Dans ce chapitre, sauf indication contraire, les essais de traction ont été réalisés à une vitesse de déformation de $3,27.10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

II- 2.1. Courbes contrainte nominale - déformation nominale

Cette étude a été réalisée sur les films de PA6-IV en sortie de filière, laissés sous atmosphère ambiante. Ceci correspond à un pourcentage massique en humidité de 6 %.

Ces films "cast" de PA6-IV sont soumis à un étirage uniaxial dans la gamme de températures 0-200°C à une vitesse de traverse de 50 mm/min. ($\dot{\epsilon} = 3,27 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). L'évolution des courbes nominales avec la température est représentée sur la figure IV-3.

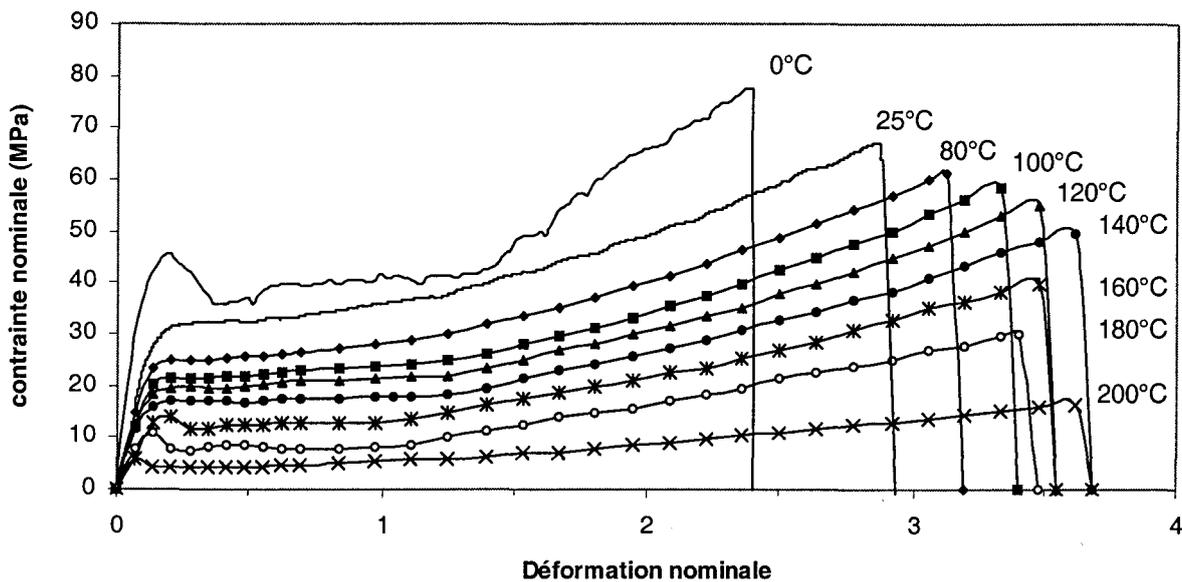


figure IV- 3 : courbes $\sigma = f(\epsilon)$ en fonction de la température

On remarque que les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ sont caractérisées par un seuil d'écoulement plastique, σ_y , fortement sensible à la température d'étirage.

On observe un crochet de traction caractéristique de l'apparition d'une striction localisée pour des températures de déformation inférieures à 0°C, c'est à dire 30°C en dessous de la température de transition vitreuse ($T_g=37^\circ\text{C}$), et supérieures à 160°C. Dans ce cas, la zone d'écoulement plastique se fait à contrainte constante jusqu'à 100% avant l'apparition du stade de consolidation. On remarque que le coefficient de durcissement décroît avec la température.

Afin de mieux comprendre ces comportements macroscopiques du PA6-IV en traction uniaxiale, nous allons à travers des observations faites aux différentes échelles de l'organisation structurale du polymère caractériser les mécanismes de plasticité qui en sont responsables.

Nous essaierons de voir quels mécanismes de plasticité sont respectivement associés à l'apparition d'une striction localisée ou d'une striction diffuse.

Nous mettrons en évidence le fait que la morphologie cristalline présente dans la striction localisée en dessous de 0°C est différente de celle au dessus de 160°C.

II- 2.2. De l'échelle macroscopique à l'échelle mésoscopique

La figure IV-4 représente les éprouvettes de traction déformées de 30% pour trois températures de déformation différentes.

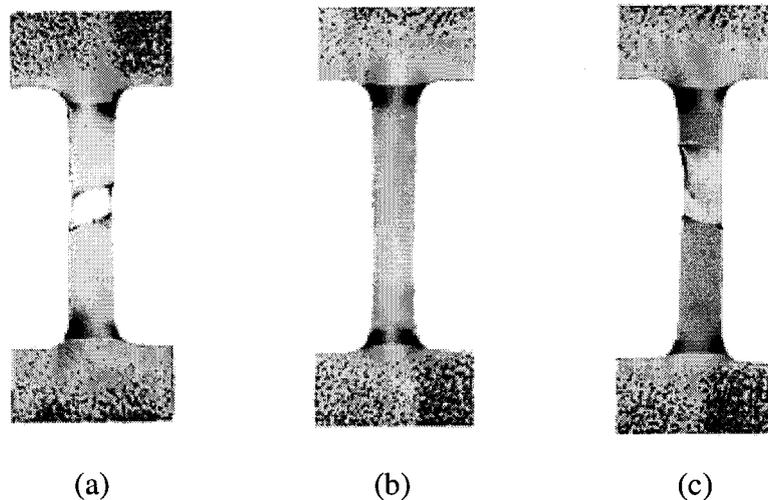


figure IV- 4 : Image d'optique des éprouvettes de traction déformées à 0°C (a), 100°C (b) et 160°C (c).

On remarque que pour des températures de déformation inférieures à T_g ($T_g-30^\circ\text{C}$) et supérieures à 160°C, l'échantillon présente une striction localisée. Entre ces deux températures, la déformation de l'éprouvette s'accompagne d'une striction diffuse.

II- 2.2.1. Température de déformation supérieure à 160°C :

La figure IV-5 représente la morphologie de surface que le PA6-IV adopte dans la striction. On observe sur cette image de microscopie électronique à balayage (MEB) l'alternance de zones fibrillaires perpendiculaires à l'axe de traction et de zones qui semblent être "non-déformées" à cette échelle.

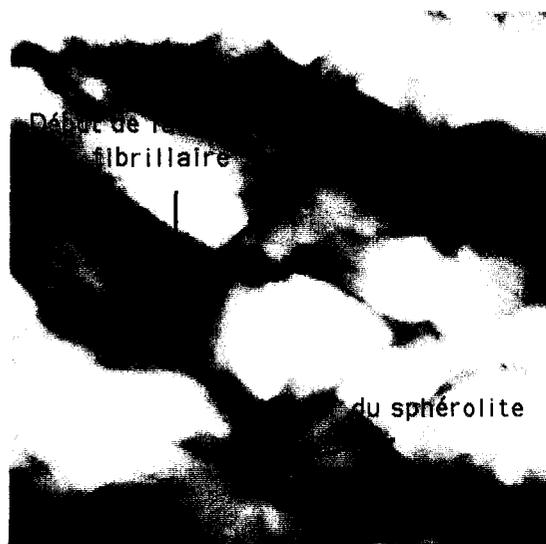


figure IV- 5 : Image MEB de la striction au dessus de 160°C

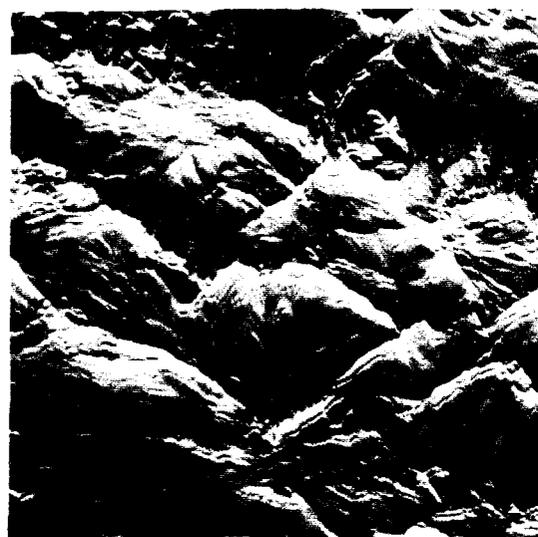
La figure IV-6 montre la morphologie du polyamide-6 dans ces zones inter-fibrilles. Cette observation par MEB a révélé l'apparition de fissures qui se propagent dans les régions inter-sphérolitiques. Une image AFM de cette zone montre sur la figure IV-7 que ces fissures traversent également les sphérolites par leur centre. A plus petite échelle, on remarque que la morphologie fibrillaire s'initie aussi bien dans les régions inter- qu'intra-sphérolitiques.



figure IV- 6 : Images MEB des zones "non-déformés".



a) Image "hauteur", Z-range = 150 nm



b) Image "amplitude"

figure IV- 7 : Images AFM (5 x 5 μm) des zones "non-déformés"

Il nous a alors été possible de déterminer par spectroscopie Raman confocale le pourcentage de chaque structure cristalline (α , β et γ) en présence dans ces deux zones. La figure IV-8 montre le changement de structure $\beta \Rightarrow \alpha$ que le PA6-IV adopte dans la structure fibrillaire.

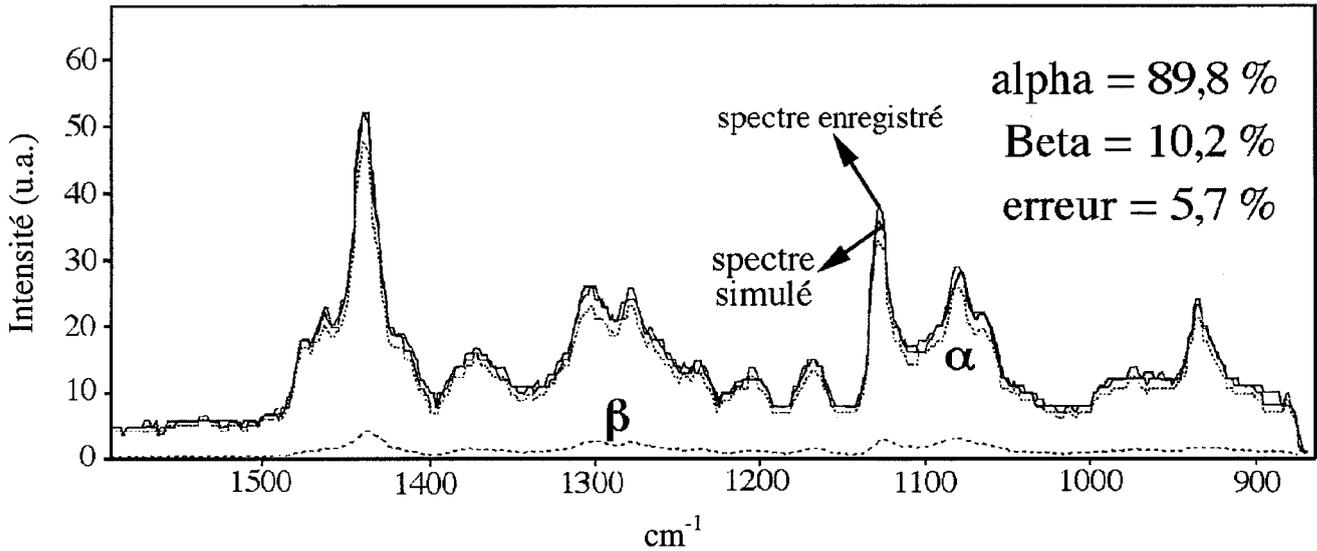


figure IV- 8 : Pourcentage des phases en présence mesuré par spectroscopie Raman confocale.

Le tableau IV-1 résume les pourcentages des phases en présence dans les deux zones : fibrillaire et inter-fibrille.

	% α	% β	% γ
état non-déformé	8	72	20
dans les fibrilles	90	10	-
dans les zones inter-fibrilles	44	45	11

tableau IV- 1

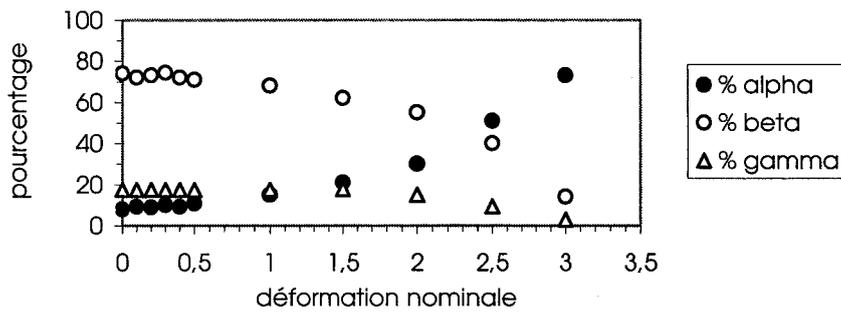
On peut remarquer que dans la structure fibrillaire la phase γ a totalement disparu au détriment de la structure α . On remarque que la transition $\beta \Rightarrow \alpha$ est graduelle avec la déformation comme le montre le pourcentage des phases dans les zones inter-fibrilles.

II- 2.2.2. Température de déformation inférieure à 160°C :

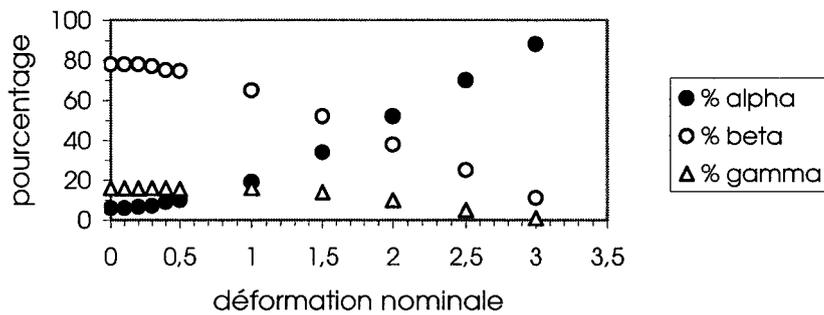
Les éprouvettes de traction déformées de 30 % à des températures comprises entre 25°C et 160°C ne présentent aucune striction localisée ce qui traduit le caractère diffus de la déformation. Dans le cas des polymères amorphes, la déformation diffuse a été attribuée à la présence de bandes de cisaillement fines ($\approx 200-400$ nm) et réparties uniformément sur la surface [6-8].

Cependant, l'observation en microscopie électronique à balayage de la surface des éprouvettes de PA6 déformées entre 25°C et 160°C n'a révélé aucune présence de bandes de cisaillement.

La figure IV-9 montre l'évolution du pourcentage des phases, mesuré par spectroscopie Infrarouge et Raman, en fonction de la déformation pour deux températures de déformation, 25°C et 120°C. On obtient une bonne correspondance entre les résultats obtenus par Raman et Infrarouge.



a)



b)

figure IV- 9 : Evolution du pourcentage des phases α, β et γ avec la déformation à 25°C (a) et à 120°C (b).

On remarque qu'à 30 % de déformation, le pourcentage des phases est sensiblement identique pour les deux températures de déformation et peu différent de celui de l'état non-déformé.

Comme on peut le voir sur la figure IV-9, la transition de phase $\beta \Rightarrow \alpha$ commence pour 60 % de déformation, à 25°C, alors qu'à 120°C elle débute dès 30%. La phase α devient majoritaire pour 250 % de déformation à 25°C alors qu'à 120°C cette transition se fait à 170%.

Plus la température de déformation est élevée, plus la transition de phase $\beta \Rightarrow \alpha$ est rapide.

La phase γ est moins dépendante de la température de déformation. Son pourcentage commence à diminuer vers 150% de déformation. On remarque, à cet endroit là, l'augmentation plus prononcée du pourcentage de α traduisant l'existence d'une transition de phase $\gamma \Rightarrow \alpha$.

Une telle transition de phase n'est pas surprenante et a déjà été observée à travers différentes études réalisées sur le polyamide-6 [9-11]. La transition de la phase $\gamma \Rightarrow \alpha$ se fait à des déformations plus élevées que la transition $\beta \Rightarrow \alpha$.

Remarque :

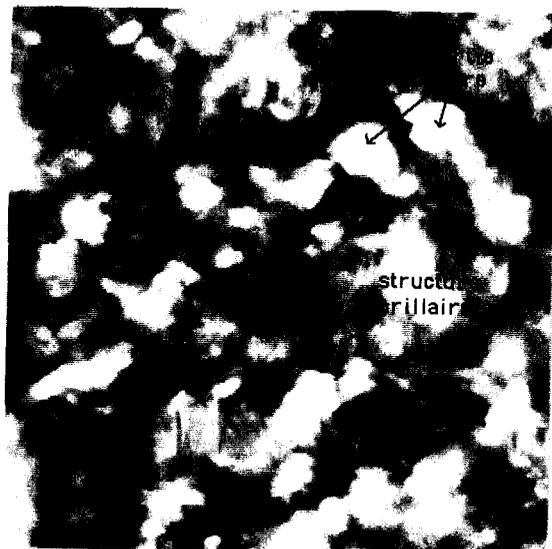
Nous avons suivi sur les films de PA6-IV non déformés l'évolution des pourcentages de chaque phase (α, β et γ) en fonction de la température de façon in-situ à l'aide de la spectroscopie Raman confocale. Pour des vitesses de montée en température et des temps de séjour identiques à ceux utilisés pour les essais de traction, on n'a constaté aucune évolution du pourcentage des phases. La température de 160°C n'est donc pas due à une transition de phase induite par la température mais est totalement liée aux modes de déformation propres du polymère.

Une étude concernant les transitions de phase dans le polyamide 6 induites par la température ou la déformation a été réalisée par L. Pennel-Pieron durant sa thèse [11].

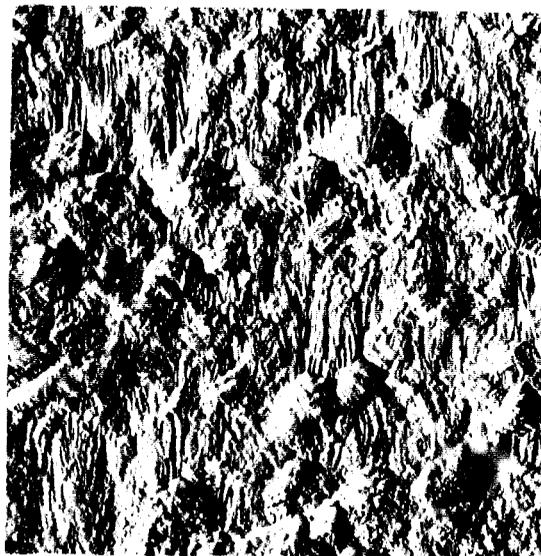
II- 2.3. Echelle microscopique et nanoscopique

II- 2.3.1. Au-dessus de 160°C :

La figure IV-10 représente la morphologie cristalline du PA6-IV dans l'épaulement de la striction pour une déformation imposée de 30%.



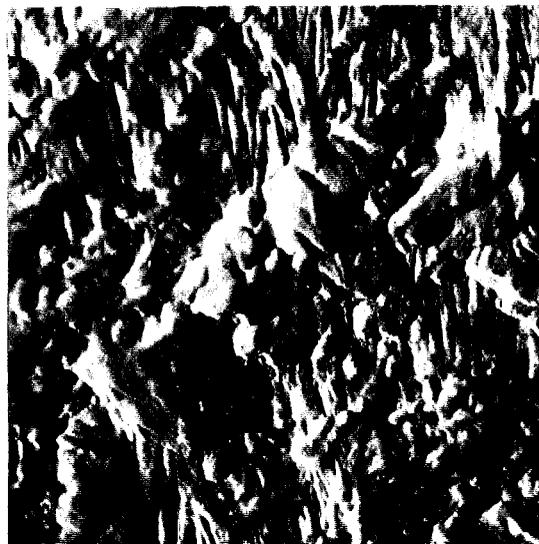
"hauteur" (14 x 14 μm), Z-range = 320 nm



"amplitude" (14 x 14 μm)



"hauteur" (5 x 5 μm), Z-range = 232 nm



"amplitude" (5 x 5 μm)

figure IV- 10 : Images AFM (de la déformation fibrillaire des sphérolites dans l'épaulement de la striction pour T=180°C

La partie centrale du sphérolite adopte une structure totalement fibrillaire. On mesure par AFM une largeur moyenne de fibrilles égale à 100 nm. Les parties polaires du sphérolite correspondent aux zones blanches sur l'image "hauteur" ; sur l'image "amplitude", elles se présentent sous la forme d'"éventail". Ces zones polaires se caractérisent par une morphologie cristalline en faisceaux de lamelles assez semblable à celle de l'état non-déformé.

Cette déformation fibrillaire des sphérolites est probablement responsable de la propagation de la striction.

Au dessus de 160°C, on a montré par spectroscopie Raman qu'il n'y avait plus de phase γ dans la structure fibrillaire. Par analogie, dans les parties centrales des sphérolites où la structure est aussi fibrillaire, il n'y aura plus de phase γ . Ceci est en bon accord avec le fait qu'au chapitre III, nous avons mis en évidence que la phase γ était localisée au cœur des sphérolites.

On remarque sur la figure IV-9 qu'au dessous de 160°C, le pourcentage de phase γ commence seulement à diminuer à partir de 150%. Donc, dans ce domaine de température, à 30% de déformation imposée, la déformation des sphérolites devrait être différente de la déformation fibrillaire. En particulier, les cœurs des sphérolites devraient encore exister.

Nous avons donc étudié la déformation des films de PA6-IV entre 160°C et T_g.

II- 2.3.2. entre 160°C et T_g = 37°C

La microscopie à force atomique nous a permis de révéler en détail la morphologie que le PA6-IV adopte après 30 % de déformation, à 120°C, pour une vitesse de sollicitation de $3,27 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (figure IV-11). On distingue clairement sur cette figure la présence de bandes de cisaillement qui traversent deux sphérolites de façon uniforme. On remarque que ces bandes sont très fines et c'est pour cela qu'elles étaient indiscernables en microscopie électronique à balayage.

A plus grande échelle, ces bandes de cisaillement couvrent uniformément toute la surface du film.

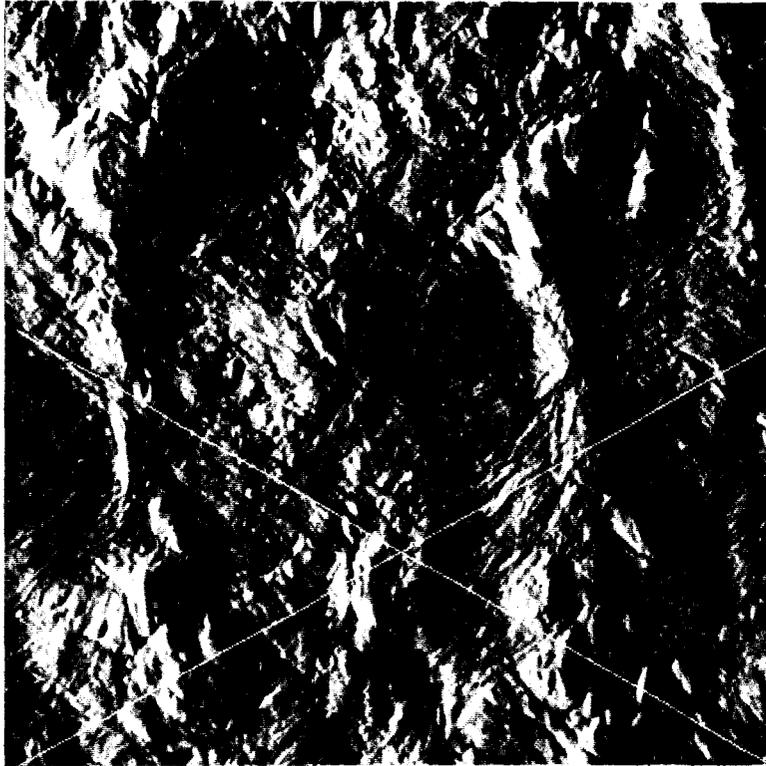


figure IV- 11 : Image AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}$) en mode "amplitude" représentant la propagation des bandes de cisaillement à travers deux sphérolites

On constate que ces bandes de cisaillement ont deux orientations privilégiées de part et d'autre de l'axe de traction comme le montre la figure IV-12.

