

N° d'ordre

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE**

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité "Sciences des Matériaux"

par

Thierry VOITOT



Etude par Microscopie à Force Atomique des mécanismes
de plasticité dans le polypropylène isotactique β

Thèse soutenue le 26 Septembre 2000 devant la Commission d'Examen

B. ESCAIG	Professeur Université de Lille I	Président
J.P. AIME	Directeur de recherche CNRS Université de Bordeaux I	Rapporteur
J.C. PLUMMER	Privat Docent Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne	Rapporteur
B. MONASSE	Maître de Recherche Ecole des Mines de Paris	Examineur
X. DRUJON	Ingénieur R&D Groupe de Recherche de Lacq	Examineur
G. COULON	Professeur Université de Lille I	Directeur de thèse

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Structures et Propriétés de L'Etat Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dirigé par Monsieur Jean-Marc Lefebvre, Directeur de Recherche au CNRS. Je tenais à le remercier pour sa confiance et disponibilité qu'il m'a toujours témoignée.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur John Christopher Plummer, Privat Docent à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, ainsi qu'à Monsieur Jean-Pierre Aimé, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bordeaux I, pour l'intérêt accordé à cette étude et pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie Monsieur Bertrand Escaig, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir accepté de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis honoré de la participation à ce jury de Monsieur Bernard Monasse, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Paris. Je le remercie aussi pour les échantillons qu'il m'a fournis au début de ce travail de recherche et qui m'ont été d'une grande utilité.

Je remercie également Monsieur Xavier Drujon, Ingénieur de Recherche et Développement au Centre de Recherche de Lacq (Elf Atochem), d'avoir accepté de participer au jury mais aussi pour les matériaux qu'il a mis à ma disposition et sans lesquels cette étude n'aurait pu avoir lieu.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Ghislaine Coulon qui a dirigé cette thèse. Ses conseils, sa patience et sa confiance ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je souhaite témoigner toute ma sympathie à Monsieur Roland Séguéla, Directeur de Recherche à l'INSA de Lyon, pour sa disponibilité, sa gentillesse et ses 'brain-storming'.

Je remercie aussi Monsieur Bernard Lotz, Directeur de Recherche à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg, pour le temps précieux qu'il m'a consacré et les fructueuses discussions qu'il m'a accordées.

Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs Robert Schirrer, Directeur de Recherche à l'Institut Charles Sadron, et Christophe Fond, Chargé de Recherche à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg pour leurs conseils et discussions.

Le moment est venu de remercier chaleureusement le personnel du laboratoire dans son ensemble, plus particulièrement Valérie Miri-Gaucher, Yan Pennec, Christophe Depecker, Claude Vanmansart. Un salut très amical à Claude Boucheron pour sa bonne humeur, son carnet d'adresse si précieux et l'intérêt qu'il a manifesté à mon travail.

En souvenir de nos multiples sujets de discussion, je tiens aussi à saluer chaleureusement Ahmed Addad qui fut un excellent collègue de bureau. Une pensée amicale à Saïd Elkoun et Laurence Pennel-Pierron pour leur disponibilité et la qualité de leur savoir-faire.

Pour leur bonne humeur et leur humour, je ne peux oublier Elina Thurel, Philippe Carez, Jean-Michel Chauveau, Sophie Dassonneville et Caroline Dalle.

Enfin, je tiens ici à remercier toutes les personnes extérieures à mon activité professionnelle qui ont participé, à leur manière, à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier à Marion. Merci pour ta patience (quand je ne l'étais pas!), pour ton écoute (quand je faisais la sourde oreille!) et ta compréhension (quand j'étais dans mes pensées...).

Une pensée affectueuse et reconnaissante à mes parents, mon frère, mes grands-parents, Michèle et Alain Risbet pour leur soutien et leurs conseils.

A la mémoire de mes grands-parents

A Marion,

A mes parents,

A toute ma famille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE I : STRUCTURE, MORPHOLOGIE, CRISTALLISATION ET DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

I – Structure et morphologie des polymères semi-cristallins.....	3
I-1 Structure cristalline des polymères.....	3
I-2 Les monocristaux.....	5
I-3 Sphérolites et structure lamellaire dans les polymères semi-cristallins.....	6
I-3-1 Organisation à longue distance : les structures sphérolitiques.....	6
I-3-2 Organisation à courte distance : arrangement périodique cristal-amorphe	7
I-3-3 Quelques notions utiles.....	8
I-4 Rappels sur les théories de la cristallisation des polymères.....	9
II – Structure du polypropylène isotactique.....	17
II-1 Les structures cristallines.....	17
II-2 Morphologies des structures cristallines α et β	20
II-3 Cristallisation de la structure α et β du polypropylène isotactique.....	23
II-4 Mobilité moléculaire dans les cristallites α et β	31
III – Déformation plastique.....	31
III-1 Déformation plastique du cristal.....	32
III-1-1 Le glissement cristallin.....	32
III-1-2 Le maclage mécanique et la transformation de phase.....	38
III-2 La déformation de la partie amorphe des empilements de lamelles.....	38
III-3 Déformation des sphérolites.....	39
III-4 La transformation sphérolite \rightarrow fibrilles.....	41

III-5 Le craquelage dans les polymères semi-cristallins.....	46
<i>III-5-1 Quelques rappels sur les mécanismes de craquelage dans les polymères amorphes.....</i>	<i>46</i>
<i>III-5-2 Les mécanismes de craquelage dans les polymères semi-cristallins.....</i>	<i>48</i>
IV – Bibliographie du chapitre I.....	50

CHAPITRE II : ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS DE POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE

I – Le matériau brut.....	54
II – Techniques de caractérisation.....	54
II-1 Analyse enthalpique différentielle (D.S.C.).....	54
<i>II-1-1 DSC anisotherme.....</i>	<i>54</i>
<i>II-1-2 DSC isotherme.....</i>	<i>56</i>
III – Elaboration des films de polypropylène isotactique.....	57
III-1 Etudes préliminaires sur échantillon massif avec polissage et attaque chimique.....	57
III-2 Elaboration d'un processus de cristallisation induite par substrat.....	64
<i>III-2-1 Bibliographie.....</i>	<i>64</i>
<i>III-2-2 Résultats expérimentaux.....</i>	<i>66</i>
IV – Bibliographie du chapitre II.....	91

CHAPITRE III : DETERMINATION DES MODES DE FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE EN MODE INTERMITTENT PAR RAPPORT AU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE

I – La Microscopie à Force Atomique (M.F.A.)	92
I-1 Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique en contact intermittent à amplitude constante (Tapping mode™).....	93