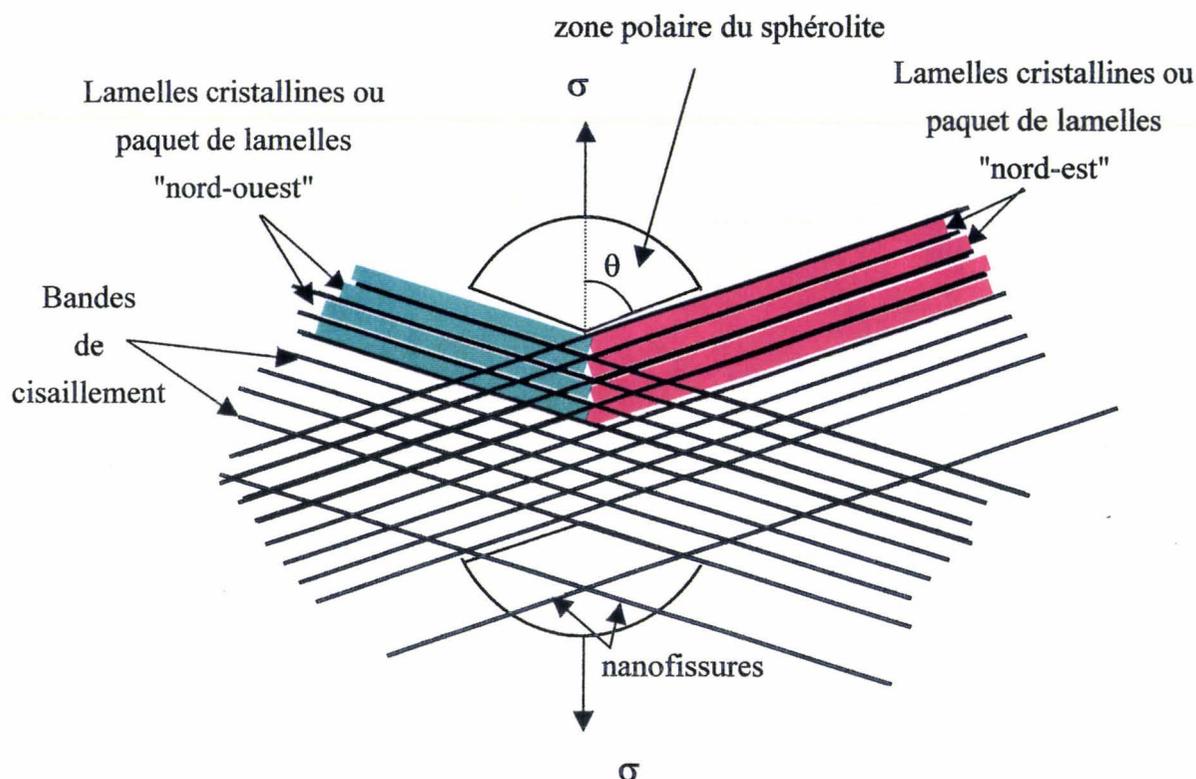


figure IV- 12 : Schéma représentant l'orientation des bandes de cisaillement par rapport à l'axe de traction.

Sur la figure IV-12, les bandes vertes et rouges correspondent respectivement aux lamelles ou paquets de lamelles "nord-ouest" et "nord-est" du sphérolite. Ces lamelles ou paquets de lamelles apparaissent en blanc sur les images AFM (§ chapitre II). Les lignes noires sur la figure IV-12 représentent les bandes de cisaillement localisées entre les lamelles ou paquets de lamelles. Elles sont donc localisées dans la phase amorphe. Ces bandes de cisaillement apparaîtront en noir sur les images AFM.

Il nous est alors possible de mesurer avec précision l'angle (θ) entre les bandes de cisaillement et l'axe de traction. On trouve un angle égal à :

$$\theta = \pm 54 \pm 1^\circ$$

L'inclinaison des chaînes par rapport à la surface de la lamelle, la cristallographie du polyamide 6 et la phase amorphe sont autant de paramètres qui peuvent être responsables de cette valeur de l'angle.

Dans le chapitre V, nous discuterons en détail de l'orientation des bandes de cisaillement et nous donnerons une interprétation de la valeur de l'angle mesuré.

Lorsque une bande de cisaillement rencontre les faisceaux de lamelles polaires du sphérolite, on assiste à l'apparition de nanofissures dans le plan de glissement de la bande comme on peut le voir sur la figure IV-13.



figure IV- 13 : Image AFM (1,2 x 1,2 μm) en mode "hauteur" représentant des nanofissures dans les parties polaires d'un sphérolite. Z-range = 55 nm.

Dans les parties polaires des sphérolites, les faisceaux de lamelles subsistent et se fissurent sous le passage des bandes de cisaillement. Dans cette région, aucune observation de lamelles individuelles n'a été possible en AFM. Ceci s'explique par le fait que le cisaillement lamellaire et la rotation des lamelles ne sont pas favorisé à cette vitesse de déformation élevée.

Les sphérolites une fois cisailés adoptent une forme ellipsoïdale. On remarque sur la figure IV-11 que les deux sphérolites sont déformés d'un taux de déformation bien plus grand que le taux de déformation imposé de 30%. Si on assimile la forme de ces sphérolites à une ellipse et que l'on calcule le rapport a/b , a et b étant respectivement le grand axe et le petit axe de cette ellipse, on trouve un taux de déformation local pour ces sphérolites de 200%.

Donc, pour obtenir macroscopiquement une déformation de 30%, certains sphérolites ont un taux de déformation beaucoup plus faible. Les observations AFM ont révélé une dispersion dans les taux de déformation locaux des sphérolites sur toute la surface du film déformé de 30 % à une vitesse de $3,27.10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

La figure IV-14a est un agrandissement d'un sphérolite de la figure IV-11.

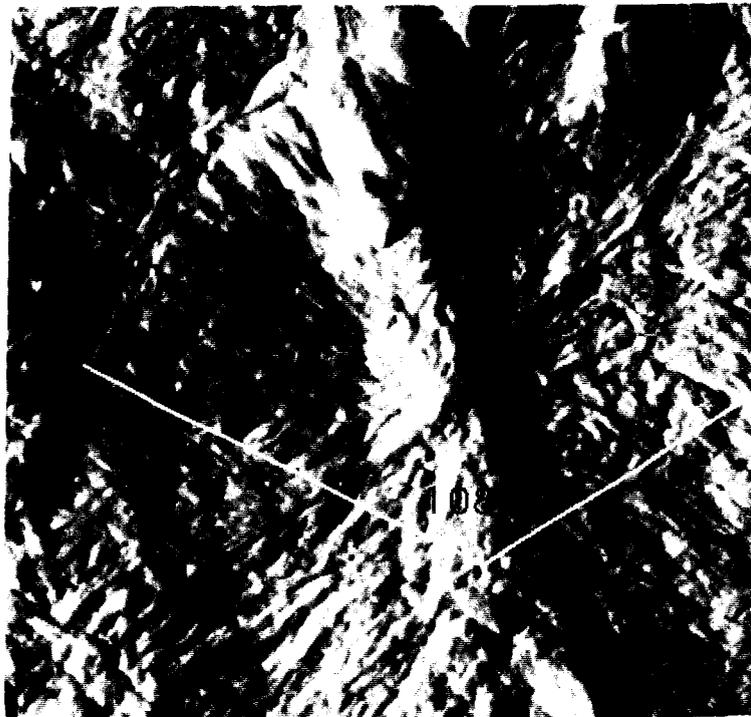


figure IV- 14a : Image AFM ($2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$) en mode "amplitude" d'un sphérolite cisailé de façon homogène.

La figure IV-14b représente l'intersection des bandes de cisaillement dans la partie diagonale "nord-est" du sphérolite.

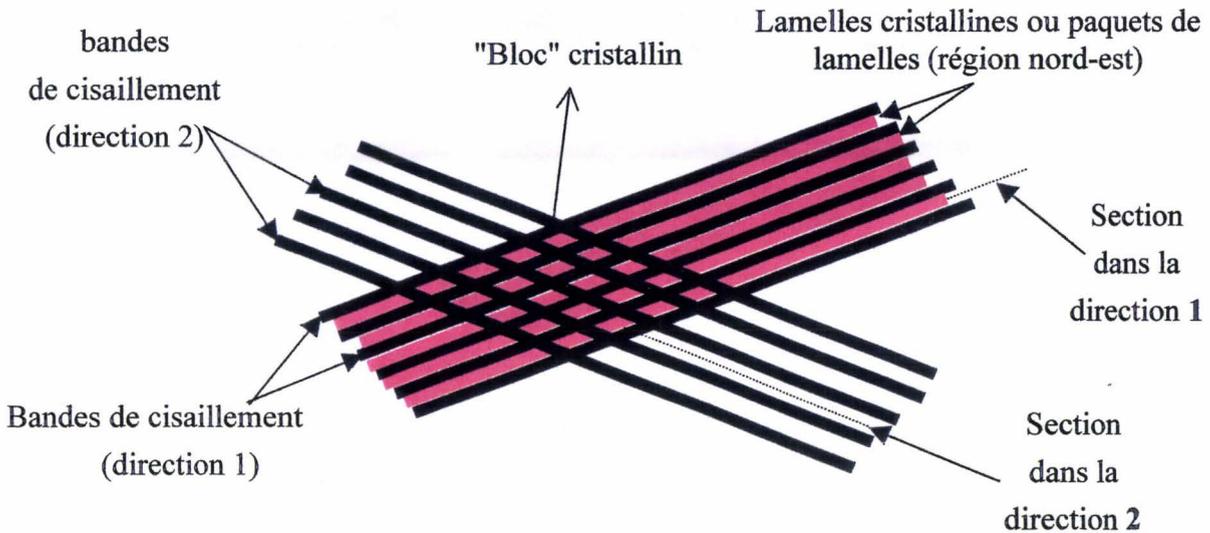


Figure IV-14b : Représentation schématique de la partie diagonale "nord-est" du sphérolite de la figure IV-14a.

Les bandes de cisaillement (direction 2) résultent du cisaillement de la zone amorphe située entre les paquets de lamelles qui sont localisés dans la partie diagonale "nord-ouest" du sphérolite (en vert sur la figure IV-12). Ces bandes de cisaillement viennent traverser les paquets de lamelles de la partie diagonale "nord-est" du sphérolite (en rouge sur la figure IV-14b). Les bandes de cisaillement dans la direction 1 correspondent au cisaillement de la zone amorphe située entre les paquets de lamelles qui sont représentés sur la figure IV-14b.

L'intersection de deux jeux de bandes de cisaillement (direction 1 et direction 2) avec les paquets de lamelles délimitent des objets, ayant la forme de losanges, que l'on appellera dans la suite du manuscrit "blocs" cristallins.

La figure IV-15 représente une image en trois dimensions de cette zone diagonale "nord-est" d'un sphérolite déformé à 120°C à la vitesse de déformation de $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

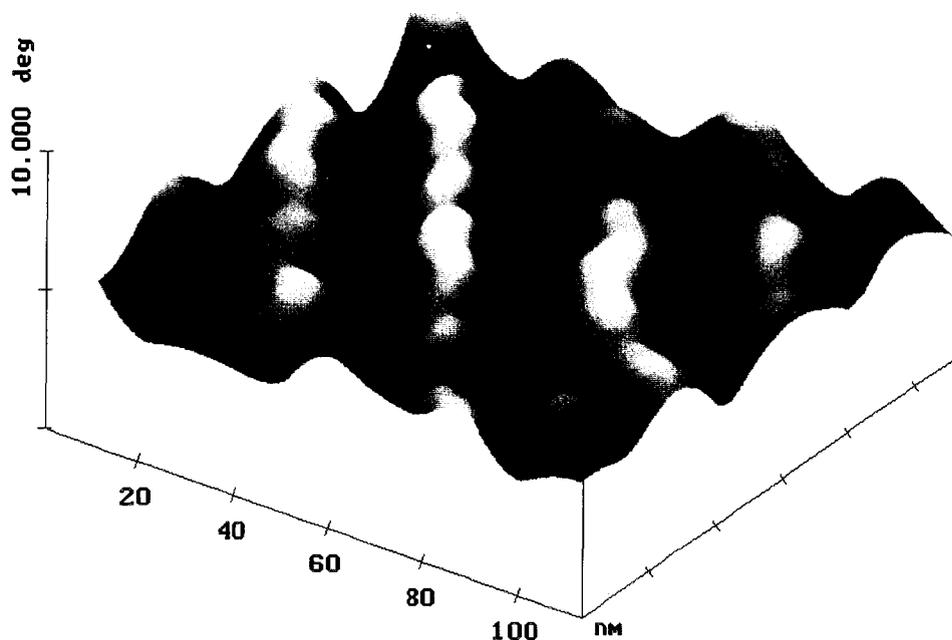


figure IV- 15 : Image AFM (110 x 110 nm) en mode "phase" représentant la formation des "blocs" cristallins dans les lamelles ou paquets de lamelles de la région "nord-est" du sphérolite.

Des sections ont été réalisées sur les images AFM en mode "hauteur" dans les deux directions 1 et 2 représentées sur la figure IV-14b.

La figure IV-16 représente une section de l'image IV-15 réalisée dans la direction 1.

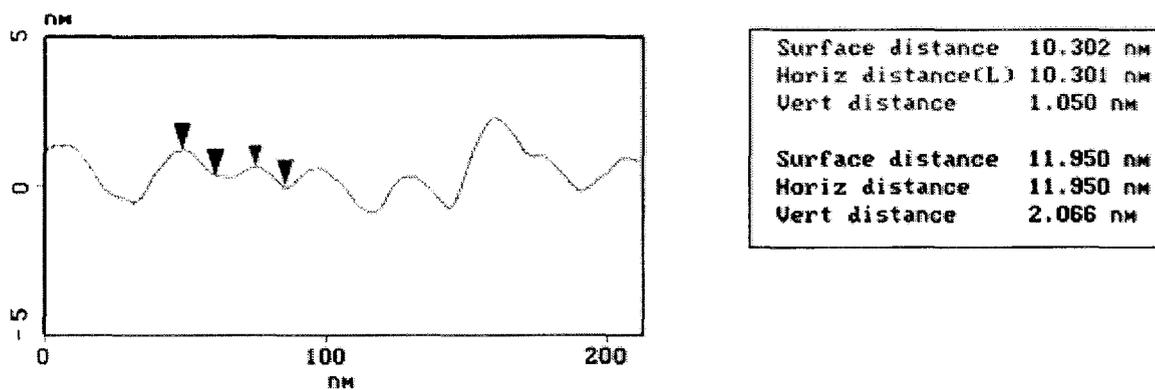


figure IV- 16 : Section réalisée sur une lamelle de la figure III-15.

Les creux correspondent à l'intersection des bandes de cisaillement avec les lamelles cristallines ou les paquets de lamelles et les bosses représentent les "blocs" cristallins.

Le tableau IV-2 montre les dimensions des bosses mesurées sur 5 sections prises parmi 50 sections lors d'une étude statistique.

numéro de la mesure	1	2	3	4	5
largeur des blocs : direction 1 (nm)	21 ± 1	23 ± 1	22 ± 1	21 ± 1	20 ± 1
largeur des blocs : direction 2 (nm)	20 ± 1	22 ± 1	21 ± 1	22 ± 1	20 ± 1

tableau IV- 2

Les largeurs de blocs ont été mesurées à mi-hauteur et à l'embase des bosses. La différence entre les deux valeurs mesurées est de 2 nm.

Dans le cas de la figure IV-16, nous avons indiqué les valeurs de mi-largeur des "blocs" cristallins.

On peut constater que la largeur des "blocs" cristallins correspond soit à la largeur d'une lamelle cristalline à plat soit à l'épaisseur d'un paquet de 2 à 3 lamelles sur la tranche.

Nous nous sommes donc intéressés dans un deuxième temps à l'effet que pouvait avoir la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation observés ci-dessus : taille des blocs par exemple.

Effet de la vitesse de déformation

Nous avons suivi l'évolution de la morphologie cristalline du PA6-IV pour des vitesses de déformation allant de $3,27.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $3,27.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ dans la même gamme de température que précédemment, à savoir 0-200°C.

A l'échelle macroscopique, on constate que la température de 160°C, pour laquelle on observait l'apparition d'une striction localisée, est déplacé vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de déformation diminue. Par exemple, à une vitesse de déformation de $3,27.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, la striction localisée apparaît à 180°C. L'apparition de cette striction à haute température est toujours accompagnée de la présence de la structure fibrillaire.

A une vitesse de déformation de $3,27.10^{-6} \text{ s}^{-1}$, il n'y a plus de striction localisée à 0°C. Son apparition est repoussée à des valeurs de températures plus basses (-30°C).

La figure IV-17 représente la surface d'un film de PA6-IV déformé à 120°C de 30 % à une vitesse de $3,27.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



a) Image amplitude (5 x 5 μm)



b) Image amplitude (1,5 x 1,5 μm)

figure IV- 17 : Images AFM d'échantillons déformés de 30% à une vitesse de déformation inférieure de $3,27.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et une température de 120°C.

On constate que, plus la vitesse de déformation est faible, plus on a une localisation de la déformation dans le sphérolite. En effet, les bandes de cisaillement sont comprises entre un angle (θ , cf. figure IV-12) de 54° et de 126° et peu d'entre elles se propagent sur toute la surface du film à ce taux de déformation.

A cette vitesse de déformation, on remarque que le taux de déformation local du sphérolite est "identique" pour tous les sphérolites et égal au taux de déformation imposé macroscopiquement.

La figure IV-18 représente les lamelles cisillées dans la région diagonale "nord-est" d'un sphérolite d'un échantillon déformé à 120°C à la vitesse de $3,27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

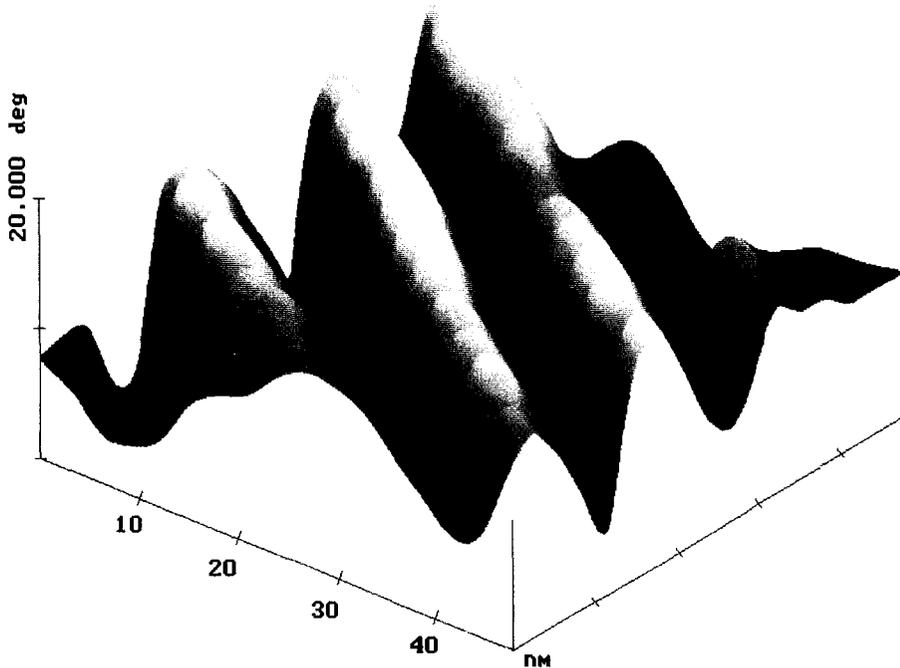


figure IV- 18 : Image AFM (45 x 45 nm) en mode "phase" représentant la région "nord-est" d'un sphérolite déformé à $3,27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ de 30 %.

La figure IV-19 montre l'allure de la section de cette lamelle prise parallèlement à sa longueur (direction 1) (cf. figure IV-14b).

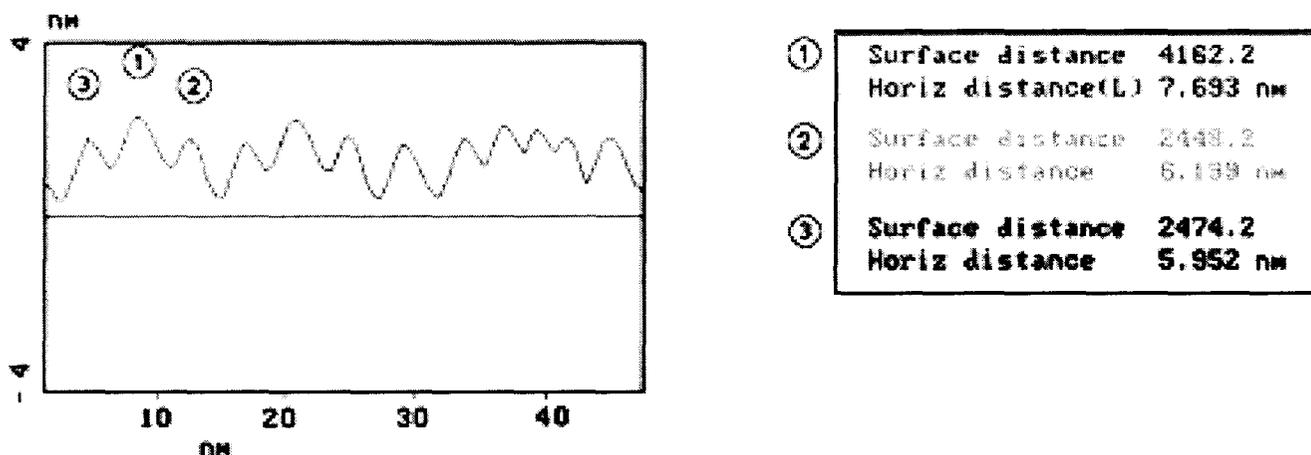


figure IV- 19 : Section d'une lamelle de la figure IV-18.

On remarque ici que la largeur des blocs obtenue est plus faible que celle des blocs formés à la vitesse de $3,27 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Le tableau IV-3 résume les largeurs des blocs et leur espacement.

	1	2	3	4	5
largeur des blocs : direction 1 (nm)	7	7	6	7	6
largeur des blocs : direction 2 (nm)	7	6	6	8	7
espacement des blocs (nm)	9	9	10	9	10

tableau IV- 3

Dans ce cas, l'erreur sur les mesures de largeur et d'espacement est inférieur à 10 %.

Les espacements entre les "blocs" cristallins ont été déterminés en mesurant les distance crête à crête entre les bosses.

On observe pour des vitesses de déformation faibles ($< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) que les largeurs des "blocs" cristallins mesurées dans les direction 1 et 2 sont égales à $6 \pm 1 \text{ nm}$. Cette valeur est égale à l'épaisseur d'une lamelle cristalline de PA6 comme nous l'avons vu au chapitre III.

On remarque également que l'espacement des "blocs" cristallins est égal à 9 ± 1 nm. Cette valeur correspond à la longue période du PA6-IV mesurée par SAXS au chapitre III : $L_p = 9-10$ nm.

Dans ces conditions (vitesse et taux de déformation), on ne voit plus les nanofissures que l'on observait à grande vitesse dans les parties polaires du sphérolite. Les bandes de cisaillement n'atteignent pas les lamelles cristallines dans les parties polaires. Ces parties polaires semblent donc être non-déformées. Cependant, grâce au mode de détection de phase du microscope, il a été possible de révéler les lamelles cristallines de manière individuelle comme on peut le voir sur la figure IV-20. Dans les mêmes conditions d'observation et de réglage, aucune lamelle individuelle n'a pu être identifiée dans les zones polaires des sphérolites dans le cas des grandes vitesses de déformation.



figure IV- 20 : Image AFM (350 x 350 nm) en mode "phase" représentant, dans les parties polaires du sphérolite) des lamelles cristallines individuelles "sur la tranche". $A_l = A_r/\sqrt{2} = 25$ nm, $F_{excitation} = 263,330$ Khz, $A_i/A_l = 0,7$.

On remarque sur cette image AFM que toutes les lamelles cristallines sont parallèles les unes aux autres et mesurent 7 nm. Ces lamelles sont donc "sur la tranche".

Il semblerait donc qu'à cette vitesse de déformation, on ait dans un premier temps, du cisaillement intra-faisceaux de lamelles qui, dans un deuxième temps, permet aux lamelles cristallines de pivoter individuellement pour se mettre sur la tranche.

La figure IV-21 représente les clichés de diffraction de RX enregistrés aux grands angles en fonction du taux d'étirage et de la température, dans le cas du PA6-IV déformé à une vitesse de $3,27.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et de $3,27.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

On remarque que les raies de diffraction sont d'autant plus nettes que la vitesse de déformation est faible.

L'anneau principal (200)-(002)-(202) de la structure β disparaît au profit de deux taches équatoriales distinctes correspondant aux deux réflexions principales (200) et (002)-(202) de la structure α . Ce phénomène suggère que la contrainte facilite l'extension de la chaîne en hélice de la forme β en zigzag planaire caractéristique de la forme α .

On a donc une transformation de $\beta \Rightarrow \alpha$

La position équatoriale de la raie (002) sur les clichés de diffraction aux grands angles montre que l'axe **c** tend à s'orienter perpendiculairement à l'axe d'étirage. Ceci signifie que les plans (100) tendent à s'orienter parallèlement à l'axe d'étirage dès les faibles déformations par rotation des lamelles autour de l'axe **a**.