II – Conditions expérimentales.....	96
III – La résonance du système pointe-levier : modélisation et détermination des caractéristiques.....	96
IV – Les équations du contact intermittent.....	100
V – Etude expérimentale sur les échantillons de PPI : détermination des modes de fonctionnement et influence sur les images M.F.A.....	103
V-1 Evolution du pic de résonance en fonction du déplacement vertical de l'échantillon.....	104
V-2 Evolution des courbes d'approche-retrait.....	106
V-2-1 Rôle de la fréquence.....	107
V-2-2 Rôle de l'amplitude libre à la résonance.....	112
V-3 Influence des modes de fonctionnement sur les contrastes de M.F.A0.....	113
V-3-1 Boucle d'asservissement et transition inter-modes.....	114
V-3-1-1 Cas où $A_{res} > 30nm$	114
V-3-1-2 Cas où $A_{res} < 30nm$	120
V-4 Quel mode de fonctionnement sélectionner pour le PPI?.....	125
VI – Bibliographie du chapitre III.....	127

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE β

I – Etude expérimentale du comportement plastique en traction uniaxiale.....	130
I-1 Conditions expérimentales.....	130
I-2 Déformation des films de polypropylène isotactique à l'échelle macroscopique.....	132
I-2-1 Etude de l'évolution des courbes de contrainte-déformation nominale en fonction du taux de sphérolites β	132
I-2-2 Déformation en fonction de la température des films de polypropylène isotactique avec agents nucléants	135

<i>I-2-3 Etude des courbes de déformation en fonction des épaisseurs de film.....</i>	136
<i>I-2-4 Quelques explications sur le processus de déformation des éprouvettes avant observation par microscopie à force atomique.....</i>	137
I-3 Etude des mécanismes de plasticité à l'échelle sphérolitique dans les films de polypropylène isotactique majoritairement β	139
I-4 Etude des mécanismes de plasticité à l'échelle lamellaire dans les structures sphérolitique β	147
<i>I-4-1 Mécanismes de plasticité en fonction d'une orientation lamellaire spécifique par rapport à l'axe de contrainte appliquée.....</i>	147
<i>I-4-2 Etude de la propagation des microcraquelures au niveau des limites intersphérolitiques.....</i>	165
I-5 Etude des mécanismes de déformation des sphérolites α dans un film de polypropylène majoritairement β	170
I-6 Etude et caractérisation des mécanismes de transformation fibrillaire.....	179
<i>I-6-1 Morphologies globales des structures fibrillaires dans les sphérolites β déformés.....</i>	179
<i>I-6-2 Structure interne des microfibrilles.....</i>	182
<i>I-6-3 Evolution de la longue période des microfibrilles en fonction de la température de déformation.....</i>	185
II – Bibliographie du chapitre IV.....	194
 CHAPITRE V : DISCUSSION SUR LES MECANISMES DE PLASTICITE DANS LE POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE β	
I – Pourquoi les structures α et β du PPI ne se déforment pas de façon identique?.....	196
II. Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et cristalline du polypropylène isotactique.....	204
III – Bibliographie du chapitre V.....	213
 CONCLUSION.....	214

ANNEXE 1	217
ANNEXE 2	218

INTRODUCTION

L'étude du comportement et des propriétés mécaniques des polymères est un domaine de recherche qui intéresse particulièrement l'industrie moderne de la plasturgie. En effet, certains procédés de mise en œuvre tels que le biétirage, le moulage sont directement liés à l'aptitude du matériau à se déformer. La compréhension plus approfondie des modes de déformation plastique apparaît donc comme indispensable.

À l'heure actuelle, les mécanismes de plasticité des polymères semi-cristallins ont été essentiellement étudiés à des taux de déformation élevés, à l'aide de techniques de caractérisation telles que les rayons X, la microscopie électronique à balayage (M.E.B) et en transmission (M.E.T.). Les résultats de ces travaux ont donné naissance à de nombreuses théories des mécanismes de plasticité. Toutefois, peu d'études expérimentales ont été effectuées par microscopie à force atomique (M.F.A.). Cette technique d'observation récente permet d'analyser directement les diverses structures déformées présentes à la surface d'un échantillon, de l'échelle lamellaire à l'échelle d'un groupe de sphérolites.

De par leur nature biphasée (amorphe et cristal), les mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins sont variés et complexes. Leurs initiations et développements dépendent de nombreux paramètres : arrangement moléculaire, arrangement microstructural, mode de sollicitation... Ces polymères possèdent aussi une particularité : le mécanisme de transformation fibrillaire. Ce processus de déformation permet de passer d'une structure lamellaire à une structure ultraorientée fibrillaire. Bien que chacune de ces structures soit relativement bien caractérisée, l'ensemble des mécanismes se déroulant lors de cette transformation est loin de l'être. Plusieurs propositions existent, allant du réarrangement direct de petits fragments lamellaires au sein des microfibrilles, à un mécanisme de 'fusion-recristallisation'.

Le but de ce travail est d'étudier l'initiation et la propagation des mécanismes de plasticité lors de la déformation plastique d'un polymère semi-cristallin à liaisons de Van der Waals : le polypropylène isotactique. Ce polymère se présente généralement sous 2 formes cristallines pouvant coexister : la structure α et la structure β . Or, la structure β possède une meilleure ténacité que la structure α . En raison de cette différence, notre étude s'est concentrée plus particulièrement sur la structure β . Nous tenterons de répondre à plusieurs questions : quelle est la nature des mécanismes de plasticité dans le polypropylène β , quel est l'impact des facteurs microstructuraux sur ces mécanismes, pourquoi la structure α est mécaniquement différente de la structure β , comment s'effectue la transformation fibrillaire?

Le premier chapitre fera état des différentes études rapportées dans la bibliographie concernant la structure, la morphologie, la cristallisation et la déformation des polymères semi-cristallins, notamment le polypropylène isotactique.

Le second chapitre sera consacré à l'élaboration et la caractérisation des films de polypropylène isotactique β . Notre objectif est d'une part, de contrôler les conditions de cristallisation et d'optimiser le taux de structure β dans les films, d'autre part de créer des échantillons permettant une observation directe de la surface (déformée ou non), sans préparation intermédiaire telle qu'une attaque chimique.

Le troisième chapitre s'intéresse à la détermination des modes de fonctionnement de la microscopie à force atomique en mode intermittent par rapport à la surface d'échantillons de polypropylène isotactique. Le but de ce travail est de contrôler et comprendre correctement la nature des contrastes présents sur les images de microscopie à force atomique.

Le quatrième chapitre résumera l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la déformation plastique du polypropylène isotactique β . Cette étude rend compte des divers mécanismes de plasticité rencontrés dans ce matériau, de l'échelle de l'éprouvette à l'échelle lamellaire et microfibrillaire.

Dans le cinquième chapitre, nous discuterons des résultats expérimentaux en regard des données bibliographiques. Nous verrons que la microscopie à force atomique s'avère être particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins, et que cette technique permet d'apporter un certain nombre de réponses au problème de la transformation fibrillaire.

CHAPITRE I
Structure, morphologie,
cristallisation et déformation
des polymères semi-cristallins

CHAPITRE I : STRUCTURE, MORPHOLOGIE, CRISTALLISATION ET DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

I – Structure et morphologie des polymères semi-cristallins	3
I-1 Structure cristalline des polymères.....	3
I-2 Les monocristaux.....	5
I-3 Sphérolites et structure lamellaire dans les polymères semi-cristallins.....	6
I-3-1 Organisation à longue distance : les structures sphérolitiques.....	6
I-3-2 Organisation à courte distance : arrangement périodique cristal-amorphe	7
I-3-3 Quelques notions utiles.....	8
I-4 Rappels sur les théories de la cristallisation des polymères.....	9
II – Structure du polypropylène isotactique	17
II-1 Les structures cristallines.....	17
II-2 Morphologies des structures cristallines α et β	20
II-3 Cristallisation de la structure α et β du polypropylène isotactique.....	23
II-4 Mobilité moléculaire dans les cristallites α et β	31
III – Déformation plastique	31
III-1 Déformation plastique du cristal.....	32
III-1-1 Le glissement cristallin.....	32
III-1-2 Le maclage mécanique et la transformation de phase.....	38
III-2 La déformation de la partie amorphe des empilements de lamelles.....	38
III-3 Déformation des sphérolites.....	39
III-4 La transformation sphérolite \rightarrow fibrilles.....	41
III-5 Le craquelage dans les polymères semi-cristallins.....	46
III-5-1 Quelques rappels sur les mécanismes de craquelage dans les polymères amorphes.....	46
III-5-2 Les mécanismes de craquelage dans les polymères semi-cristallins.....	48
IV – Bibliographie du chapitre I	50

Selon leur dimensionnalité, les polymères peuvent se regrouper au sein de deux grandes familles : les polymères monodimensionnels, linéaires ou ramifiés, appelés thermoplastiques ; les polymères tridimensionnels de densité réticulable variable, appelés thermodurcissables. De par leurs propriétés physico-chimiques, ce dernier groupe de polymères ne se trouve que dans un état désordonné, amorphe. Par contre les thermoplastiques selon la nature de leur structure chimique et leurs conditions de mise en œuvre peuvent se présenter soit sous forme amorphe, soit sous forme organisée dite semi-cristalline.

I – Structure et morphologie des polymères semi-cristallins

I-1. Structure cristalline des polymères

Chaîne macromoléculaire

Un polymère est un matériau formé de chaînes macromoléculaires, c'est-à-dire de systèmes moléculaires constitués par l'enchaînement répétitif d'un nombre très élevé d'atomes ou de groupements atomiques. La longueur de ces chaînes peut atteindre plusieurs microns et les masses molaires peuvent s'étager entre 10.000 et plusieurs millions de grammes par mole.

La cohésion des polymères est assurée par trois types possibles d'interaction entre les macromolécules : interactions de Van der Waals, interactions hydrogène, interactions ioniques. Ces interactions influencent notablement les propriétés du matériau polymère.

Selon le processus de synthèse on obtiendra des homopolymères (issus d'un seul type de molécule monomère), des copolymères (synthétisés à partir de 2 monomères différents ou plus comme dans le cas des copolyesters statistiques) statistiques, à blocs ou greffés.

Configuration et conformation

Un polymère peut se trouver dans deux états principaux : l'état amorphe, où la matière est dans un état plus ou moins désordonné, et l'état cristallin où la matière est ordonnée dans l'espace. L'obtention d'un de ces états est déterminée en premier lieu par la structure chimique des chaînes ; plus particulièrement par *la configuration et la conformation des macromolécules*.

La configuration est relative à l'arrangement spatial que peuvent présenter les groupements moléculaires en fonction de la géométrie atomique de leurs constituants. Les configurations les plus courantes sont : la configuration isotactique, syndiotactique et atactique. La figure I.1 présente ces états dans le cas du polypropylène. Les trois configurations diffèrent par la répartition des groupements méthyle de part et d'autre du plan formé par le squelette carboné. Dans la configuration isotactique, les groupements sont tous du même côté ; dans la configuration syndiotactique, il y a alternance entre le constituant H et

le groupement CH₃. Dans la configuration atactique, les groupes latéraux H et CH₃ sont répartis de façon aléatoire (cf figure I.1). Il faut cependant noter qu'il existe d'autres formes de tacticité comme par exemple la forme di-isotactique dans les polymères vinyliques.

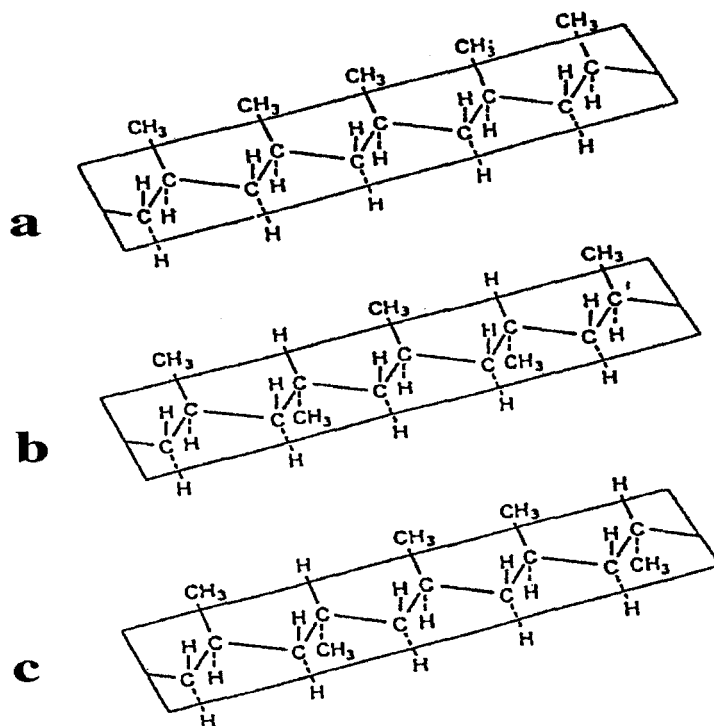


Figure I.1 : Configurations du polypropylène dans les formes a) isotactique b) syndiotactique c) atactique

La conformation d'un polymère concerne les arrangements spatiaux des groupes moléculaires latéraux rendus possibles par rotation réversible autour de l'axe C-C. Ainsi une macromolécule peut présenter une conformation globale 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. Pour les polymères thermoplastiques, les conformations régulières sont le zig-zag planaire (squelette carboné dans un plan) ou l'hélice (squelette carboné hélicoïdal). Dans le cas du polypropylène, la conformation la plus stable est obtenue lorsque le squelette carboné génère une hélice de type 31 (3 unités méthyle par pas) comme le montre la figure I.2.