Tout ceci prouve que les lamelles pivotent pour se mettre "sur la tranche".

On remarque que les taches équatoriales sont en fait des arcs de cercle compris entre un angle de $55^\circ \pm 3^\circ$ et $125^\circ \pm 3^\circ$ par rapport à l'axe de traction. La transition de phase $\beta \Rightarrow \alpha$ se fera donc dans les lamelles cristallines comprises dans cet angle.

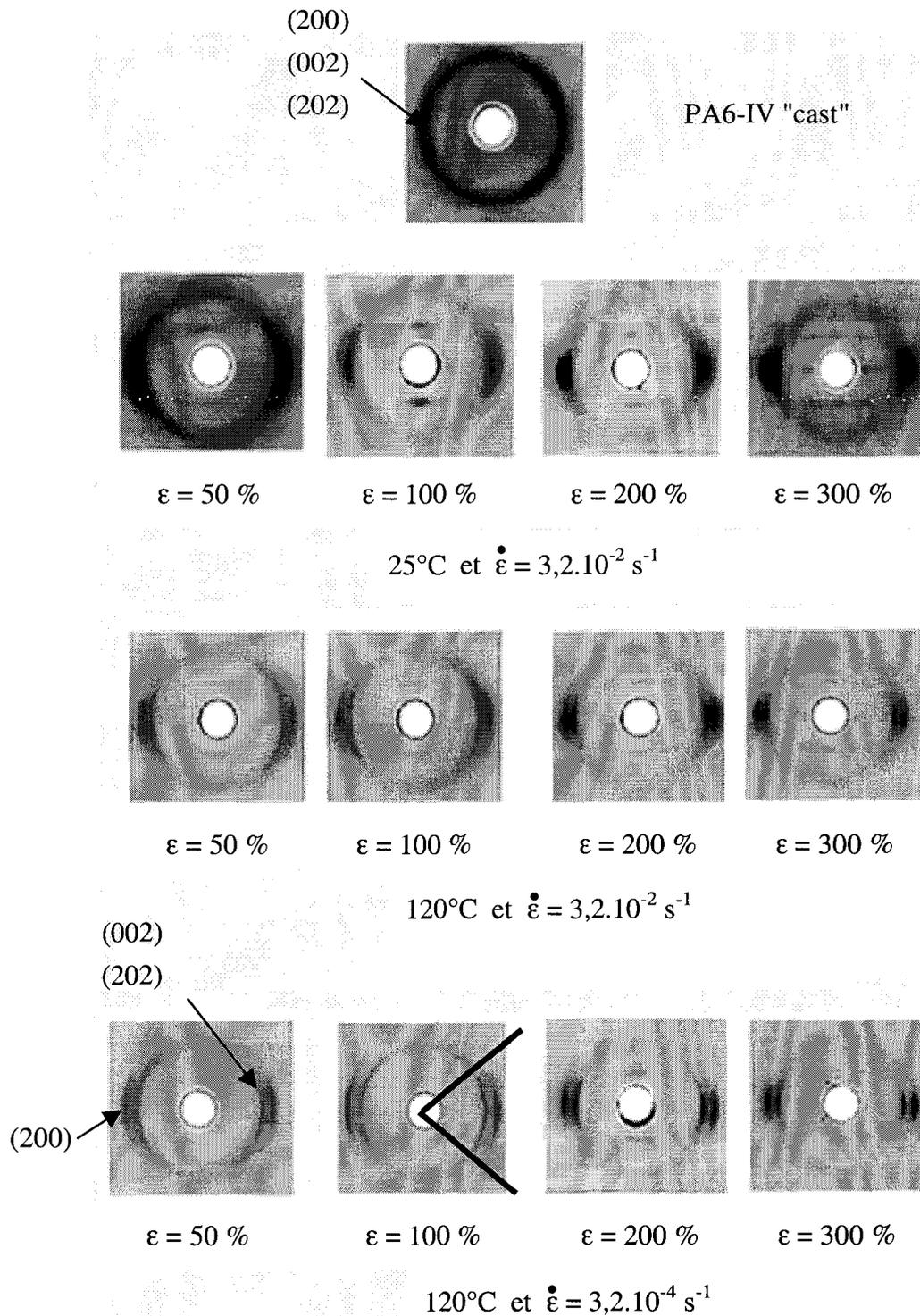


figure IV- 21 : Clichés de diffraction de rayons X aux grands angles en fonction de la température et du taux de déformation

Synthèse sur l'effet de la vitesse de déformation

En fonction de la vitesse de déformation, les expériences montrent que deux types de phase amorphe dans le PA6-IV sont sollicités, l'amorphe inter-paquets de lamelles et l'amorphe confinée inter-lamellaire.

A grande vitesse de déformation, nous n'avons observé que des tailles de "blocs" cristallins de 20 nm. Dans ces conditions de sollicitation, la rotation des lamelles se fait par paquets. Les bandes de cisaillement se localisent alors dans les zones amorphes inter-paquets de lamelles ; la phase amorphe confinée n'étant pas ou peu sollicitée.

A faible vitesse de déformation, on privilégie un cisaillement inter-lamellaire qui se poursuit par une rotation coopérative des lamelles pour se mettre sur la tranche. Les bandes de cisaillement sont alors localisées entre ces lamelles, c'est à dire dans la phase amorphe confinée. L'intersection des bandes initiées dans les régions "nord-est" et "nord-ouest" du sphérolite formeront des "blocs" cristallins de 7 x 7 nm.

A grande vitesse de déformation, si on diminue la température de déformation pour rendre la phase amorphe vitreuse, on peut s'attendre à ce que la rotation des paquets de lamelles ou des lamelles soit plus difficile.

Nous avons étudié deux températures de déformation pour une vitesse de déformation donnée de $3,27 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

II- 2.3.3. $T=25^{\circ}\text{C}$: juste en-dessous de la température de transition vitreuse ($T_g=37^{\circ}\text{C}$)

Pour cette température de déformation, un comportement macroscopique instable de l'éprouvette a été observé. On a constaté selon les essais de traction l'apparition ou non d'une striction localisée. La figure IV-22, représente la déformation de la surface d'un film de PA6-IV déformé de 30% à 25°C lorsque la striction est diffuse.



figure IV- 22 : Image AFM ($3 \times 3 \mu\text{m}$) en mode "amplitude" représentant un sphérolite de PA6-IV déformé de 30% à 25°C .

On constate que la déformation des sphérolites est moins uniforme qu'à 100°C. Les bandes de cisaillement sont essentiellement localisées dans les zones diagonales du sphérolite. On distingue toutefois quelques nanofissures. Si on augmente le taux de déformation, les bandes de cisaillement se propagent sur toute la surface du film en traversant les autres sphérolites quelle que soit l'orientation des lamelles cristallines qu'elles rencontrent.

A cette échelle, la localisation de la déformation dans les régions diagonales des sphérolites peut laisser croire que cette déformation est similaire à celle observée dans le cas des faibles vitesses de déformation. Mais dans ce dernier cas, contrairement à ici, les bandes de cisaillement dans les régions diagonales des sphérolites sont équidistantes de 7 nm au lieu de 20 nm.

De même, contrairement à ce que l'on a observé aux faibles vitesses de déformation, des nanofissures sont observables en grand nombre dans les régions polaires des sphérolites. On remarque que les clichés de diffraction RX sont très diffus dans ces conditions de déformation (cf. figure IV-21).

Le caractère instable de la déformation a été associé au fait que 25°C est une température proche de T_g. Les films étant laissés à l'air ambiant, leurs taux d'humidité peuvent varier d'une expérience à l'autre changeant alors la valeur de T_g. Cette dernière peut alors être supérieure ou inférieure à 25°C d'une expérience à l'autre.

Nous avons donc réalisé des expériences dans les mêmes conditions que précédemment (vitesse et déformation) mais à la température de 0°C.

II- 2.3.4. - en-dessous de T_g, T=0°C

Dans ces conditions, comme nous l'avons vu sur les courbes de contrainte-déformation, on a l'apparition d'une striction localisée à chaque essai.

Cependant, la nature de la striction en dessous de 0°C est de nature différente de celle observée au dessus de 160°C. On n'observe pas de structure fibrillaire que ce soit dans la striction ou l'épaulement.

Pour un taux de déformation imposé de 30%, dans l'épaulement, les bandes de cisaillement se propagent sur toute la surface de l'échantillon en cassant les lamelles qu'elle rencontrent.

La figure IV-23 montre la forte concentration de bandes dans les régions diagonales du sphérolite et la présence de nanofissures en grand nombre dans ses régions polaires.

On remarque que l'angle entre les bandes de cisaillement est toujours de 108° comme cela était le cas pour des températures de déformation supérieures à T_g .



figure IV- 23 : Image AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}$) de l'épaule de la striction, en mode "amplitude", montrant la propagation des bandes de cisaillement à travers les sphérolites.

Dans la striction, les sphérolites subsistent et sont très allongés (figure IV-24). A plus petite échelle, on constate que les lamelles cristallines ou les paquets de lamelles sont fragmentés en "blocs" cristallins de $20 \times 20 \text{ nm}$.

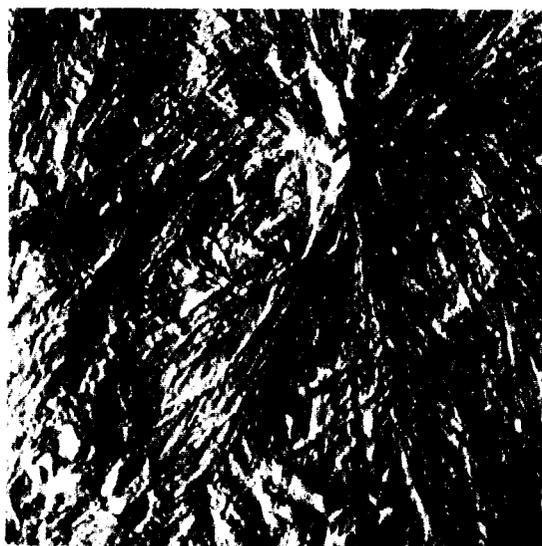


figure IV- 24 : Image AFM ($3,5 \times 3,5 \mu\text{m}$) en mode "amplitude" représentant la morphologie d'un sphérolite dans la striction.

II- 2.4. Influence de la structure cristalline du PA6 sur la déformation

Cette étude a consisté à étudier l'influence qu'avait la structure cristalline sur la déformation plastique du PA6-IV. Dans *l'hypothèse* d'un glissement cristallin, on peut se demander si l'orientation des liaisons H dans le cristal influence les mécanismes de déformation : plans et directions de glissement.

Pour cela, nous avons effectué des expériences de traction uniaxiale pour des vitesses de déformation comprises entre $3,27 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $3,27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en fonction de la température sur un échantillon de PA6-IV recuit au préalable à 180°C pendant 1h.

Ce traitement a eu pour conséquence de ne pas modifier la taille des sphérolites comme on peut le voir sur la figure IV-25, mais l'échantillon est alors majoritairement α (Raman : 80% α , 5% β , 15% γ) et le taux de cristallinité a légèrement augmenté jusqu'à 48 %.

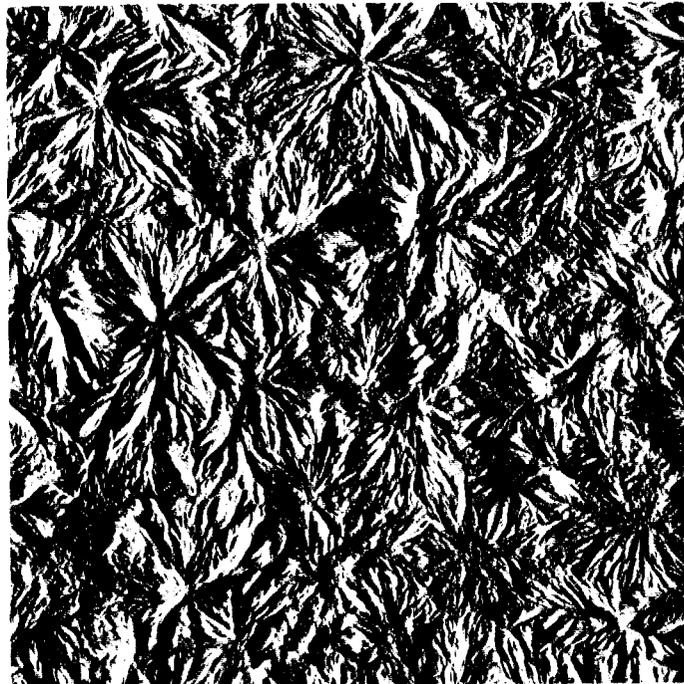


figure IV- 25 : Image AFM (10 x 10 μm) en mode "amplitude" représentant la morphologie cristalline du PA6-IV après un recuit à 180°C pendant une heure.

La figure IV-26 représente la morphologie de surface du PA6-IV majoritairement α une fois déformé de 30% à une température de 120°C pour une vitesse de déformation de $3,27 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.



figure IV- 26 : Image AFM (2,5 x 2,5 μm) en mode "amplitude" représentant la déformation d'un sphérolite de PA6-IV majoritairement α

On a constaté que la déformation des sphérolites majoritairement α est identique à celle des sphérolites majoritairement β quelle que soit la température et la vitesse de déformation. La taille des blocs est elle aussi fonction de la vitesse de déformation et est soit égale à 20 x 20 nm ou 7 x 7 nm.

Deux hypothèses peuvent être avancées :

- soit le glissement est de nature cristallin :

Dans ce cas, l'énergie est suffisante pour casser les liaisons H lors du cisaillement du cristal

- soit la déformation est gouvernée par la phase amorphe :

Les bandes de cisaillement traverseront les lamelles cristallines quelle que soit la structure cristalline de celles-ci.

II- 3. Influence de l'humidité sur la déformation des films de PA6-IV

La grande sensibilité du polyamide 6 à l'humidité nécessite de contrôler parfaitement ce paramètre. Nous nous sommes intéressés à l'influence qu'avait le taux d'humidité sur la plasticité du PA6-IV. En particulier, nous allons discuter, dans cette partie, de la cinétique de propagation des bandes de cisaillement. Pour cela, nous avons étudié la déformation des films "cast" de PA6-IV pour trois taux d'humidité différents.

II- 3.1. Courbes contrainte-déformation

II- 3.1.1. Définition des taux d'humidité

Dans un premier temps, des essais de reprise d'eau ont été effectués afin de déterminer les temps d'équilibre (temps de séjour minimum) et les pourcentages d'humidité pour les trois conditionnements suivants :

cas 1 – film de PA6-IV séché sous étuve à 60°C (température inférieure à la température de cristallisation du PA6-IV afin d'éviter tout changement de structure cristalline)

cas 2 – film de PA6-IV laissé en atmosphère ambiante

cas 3 – film de PA6-IV immergé dans de l'eau

Ces essais consistent à effectuer des pesées successives au cours du temps sur des échantillons correspondant aux trois cas ci-dessus. Le temps d'équilibre sera obtenu lorsque la masse de l'échantillon ne varie plus. Par exemple, la figure IV-27 représente les pourcentages massiques de reprise d'eau dans le cas d'un échantillon ayant été séché totalement au préalable et laissé à l'air ambiant.

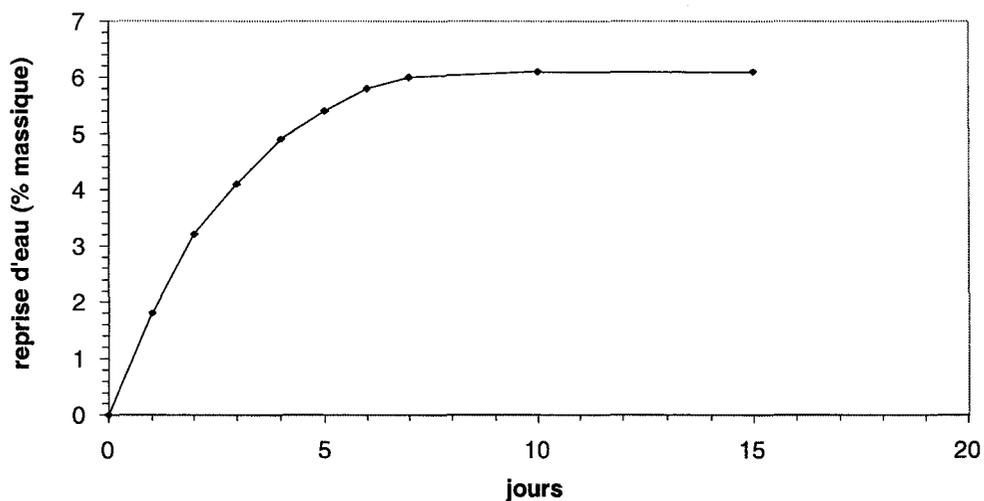


figure IV- 27

On constate donc qu'un échantillon de PA6-IV, laissé en atmosphère ambiante pendant 7 jours minimum, aura un pourcentage d'humidité de 6 %. Ceci correspond au pourcentage d'humidité qu'avaient les échantillons utilisés dans la première partie de ce chapitre.

Le tableau ci-dessous résume les pourcentages massiques en eau et les temps d'équilibre des films de PA6-IV dans les cas 1,2 et 3 :

	cas 1	cas 2	cas 3
temps d'équilibre (jours)	4	7	8
% massique (en eau)	0 %	6 %	11 %

tableau IV- 4

II- 3.1.2. Allure des courbes $\sigma = f(\epsilon)$ en fonction du taux d'humidité

L'évolution des courbes nominales avec le pourcentage d'humidité est représentée sur la figure IV-28. Les films ont été soumis à un étirage uniaxial à température ambiante à la vitesse de traverse constante de 50 mm/min. (vitesse $\dot{\epsilon} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

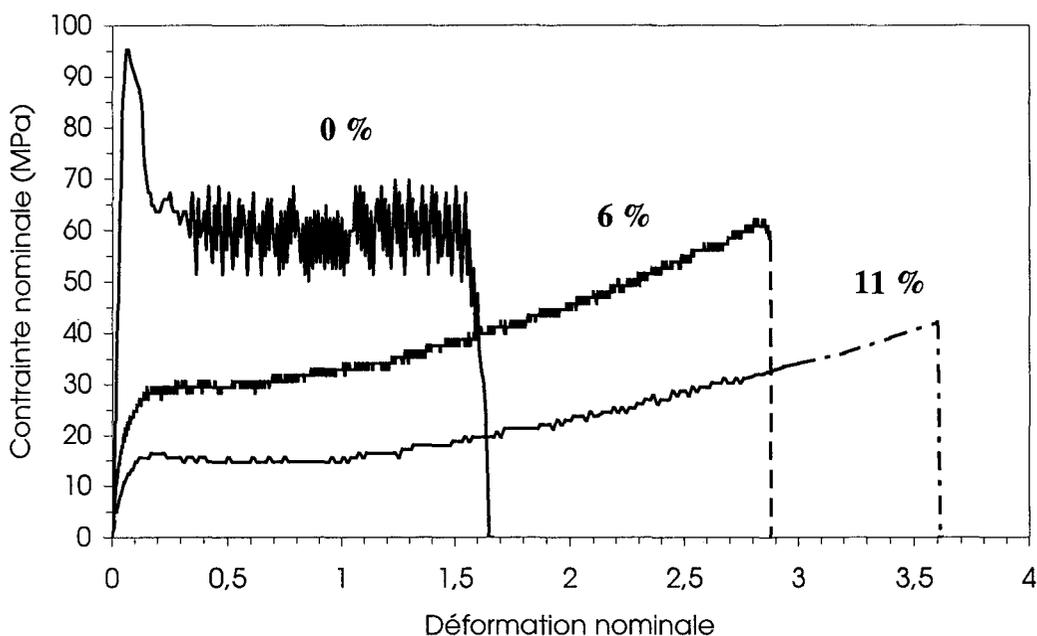


figure IV- 28 : courbes $\sigma = f(\epsilon)$ en fonction du taux d'humidité réalisées à 25°C.

On peut distinguer, par exemple, dans le cas du PA6-IV avec 6% d'humidité les quatre stades de déformation suivants :

- le premier stade compris entre $0 < \epsilon < 0,15$ est caractérisé par une augmentation de la contrainte nominale. Ce stade correspond aux comportements élastique et viscoélastique linéaire du matériau qui sont caractérisés par une déformation homogène et réversible. La vitesse locale, $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$, est sensiblement constante dans ce domaine et est de l'ordre de $3,27 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- le second stade ($\epsilon=0,15$) est identifié par l'apparition d'un seuil d'écoulement ($\epsilon=0,15$) qui correspond à la contrainte nominale maximale représentant le début de la déformation plastique du matériau (σ_y).
- le troisième stade ($0,2 < \epsilon < 0,6$) est caractérisé par un plateau en contrainte nominale et une vitesse de déformation au cœur de la striction tendant vers zéro.
- le quatrième stade ($\epsilon > 0,6$) est caractérisé par une augmentation du durcissement $\dot{\gamma} = d\sigma/dt$.

Comme nous pouvons le voir sur la figure IV-28, les conséquences d'un taux d'humidité croissant sont les suivantes :

- une contrainte au seuil d'écoulement, σ_y , qui diminue fortement
- une disparition progressive du crochet de traction qui traduit le fait que la striction localisée devient de plus en plus diffuse.
- une augmentation du taux de déformation à la rupture du PA6-IV. On peut remarquer dans le cas du PA6-IV séché que la rupture du film se fait dès 200% avant même le début du durcissement.

II- 3.1.3. Localisation des molécules d'eau dans le PA6-IV non déformé

Le polyamide 6, de par la présence des groupements carbonyles et amides, est susceptible de former des ponts avec les molécules d'eau. A priori, les molécules d'eau vont pénétrer plus facilement dans la phase amorphe. Des mesures de Tg ont été effectuées par DSC en fonction du taux d'humidité. Le tableau IV-5 montre l'évolution de Tg avec le pourcentage en eau. On observe une chute de Tg lorsque le taux d'humidité augmente. La phase amorphe non confinée est plastifiée par l'eau. Ceci s'explique aisément par le fait que les molécules d'eau vont réduire la formation de liaisons hydrogène responsables de la forte cohésion du système. La mobilité des chaînes en est accrue, il en résulte une chute de Tg.

taux d'humidité (% massique)	0 %	6 %	11 %
Tg (°C)	42	37	20

tableau IV- 5

Pour vérifier ce résultat, des expériences de perte viscoélastique ont été réalisées en fonction du taux d'humidité.

La figure IV-29 représente les spectres de perte viscoélastique réalisés à 0,1 Hz des échantillons de PA6-IV séchés (0 %) et saturés en eau (11%).

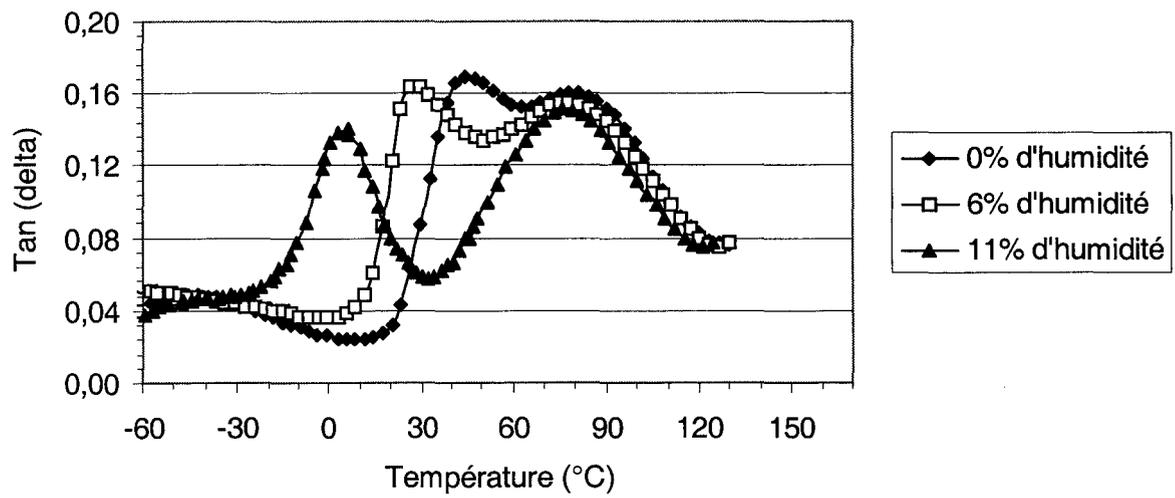


figure IV- 29 : Thermogrammes de vicoélasticité dans le cas du PA6-IV séché et saturé en eau (0,1 Hz).

On a vu au chapitre III que la relaxation α était dédoublée. La mesure de la température associée au pic αI correspond à la température de transition vitreuse et est en bon accord avec la mesure faite précédemment par DSC.