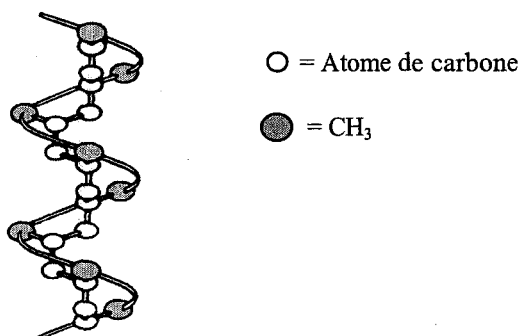


Figure I.2 : Hélice 31 du polypropylène isotactique

De façon générale, les polymères constitués de chaînes macromoléculaires présentant une rigoureuse régularité dans leur structure chimique pourront s'organiser, de façon privilégiée, sous forme cristalline. Ainsi, les macromolécules possédant des configurations régulières comme isotactique ou syndiotactique, et des conformations globales organisées en zig-zag planaire ou hélice seront prédisposées à la cristallisation. Les configurations atactiques et les conformations en pelote statistique sont quant à elles, plus caractéristiques de l'état amorphe.

Néanmoins, cette régularité chimique et géométrique des chaînes, bien que nécessaire, n'est pas une condition suffisante pour la cristallisation. En effet, d'une part des polymères à structures moins régulières tels que le PVA atactique, les copolyesters statistiques, et toute la gamme des biopolymères peuvent cristalliser. D'autre part, la cinétique de cristallisation joue un rôle important dans l'arrangement des macromolécules (comme nous le verrons dans le paragraphe I.4). A titre d'exemple, le PET (polyéthylène téréphtalate) est cristallin lorsqu'il est refroidi lentement, et amorphe lorsqu'il est trempé.

I-2. Les monocristaux

Jusqu'en 1957, la cristallisation des polymères s'interprétait par le modèle des "micelles frangées" [1]. Cette même année, Keller [2] réussit à faire croître des monocristaux de polyéthylène, polyamide et trans-poly(2-méthyl-butadiène) à partir de solutions très diluées. Les analyses effectuées par diffraction des électrons et par microscopie électronique montrèrent que les monocristaux ainsi obtenus étaient des lamelles cristallines d'une épaisseur de 10 nanomètres, pouvant croître avec la température de cristallisation. Comme la longueur des chaînes macromoléculaires est de l'ordre du micron, il a fallu admettre que le motif des monocristaux n'était pas constitué de macromolécules complètes mais de fragments de celles-ci. Keller a donc proposé un *modèle de chaînes repliées* : les lamelles cristallines sont formées par repliement multiple d'une même chaîne macromoléculaire en segments parallèles de longueur voisine. Les faces des lamelles sont constituées par le repliement perpendiculaire à ces dernières (cf figure I.3).

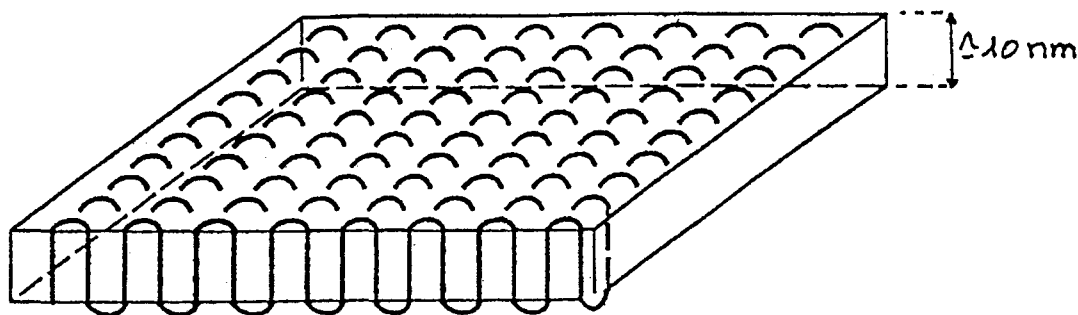


Figure I.3 : Modèle de chaînes repliées

Par la suite, des expériences menées sur d'autres polymères semi-cristallins ont permis de valider cette modélisation [3, 4, 5].

Une interprétation de ces phénomènes a été proposée dès 1959 par Lauritzen et Hoffman [6]. Elle met en avant le rôle fondamental de la cinétique de cristallisation sur le repliement (cf § I.4).

I-3. Sphérolite et structure lamellaire dans les polymères semi-cristallins

En 1964, Keller et al. [7] s'intéressent à des films minces cristallisés de façon isotherme à partir de solutions concentrées (1%) ou à partir du fondu. Dans ces deux types de cristallisation, ils observent que le polymère s'organise en superstructures cristallines à symétrie sphérique appelées *sphérolites* (de diamètre de 1 μ m à 1mm). Ces derniers sont constitués par un arrangement tridimensionnel de lamelles cristallines, séparées par de la phase amorphe, se développant à partir d'un centre de nucléation, et croissant radialement par rapport à celui-ci, de façon à occuper tout l'espace offert.