Par contre, la température de la relaxation αII ($T_{\alpha II} = 80^{\circ}C$) est peu sensible à l'humidité. Or l'origine de la relaxation αII est liée à l'activation de mobilités moléculaires dans la phase amorphe confinée (chapitre III). On peut donc en déduire que les molécules d'eau ne pénètrent pas (ou peu) dans la phase amorphe confinée (interlamellaire).

Donc, les molécules d'eau sont localisées dans la phase amorphe non confinée du polyamide 6.

Ceci est en bon accord avec les expériences de diffusion de neutron réalisées par Murthy [12] avec de l'eau deutériée. Ces expériences ont révélé que les molécules d'eau étaient localisées dans la phase amorphe du polymère.

On remarque sur les courbes contrainte-déformation de la figure IV-28, que plus le pourcentage d'humidité est élevé, plus la contrainte au seuil de plasticité (σ_y) est faible.

Les molécules ne pénétrant que dans la phase amorphe non-confinée du PA6-IV, c'est elle qui doit être, en grande partie, responsable du seuil de plasticité sur les courbes contrainte-déformation. La variation de ce seuil avec le taux d'humidité devrait s'expliquer par le fait que la propagation des bandes de cisaillement dans la phase amorphe sera plus ou moins facilitée selon le taux d'humidité.

II- 3.2. Comportement du PA6-IV avec 0% d'humidité

On remarque sur la courbe contrainte-déformation du PA6-IV séché, la présence d'un crochet de traction très marqué caractéristique de la présence d'une striction localisée (cf. figure IV-28). Après le seuil de plasticité, on voit apparaître un phénomène d'oscillation en contrainte (stick-slip) qui est périodique au fur et à mesure que la déformation augmente.

II- 3.2.1. Description macroscopique du "stick-slip"

Le phénomène d'oscillation en contrainte se traduit sur l'éprouvette de traction de la façon suivante :

La striction s'initie au centre de l'éprouvette et apparaît sur toute sa largeur sous la forme d'une zone "transparente" perpendiculaire à l'axe de traction. La périodicité dans l'oscillation de la contrainte se traduit par une alternance de zones blanches et de zones "transparentes" perpendiculairement à l'axe de traction et sur toute la largeur de l'éprouvette lorsque la striction se propage.

A température ambiante (25°C), ce phénomène périodique n'est visible que pour des vitesses de déformation comprises entre 6.10^{-2} s^{-1} et 6.10^{-3} s^{-1} (soit une vitesse traverse comprise entre 100 mm/min. et 10 mm/min.).

La figure IV-30 est une image d'optique en transmission représentant l'intérieur de la striction pour un échantillon déformé à 25°C à une vitesse de déformation de 50 mm/min.

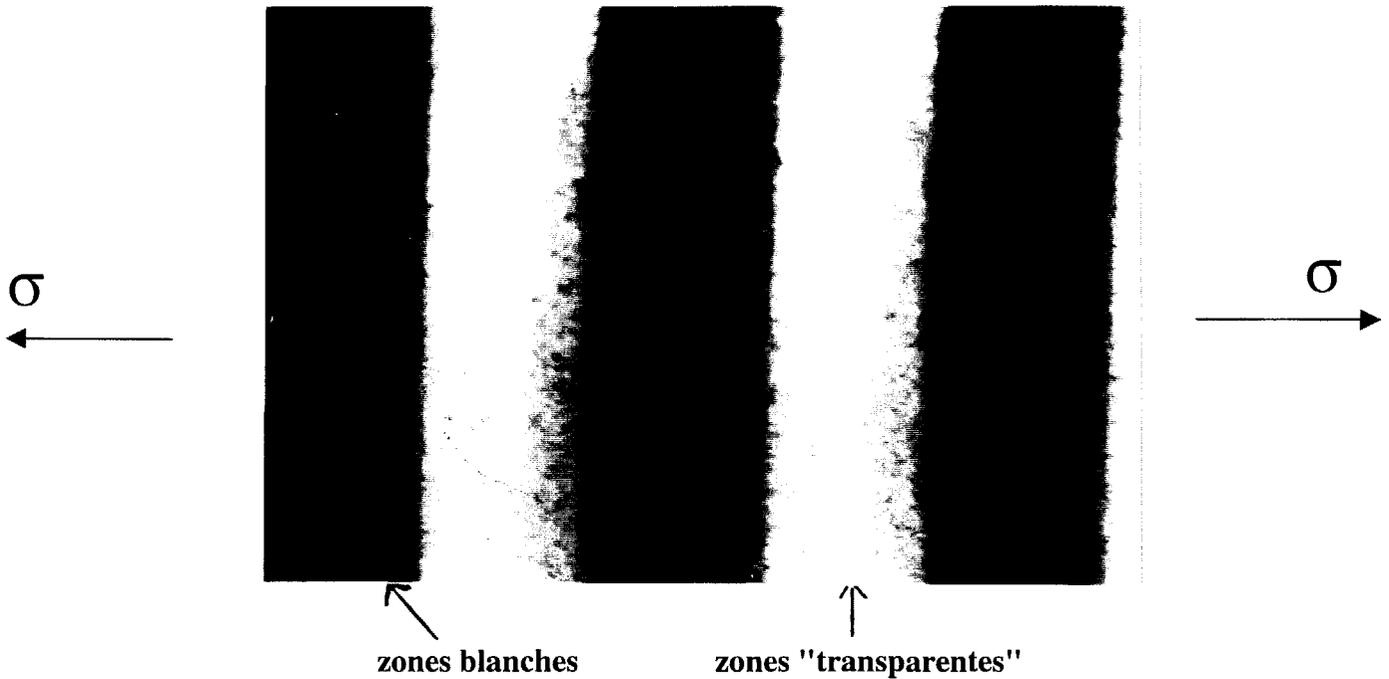


figure IV- 30 : Image d'optique en transmission de la striction de l'éprouvette.

On distingue parfaitement sur cette image les zones blanches et les zones "transparentes". Quelle que soit la vitesse de déformation, la largeur des zones "transparentes" est constante et égale à 200 μm .

Par contre la largeur des zones blanches est fonction de la vitesse de sollicitation. Comme le montre le tableau IV-5, plus la vitesse imposée de déformation est élevée, plus la largeur des zones blanches est grande. Ces largeurs ont été mesurées à partir des observations faites en optique.

vitesse traverse (mm/min.)	10	30	50	100
largeur (μm)	220	300	350	450

tableau IV- 6

On constate que, quand le phénomène apparaît à faible vitesse, les largeurs des zones blanches et des zones "transparentes" sont égales. Aux grandes vitesses, quand il disparaît, la largeur des zones blanches est égale au double de celle des zones transparentes.

Pour mieux comprendre et caractériser ce phénomène macroscopique, nous avons suivi par AFM l'évolution de la morphologie du PA6-IV avec la déformation dans ces deux zones.

II- 3.2.2. Observations par AFM de la morphologie associée aux deux zones

La différence entre des zones blanches et des zones transparentes est interprétée dans la plupart des cas par des différences de diffusion de la lumière. Le phénomène de striction a souvent été associé à l'apparition d'une structure fibrillaire ou la présence de cavitation.

Nous nous sommes donc intéressés à la caractérisation de la morphologie cristalline à l'intérieur de chaque zone pour un échantillon de PA6-IV totalement sec et déformé de 30% à la vitesse de $3,27.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et une température de 25°C.

- Dans les zones transparentes :

La figure IV-31a représente la morphologie cristalline que le PA6-IV adopte dans les zones "transparentes" de la striction.

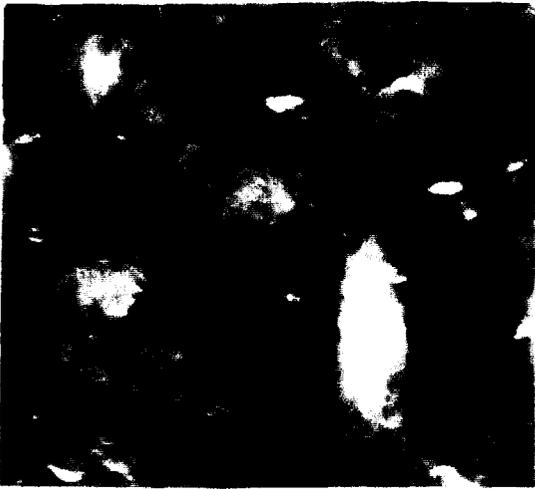
Le taux de déformation dans la striction est égal à 200% et a été déterminé à l'aide des marques à l'encre initialement espacées de 1,5 mm. La figure IV-31b représente un sphérolite de PA6-IV caractéristique de cette déformation. On remarque que l'on retrouve localement (échelle du sphérolite) le taux de déformation de 200%. Cependant, la morphologie dans les zones "transparentes" de la striction est différente de la structure fibrillaire rencontrée dans la striction d'un échantillon de PA6-IV déformé au-dessus de 160°C (§ II-2).

Dans ces zones "transparentes", on peut, bien que les sphérolites soient très allongés, distinguer les centres et les parties polaires des sphérolites qui apparaissent en blanc sur l'image hauteur. Sur la figure IV-31c on distingue parfaitement les détails de la morphologie lamellaire. On retrouve en dehors des parties polaires, un quadrillage identique à celui observé dans la première partie de ce chapitre.

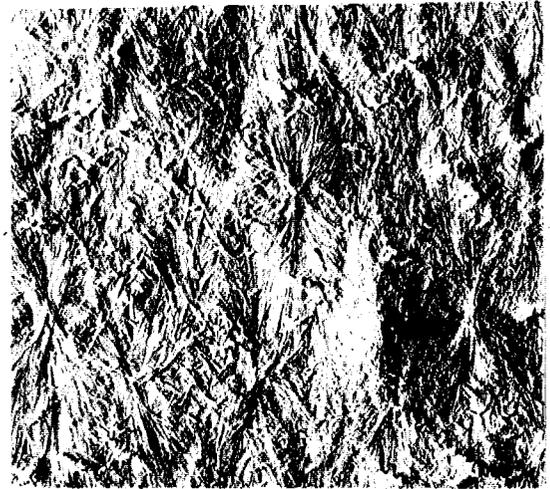
On mesure alors une dimension de blocs cristallins de 20 nm x 20 nm identique à celle obtenue pour un échantillon de PA6-IV avec 6% d'humidité et déformé à une vitesse de déformation comparable.

Comme nous l'avons vu, ce quadrillage est dû à la présence de bandes de cisaillement sur toute la surface du film. Une autre signature du passage de ces bandes est la présence de "fragments" cristallins allongés (cf. figure IV-31d). On remarque que ces "fragments" cristallins ont une orientation particulière par rapport à l'axe de traction. En effet, on constate qu'ils sont inclinés de 54° par rapport à ce dernier, ce qui correspond à l'angle mesuré entre les bandes de cisaillement et l'axe de traction. Ces fragments sont visibles le long d'une direction verticale qui va du cœur aux parties polaires du sphérolite. Aux faibles déformation (30%), on a constaté la présence de nanofissures dans les parties polaires. Au fur et à mesure que la déformation augmente, le nombre de bandes de cisaillement (et donc le nombre de nanofissures) augmente., ce qui entraîne une diminution de la taille des "fragments" cristallins délimités par les nanofissures.

Ces "fragments" correspondent donc à des zones qui n'ont pas été traversées par des bandes de cisaillement. Ce mécanisme de fragmentation est l'étape ultérieure des nanofissures dans les parties polaires des sphérolites.

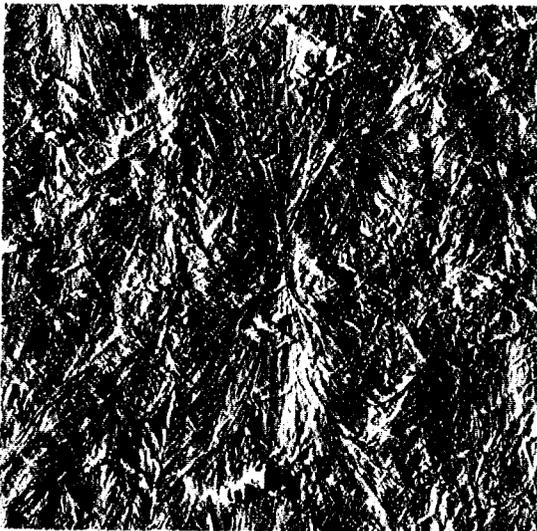


"hauteur" (10 x 10 μm), Z-range = 220nm



"amplitude" (10 x 10 μm)

a)



b) "amplitude" (7 x 7 μm)



c) "amplitude" (700 x 700 nm)



d) "amplitude" (2,5 x 2,5 μm)

figure IV- 31 : Images AFM des "zones transparentes"

- Dans les zones blanches :

La figure IV-32 représente la morphologie cristalline que le PA6-IV adopte dans les zones blanches de la striction.

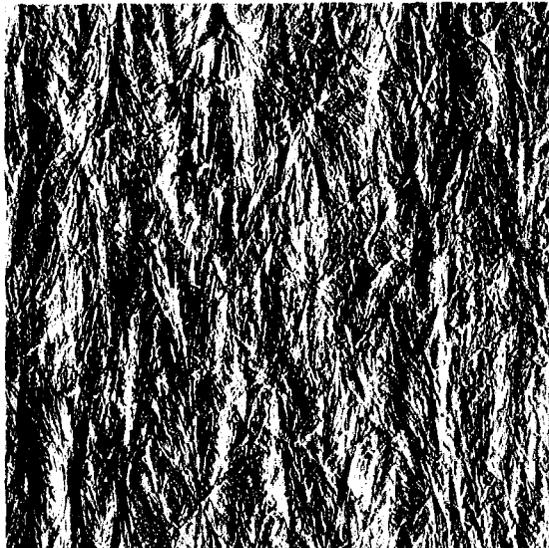


figure IV- 32 : Image AFM (10 x 10 µm) en mode "amplitude" représentant la morphologie des "zones blanches"

Dans ces zones blanches, le taux de déformation est égal à 260%. il est rare de trouver encore des sphérolites. On n'obtient pas pour autant une structure fibrillaire identique à celle rencontrée dans la striction d'un échantillon de PA6-IV déformé au-dessus de 160°C (§ II-2). La morphologie de ces zones blanches est plus orientée que celle des zones "transparentes" traduisant le fait que l'on se trouve localement à un stade plus avancé de la déformation. Ceci est confirmé par le fait que dans les zones blanches, on mesure une rugosité de surface plus faible que celle mesurée dans les zones "transparentes".

Rugosité dans les zones blanches (RMS) = 8 nm

Rugosité dans les zones "transparentes" (RMS) = 15 nm

On remarque également que l'on a une diminution du nombre de "fragments" cristallins : ils ont été déstructurés par le passage de nouvelles bandes de cisaillement dû à un taux de déformation local plus important dans ces zones blanches.

Cependant, en observant le détail de la morphologie lamellaire de ces zones blanches, on retrouve des dimensions de blocs cristallins identiques à ceux trouvés précédemment, à savoir 20 nm x 20 nm.

II- 3.2.3. Modes de déformation autres que le "stick-slip"

- A la température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C}$), si l'on utilise une vitesse de déformation supérieure à 6.10^{-2} s^{-1} ($V_{\text{trav.}}=100 \text{ mm/min.}$), le phénomène de "stick-slip" disparaît, mais on observe une striction localisée ayant totalement blanchi. On a vérifié par AFM que la morphologie cristalline dans cette striction était identique à la morphologie observée, pour des vitesses de déformation inférieures, dans les zones blanches. A des vitesses inférieures à 10 mm/min., la striction est transparente sans stick-slip et la morphologie est identique à celle observée dans les zones "transparentes" du "stick-slip".
- Le phénomène de stick-slip disparaît quand on déforme à une température de 100°C (supérieure à T_g), mais on assiste toujours à l'apparition d'une striction localisée. Des observations faites par AFM ont révélé que la morphologie cristalline dans la striction était identique à celle observée dans les zones "transparentes".
- La figure IV-33 représente la morphologie cristalline d'un film de PA6-IV avec 11% d'humidité, déformé de 30 % à l'ambiante à une vitesse de 50 mm/min.. Dans ce cas, l'éprouvette de traction ne présente aucune striction localisée; mais, on ne distingue plus de sphérolites. La déstructuration de ces derniers doit se faire par le passage d'un nombre de bandes de cisaillement plus important. La répartition (donc la nucléation) des bandes de cisaillement est plus homogène sur toute la surface du film.

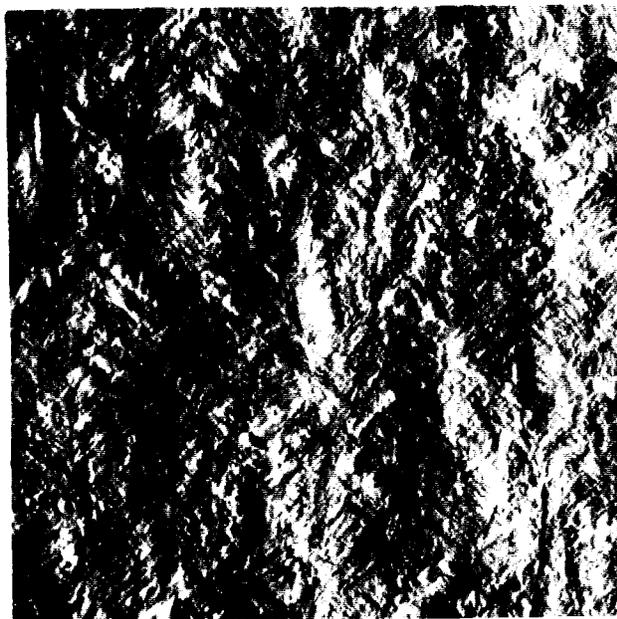


figure IV- 33 : Image AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}$) en mode "amplitude"

On remarque que la déformation est beaucoup plus uniforme que pour un échantillon contenant 0% d'humidité et déformé dans les mêmes conditions. On distingue parfaitement la présence des bandes de cisaillement qui, à cette température, recouvrent uniformément toute la surface du film.

II- 3.3. Observation par AFM du cisaillement dans une texture orientée

Afin de déterminer si les bandes de cisaillement qui se propagent dans la phase amorphe sont nucléées dans l'amorphe ou dans le cristal, nous avons étudié le cas d'une texture ultra-orientée. Dans ce cas, les fibrilles sont unidirectionnelles (direction b) et sont composées de "blocs" cristallins perpendiculaires à la direction de traction si l'on se réfère au modèle de Schultz [13] (cf. figure IV-34).

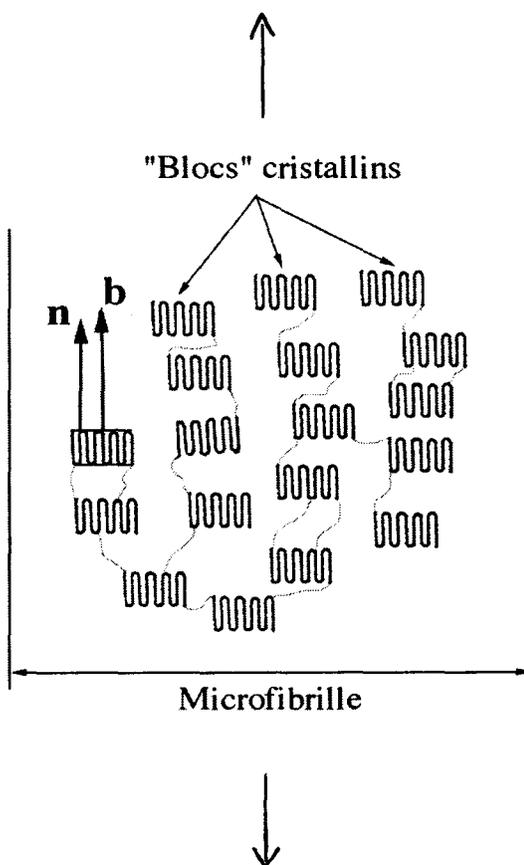


figure IV- 34 : Modèle de Schultz

Si le glissement est initié dans le cristal, on observera des bandes de cisaillement parallèlement à l'axe des chaînes, donc dans la direction des fibrilles. Par contre, si le glissement est initié dans l'amorphe, les bandes de cisaillement devraient traverser les fibrilles (cf. figure IV-35).

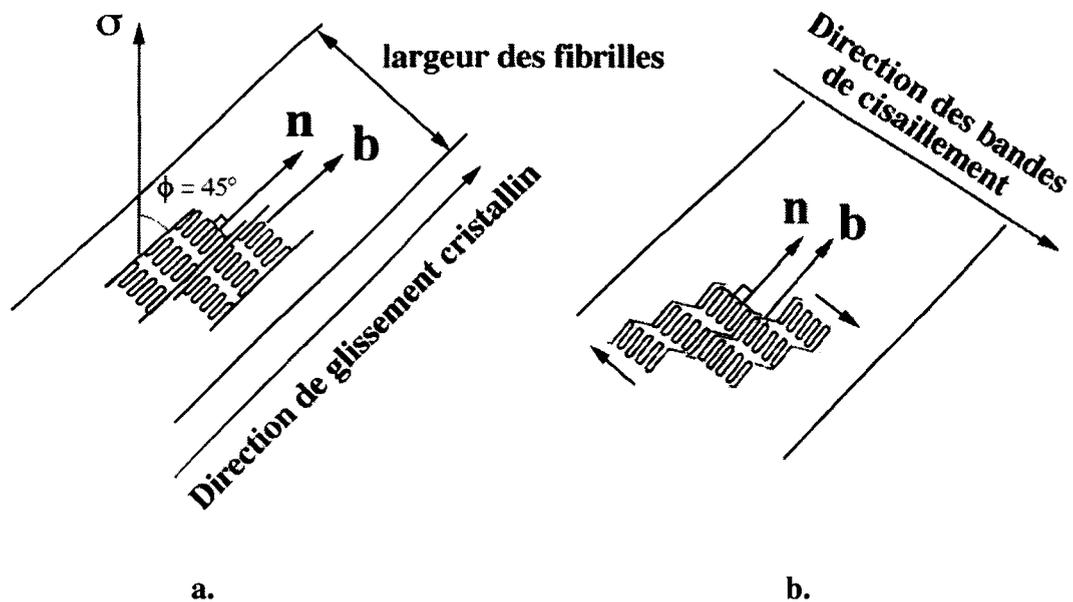


figure IV- 35 : a) cisaillement des "blocs" cristallins dans le cas d'un glissement cristallin
 b) cisaillement inter-blocs si la nucléation des bandes de cisaillement se fait dans l'amorphe. c représente la direction dans laquelle la texture a été ultraétirée et n représente la normale aux "blocs" cristallins.

La texture orientée a été obtenue de la façon suivante : nous avons réalisé une traction uniaxiale du PA6-IV à une déformation de 350% à la température de 25°C.

Le tableau IV-7 résume les caractéristiques physico-chimiques de la nouvelle texture.

taux de déformation	densité (Mg/m ³)	cristallinité (%)	composition structurale (%)		
1	1,154	40	α : 8	β : 74	γ : 18
3,5	1,162	47	α : 60	β : 32	γ : 8

tableau IV- 7

La figure IV-36 représente le cliché de diffraction des RX au petits angles de cette nouvelle texture. On remarque la présence de deux taches caractéristiques d'une structure composée de "blocs" cristallins "non-cisaillés". L'axe des chaînes (**b**) est perpendiculaire à la surface des "blocs" cristallins (cf. figure IV-34).

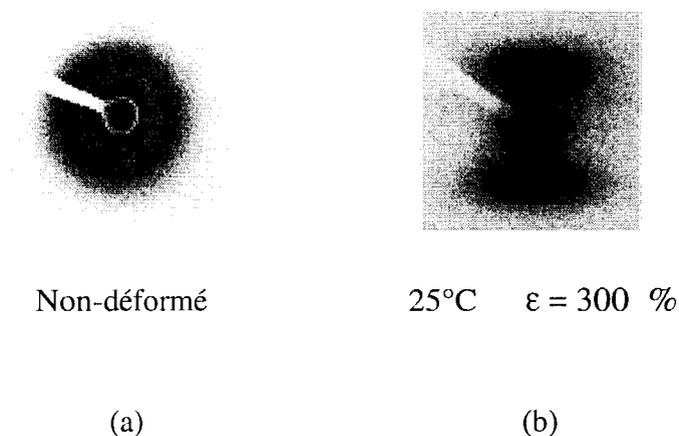


figure IV- 36 : Clichés de diffraction de rayons X aux petits angles, du PA6-IV non déformé (a) et de la texture orientée (b).

La figure IV-37 représente la nouvelle texture obtenue après déformation du PA6-IV de 350% à 25°C.