I-3-1. Organisation à longue distance : les structures sphérolitiques

Quand un polymère semi-cristallin 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 à s'incurver à leurs extrémités [8]. 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 [8], comme le montre la figure I.4 [5]

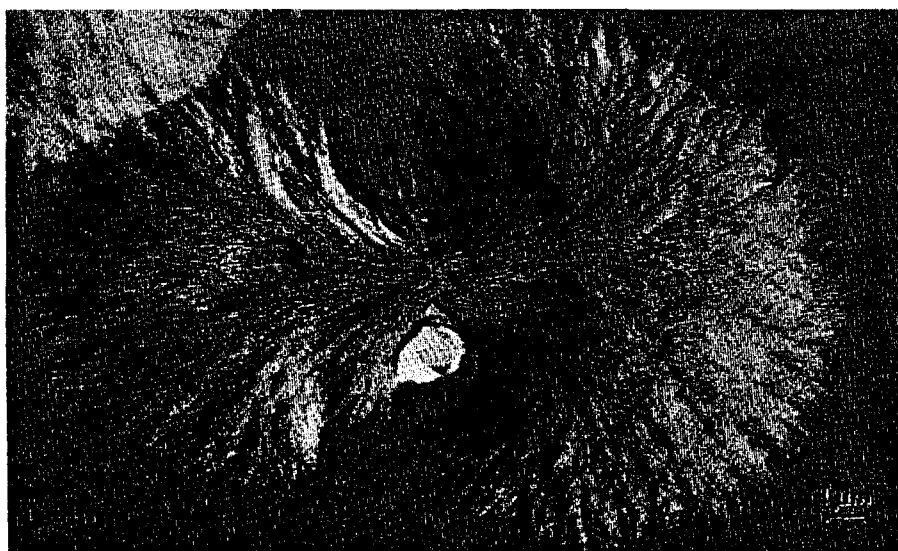


Figure I.4 : Développement d'un sphérolite dans le nylon 6 à partir d'un axialite (Epe et al, 1959)

Généralement un sphérolite isolé possède la symétrie sphérique. Il est cependant possible lors d'une cristallisation d'un film mince entre lames de verre, qu'il possède une symétrie bidimensionnelle cylindrique.

Le sphérolite conserve cette forme sphérique (ou cylindrique) jusqu'à ce qu'il rencontre d'autres sphérolites. Dans ce cas, les frontières intersphérolitiques pourront présenter plusieurs aspects. Si la nucléation de l'ensemble des sphérolites est simultanée, et si ces derniers sont tous de la même nature (c'est-à-dire qu'ils possèdent des vitesses de croissance identiques), alors les frontières seront rectilignes. Si l'une de ces deux conditions n'est pas respectée, les frontières intersphérolitiques seront curvilignes (comme nous le verrons ultérieurement dans le cas du polypropylène isotactique entre les sphérolites de structure α et β , § II.3).

I-3-2. Organisation à courte distance : arrangement périodique cristal-amorphe

Des études menées par diffraction de R.X. [9, 10] ont permis d'établir que, dans les sphérolites de polymères semi-cristallins, *l'organisation à l'échelle locale est un arrangement périodique de lamelles cristallines et de phase amorphe.*

Keith, Padden et Vadimsky ont de plus mis en évidence l'existence de molécules de liaison entre les lamelles [11, 12]. La figure I.5 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.

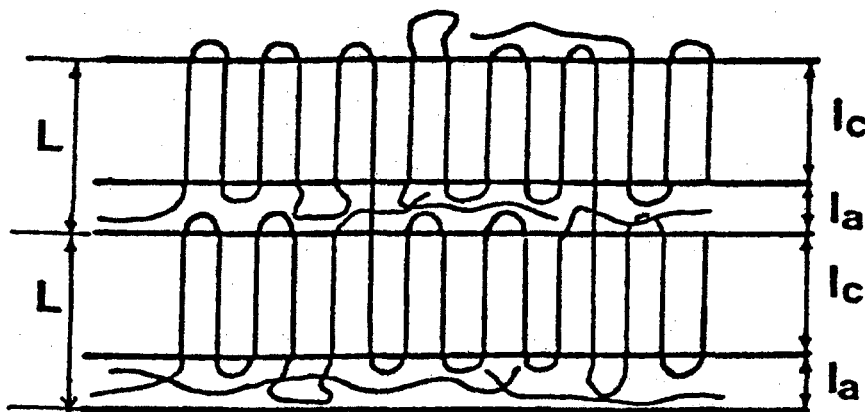


Figure I.5 : Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin à l'état massif. Alternance de lamelles cristallines (épaisseur L_c) et de zones amorphes (épaisseur L_a).

Le modèle à deux phases est le modèle le plus simple qui rend compte à la fois d'une cristallinité partielle et de l'existence de cristaux lamellaires.

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, ainsi que L_c par la fonction d'autocorrélation, bien que cette dernière valeur dépende du modèle utilisé pour la disposition des lamelles.

I-3-3 Quelques notions utiles

Taux de cristallinité

La plupart du temps un polymère, même dans les conditions de cristallisation optimales, ne cristallise pas à 100%. Il existe cependant des exceptions à la règle telle que la polymérisation des cristaux monomériques d'acétylène, qui eux, sont totalement cristallins.

Toutefois, les polymères cristallisables comme nous venons de le voir, apparaissent en fait comme des mélanges de phase cristalline et de phase amorphe, d'où leur désignation de 'polymères semi-cristallins'. *Le concept de taux de cristallinité χ permet de quantifier la proportion de phase cristalline présente dans le matériau polymère.* Selon le degré d'arrangement des chaînes macromoléculaires, le taux de cristallinité variera et pourra prendre des valeurs allant de 0,5 à 0,95. Ainsi dans le polyéthylène haute densité, les valeurs de χ sont de l'ordre de 0,9 [3].

Le taux de cristallinité peut être déterminé à plusieurs échelles. Une échelle 'longue distance', à l'aide de techniques telles que la densimétrie, l'analyse enthalpique différentielle (D.S.C.), R.X. aux grands angles (WAXS)... Il pourra aussi comporter un aspect plus 'local', comme dans le cas des déterminations par R.X. aux petits angles où le taux de cristallinité 'local' est donné en volume par $V_c=L_c/L$ (cf figure I.5).

Biréfringence

Les lamelles cristallines composant les sphérolites possèdent des propriétés optiques biréfringentes. Ainsi chaque lamelle, selon son orientation par rapport à un faisceau lumineux polarisé incident, transmettra de façon plus ou moins intense la lumière polarisée. Observés par microscopie optique, entre polariseur et analyseur croisés, les sphérolites présentent souvent une extinction en forme de croix de Malte (cf figure I.6), selon les axes du polariseur et analyseur. *Ces propriétés optiques résultent du caractère fortement anisotrope des cristaux de polymères et de l'arrangement radial de ces cristaux à l'intérieur du sphérolite.*

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

Cette propriété optique fut la première utilisée pour la caractérisation des structures cristallines sphérolitiques [13].

Par ailleurs, cette méthode d'observation optique a permis de mettre en évidence des modes d'extinction plus complexes dans certains sphérolites, notamment des extinctions

concentriques, parfois périodiques dues à une rotation hélicoïdale des lamelles radiales [14-18].

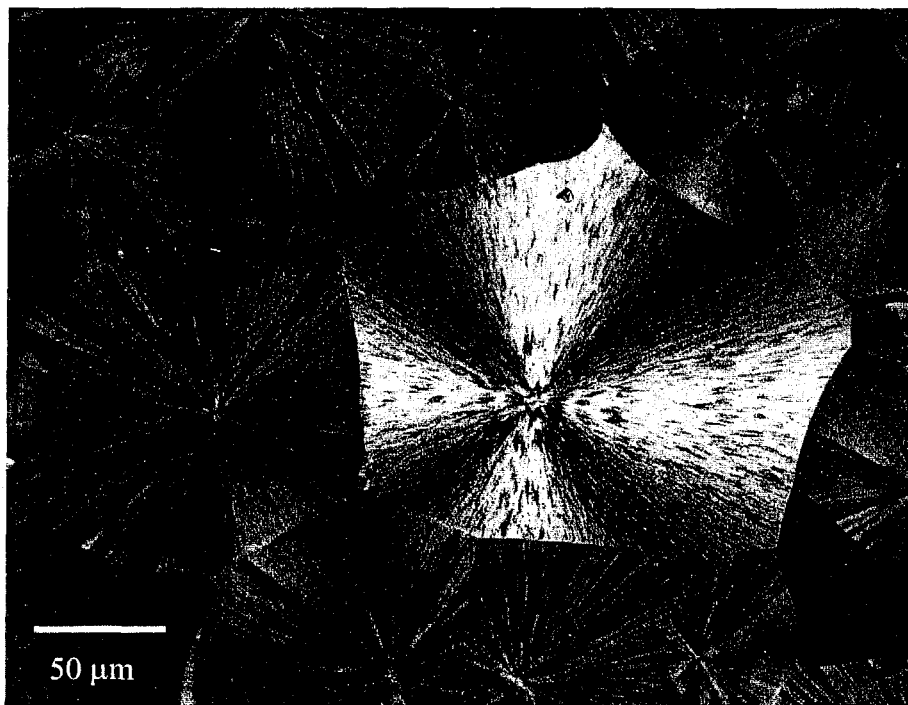


Figure I.6: Sphérolites β (type β_{III}) au centre du cliché et α (type α_I) observés dans le PPI (cristallisé de façon isotherme à partir du fondu entre lames de verre) en microscopie optique par transmission entre polariseur et analyseur croisés.

Afin de mieux appréhender les caractéristiques morphologiques précédemment décrites et leur évolution en fonction des paramètres de cristallisation, nous allons, dans le paragraphe suivant, présenter les processus de cristallisation des polymères semi-cristallins. Ces derniers seront interprétés au travers des théories modernes de la germination et croissance lamellaire appliquées aux polymères.

I-4 Rappels sur les théories de la cristallisation des polymères

Comme dans tout matériau, la cristallisation d'un polymère à partir d'une phase liquide procède en deux étapes : *la germination et la croissance*.

De façon globale, la cristallisation d'un polymère semi-cristallin peut être abordée par l'étude de la *cinétique de cristallisation*. Cette théorie suit l'évolution de la fraction volumique de polymère cristallisé en fonction du temps. Elle fait intervenir aussi bien les modes de germination et de croissance que la géométrie de la croissance (évolution de la géométrie des arrangements cristallins comme par exemple les sphérolites).

Il est cependant important de retenir que dans le cas des polymères, une *surfusion* est nécessaire pour assurer une cristallisation (germination+cristallisation) [19]. On définit la

surfusion comme étant la différence de température entre la température de fusion à l'équilibre du matériau considéré et la température de cristallisation.

Dans ce paragraphe, nous ne ferons qu'exposer succinctement les diverses notions présentées ci-dessus, en se limitant à quelques théories les plus usitées dans le cas notamment du polypropylène isotactique. Pour de plus amples précisions, les travaux de B. Monasse sont tout à fait recommandés [19].

Généralités sur les théories de la germination des polymères

Les théories de la germination des polymères sont issues de la théorie classique de la germination. Cette dernière a été adaptée par la suite aux systèmes condensés par Turnbull et Fisher, en 1949 [20] et ensuite aux polymères par Lauritzen et Hoffman en 1959 [6] et Binsbergen en 1969 [21].

Dans le cas des polymères cristallisables, les germes sont considérés comme étant des accollements d'entités parallélépipédiques, chacune d'elles contenant respectivement un fragment de macromolécule.

Il faut cependant distinguer deux types de germination :

- la *germination homogène* : ce phénomène physique a été modélisé par une théorie qui découle directement de la théorie classique de la germination. Les germes actifs apparaissent de façon spontanée dans le liquide surfondu (à une température inférieure à la température de fusion) [6]. *Le germe homogène est qualifié de primaire*. Il est généralement représenté par un parallélépipède à base carrée (cf figure 7), composé lui-même d'un certain nombre d'entités parallélépipédiques contenant chacune un fragment de macromolécule. Bien que ce type de germination ait été largement étudié, il reste rare dans les polymères et se produit dans des gammes de température très étroites, car les germes se forment la plupart du temps sur la surface de particules déjà existantes dans le polymère fondu, et c'est donc la germination hétérogène qui est la plus rencontrée.
- la *germination hétérogène* : Cette théorie dérive, elle aussi, de la théorie classique de la germination. Les germes actifs se forment à la surface de corps étrangers au polymère (impuretés, agents nucléants...) ou à la surface d'entités cristallines de même nature présentes dans le liquide surfondu (cas d'une cristallisation par autoensemencement) [21, 22]. *C'est ce type de germination qui est généralement prédominant dans une large gamme de température*.

Les germes hétérogènes sont appelés *secondaires* ou *tertiaires* selon leur nature. Le germe secondaire est créé par dépôt sur un substrat plan, le germe tertiaire par dépôt sur un substrat avec marche (cf figure I.7).

Les germes, qu'ils soient primaires, secondaires ou tertiaires, ont tous 2 surfaces d'extrémités, et 4 surfaces latérales. Ces dernières, d'un germe à l'autre n'ont cependant pas le même type d'interface, et les germes possèdent donc des énergies de surface globales différentes (\rightarrow enthalpies libres différentes). En effet, on peut remarquer (sans prendre en compte les dimensions des surfaces latérales qui sont susceptibles de varier en fonction du mode de germination envisagé) que les germes primaires possèdent 4 interfaces latérales en contact avec le liquide fondu. Les germes secondaires possèdent 3 interfaces germe-fondu, et 1 interface germe-substrat. Quant au germe tertiaire, il a 2 interfaces germe-fondu et 2 interfaces germe-substrat. (cf figure I.7)