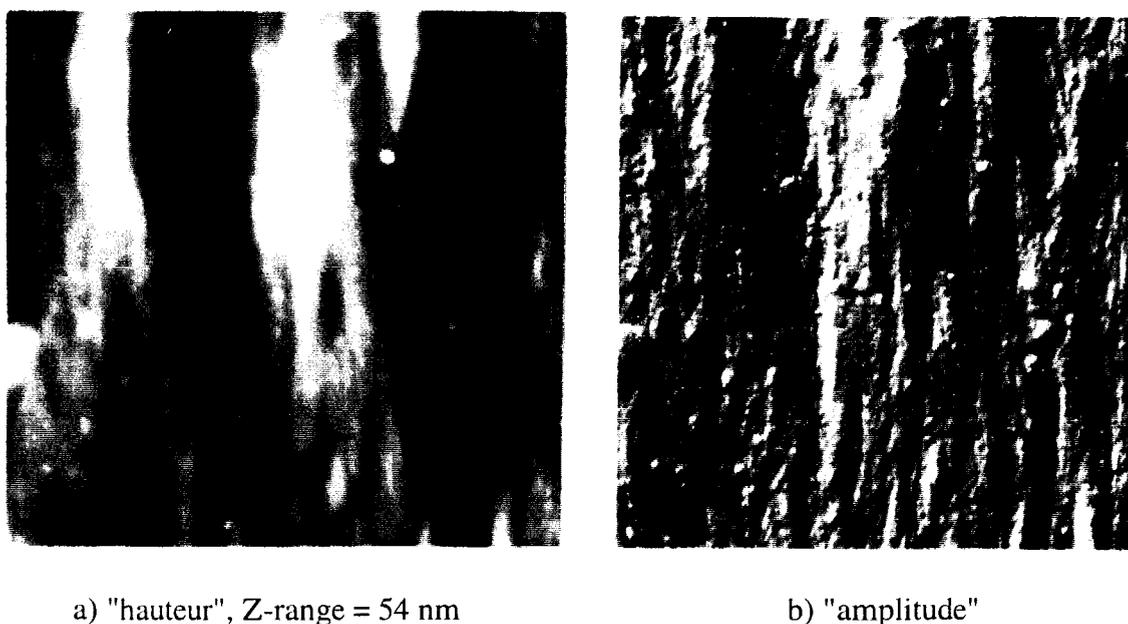


figure IV- 37 : Image AFM (5 x 5 μm) de la texture du PA6-IV orienté

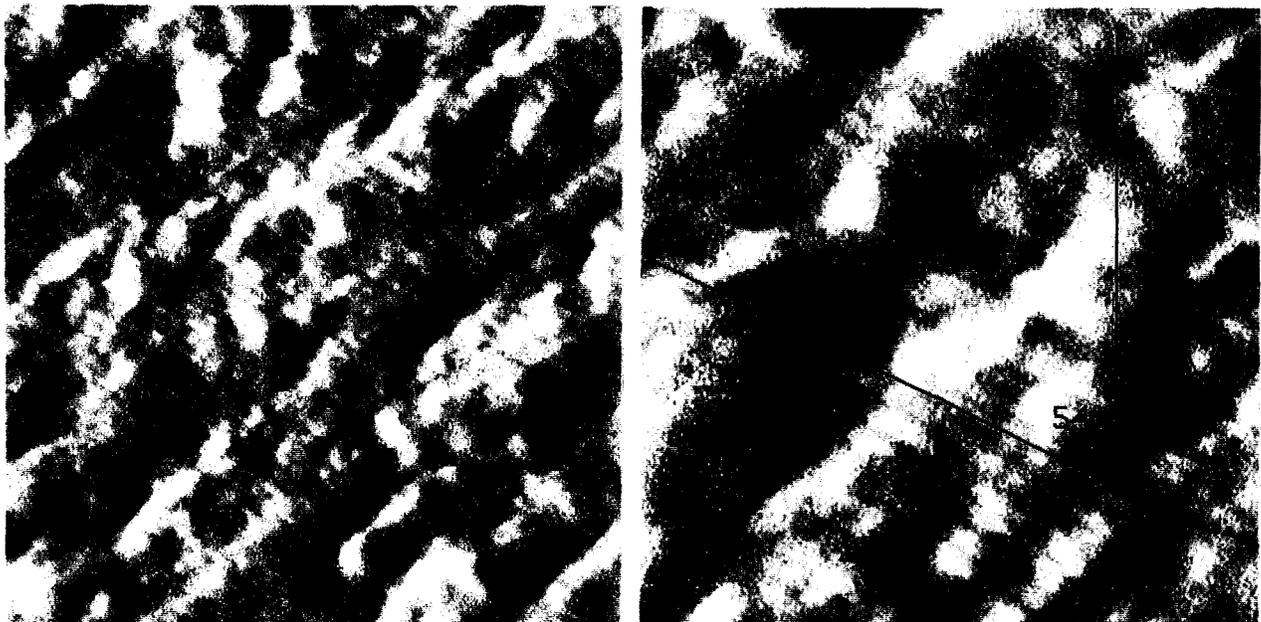
On remarque sur cette image que la nouvelle texture se présente sous la forme de nanofibrilles de 300 nm de largeur alignées dans la direction de traction.

Nous avons donc découpé des éprouvettes de traction avec un angle ϕ de $50^\circ \pm 5^\circ$ par rapport à l'axe dans lequel la texture a été ultra-orientée afin de mettre l'axe des chaînes dans une direction de cisailon maximale pour le cristal (§ figure IV-34).

Ces éprouvettes ont ensuite été déformées en traction uniaxiale dans des conditions appropriées pour observer des bandes de cisaillement : $T = 120^\circ\text{C}$ et une vitesse de $3,27 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

II- 3.3.1. Observations AFM

La figure IV-38 représente l'évolution de cette texture pour un angle ϕ égal à 45° .



a) 300 x 300 nm

b) 150 x 150 nm

figure IV- 38 : Images AFM en mode "amplitude" représentant la propagation des bandes de cisaillement dans la phase amorphe inter-blocs cristallins, pour $\phi = 45^\circ$

On distingue parfaitement la présence de bandes de cisaillement qui se propagent de façon uniforme sur toute la surface du film dans une seule direction. L'angle entre ces bandes et l'axe de traction est égal à 54° . Cet angle est identique à celui que l'on avait trouvé dans le cas de la déformation des films "cast" dans les mêmes conditions de sollicitation. On remarque que ces bandes ne sont pas parallèles aux fibrilles mais les coupent avec un angle de 108° . On remarque également que l'espacement entre les bandes est égal à 7 nm, ce qui correspond à l'épaisseur des lamelles cristallines. Les bandes de cisaillement se propagent donc dans les régions amorphes et alignent les "blocs" parallèlement à leur direction de glissement.

Nous avons ensuite choisi un angle ϕ différent de 45° . Dans ces conditions, les bandes de cisaillement, faisant un angle de 54° par rapport à l'axe de traction, devront casser les chaînes des "blocs" cristallins pour se propager dans tout le matériau (cf. figure IV-). Il semble donc peu probable que, pour cet angle, on observe des bandes de cisaillement.

La figure IV-39 représente le cas d'une éprouvette découpée à 30° par rapport à la direction d'ultra-étirage et déformée, à 120°C , à une vitesse de $3,27 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ de 30 %.



a) $1,3 \times 1,3 \mu\text{m}$



b) $700 \times 700 \text{ nm}$

figure IV- 39 : Images AFM en mode "amplitude" représentant le basculement des blocs cristallins vers le nouvel axe de traction ($\phi = 30^\circ$).

On remarque, qu'il n'y a aucune bande de cisaillement que ce soit dans la direction des fibrilles ou perpendiculairement à celles-ci.

On mesure des tailles de "blocs" égales à 7 nm x 7 nm, identiques à celles trouvées dans le cas de la traction uniaxiale des films "cast" aux mêmes températures et pour des vitesses de déformation faible. On tend à reformer les fibrilles dans la nouvelle direction d'étirage grâce à un basculement des blocs cristallins.

Au vu de ces résultats, la nucléation des bandes de cisaillement a lieu dans les régions amorphes du polymère. Nous remarquons que ces bandes de cisaillement une fois nucléées, se propagent avec un angle de 54° par rapport à l'axe de traction sur toute la surface du film.

Nous discuterons dans le chapitre V, des paramètres pouvant expliquer cette valeur.

II- 4. Déformation des copolymères d'EVOH

Nous avons étudié la déformation des films cast (CR90) à une vitesse de déformation de $3,27.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Les figures IV-40 représente un échantillon d'EVOH déformé de 30 % à l'ambiante c'est à dire en dessous de sa température de transition vitreuse ($T_g=52^\circ\text{C}$).

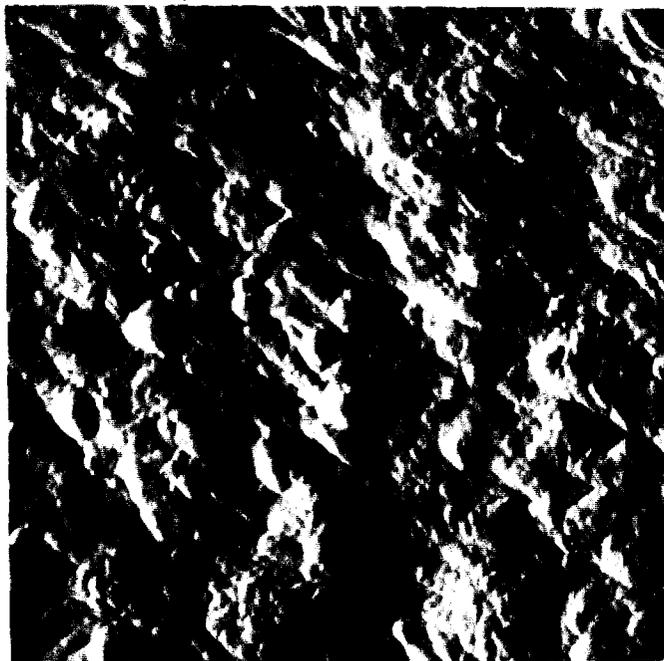


figure IV- 40 : Image AFM ($3 \times 3 \mu\text{m}$) en mode "amplitude" représentant la surface du film "cast" SA-CR90 déformé de 30% à l'ambiante.

On remarque comme dans le cas du polyamide 6 la présence de bandes de cisaillement qui traversent toute la surface de l'échantillon de façon uniforme. L'angle entre l'axe de traction et les bandes est égal à $58 \pm 1^\circ$.

Une étude similaire a été réalisée sur un film d'EVOH de 20 μm obtenu à partir d'une cristallisation par autoensemencement ($T_s = 236^\circ\text{C}$). L'image IV-41 représente la morphologie cristalline de surface de ce film.

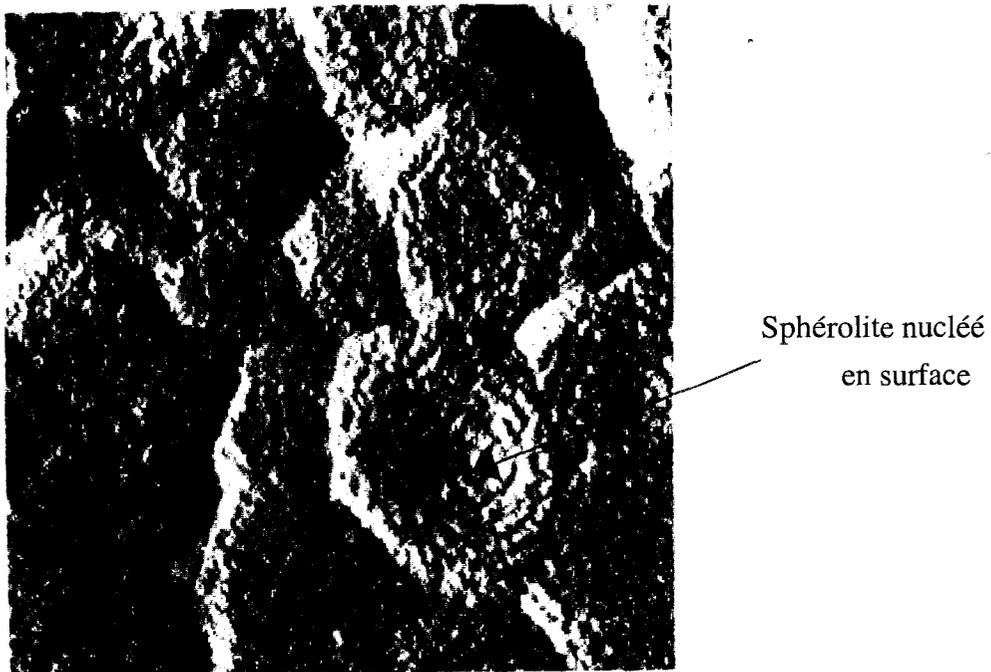
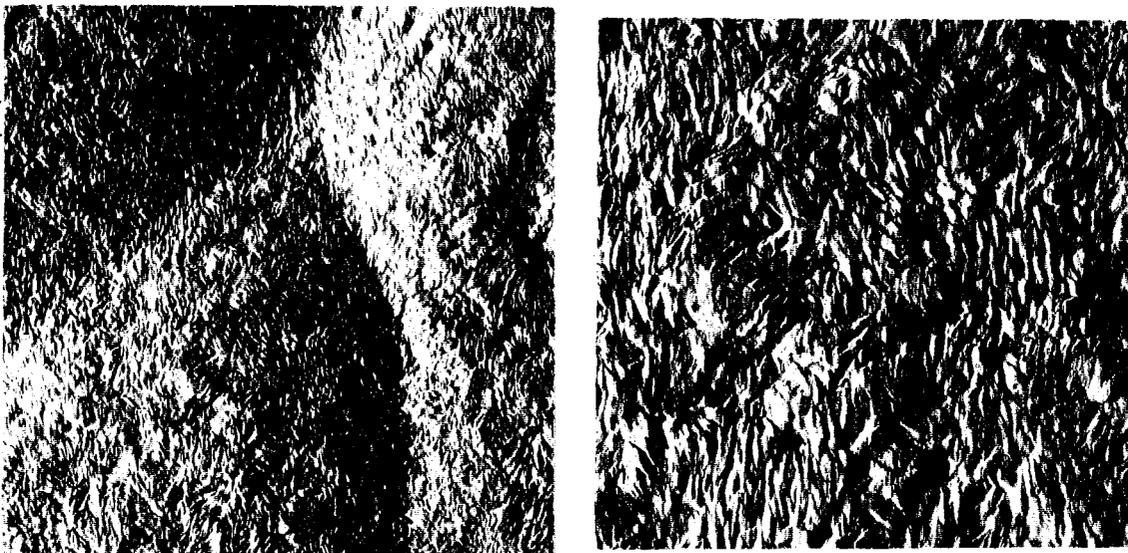


figure IV- 41 : Image AFM (9 x 9 μm) en mode "amplitude" représentant la morphologie cristalline d'un EVOH autoensemencé à $T_s = 236^\circ\text{C}$. Z-range = 86 nm.

On retrouve la morphologie cristalline des EVOH mise en évidence au chapitre III, à savoir, des sphérolites de 7 μm de diamètre à lamelles torsadées. On remarque sur la figure IV-40 que pour quelques sphérolites, la nucléation a eu lieu en surface .

L'image IV-42 représente un de ces échantillons déformé de 30% à l'ambiante.



a) 7,5 x 7,5 μm

b) 3 x 3 μm

figure IV- 42 : Images AFM en mode "amplitude" de la surface d'un film d'EVOH autoensemencé à $T_s = 236^\circ\text{C}$ et déformé de 30 % à l'ambiante.

On observe la présence de bandes de cisaillement ayant un angle par rapport à l'axe de traction identique à celui trouvé sur les films "cast" dans les mêmes conditions de déformation (figure IV-42). Cependant, ces bandes de cisaillement ne se propagent pas sur des grandes distances comme dans le PA6. Cela est peut être dû à la présence des lamelles torsadées. On constate également la présence d'un début de structure fibrillaire dans les régions intersphérolitiques..

Cependant, l'interprétation de la déformation lamellaire reste assez complexe et demande une étude plus détaillée.

Résumé

- ☛ Quelles que soient la température et la vitesse de déformation imposées aux films de PA6-IV, on observe la présence de bandes de cisaillement faisant un angle de 54° avec la direction de traction.

- ☛ Les bandes de cisaillement sont localisées dans la phase amorphe du polymère :
 - à grande vitesse de déformation ($> 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) : zone amorphe inter-faisceaux ou inter-paquets de lamelles.

 - à faible vitesse de déformation ($< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) : zone amorphe confinée interlamellaire

- ☛ L'intersection des bandes de cisaillement avec les lamelles cristallines forme des "blocs" cristallins ayant les dimensions suivantes :
 - à grande vitesse de déformation ($> 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) : 20 nm x 20 nm, caractéristique de lamelles à plat ou de 2 ou 3 lamelles sur la tranche.

 - à faible vitesse de déformation ($< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) : 7 nm x 7 nm, caractéristique de l'épaisseur d'une lamelle cristalline ayant pivoté pour se mettre sur la tranche.

- ☛ Dans les films de PA6-IV totalement secs, la propagation des bandes de cisaillement dans l'amorphe est freinée à cause du frottement dû à la présence de liaisons H.

- ☛ Les expériences sur le PA6-IV ultraétiré ont révélé que les bandes de cisaillement sont nucléées dans l'amorphe et se propagent dans une direction de glissement à 54° par rapport à l'axe de traction.

III- Bibliographie du chapitre IV

- [1] Kambour R.P., *Polymer*, **3** (1964) 143.
- [2] Kramer E.J., *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 761.
- [3] Kramer E.J., Berger L.L., *Adv. Polym. Sci.*, **91/92** (1990) 1.
- [4] A.M. Mc donald, E.J. Kramer, *J. of Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **20** (1982) 899.
- [5] Advances in Polymer Science, "Crazing in polymers", vol. II, **91/92**, (1990).
- [6] Li J.M.C., Wu J.B.C., *J. Mat. Sci.*, **11** (1976) 434.
- [7] Li J.M.C., Wu J.B.C., *J. Mat. Sci.*, **11** (1976) 445.
- [8] Li J.M.C, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 750.
- [9] I. Abu-Isa, *J. Polym. Sci., Part. A1*, **9** (1971) 199
- [10] K. Miyasaka, K. Makishima, *J. Polym. Sci., Part. A1*, **5** (1967) 3017.
- [11] L. Penel-Pierron, Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène, Université de Lille, *Thèse*, 1998.
- [12] N.S. Murthy, M. Stamm, J.P. Sibilian adn S. Krimm, *Macromolecules*, **22** (1989) 1261.
- [13] Schultz J.M., *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 770.

Discussion

En dehors du régime de déformation fibrillaire, la présence de bandes de cisaillement sur toute la surface des films de PA6-IV a clairement été mise en évidence au chapitre IV.

Dans un premier temps, nous verrons quels sont les arguments qui nous permettent de conclure que la propagation et la nucléation des bandes de cisaillement se font dans la partie amorphe du polyamide 6.

Dans un deuxième temps, nous montrerons que la déformation des lamelles par la nucléation de dislocations dans le cristal ne peut pas rendre compte des taux de déformation macroscopique imposés lors de nos expériences de traction (20-30%).

Nous avons observé, au chapitre IV, la présence de bandes de cisaillement qui se propagent sur toute la surface des films de façon plus ou moins uniforme selon la température et le vitesse de déformation utilisées. On a constaté que l'intersection de deux jeux de bandes de cisaillement avec les lamelles ou les paquets de lamelles forme des "blocs" cristallins. Ces "blocs" ont une forme de losange et leurs dimensions dépendent de la vitesse de déformation.

A grande vitesse de déformation et pour $T < 160^{\circ}\text{C}$, nous n'avons observé que des tailles de bloc de 20 nm. Dans ces conditions de sollicitation, les expériences de RX et d'AFM indiquent qu'un certain nombre de paquets de lamelles pivotent de façon coopérative pour se mettre "sur la tranche". Ainsi, les "blocs" de 20 nm doivent correspondre soit à des paquets de deux ou trois lamelles cristallines soit à des lamelles à plat. Des bandes de cisaillement se localisent alors dans les zones amorphes inter-paquets de lamelles et se propagent sur toute la surface de l'échantillon.

A faible vitesse de déformation et pour $T < 160^{\circ}\text{C}$, on privilégie un cisaillement inter-lamellaire qui se poursuit par une rotation coopérative des lamelles individuelles pour se mettre "sur la tranche". Les bandes de cisaillement sont alors localisées entre ces lamelles, c'est à dire dans la phase amorphe confinée. L'intersection des bandes initiées dans les régions "nord-est" et des lamelles cristallines de la région "nord-ouest" du sphérolite formeront des "blocs" cristallins de 7×7 nm. Ceci est à généraliser dans les quatre régions diagonales du sphérolite : nord-est, nord-ouest, sud-est et sud-ouest.

L'espacement de ces blocs est égal à la longue période L_p , mesurée par RX.

♦ Une question se pose alors, est-ce que les bandes de cisaillement observées pourraient être nucléées dans la phase cristalline.

La figure V-1 représente la direction des repliements de chaînes dans une lamelle cristalline de polyamide-6 de structure cristalline β et ses caractéristiques cristallographiques.

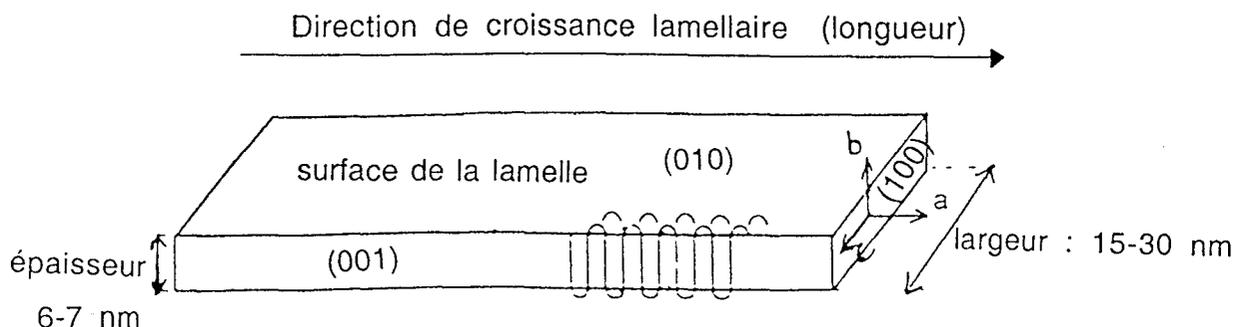


figure V- 1 : lamelle de PA6

- Si les lamelles cristalline sont "à plat", les deux glissements cristallins possibles sont :
 - Le glissement transverse dans les plans (001) le long de la direction [100].

Ce glissement contribue à la déformation macroscopique de l'éprouvette. Le glissement transverse donnerait naissance à des bandes de cisaillement très rapprochées les unes des autres dans la lamelle cristalline vu l'espacement qui existe entre les plans (001) (paramètre de maille c de la phase $\beta = 4,8 \text{ \AA}$).

L'espacement entre les bandes de cisaillement observées est régulier et égal à 20 nm ou à 7 nm.

Il semble donc peu probable que ce type de glissement puisse être responsable de la formation des bandes de cisaillement que l'on observe sur la surface des films.

- Les glissements de chaîne :

⇔ dans les plans (001) le long de la direction [010]

La contribution de ce glissement au taux de déformation macroscopique de l'échantillon est faible. Ce type de glissement dans la lamelle s'accompagne de l'émergence de marches. Le bord de la marche est parallèle à l'axe **a** et sa hauteur est suivant l'axe **b**. Par AFM, aucune composante perpendiculaire à la surface de la lamelle (surface des films) n'a été observée.

⇔ dans les plans (100) le long de la direction [010]

Comme dans le cas précédent, le taux de contribution à la déformation macroscopique de l'éprouvette est faible. Le cisaillement de la lamelle s'accompagnera de l'émergence de marches. Le bord de la marche est parallèle à l'axe **c** et sa hauteur est suivant **b**.

Aucune composante perpendiculaire à la surface de la lamelle n'ayant été observée par AFM, ce type de glissement dans les lamelles à plat semble donc peu probable.

L'hypothèse de la nucléation d'un glissement cristallin dans les lamelles à plat ne peut pas rendre compte des observations AFM.

- Dans le cas où les lamelles cristallines sont sur "la tranche" :

Les systèmes (001) [100] et (001) [010] ne donnent naissance à aucune bande de cisaillement dans le plan du film et ne peuvent pas rendre compte des observations AFM.

Le glissement de chaîne dans les plans (100) le long de la direction [010] contribue fortement à la déformation macroscopique de l'éprouvette car la direction de glissement est parallèle à l'intersection du plan (100) et du plan de la surface du film.

Cependant, comme les expériences de SAXS ont montré que les chaînes sont perpendiculaires à la surface des lamelles, le cisaillement intra-lamellaire, si il existe, se fera dans la direction de la normale à la surface de la lamelle.

On a réalisé simultanément deux sections d'un même paquet de lamelles diagonales d'un sphérolite, parallèlement à la longueur du paquet et espacées de 5 nm l'une de l'autre. On remarque sur la figure V-2 que les profils ne se superposent pas.