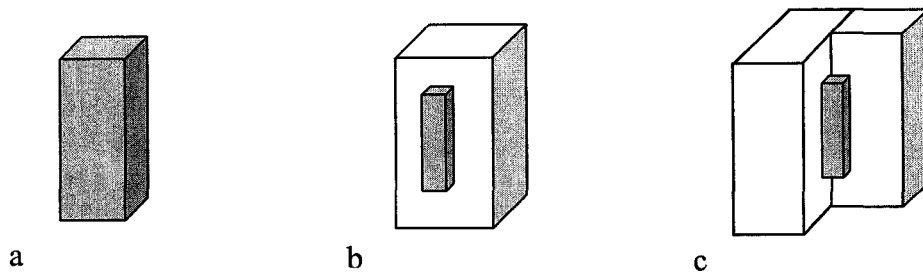


Figure I.7 : a) germe primaire, b) germe secondaire, c) germe tertiaire

Nous ne développerons pas les conditions thermodynamiques dans lesquelles se forme un germe critique que ce soit dans le cas de la germination homogène ou hétérogène, le sujet étant hors propos ici. Nous retiendrons seulement que le mode de germination le plus probable est celui dont la vitesse de germination est la plus grande. Ce sera donc celui qui aura la plus petite énergie d'activation (enthalpie libre d'activation). Cette énergie d'activation prend en compte l'enthalpie libre de cristallisation par unité de volume (qui dépend notamment de la surfusion et de l'enthalpie de fusion du matériau) et les énergies de surface [19].

Mode de croissance lamellaire

Les théories de la croissance cristalline associées aux polymères sont nombreuses et souvent complexes [19]. Ces théories doivent cependant prendre en compte d'une part le mécanisme de croissance latérale des cristaux mais aussi l'organisation de la chaîne aux surfaces d'extrémité.

De façon générale, les théories de croissance cristalline sont en accord sur le mode croissance latérale. Elles s'appuient sur la théorie de la germination hétérogène et considèrent que le recouvrement d'une face cristalline se fait par un processus de dépôt séquentiel de germes secondaires et/ou tertiaires à partir d'un germe critique secondaire.

Néanmoins, plusieurs modèles d'organisation des chaînes macromoléculaires à la surface des lamelles cristallines ont été proposés (modèle de chaînes étendues, modèle de repliement serré... [19]).

Actuellement, la théorie la plus utilisée et reconnue est *la théorie d'Hoffman (1983) qui considère que le mécanisme élémentaire permettant de décrire la cinétique de cristallisation est le repliement de chaînes avec rentrées adjacentes* [23].

En effet, selon cette théorie, l'organisation cristalline la plus stable thermodynamiquement est celle pour laquelle les chaînes sont étendues, mais la cinétique favorise le repliement [6]. En effet, lorsque les macromolécules sont suffisamment flexibles (groupements latéraux pas trop encombrants) elles auront tendance à retourner plusieurs fois dans le cristal, car l'incorporation de parties de la chaîne à l'intérieur du cristal abaisse l'énergie libre globale du système.

La théorie d'Hoffman distingue *trois régimes de croissance lamellaire*. Ces régimes diffèrent, plus particulièrement, selon la nature des nouveaux germes cristallins (secondaires et/ou tertiaires) déposés sur la surface de croissance de la lamelle vis à vis des autres germes déjà présents sur cette dernière. Il est cependant important de remarquer qu'une fois les germes activés dans la phase de germination, la vitesse de croissance des lamelles est alors constante à une température de cristallisation donnée [24], [25].

→ Mode de dépôt latéral

Dans *le Régime I*, le nombre de germes tertiaires est très important devant les germes secondaires car la vitesse de germination tertiaire est supérieure à la vitesse de germination secondaire. Ainsi le germe tertiaire se dépose latéralement en venant compléter la couche existante (cf figure I.8).

Dans *le Régime II*, le nombre de germes secondaires est comparable au nombre de germes tertiaires. Le remplissage d'une couche est donc en compétition avec la formation de nouvelles couches. Le front de croissance de la lamelle aura donc un aspect beaucoup plus irrégulier qu'en Régime I.

Dans *le Régime III*, la proportion de germes tertiaires est minoritaire devant celle de germes secondaires. La création de nouvelles couches devient donc un mécanisme majoritaire.

De plus, la vitesse de germination secondaire possède une dépendance en température beaucoup plus importante que la vitesse de germination tertiaire [26], *ces régimes existent dans des domaines de température distincts* : à basse température (haute surfusion) le mécanisme de dépôt est du type Régime I alors qu'à haute température (basse surfusion) il est du type Régime III.

→ **Repliement des chaînes**

La théorie d'Hoffman considère que l'organisation des chaînes à la surface des lamelles se fait selon un mécanisme de repliement des chaînes macromoléculaires mais dont la régularité dépend du régime de croissance envisagé. *Les repliements des chaînes seront à rentrée adjacente en Régime I (repliement serré des chaînes), alors qu'ils seront plutôt du type non adjacent, voir non rentrant dans le Régime III (cf figure I.8).*

Un repliement non adjacent pourra notamment donner lieu à la formation de molécules liantes ('tie-molécules') interlamellaires voire intersphérolitiques [11, 12].

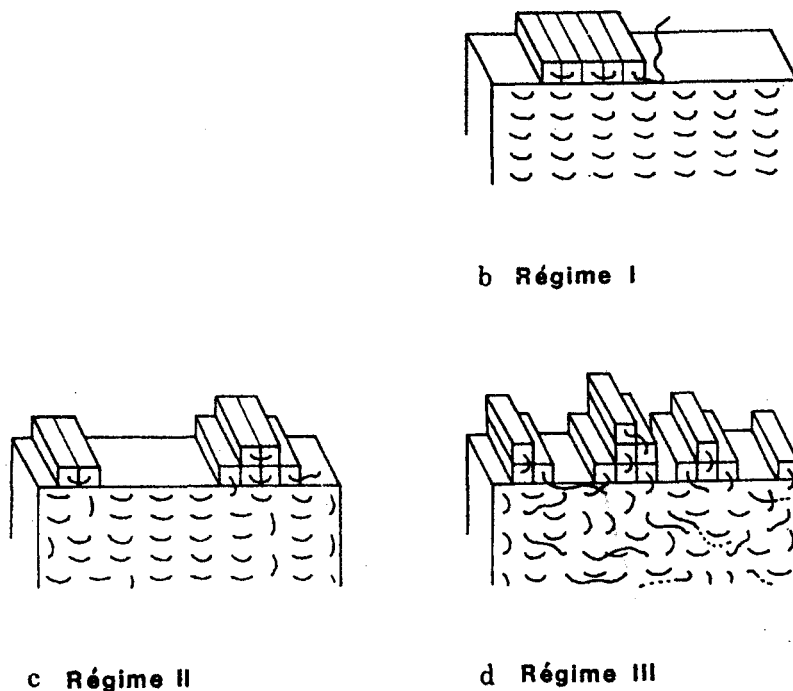


Figure I.8 : Régimes de croissance prévus par la théorie d'Hoffman (d'après [19])