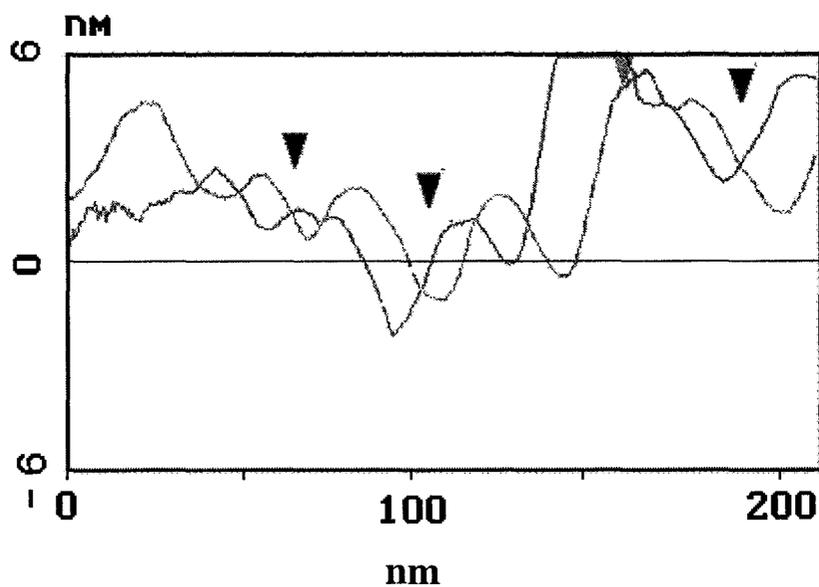


figure V- 2

Ils sont décalés les uns des autres de façon homothétique. Ceci montre que les bandes de cisaillement ne traversent pas les lamelles cristallines à 90°.

Il n'y a donc pas de cisaillement cristallin dans les lamelles cristallines du PA6.

La nucléation d'un glissement cristallin dans la lamelle cristalline du PA6 semble donc impossible.

De plus, les expériences réalisées sur un polyamide 6 ultraétiré ont révélé que la nucléation de la plasticité se faisait dans la partie amorphe du polymère.

♦ *Peut on proposer un critère de plasticité qui gouverne la nucléation des bandes de cisaillement et qui puisse expliquer l'angle de 54° entre les bandes de cisaillement et l'axe de traction ?*

Dans les métaux, l'angle entre les bandes de cisaillement et l'axe de traction peut être déduit de la loi de Schmid et Boas qui fait intervenir la contrainte résolue dans le plan de glissement et la direction de glissement (cf. chapitre I). Ce critère de plasticité à un paramètre ($\tau_R \geq \tau_0$) n'est pas suffisant pour expliquer le comportement mécanique des polymères. Dans les polymères amorphes vitreux, il a été montré que le seuil de plasticité en traction était différent de celui en compression et que l'angle des bandes de cisaillement avec la direction de sollicitation ne pouvait pas s'expliquer par un critère de plasticité à un seul paramètre. Suite à des observations de bandes de cisaillement dans le polystyrène atactique, Li et Wu [1-3] ont proposé un critère de plasticité à trois paramètres :

$$\tau + \alpha \cdot \sigma_n + \beta \cdot \sigma_h \geq \tau_0 \quad (I)$$

où τ est la contrainte de cisaillement, σ_n est la contrainte normale qui s'applique sur le plan de cisaillement, σ_h est la composante hydrostatique de la contrainte, α et β sont des constantes caractéristiques du polymère. τ_0 est la contrainte de cisaillement critique en cisaillement pur, c'est à dire quand α et β sont nuls.

Le cisaillement aura lieu lorsque le terme $\tau + \alpha \cdot \sigma_n + \beta \cdot \sigma_h$ sera plus grand que τ_0 .

Dans le polystyrène atactique, Li et Wu [1-3] ont montré que, suivant la température et/ou la vitesse de déformation, il existe deux types de bandes de cisaillement : des bandes "diffuses", fines et réparties uniformément faisant avec l'axe de sollicitation un angle de 45° (angle de cission maximum) et des bandes "grossières", localisées, faisant un angle supérieur à 45° avec l'axe de sollicitation.

La première situation s'explique par la relation (I) où $\alpha=0$ (critère de Tresca modifié) et la seconde par la relation (I) où $\beta=0$ (critère de Mohr-Coulomb). Dans le cas général, les coefficients α, β et τ_0 de la relation (I) peuvent être déterminés en effectuant en parallèle des essais de traction et de compression. Li et Wu [1-3] ont montré que la mesure de α pouvait se déduire simplement de la mesure entre l'angle et la normale au plan de cisaillement et l'axe de traction.

Dans notre cas, il ne doit pas y avoir d'effet de la pression hydrostatique ou peu car cela entraînerait une augmentation de l'angle θ entre la normale au plan de cisaillement et l'axe de traction :

$$\theta = \pi/4 + \phi/2 \quad \text{où} \quad \phi = \arctan \beta$$

L'angle, ϕ , entre les bandes de cisaillement et l'axe de traction sera alors diminué car

$$\phi = \pi/2 - \theta$$

Les observations AFM montrent que l'angle ϕ est supérieur à 45° . Le critère de plasticité qui rend compte de cette variation d'angle est le critère de Mohr-Coulomb. Ce critère montre que la contrainte de cisaillement dépend de la contrainte normale au plan de glissement.

$$\tau + \alpha \cdot \sigma_n \geq \tau_0$$

Dans ce cas, l'angle (θ) entre la normale au plan de glissement et l'axe de traction sera :

$$\theta = \pi/4 - \phi/2 \quad \text{où} \quad \phi = \arctan \alpha$$

Comme nous mesurons un angle de 54° entre les bandes de cisaillement et l'axe de traction, cela correspond donc à un co-facteur de la contrainte normale égal à :

$$\alpha = 0,32 \pm 0,02$$

Les observations que nous avons réalisé dans le cas d'autres polymères semi-cristallins : PE, PA11 et PA12 ont montré que l'angle θ était également supérieur à 45° .

Comme dans le cas d'un polymère amorphe pur, la nucléation et la propagation des bandes de cisaillement dans le PA6 se font sous l'effet d'une contrainte normale. Dans un amorphe pur, l'effet de contrainte normale n'est visible que dans le cas des bandes de cisaillement "grossières" localisées (largeur : quelques microns). Dans le cas où les bandes de cisaillement sont fines (largeur : quelques centaines de nanomètres) l'angle entre celles-ci est de 90° .

Dans le PA6, les bandes de cisaillement sont elles aussi très fines (largeur de l'amorphe interlamellaire, $L_a = 3-4$ nm) mais elles sont confinées entre deux "murs" cristallins (lamelles cristallines ou paquets de lamelles).

Ce n'est pas étonnant que la phase amorphe inter-lamellaire (amorphe confiné) ait un comportement plastique différent de celui d'un amorphe pur.

Nos résultats semble être en désaccord avec des travaux précédents réalisés par Lin et Argon [4] sur le polyamide 6.

Lin et Argon ont fait des essais de traction et de compression sur du PA6 ultraorienté et ont observé qu'il y avait une différence entre les valeurs des contraintes au seuil de plasticité mesurés dans chaque type de sollicitation. Ils ont donc interprété le comportement plastique global du polyamide 6 à partir du critère de plasticité de Mohr-Coulomb appliqué à la phase cristalline seule.

Ils ont déterminé les valeurs des contraintes critiques de cisaillement résolues pour les différents systèmes de glissement du PA6 (Tableau V-1).

polymère	Type de glissement	Système de glissement	τ_0 (MPa)	α
PA6	De chaîne	(001) [010]	16,24	0,13
	De chaîne	(100) [010]	23,23	0,28
	Transverse	(001) [100]	23,18	0,13

Tableau V- 1

D'après les résultats de RX, les lamelles cristallines se mettent sur la tranche dès les premiers stades de la déformation. Dans ce cas, nous avons vu que le système de glissement qui sera principalement actif sera le glissement (100) [010].

Or, pour pouvoir considérer l'effet d'une contrainte normale au plan de glissement, il faut obligatoirement que le vecteur de Burgers de ce glissement ait une composante dans la direction de la contrainte normale considérée. Or, le glissement des plans (100) se faisant dans la direction [010], il n'existe aucune composante du vecteur de Burgers (qui sera parallèle à l'axe **b** des chaînes) avec la direction de la contrainte normale au plan (001) qui lui est perpendiculaire. L'interprétation faite par Lin et Argon est donc incompatible avec le critère de Mohr-Coulomb.

Un autre argument prouve que leur interprétation est fautive. Il s'agit de l'observation de la direction de propagation des bandes de cisaillement dans la texture ultraorientée.

Nous avons vu au chapitre IV, sur la texture ultraorientée du PA6-IV, que les bandes de cisaillement sont nucléées dans l'amorphe. Quel que soit l'angle entre les fibrilles et l'axe de traction, aucun glissement cristallin n'a été observé. Par contre pour un angle entre les fibrilles et l'axe de traction proche de 50° , on a constaté qu'il y avait l'apparition d'un seul système de bande de cisaillement. Ces bandes traversent les fibrilles avec un angle de 108° et sont espacées de 7nm. Elles sont donc localisées dans les régions "interblocs" cristallins (amorphe) et font un angle de 54° avec l'axe de sollicitation.

Contrairement à ce que supposaient Lin et Argon, les bandes de cisaillement ne sont pas parallèles aux fibrilles ce qui aurait été caractéristique d'un glissement cristallin, mais elles les traversent avec un angle de 54° par rapport à la direction de traction.

La nucléation et la propagation des bandes de cisaillement se fait donc dans l'amorphe. Des physiciens du solide [5], en faisant l'analogie avec les verres, ont montré que la nucléation de bandes de cisaillement dans les amorphes se fait via la nucléation de dislocations de type Somigliana. Les boucles de dislocation de Somigliana se caractérisent par un vecteur de Burgers qui fluctue. Les dimensions de la boucle dépendent de la rigidité des chaînes et de la distance entre nœuds d'enchevêtrement. Lorsque les bandes se propagent dans la direction de cisaillement maximum via les boucles de dislocation, de par son caractère fluctuant, le vecteur de Burgers a une composante dans la direction de la contrainte normale à ce plan de glissement.

Le critère de plasticité de Mohr-Coulomb permet d'expliquer la nucléation de la plasticité dans la phase amorphe et permet d'interpréter la valeur de l'angle trouvé entre les bandes de cisaillement et l'axe de traction. La propagation de ces bandes de cisaillement se fait par l'intermédiaire de dislocations de Somigliana.

♦ Si la déformation plastique est initiée dans la zone amorphe du polyamide 6 par la nucléation de bandes de cisaillement inter-lamellaires, que se passe-t-il quand une bande traverse une lamelle cristalline ?

Lorsque les bandes de cisaillement rencontrent une lamelle cristalline (figure V-3), celle-ci peut se déformer de façon "hétérogène" ou "homogène" (cf. chapitre I)

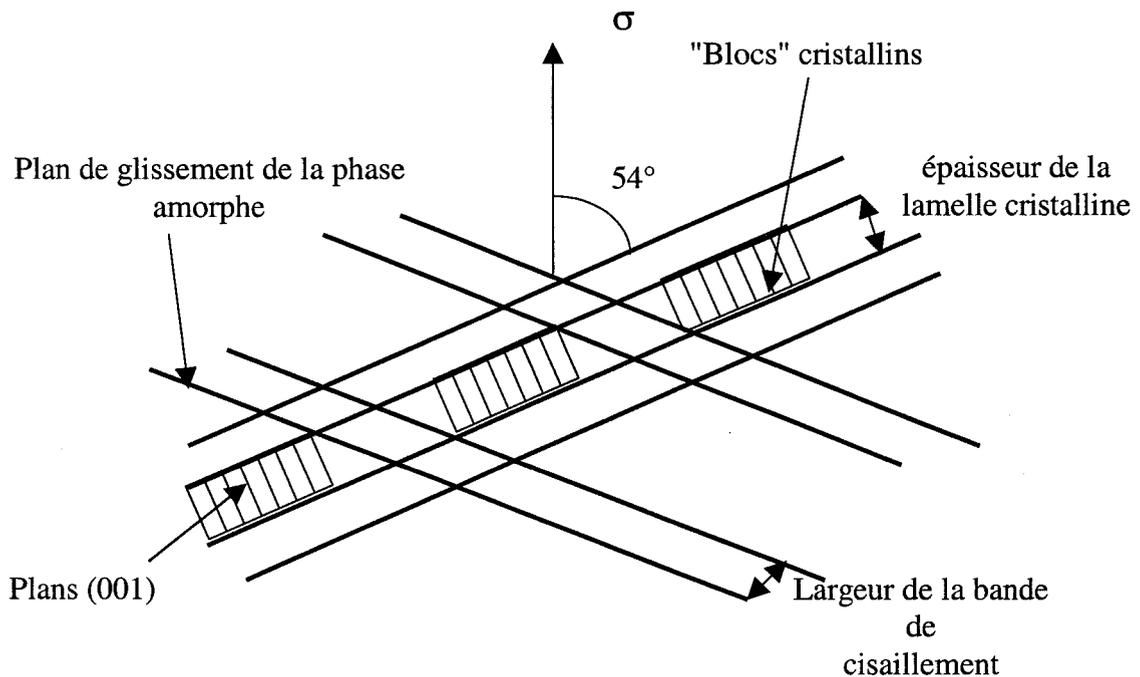


Figure V- 3

• Est ce que la déformation de la lamelle cristalline est hétérogène ?

Dans le cas des polyamides, il faut remarquer que la masse molaire est toujours très faible $< 50.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans le cas du PA6-IV, on a une masse molaire en poids $M_w=40.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Connaissant la masse molaire du motif ($M_{w\text{motif}}$), on peut remonter au nombre de motifs (N_{motifs}).

$$N_{\text{motifs}} = M_w / M_{w\text{motif}} = 40.000 / 113 \approx 354 \text{ motifs}$$

$$\text{Longueur d'un segment} = 0,84 \text{ nm}$$

d'où une longueur de chaîne $L_{\text{chaîne}} = 354 \times 0,84 \approx 298 \text{ nm}$

Sachant que la longue période est égale à 10 nm, chaque chaîne pourra se replier dans le cas "idéal" (repliement adjacent) : 30 fois.

On a donc deux bouts de chaîne pour 30 repliements. Ce qui correspond à un bout de chaîne tout les $30 \times 0,48$ (espacement entre deux chaînes adjacentes) $\approx 14 \text{ nm}$.

Ces bouts de chaînes pourraient être considérés comme propices à un glissement cristallin localisé dans ces zones. Ce glissement est appelé glissement hétérogène dans la littérature (§ chapitre I). Cependant, ce type de glissement ne peut pas rendre compte de la transition de phase $\beta \Rightarrow \alpha$. De plus, son apparition a souvent été observée pour des taux de déformation supérieur à 80%.

Les observations AFM ont montré qu'il n'y avait pas de décalage marqué entre 2 "blocs" cristallins voisins le long d'une lamelle pour un taux déformation de 30% imposé. Ceci est d'autant plus vrai que la vitesse de déformation est faible.

Un glissement de type hétérogène est donc peu probable.

De plus, ce type de glissement ne pourrait pas expliquer la transition de phase $\beta \Rightarrow \alpha$.

- *Est ce que la déformation de la lamelle cristalline est homogène ?*

Une autre interprétation possible serait que l'intersection d'une bande avec une lamelle cristalline initie un cisaillement de type homogène de celle-ci sur une distance égale à la largeur de la bande de cisaillement (cf. figure V-4).

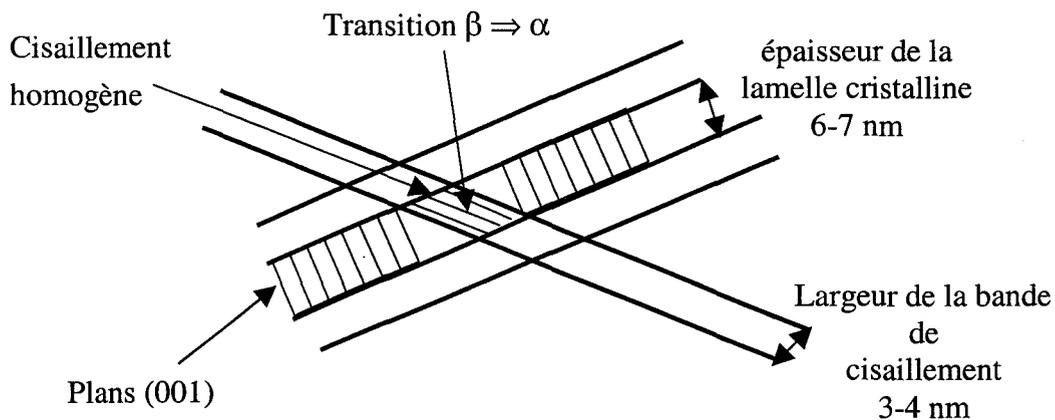


figure V- 4

L'existence de cisaillement intralamellaire homogène a été suggéré par Young [6] comme on l'a rappelé au chapitre I. Cependant, ce cisaillement de la lamelle se fait généralement sur des "grandes distances". Il a développé un modèle de plasticité basé sur la génération homogène de dislocations vis parallèles à l'axe des chaînes à partir de la surface latérale des lamelles cristallines dans le cas du polyéthylène.

La figure V-5 représente un cristal de polyéthylène soumis à une contrainte de cisaillement. Cette dernière génère une dislocation vis à partir d'une surface latérale du cristal. Après génération, cette dislocation se propage dans son plan de glissement jusqu'à émergence, produisant ainsi une translation d'une partie du cristal par rapport à l'autre.

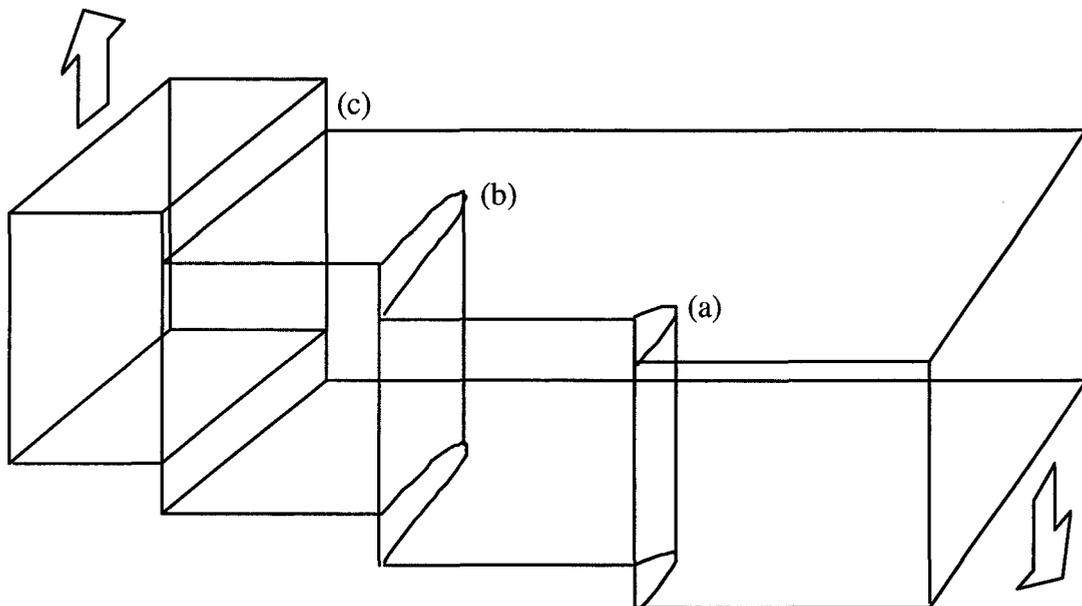


figure V- 5 : Différentes étapes du cheminement d'une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène: (a) générée, (b) en cours de propagation, (c) propagée.

Le processus de création et d'avancement d'une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène peut être décrit par la présence d'un défaut conformationnel se propageant tout le long de la chaîne éthylénique.

Le défaut de Renecker [7] s'avère être approprié à ce type d'analyse. Ce défaut, impliquant dans le cas du PE une séquence de 8 atomes de carbone, consiste en une torsion de 180° de la chaîne et une contraction de $c/2$. c étant l'axe des chaînes. La figure V-6 représente ce défaut.

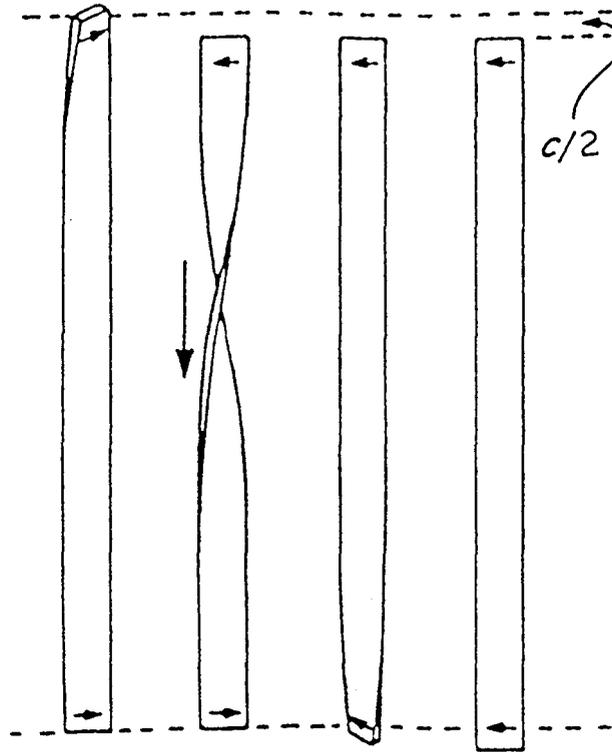


Figure V- 6 : Défaut de Reneker [44]

La figure V-7 montre le mécanisme élémentaire d'avancement d'une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène. Après passage du défaut conformationnel, chaque chaîne est translatée parallèlement à son axe d'une distance b correspondant au vecteur de Bürgers de la dislocation.

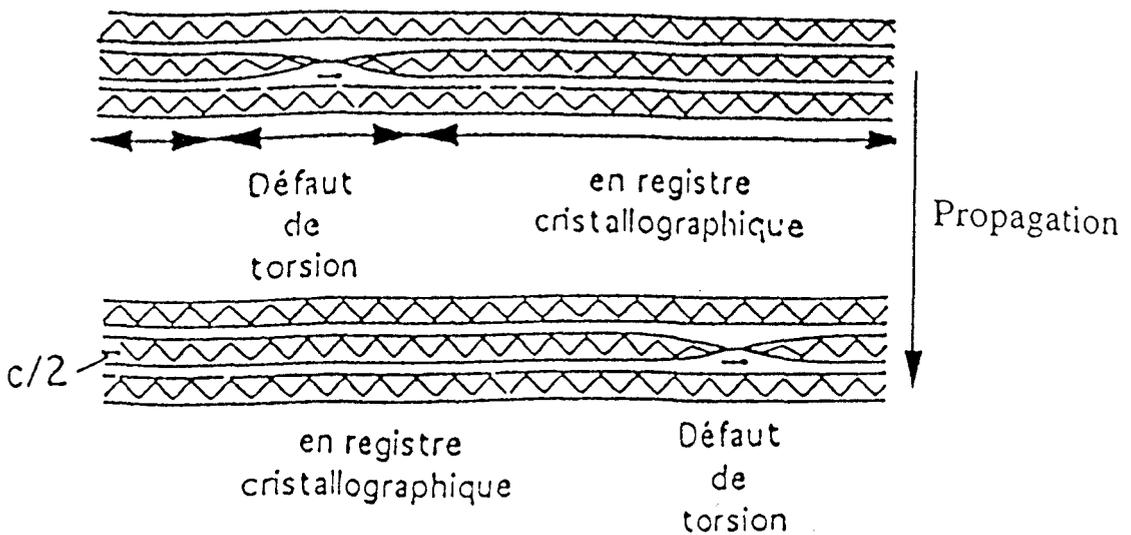


Figure V- 7 : Propagation d'un défaut de torsion dans une chaîne éthylénique.

La translation de la chaîne résulte de l'effet de compression induit par le défaut de torsion se propageant le long de la chaîne sous l'action de la contrainte appliquée. Ce processus a pour effet de retourner la chaîne et de la translater d'une distance $c/2$.

Cet effet de torsion pourrait avoir comme conséquence, dans le cas des lamelles de PA6, de remettre la chaîne de la structure β en conformation de zig-zag planaire caractéristique de la structure α . Une fois la structure α obtenue, le cisaillement de la lamelle sera identique à celle du PE. A savoir, on aura une torsion de 180° de la chaîne et une contraction de $c/2$. c étant pris comme l'axe des chaînes. De ce fait, la répartition des liaisons H dans la structure α ne sera pas changée. On garde la symétrie de la maille, mais la lamelle est cisailée de $c/2$.

On aura bien au final un cisaillement de certaines parties de la lamelle cristalline du PA6 qui s'accompagnera d'un changement de phase ($\beta \Rightarrow \alpha$). De plus, on remarque le bon accord avec les résultats de RX qui montrent que le changement de phase $\beta \Rightarrow \alpha$ se fait essentiellement dans des lamelles cristallines situées entre 55° et 135° par rapport à l'axe de traction.

Le passage de la bande de cisaillement dans la lamelle cristalline se fait par un cisaillement homogène des parties de la lamelle traversées. Les largeurs de ces parties sont égales à la largeur de la bande de cisaillement (3-4 nm ou 20 nm selon la vitesse de déformation). Elles sont espacées les unes des autres de la largeur des "blocs" cristallins.

Il faut noter que nous ne pouvons pas remonter à la valeur du vecteur de Bürgers pour des raisons de résolution latérale du microscope.

Une étude en traction uniaxiale planaire devrait permettre de remonter à la valeur du vecteur de Bürgers. Dans ces conditions de déformation, les bandes de cisaillement devraient émergées perpendiculairement à la surface du film. On solliciterait dans ce cas des glissements : dans les plans (001) le long de la direction [100] ou (100) selon [010].

Dans ce cas la résolution verticale (z) de l'appareil est très bonne : quelques Å.

◆ *Quel est l'origine du seuil de plasticité ?*

Le seuil de plasticité du PA6 est associé à la nucléation et à la propagation de bandes de cisaillement dans la phase amorphe du polymère.

◆ *Comment expliquer que plus le taux d'humidité des films est faible, plus la contrainte au seuil de plasticité est élevée ?*

Les molécules d'eau ne plastifiant que la phase amorphe non confinée d'après les résultats de pertes viscoélastiques, il semble peu probable que ce soit la phase cristalline qui soit responsable de cet effet.

Il faut rappeler pour répondre à cette question que le taux d'humidité est à relier au pourcentage de liaisons H dans la phase amorphe non confinée. Plus le taux d'humidité est faible, plus la concentration en liaisons H dans l'amorphe est important.

Les expériences ont montré qu'une forte concentration en liaisons H freine la propagation des bandes de cisaillement dans la phase amorphe en diminuant la mobilité des chaînes de liaisons entre les lamelles, donc le cisaillement interlamellaire.

La dépendance du seuil de plasticité avec le pourcentage d'humidité montrent que l'énergie nécessaire à la nucléation des bandes de cisaillement est d'autant plus importante que le taux d'humidité est faible.

Plus la concentration en liaisons H est faible, plus la nucléation des bandes de cisaillement est homogène dans le matériau. Ceci s'accompagne d'une contrainte au seuil de plasticité faible.

◆ *Quel est le rôle joué par les liaisons H sur la cinétique de propagation des bandes de cisaillement ?*

En fonction des vitesses de sollicitation utilisées pour déformer l'échantillon de PA6-IV avec 0% d'humidité (concentration de liaisons H dans l'amorphe maximale), on a vu apparaître un phénomène de "stick-slip" qui se traduit par une oscillation périodique de la contrainte au cours de la propagation de la striction.

Selon la vitesse de déformation imposée au polymère, on observe différents comportements plastiques de l'éprouvette :

- si $\dot{\epsilon}_{\text{imposée}}$ est inférieure à 10^{-4} s^{-1} , il n'y a pas de striction localisée.
- si $\dot{\epsilon}_{\text{imposée}}$ légèrement supérieure à (10^{-3} s^{-1}), on aura apparition d'une striction localisée transparente avec la morphologie cristalline observée dans les zones "transparentes".
- si 6.10^{-3} s^{-1} ($V_{\text{trav}} = 10 \text{ mm/min.}$) $< \dot{\epsilon}_{\text{imposée}} < 6.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($V_{\text{trav}} = 100 \text{ mm/min.}$), on aura apparition d'une striction localisée avec phénomène de "stick-slip". Il se traduit par l'alternance de "zones blanche" et de "zone transparentes" dans la striction. Le matériau est sollicité à une vitesse supérieure à sa vitesse de déformation possible. Au début, il se déforme à sa vitesse propre inférieure à la vitesse imposée et emmagasine de l'énergie via un nombre de bandes de cisaillement bloquées dans leur propagation par la présence de liaisons H qui jouent le rôle de frottement. Puis, pour rattraper le retard, il se déforme à une vitesse $\dot{\epsilon}_{\text{locale}}$ "blanches" par libération de l'énergie emmagasinée. Quand il rattrapé son retard, il se déforme à nouveau avec la vitesse de déformation de la zone "transparente".
- si $\dot{\epsilon}_{\text{imposée}} > 6.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($V_{\text{trav}} = 100 \text{ mm/min.}$), on a une striction localisée totalement blanche avec une morphologie cristalline caractéristique des zones "blanches".

On constate donc que :

$$\dot{\epsilon}_{\text{locale}} \text{ "transparentes"} (\approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}) < \dot{\epsilon}_{\text{locale}} \text{ "blanches"} (\approx 10^{-1} \text{ s}^{-1})$$

On remarquera que la striction localisée disparaît totalement pour des vitesses de déformations inférieures à 10^{-4} s^{-1} . Cette vitesse doit être proche de la vitesse de propagation des bandes de cisaillement dans le polyamide 6 à 25°C avec 0% d'humidité.

Les liaisons H jouent un rôle de frottement et freinent la propagation des bandes de cisaillement dans le matériau.

Le phénomène de "stick-slip" a souvent été observé lorsque il y avait la présence de frottement.

Il a été interprété en terme de mécanique de la rupture lors d'expérience de pelage [8-10]. En terme de restitution de l'énergie élastique, la propagation de la fissure accroît l'énergie du système, entraînant par conséquent une augmentation de la vitesse de propagation de la fissure. Lorsque cette vitesse atteint une valeur critique, le système évolue spontanément et devient oscillant entre les vitesses, encadrant le minimum d'énergie (si l'inertie du système est faible). Pour interpréter ce résultat, les auteurs relient cette dépendance en vitesse à celle du module de perte avec la fréquence.

Un glissement saccadé a également été observé par C. Basire et al. [11] lors du balayage de la surface d'un polymère viscoélastique avec une pointe AFM en mode contact. Ce phénomène traduit le passage du contact "collé au contact "glissé". Ils ont mis en évidence que cette transition est fonction des conditions de mise en contact : notamment du temps de maintien en contact de la pointe et de la surface, de la charge normale appliquée et aussi des conditions de mise en glissement : vitesse de déplacement de l'échantillon.

Enfin, cette oscillation en contrainte a été mise en évidence dans l'étude du glissement à l'interface de deux polymères fondus faiblement incompatibles [12-13]. Les auteurs interprètent la résistance au glissement par l'existence d'enchevêtrements présents entre les deux milieux. Ici le frottement est dû à la difficulté qu'ont les chaînes pour repter aux nœuds d'enchevêtrement.

◆ *L'interprétation du seuil de plasticité est-elle en contradiction avec les interprétations trouvées dans la littérature ?*

Comme nous venons de le voir, nous avons associé le seuil à la nucléation et à la propagation des bandes de cisaillement dans la partie amorphe intrasphérolitique du polymère avec comme critère de plasticité associé, le critère de Mohr-Coulomb.

On a déjà parlé de la contradiction avec les résultats d'Argon à propos du critère de plasticité.

Gacougnolle et al. [14] ont observé dans le cas des polyamide 11 et 12 deux "seuils de plasticité" en dessous de T_g sur les courbes contrainte-déformation (cf. chapitre I). Ils interprètent ces deux seuils de la façon suivante :

- le premier seuil serait caractéristique de la présence de bandes de cisaillement initiées dans l'amorphe, ce seuil disparaissant au-dessus de T_g .
Il faut indiquer que ces bandes de cisaillement n'ont pas été observées expérimentalement par ces auteurs.
- Le deuxième seuil qui s'accompagne d'une striction localisée est présent au dessus et en dessous de T_g et est assimilé au glissement cristallin des lamelles cristallines. Ils considèrent alors qu'il n'existe plus de bandes de cisaillement au dessus de T_g .

Par contre, des essais de traction effectués au laboratoire sur le polyamide 11 et 12 ont révélé la présence de bandes de cisaillement au dessus et en dessous de T_g pour des déformations imposées de 30%. On se situe alors entre les deux seuils de plasticité cités ci-dessus. Une étude détaillée en fonction de la température et de la déformation sera nécessaire pour mieux comprendre la nature de ces deux seuils.

Cependant, au-dessus de T_g , on remarque qu'il y a des bandes de cisaillement contrairement à ce que supposait Gacougnolle *et al.* [14].

Dans le cas des polyéthylènes, les deux seuils de plasticité sont interprétés différemment, et associés tout deux à un cisaillement cristallin de la lamelle soit de façon homogène ou hétérogène (§ chapitre I). Le premier seuil ($\epsilon = 10\%$) est assimilé à la déformation homogène de la lamelle alors qu'à partir de 80% de déformation, le deuxième seuil s'accompagne d'une "fragmentation" des lamelles cristallines.

Les interprétations proposés dans le cas du PE ne peuvent pas rendre compte des résultats obtenues dans le cas du PA6 :

- La déformation hétérogène des lamelles ne peut pas rendre compte du changement de structure $\beta \Rightarrow \alpha$ et du caractère thermiquement activé du seuil de plasticité du PA6.
- La déformation homogène de la lamelle du PE se fait sur des distances grandes et provient de l'orientation des lamelles cristallines par rapport à l'axe de traction. Les lamelles ayant une orientation pour laquelle la contrainte de cisaillement est maximale vont se cisailer via la nucléation et la propagation de dislocations **dans le cristal**.

Les taux de cristallinité des PE étant souvent élevés, la déformation imposée ne pourra être atteinte que si la lamelle cristalline se cisaille de façon homogène, puis hétérogène.

Vu la différence qui existe entre les taux de cristallinité de ceux deux polymères, il n'est pas surprenant que l'interprétation du premier seuil du PE ne puisse pas expliquer le seuil de plasticité du PA6.

◆ *Est ce que les bandes de cisaillement observées par AFM sont caractéristiques de la plasticité du polymère ou sont elles de nature viscoélastique ?*

Quelle que soit la température de déformation imposée (supérieure ou inférieure au Tg mesuré par DSC), il y a toujours la présence des bandes de cisaillement localisées dans la zone amorphe interlamellaire. On peut se demander alors si ces bandes de cisaillement ne représentent pas la déformation *viscoélastique* du polymère dans la mesure où, au-dessus de Tg, l'amorphe est caoutchoutique. Nous avons réalisé des observations sur des échantillons recuit au dessus de Tg après déformation. Dans ce cas, on remarque que les bandes de cisaillement sont toujours présentes, ce qui montre leur caractère **plastique**.

On peut alors se demander si la valeur de Tg mesurée par DSC est caractéristique de l'amorphe interlamellaire des polymères semi-cristallins (amorphe confiné). En effet, l'amorphe interlamellaire, de par la présence des chaînes liaisons avec les lamelles cristallines, doit avoir une température de transition vitreuse différente de celle mesurée par DSC (amorphe inter-sphérolitique). Sa réponse à la déformation ne peut pas être la même que celle d'un amorphe pur ou de l'amorphe inter-sphérolitique.

◆ *Est ce que les observations réalisées par AFM sur la surface des films déformés reflètent la déformation en volume ?*

Pour répondre à cette question, nous avons réalisé des polissages et des attaques chimiques (DMSO) sur des éprouvettes de traction après déformation. On observe alors que l'attaque chimique se localise préférentiellement dans les endroits de forte concentration de contrainte. On obtient alors des figures d'attaque qui se manifestent par des fissures qui se propagent dans tout le matériau avec un angle de 54° avec l'axe de traction. On révèle donc ainsi l'existence de bandes de cisaillement en volume.

Bibliographie du chapitre V

- [1] Li J.M.C., Wu J.B.C., *J. Mat. Sci.*, **11** (1976) 434.
- [2] Li J.M.C., Wu J.B.C., *J. Mat. Sci.*, **11** (1976) 445.
- [3] Li J.M.C, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 750.
- [4] Lin, L., Argon, A., *Macromolecules*, **25** (1992) 4011.
- [5] B. Escaig, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 737.
- [6] Young, R.J., Bowden, P.B. , *Phil. Mag.*, **29** (1974) 1061.
- [7] D. H. Reneker, J. Mazur, *Polymer*, **24** (1983) 1387.
- [8] M. Barquins, D. Maugis, *J. Méc. Théor. Appl.*, **1** (1982) 337
- [9] K.L. Johnson, *Langmuir*, **12** (1996) 4510.
- [10] A.N. Gent, *Langmuir*, **12** (1996) 4492
- [11] C. Basire, "Contact, Adhésion et frottement à l'échelle sub-micrométrique. Etude expérimentale sur des matériaux viscoélastiques", *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI (1998).
- [12] F. Brochard-Wyart, P.G. de Gennes, S. Troian, *C.R. Acad; Sci. Paris*, t. 310, **série II** (1990) 1169.
- [13] L. Léger, H. Hervet, Y. Marciano, M. Deruelle, G. Massey, *Israel Journal of Chemistry*, **35** (1995) 65.
- [14] L. Bélec, "Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et cristalline dans la déformation du PA11 et du PA12 autour de la transition vitreuse", *Thèse de doctorat*, (1995), Université de Poitier.

Conclusion

Conclusion

Ce travail a eu pour objectif d'observer et de caractériser par microscopie à force atomique les mécanismes de plasticité présents dans les polymères semi-cristallins à liaisons H.

Dans un premier temps, la microscopie à force atomique a été utilisée pour caractériser la morphologie d'un polyamide 6 (40% de cristallinité), avec agents nucléants, dans l'état non déformé. Ce polymère s'organise en sphérolites, mais les lamelles cristallines qui les constituent ne croissent pas de façon individuelle comme dans le cas du polyéthylène ou du polypropylène. Nous avons vu par microscopie à force atomique que ces sphérolites sont composés de faisceaux de lamelles, eux même formés de paquets de 2 ou 3 lamelles cristallines. Dans cette organisation structurale, 25 % de la phase amorphe est confinée entre les lamelles cristallines et les 75 % restant sont situés dans les zones inter-paquets de lamelles et inter-sphérolitiques.

Nous avons montré par l'intermédiaire de l'imagerie Raman que les lamelles cristallines des sphérolites ont une structure cristalline β . La localisation de la structure γ au coeur des sphérolites a révélé le caractère γ -gène des agents nucléants.

La morphologie d'un autre polymère à liaisons H, l'EVOH, a été caractérisée par cette technique en vue d'une étude prospective sur la déformation des polymères semi-cristallins ayant des sphérolites à lamelles torsadées. Nous avons mis en évidence que les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique, dans des conditions de cristallisation optimales, peuvent s'organiser en sphérolites. Lorsque le pourcentage en éthylène dépasse 44%, le polyéthylène impose sa cristallisation et les copolymères adoptent alors une morphologie sphérolitique à lamelles torsadées.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés au comportement plastique du PA6 en traction uniaxiale et nous avons cherché à identifier par, microscopie à force atomique, les mécanismes de plasticité responsables de l'écoulement plastique du polymère.

Pour des températures de déformation élevées ($T > T_f - 30^\circ\text{C}$), le PA6 présente une structure fibrillaire qui résulte de la déformation hétérogène des sphérolites.

A plus basses températures, on observe la présence de bandes de cisaillement faisant toujours un angle de 54° avec la direction de traction pour un taux de déformation imposé de 30 %. Nous avons montré que ces bandes de cisaillement se propagent dans la phase amorphe du polymère.

Conclusion

Lors du passage d'une bande, les lamelles ou paquets de lamelles se cisailent de façon homogène par nucléation et propagation de dislocations dans le cristal. Ce cisaillement lamellaire s'effectue sur la largeur de la bande (3-4 nm) et est à l'origine du changement de structure $\beta \Rightarrow \alpha$. Le long d'une lamelle ou d'un paquet de lamelles, ces zones cisillées alternent avec des zones non-cisillées que nous avons appelé "blocs" cristallins. Aux grandes vitesses de déformation ($> 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), la taille des blocs est de 20 x 20 nm et la propagation des bandes de cisaillement se fait essentiellement dans la phase amorphe inter-paquets de lamelles. Aux faibles vitesses de déformation ($< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), la taille des blocs n'est plus que de 7 x 7 nm et les bandes de cisaillement se propagent dans la phase amorphe interlamellaire.

Une étude en fonction du taux d'humidité dans les échantillons de PA6-IV nous a permis de montrer que la propagation des bandes de cisaillement dans l'amorphe est d'autant plus freinée que le nombre de liaisons H est grand. Par exemple, pour un taux d'humidité de 0 % (maximum de liaisons H dans l'amorphe), on voit apparaître pour des déformations supérieures à 100% une oscillation de contrainte périodique pour des vitesses de déformation imposées (10^{-2} - 10^{-3} s^{-1}) supérieures à la vitesse de propagation des bandes de cisaillement.

La diminution de la contrainte au seuil de plasticité avec le taux d'humidité traduit le fait que la nucléation des bandes de cisaillement est facilité.

Les expériences sur le PA6-IV ultraétiré nous ont permis de conclure que les bandes de cisaillement étaient nucléées dans la phase amorphe. Dans cette texture anisotrope, elles se propagent, aussi, dans une direction faisant un angle de 54° par rapport à l'axe de traction. Nous avons montré que cet angle peut s'interpréter par le critère de plasticité de Mohr-Coulomb. La nucléation des bandes de cisaillement dans la zone amorphe peut s'expliquer en termes de nucléation de boucles de dislocations de Somigliana.

Donc, dans le cas du polyamide 6, le seuil de plasticité résulte de la nucléation et de la propagation de bandes de cisaillement dans la zone amorphe du polymère. Des études prospectives sur les polyamides 11 et 12 et sur le polyéthylène, tous de cristallinité 35%, ont aussi mise en évidence la présence de bandes de cisaillement dans la phase amorphe comme dans le cas du PA6. Ces bandes font avec l'axe de traction un angle supérieur à 45° .

Il semble donc que la déformation plastique des polymères semi-cristallins de faible cristallinité est gouvernée par la plasticité de la phase amorphe.

On peut se demander quel sera le rôle joué respectivement par la phase amorphe et la phase cristalline aux forts taux de cristallinité. Par exemple, la plasticité de la phase cristalline pourrait être prépondérante quand la cristallinité augmente.

Conclusion

Il serait donc intéressant, dans le futur, d'étudier le comportement plastique d'un polymère semi-cristallin une large gamme de cristallinité en fonction des conditions de cristallisation. Il serait alors possible d'observer les mécanismes de plasticité associés à différents taux de cristallinité.

La totalité des observations des échantillons déformés, par microscopie à force atomique, ont été faites post-mortem. Dans le cas des faibles déformation (10-20%) aucune évolution de morphologie n'a été observée, alors qu'à 30% on observe la présence de bandes de cisaillement sur toute la surface du film. A cause de la relaxation et de la recouvrance au cours du temps des polymères, il est impossible d'observer *l'initiation* des mécanismes de plasticité.

Des études de déformation in-situ sous microscope à force atomique permettraient d'observer les tout premiers stades de la déformation et les mécanismes de plasticité réversibles comme par exemple la déformation homogène des lamelles cristallines.

Annexes

Les techniques de caractérisation physico-chimiques

◆ Mesures de pertes viscoélastiques

Le comportement mécanique dynamique des matériaux en traction a été étudié à l'aide d'un viscoélasticimètre Rhéométrics RSAII afin de caractériser les processus de relaxations moléculaires.

Principe :

On impose une déformation sinusoïdale au matériau et on mesure simultanément la contrainte qui en résulte. Cette contrainte, également sinusoïdale, présente une différence de phase δ par rapport à la déformation. L'expérience permet d'accéder au module élastique E' , au module de perte visqueuse E'' , et d'en déduire le facteur de perte visqueuse $\tan \delta = E''/E'$.

Ces paramètres évoluent en fonction de la température et de la fréquence et mettent en évidence des phénomènes d'absorption d'énergie mécanique caractéristiques des relaxations moléculaires du matériau. Cela se traduit par des maxima pour E'' et $\tan \delta$ et par un point d'inflexion pour E' .

Conditions expérimentales :

Les échantillons de type parallélépipédiques de longueur utile 22 mm, de largeur variant entre 4 et 6 mm, et d'épaisseur 80 μm ont été sollicités en traction à des fréquences comprises entre 0,1 Hz et 0,01 Hz.

◆ **Analyse enthalpique différentielle**

Principe :

L'Analyse Enthalpique Différentielle, plus connue sous le sigle DSC (en anglais Differential Scanning Calorimetry), permet de suivre les variations de capacités calorifiques d'un matériau et de déterminer l'énergie mise en jeu dans une transformation physique ou chimique d'un matériau.

Le système est composé de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle "intégrale" permet d'assurer une montée linéaire de la température de la référence (T_r) et de l'échantillon (T_e) en fonction du temps. La boucle "différentielle" ajuste la puissance de chauffe de l'échantillon afin que $T_e = T_r$. On compense ainsi les effets exothermiques ou endothermiques produits dans l'échantillon.

Conditions expérimentales :

L'appareil de mesure est un microcalorimètre DSC7 de Perkin Elmer. L'enceinte calorimétrique est purgée par un courant d'azote sec ayant un débit proche de 1 cm^3/min . Elle est munie d'un cryostat permettant de travailler à partir de 0°C . L'étalonnage en température et en énergie est réalisé grâce à des échantillons de zinc et d'indium de haute pureté.

Dans toute cette étude, la vitesse de chauffe, qui peut influencer l'allure des thermogrammes et la mesure des températures de fusion (T_f), est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La température de fusion (T_f) est déterminée au maximum du pic de fusion, ce qui correspond à la température de fusion des cristaux d'épaisseur la plus probable. La fusion des polymères est en effet étalée sur un domaine de température plus ou moins grand selon la distribution d'épaisseur des cristaux.

Les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de réorganisation (ΔH_r) mesurées sur les différents thermogrammes correspondent respectivement à l'aire du pic endothermique de fusion et du pic exothermique de réorganisation. Le tracé de la ligne de base constituant la référence est établi par extrapolation de la ligne de base après la fusion.

La transition vitreuse (T_g) est déterminée par le point d'inflexion de la courbe au niveau du saut de capacité calorifique.

Le taux de cristallinité (χ_c) est calculé, sur des échantillons secs, à l'aide de la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ}$$

où ΔH_f est l'enthalpie spécifique de fusion de l'échantillon et ΔH_f° l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment grand.

◆ Densimétrie

C'est la technique de la colonne à gradient de densité qui a été utilisée. Cette technique consiste à laisser couler puis se stabiliser un échantillon dans une colonne contenant un mélange eau-chlorure de Calcium à 23°C et dans lequel un gradient de composition a été établi.

La courbe d'étalonnage densité-hauteur est obtenue à l'aide de billes en verre dont la densité est connue avec une précision de 10^{-3} .

Détermination des taux de cristallinité:

Taux de cristallinité massique

Le taux de cristallinité massique X_c est donné par la relation suivante:

$$\chi_c = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$$

Cette relation suppose l'existence de 2 phases :

- où - ρ est la masse volumique de l'échantillon
- ρ_c est la masse volumique du cristal parfait prise égale à 1,235 g/cm³ [1-2]
- ρ_a est la masse volumique de la phase amorphe prise égale à 1,1 g/cm³ [2]

Les densités des trois structures "pures" du polyamide 6 ont été déterminées par cette méthode et sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Densité de α (ρ_α) g/cm ³	Densité de β (ρ_β) g/cm ³	Densité de γ (ρ_γ) g/cm ³
1,224	1,141	1,166



La densité ρ mesurée pour le PA6-IV est égale à : $1,154 \text{ g/cm}^3$

Or on a trouvé par spectroscopie Raman une composition structurale de :

8 % α , 72 % β et 20 % γ

donc, $\rho = 0,08 \times 1,224 + 0,72 \times 1,141 + 0,20 \times 1,166 = 1,156 \text{ g/cm}^3$

On remarque qu'il y a une bonne corrélation entre la valeur mesurée et calculée pour la densité du PA6-IV.

Dans ce cas, $\chi_c = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) = (1,154 - 1,1) / (1,235 - 1,1) = 0,4$

◆ Diffraction des rayons X

Principe :

La diffraction des rayons X aux grands angles ou WAXS en anglais (Wide Angle X-ray Scattering) permet de mesurer les paramètres cristallins et de déterminer l'orientation des chaînes macromoléculaires lorsque le matériau est étiré. Seuls les plans cristallographiques d'indice de Miller $\{hkl\}$ vérifiant les conditions de Bragg diffractent. Dans le cas d'échantillon isotrope, les clichés de Laue sont composés d'anneaux de diffraction, les cristaux étant distribués statistiquement dans l'espace. Si l'échantillon est orienté, ces anneaux se limitent à des arcs de cercles révélant l'orientation des plans de diffraction dans l'échantillon.

Le polyamide 6 possède trois structures cristallines différentes avec des raies de diffraction et des paramètres de maille qui leurs sont propres. Cette technique sera un bon moyen de suivre l'évolution de ces structures en fonction des conditions de sollicitation.

La diffraction des rayons aux petits angles ou SAXS en anglais (Small Angle X-ray Scattering) est utilisée pour accéder à des informations structurales à l'échelle de la texture cristalline c'est à dire de quelques dizaines de nanomètres.

Elle permet de mesurer la périodicité de l'empilement des cristaux de polymères semi-cristallins et de suivre l'évolution de ces cristaux (orientation) au cours de la déformation. C'est la différence de densité électronique entre la phase amorphe et la phase cristalline qui est à l'origine du phénomène de diffraction et c'est la distribution spatiale régulière des deux phases qui engendre les interférences de diffraction.

Conditions expérimentales :

Les mesures sont effectuées sous vide sur un banc de type Luzzati-Baro. Le rayonnement est focalisé par 2 collimateurs circulaires de 0.5 mm de diamètre.

Le deuxième collimateur et le film photographique sont placés respectivement à 50 (grands angles) et 400 mm (petits angles) du premier collimateur.

Le rayonnement $K\alpha$ (0.154 nm) du cuivre est sélectionné à l'aide d'un filtre de nickel à partir de l'émission d'un tube à rayon X à anticathode de cuivre opérant sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA.

Détermination de l'épaisseur moyenne des lamelles

Dans le cadre de cette étude, la diffraction aux petits angles a été utilisée pour accéder à l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines.

La loi de Bragg permet d'obtenir la longue période L : $2 L \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$

- où
- θ est l'angle de diffraction
 - n l'ordre de diffraction
 - λ la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre

L'épaisseur des lamelles est donnée par : $l_c = L \cdot X_v$

- où
- X_v représente le taux de cristallinité en volume

◆ Principe de la diffusion Raman

L'effet Raman a été observé pour la première fois en 1928 par le scientifique indien Sir Chandrasekhara Venkata Raman et se caractérise par une diffusion inélastique de la lumière par la matière irradiée.

La spectroscopie Raman présente de nombreux avantages parmi lesquels le fait d'utiliser des rayonnements appartenant au domaine visible (632 nm HeNe, 641 nm KrXe, 488 nm Ar⁺), de pouvoir être réalisée sur des molécules en solution aqueuse ce qui est très difficile en infrarouge classique à cause de l'absorption de l'eau.

Un spectre Raman peut être obtenu avec le même appareil dans une très large gamme spectrale allant de 4000 à 10 cm⁻¹, en une seule acquisition si nécessaire alors qu'en spectrométrie infrarouge, le domaine des basses fréquences (IR lointain) nécessite une adaptation de l'échantillonnage ainsi qu'une modification du spectromètre. Ces spectres Raman peuvent être obtenus pour des types et des formes d'échantillons très variés tels que gaz, liquides, solides, surfaces, films minces, fibres, poudres, mono et microcristaux puisque l'on peut sonder des volumes de l'ordre de 1 μm³.

Cette technique est de plus non destructive et permet de travailler in situ. Enfin, la spectroscopie Raman déclinée en Raman de résonance, dans laquelle on utilise une radiation dont la longueur d'onde est voisine des transitions électroniques du système étudié, permet d'atteindre une limite de sensibilité de détection très basse (exaltée d'un facteur 10² à 10⁴) sur certaines vibrations.

A partir de ces principes généraux concernant la diffusion Raman et ses caractéristiques, de nombreuses améliorations ont été réalisées. Il faut citer en premier lieu l'utilisation d'un détecteur CCD (Charge-Coupled Device) présentant de meilleures performances (temps d'acquisition) que les détecteurs multicanaux classiques à barrette de photodiodes et a fortiori que les détecteurs monocanaux à photomultiplicateur (PM) qui eux peuvent s'avérer plus sensibles. On peut également accroître la sensibilité en utilisant un filtre "notch" holographique, permettant de filtrer à pleine ouverture l'intense raie Rayleigh mais limitant l'accès aux basses fréquences (la limite minimum actuelle étant 50 cm⁻¹). L'ajout d'un système de microscopie confocale permet en outre d'éliminer la fluorescence du milieu environnant le point d'étude et d'obtenir une discrimination en profondeur.

Montage de microspectrométrie Raman confocale

Le montage est composé des éléments suivants schématisés sur la figure 26.

- source laser (laser argon de Spectraphysics)
- platine de microscopie (xyz) à déplacement micrométrique asservi (x,y)
- système de visualisation vidéo (caméra + moniteur)
- microscope
- spectromètre : chambre confocale et spectrographe
- détecteur multicanal CCD refroidi à l'azote liquide
- unité de collection et de traitement de spectre : PC 486DX33 et station de calcul (PowerPC IBM, RISC4000)

Le laser

La source laser utilisée est un laser Argon Spectra Physics pouvant travailler en simple raie dans le visible à 457,9, 488 et 514,5 nm. Dans le cadre de cette étude, seules les radiations à 488 et 514,5 nm ont été utilisées, avec une puissance en sortie du laser variant de 10 mW à 2 W soit une puissance maximum sur l'échantillon de 200 mW. L'alignement optimum de la cavité est relativement stable et contrôlé régulièrement. En sortie du laser, le faisceau est polarisé verticalement. Un rotateur de polarisation, situé à l'entrée du spectromètre, permet de faire tourner cette direction à volonté afin de l'adapter au type de mesure à réaliser.

Le spectromètre

Le spectromètre Raman utilisé est un Spectromètre XY-600 (DILOR, France). Ce triple monochromateur (double prémonochromateur soustractif plus spectrographe) modulaire ouvert à $f/7,5$ peut être utilisé dans plusieurs configurations pour la spectroscopie Raman. Il peut ainsi fonctionner avec double prémonochromateur plus spectrographe associé à une détection mono ou multicanale, mais également lors d'études de fluorescence. Le double prémonochromateur travaille classiquement en mode soustractif mais peut être aussi utilisé en montage additif pour des études requérant une haute résolution spectrale.

De plus, ce spectromètre utilise des réseaux holographiques (1800 traits/mm), corrigés des aberrations et en particulier de l'astigmatisme d'où des améliorations en résolution, en luminosité et en réjection de la lumière parasite. Enfin, ce spectromètre de distance focale 6000 mm, permet de travailler pour des applications nécessitant des radiations allant de 350 à 850 nm, incluant la zone spectrale de très basses fréquences, avec un champ spectral d'acquisition de 750 cm^{-1} sur le détecteur et une résolution spectrale de $2,2 \text{ cm}^{-1}$ à 514,5 nm.

Le microscope et la platine de microscopie micrométrique confocale

A l'aide de miroirs plans, le faisceau laser est dirigé sur une platine de microscopie confocale composée d'un microscope Olympus (BH-T, Japon) équipé d'une lame séparatrice (50% réflexion, 50% transmission) et d'objectifs Olympus plans achromatiques de différents grossissements (x5, x10, x20, x50, x80, x100, x160, et x150 à eau) et de distance frontale plus ou moins importante en fonction de la morphologie et du milieu dans lequel on souhaite observer l'échantillon. Le faisceau laser réfléchi sur la lame séparatrice, est ensuite focalisé par l'objectif sur la surface de l'échantillon dans un très petit volume de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ au minimum. La surface de l'échantillon, éclairée en lumière blanche soit par réflexion soit par transmission, peut être observée ainsi que la focalisation du laser à travers le microscope au moyen d'une caméra CCD couleur reliée à un écran vidéo. Cette caméra permet, outre les réglages optiques de focalisation, de positionner de façon très précise l'échantillon sous l'impact du faisceau laser et d'en prendre une micro-image vidéo convertie et récupérée au niveau de l'unité de traitement (PC ou station de calcul) par une carte d'acquisition vidéo.

Le positionnement de l'échantillon est réalisé par le biais de la platine micrométrique XY (pas de déplacement $0,2 \mu\text{m}$) servo-contrôlée et pilotée manuellement par un joystick ou par l'unité d'acquisition.

Les radiations Raman rétrodiffusées sont ensuite collectées par l'objectif, transmises par la séparatrice sur l'ouverture d'un filtre spatial de diamètre variable, placé dans le plan de l'image intermédiaire de l'échantillon donnée par l'objectif. Ce filtrage spatial limite la détection lumineuse à la seule lumière émise par la région de l'échantillon irradiée par le faisceau laser focalisé. Ceci a pour conséquence de discriminer une très grosse partie de la lumière parasite de fluorescence et de diffusion Rayleigh et permet d'obtenir des spectres Raman résolus en profondeur (résolution de l'ordre de quelques μm).

La chambre confocale

La chambre confocale est l'interface entre le laser, le spectromètre et les différents compartiments échantillons (platine macro et microéchantillons). Elle a notamment été adaptée de telle sorte qu'elle permette l'acquisition d'une image spectrale en mode balayage dans les conditions confocales (résolutions axiale et latérale). Elle comporte à son entrée un obturateur servo-contrôlé (shutter) permettant le transfert des données vers le PC d'acquisition entre les différentes périodes d'accumulation. On minimise ainsi l'irradiation de l'échantillon par le laser dans le cas d'échantillons photosensibles.

L'intérieur de la chambre confocale est composé des éléments optiques suivants : deux trous confocaux (dont l'un est fixe et l'autre de dimension ajustable) conjugués optiquement avec le plan focal de l'objectif du microscope (comme décrit précédemment), une lame séparatrice et deux miroirs de la cale piezoélectriques synchronisés. Le premier trou confocal placé au rétrécissement du faisceau laser rejette la lumière parasite diffusée autour du faisceau et limite le diamètre du point d'illumination dans le plan focal du microscope. Le grossissement total du système optique entre le trou confocal (100 μm) et l'échantillon est alors égal à celui de l'objectif du microscope. La lame séparatrice (50/50) permet la propagation coaxiale du faisceau laser d'excitation et du signal rétrodiffusé collecté par l'objectif du microscope. Le second trou confocal est un diaphragme dont l'ouverture est modifiable de 0 à 1200 μm et autorise la modification des résolutions axiales et latérales lors des mesures effectuées.

Il isole ainsi, grâce à son ouverture, une surface analysée de l'échantillon qui coïncide au mieux avec la zone irradiée. Une ouverture de diaphragme de 100 μm correspond avec un objectif X100 à une zone de $\sim 1 \mu\text{m}$ au niveau de l'échantillon. Les deux miroirs de la cale piezoélectriques synchronisés (contrôlés par galvanomètre) sont installés dans la chambre confocale de part et d'autre du trou confocal ajustable. Vibrant à une fréquence de 10-20 Hz, le premier miroir de la cale piezoélectrique, dévie le faisceau et balaye périodiquement la surface de l'échantillon selon une ligne décrivant n points de mesure. De la même façon que précédemment, le signal rétrodiffusé est recueilli au travers des cale piezoélectriques.

Ensuite, au choix de l'utilisateur, on peut additionner les signaux de ces n points pour obtenir un seul spectre "moyen" de la ligne balayée sur l'échantillon, ou accumuler les n spectres correspondants aux n points fournissant une image à deux dimensions (2D, n points selon x et les spectres de chaque point selon y) de l'échantillon observé selon une ligne (1D). On peut obtenir une image spectrale à trois dimensions (3D) en balayant ligne par ligne, déplacement de l'échantillon pas par pas, la surface (2D) de l'échantillon selon le plan focal. L'utilisation du spectromètre en mode balayage, grâce aux miroirs de la cale piezoélectriques, permet d'étudier jusqu'à des centaines de points de l'échantillon de façon simultanée au lieu d'un unique point de mesure avec un appareil traditionnel. Quel que soit le type d'image obtenue, chaque point de la ligne de l'échantillon balayée par le laser étant filtré de façon confocale, les résolutions spatiales et spectrales sont maintenues pour chacun de ces points. Enfin, le mode balayage permet, outre d'accumuler de façon plus rapide les spectres correspondant à une série de points, d'éliminer les échauffements locaux dus au laser et la dégradation de l'échantillon en favorisant les échanges de chaleur et la relaxation thermique.

Le détecteur

Le spectromètre est équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide dont la plaque réceptrice photosensible est composée de 1152×298 pixels. Le spectre est dispersé le long des 1152 pixels alors que la direction la plus courte permet d'accumuler simultanément n spectres. Donc, à qualité de détection égale, la détection simultanée et sans balayage spectral de N éléments spectraux va permettre (pour un rapport signal sur bruit donné) de réduire d'un facteur N le temps d'acquisition, en évitant de plus la complexité et les problèmes liés au balayage du monochromateur ainsi que les risques d'évolution de l'échantillon durant l'enregistrement.

De la même façon, on améliore d'un facteur N le temps d'acquisition par rapport à une détection classique multicanale (type barrette de photodiodes) puisque l'on accumule simultanément N spectres. Enfin, la visualisation en temps réel ($\sim 1s$) du spectre récolté permet une optimisation beaucoup plus facile des réglages optiques régulièrement nécessaires. Le CCD est ainsi utilisé en mode 2D puisqu'il décrit selon une direction les éléments spectraux et l'intensité de chaque élément spectral selon l'autre direction.

Traitement des données

Après acquisition, les spectres ou les images spectrales (en mode balayage ou imagerie) sont recueillis sur l'unité de traitement informatique. Dans le cas des spectres Raman classiques, ceux-ci sont traités et exploités sur PC (DOS) par l'intermédiaire des logiciels WEASY ou LABSPEC conçus par la société DILOR. Dans le cas d'images spectrales 2D ou 3D, celles-ci sont effectuées et recueillies sur station de calcul (UNIX). Le logiciel d'interface est rédigé en langage C pour l'acquisition, la création, le traitement et le tracé de spectres, d'images vidéos et d'images spectrales. L'interface graphique est multifenêtré de type "Windows" et est optimisé pour l'analyse en temps réel et le suivi, la manipulation et l'interaction en direct avec les différents jeux de représentation spectrale.

L'enregistrement et le traitement des images spectrales ont été développés pour être entièrement effectués et pilotés par ordinateur. Les principales opérations et fonctions contrôlées par l'ordinateur sont :

- le calibrage de la taille des pixels en mode ponctuel conventionnel et en mode d'imagerie (image spectrale)
- l'ajustement des conditions de focalisation
- l'enregistrement d'image vidéo traditionnelle (photographie)
- la représentation des données spectrales, à l'écran en direct, en cours d'ajustement du système ou pendant l'acquisition
- le contrôle d'amplitude des cale piezoélectriques
- le contrôle du déplacement de la microplatine (XY)
- le contrôle du shutter (obturateur) et des chronomètres
- le contrôle de paramétrage du détecteur CCD.

Les images conventionnelles (ponctuelles) et les images spectrales (imagerie 1D, 2D, 3D) sont enregistrées par différents procédés d'acquisition et les parcours optiques des signaux sont également différents. On utilise donc différentes procédures pour calibrer la taille des pixels correspondant à chaque mode et ainsi établir la corrélation directe entre les pixels correspondant de l'image obtenue. On utilise ensuite une table de calibrage afin de tenir compte des différents paramètres tels que l'amplitude de balayage des scanners, le déplacement de la microplatine et le grossissement de l'objectif.

Une fois enregistrée, l'image vidéo de l'échantillon est utilisée pour choisir par l'intermédiaire du pointeur (souris) un point, une ligne, une surface à étudier.

On précise les différents paramètres expérimentaux qui nous intéressent : grossissement optique, résolution optique ou spectrale, surface à balayer, nombre de points par ligne, nombre de lignes à balayer, temps d'accumulation par point. On obtient après accumulation une image spectrale, que l'on définit comme étant une série de données multidimensionnelles comprenant deux dimensions spatiales (2 ou 3) et une dimension de longueur d'onde (ou de nombre d'onde). Cette image de représentation et d'interprétation brutes complexes, est le plus souvent représentée au moyen de projections 2D, plus intelligibles.

Un ensemble de projections 2D a donc été mis au point afin de fournir un environnement convivial pour la représentation des données spectrales ainsi que l'analyse spatiale de ces données.

On peut ainsi obtenir les représentations suivantes :

- spectre
- profil de spectre
- représentation 2D des images vidéo et spectrale
- représentation 3D des images vidéo et spectrale

Un système de curseur présent au sein de chacune des fenêtres de représentation des données permet, en temps réel, d'avoir des liens dynamiques entre les différentes représentations des projections, notamment entre les spectres et les images 2D. Ainsi, l'extraction d'une image 2D représentant la répartition (2D) des intensités correspondant à un domaine précis de fréquences est réalisée directement en sélectionnant ce domaine de fréquences sur la fenêtre qui comporte les spectres Raman. Le spectroscopiste peut donc, au-delà de l'information spectrale sur la nature de l'échantillon, visualiser et réaliser une analyse directe de la répartition des différentes espèces présentes sur la surface observée.

Les images spectrales 2D sont extraites des données enregistrées selon différents procédés. On peut les obtenir par un calcul d'intégrale (aire sous les pics) sur les intensités des raies Raman observées dans un domaine spectral correspondant à "l'empreinte" de l'espèce chimique désirée, mais également par décomposition spectrale ou déconvolution et ajustement de bande (band fitting).

A l'ensemble de ces procédés propres à chaque type de représentation, on peut appliquer les traitements mathématiques habituels que sont la correction de ligne de base, le lissage, le filtrage linéaire (convolution et transformation de Fourier), corrections non-linéaires, mais aussi une batterie d'outils spécifiques tels que l'élimination de pulses (électroniques), opération arithmétique, correction de balayage, correction de variation de sensibilité CCD. Les routines décrites peuvent s'appliquer à chaque dimension de la matrice des données multidimensionnelles, ainsi qu'à chaque couple bidimensionnel. On peut par exemple ne lisser qu'un spectre (lissage 1D) ou l'image 2D représentant la répartition d'une espèce sur l'échantillon (lissage 2D). Enfin, un dernier groupe d'opérations, nommé procédé d'amélioration d'image, permet d'améliorer la représentation des données en 2D et 3D, par des opérations de zoom, de contraste, de colorisation, de rotation, de découpage.

La figure A représente l'appareillage qui a été utilisé pour enregistrer et traiter les spectres.

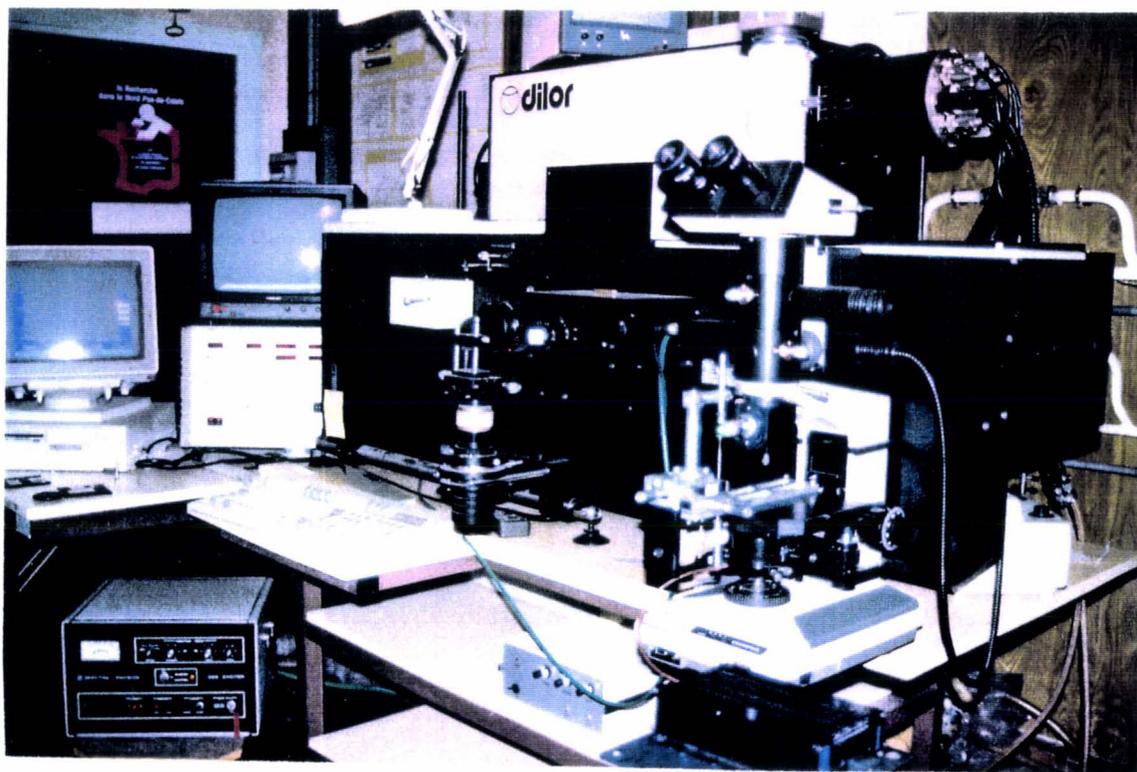


Figure A

Bibliographie

- [1] D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith, *J. Polym. Sci.*, **17** (1955) 159.
[2] J. Bradrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Third Edition.

RESUME

Ce travail a eu pour objectif d'imager et de caractériser par microscopie à force atomique les mécanismes de plasticité des polymères semi-cristallins à liaisons Hydrogène. L'observation par microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans le polyamide 6 de faible cristallinité ($\chi = 40\%$) a été faite au voisinage du seuil de plasticité afin d'étudier l'initiation et la propagation de la plasticité. Le polyamide 6 en raison de la présence des liaisons Hydrogène est hygroscopique; dans un premier temps, nous avons étudié le comportement plastique du polyamide 6 contenant 6% d'eau en fonction de la température et de la vitesse de déformation. A grande vitesse de déformation (10^{-2} s^{-1}) et pour $T > 160^\circ\text{C}$, le polyamide 6 se déforme par striction localisée et les observations AFM mettent clairement en évidence la structure fibrillaire des sphérolites. Entre 160°C et $T_g = 37^\circ\text{C}$, la striction est diffuse et la déformation est gouvernée par la propagation de bandes de cisaillement, équidistantes, dans la phase amorphe. Lorsque les bandes traversent les lamelles, celles-ci se cisailent localement par un glissement cristallin homogène. Au dessous de T_g , à 0°C , le polyamide 6 se déforme par striction localisée; il n'y a pas de fibrillation comme à haute température mais des bandes de cisaillement se propagent sur toute la surface du film en cassant les lamelles qu'elles rencontrent.

Lorsque le taux d'humidité des films augmente, la contrainte au seuil de plasticité diminue traduisant le fait que la déformation devient plus ductile. Les observations AFM montrent que les liaisons Hydrogène, localisées dans la phase amorphe, jouent le rôle de coefficient de frottement et entravent la propagation des bandes de cisaillement.

Des études complémentaires sur un polyamide 6 ultraorienté montrent que l'initiation des bandes de cisaillement se fait dans la phase amorphe. L'angle entre les bandes et l'axe de traction a été interprété par le critère de plasticité de Mohr-Coulomb.

MOTS-CLES

Polymères – polyamide 6 – sphérolite – mécanismes de plasticité – bandes de cisaillement – microscopie à force atomique.

ABSTRACT

The aim of this work was to visualize and characterize the plastic mechanisms in semi-crystalline polymers with Hydrogen bonds. The observations by atomic force microscopy of the plastic mechanisms in polyamide 6 low crystallinity ($\chi = 40\%$) have been made at the onset of yielding to study the initiation and the propagation of the plasticity. Because of the Hydrogen bonds, the polyamide 6 is very hygroscopic; at first, we have studied the plastic behavior of the polyamide 6 with 6% of humidity in relation with the temperature and the deformation rate. At high deformation rate (10^{-2} s^{-1}) and for $T > 160^\circ\text{C}$, a sharp necking appears and the observations by AFM reveal the fibrillar structure of the spherulites. Between 160°C and $T_g = 37^\circ\text{C}$, the sharp necking is diffuse and the deformation is governed by the propagation of equidistant shear bands in the amorphous phase. Whatever the deformation rate, when the shear bands cross over the stacks of lamellae, the latter are locally sheared through homogeneous crystal slip. Below T_g , at 0°C , a sharp necking appears; there is no fibrillation like as observed at high temperatures but shear bands spread over the whole surface of the film breaking the lamellae which are intersected.

When the humidity ration is increased, the yield stress decreases showing and the deformation becomes more ductile. The AFM observations show that the hydrogen bonds which are localized in the amorphous phase, act as friction factor and impede the propagation of shear bands.

Complementary studies on ultraoriented polyamide 6 show that the shear bands are nucleated in the amorphous phase. The angle between the bands and the tensile axis has been explained through the Mohr-Coulomb plasticity criterium.

KEYWORDS

Polymer – Polyamide 6 – spherulites – plastic mechanisms – shear bands – atomic force microscopy