Quelques remarques et critiques sur la théorie de croissance cristalline par germination secondaire et tertiaire

Nous venons d'exposer brièvement le mécanisme de croissance cristalline basé sur la théorie de Lauritzen et Hoffman [6]. Bien que cette dernière soit largement utilisée, ce n'est pas un modèle unique et accepté de tous. A titre d'exemple, ce modèle est limitatif, dans le sens où le dépôt d'une chaîne macromoléculaire sur une face de croissance est représenté par le dépôt d'un bloc parallélépipédique. Ce modèle ne prend donc pas en compte la configuration et la conformation de la macromolécule, qui dépendent notamment fortement de la répartition des groupements latéraux le long de l'axe des chaînes. Cette hypothèse fait que des différences de symétrie de dépôt au niveau des fronts de croissance lamellaire ne sont pas

perceptibles avec la théorie de Lauritzen et Hoffman. Ce phénomène est mis en avant dans les travaux effectués par B. Lotz et al sur les mailles trigonales frustrées [27]. D'un autre côté, le modèle d'Hoffman met clairement en évidence la présence de différents régimes de croissance en fonction de la température de cristallisation. Cette thermodépendance de la cinétique de croissance a été vérifiée expérimentalement sur des polymères (notamment le PPI) et copolymères [19]. De plus, le modèle d'Hoffmann de 1983 [23] a l'avantage de donner une approche mixte (entre le modèle lamellaire à repliements serrés (Hoffmann (1964) [28]) et le modèle lamellaire à repliement au hasard (Fischer et al (1963) [29] et Flory (1962) [30]) de l'organisation des extrémités des chaînes macromoléculaires à la surface des lamelles. Comme nous l'avons vu auparavant, la proportion de chaînes à rentrées non adjacentes voire non rentrantes varie avec la température de cristallisation (et donc le régime de croissance).

Concernant les théories alternatives à la théorie de Lauritzen et Hoffman, il convient de citer, à titre d'exemple, les travaux récents de Strobl et al [31, 32]. Ces derniers mettent en avant un mécanisme de croissance lamellaire, ne s'appuyant pas nécessairement sur le dépôt séquentiel de germes secondaires ou tertiaires sur la face de croissance, et le repliement à rentrées adjacentes. Des expériences, menées notamment sur le polypropylène syndiotactique par diffraction R.X. aux petits angles et par microscopie à force atomique [31], semblent mettre en évidence une croissance lamellaire en deux étapes : la première étape concerne la formation de petits blocs cristallins ('native crystallites') plus ou moins parfaits (épaisseurs variables), qui sont, dans un deuxième temps incorporés, par un processus de relaxation, dans la lamelle finale. Ce mode de croissance serait à l'origine de la sous-structure 'granuleuse' des lamelles cristallines (observées par M.F.A.), qui seraient composées d'un assemblage de nano-blocs cristallins.

Quelques mots sur les notions de densités d'enchevêtrement et leur évolution au cours de la cristallisation

Nous venons de voir que les extrémités des chaînes pouvaient s'organiser différemment selon le type de croissance. Cependant, la cristallisation s'effectue à partir d'un état fondu isotrope possédant une certaine densité d'enchevêtrement, fonction de son poids moléculaire. On peut se demander, lors du processus de cristallisation par repliement des chaînes sur le front de croissance lamellaire, si les nœuds d'enchevêtrement sont incorporés ou non dans le cristal ou si ceux-ci disparaissent suite à un processus de désenchevêtrement par reptation des macromolécules (avant incorporation dans le cristal).

Des expériences par diffusion de neutrons ont été effectuées par diverses équipes afin de répondre à ces questions [33-35]. Les résultats provenant de ces travaux montrent que l'arrangement topologique des chaînes dans les régions non-cristallines (amorphes) est

identique à celui existant dans le fondu initial du polymère. En effet, le rayon de gyration des chaînes ne change pas entre les deux états.

A quelques exceptions près, il semblerait donc que les nœuds soient rejetés à l'extérieur du cristal et réunis dans la phase amorphe.

Face à cette constatation, on comprend que ce type de configuration est incompatible avec une organisation des extrémités des chaînes à repliement serré (régime I) [34]. Il est donc probable que la conservation d'une grande partie de la densité d'enchevêtrements par rejet des nœuds dans la phase amorphe soit un processus valable pour les régimes de croissance du type II et III possédant un taux de chaînes à rentrées non adjacentes important. Néanmoins, en régime I, il doit se produire un mécanisme de désenchevêtrement (par reptation) afin d'assurer un repliement régulier et serré des chaînes macromoléculaires. Toutefois à ce jour, ce processus n'a pas été mis clairement en évidence de façon expérimentale.

Finalement, la figure I.8bis répertorie les diverses organisations des chaînes macromoléculaires à la surface d'une lamelle cristalline.

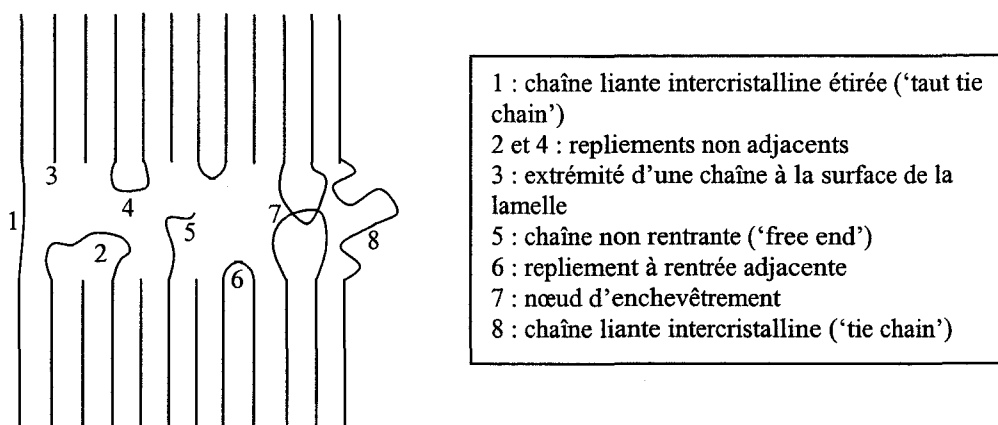


Figure I.8bis : Organisations possibles des chaînes macromoléculaires à la surface des lamelles cristallines

Cinétique globale de cristallisation

Nous venons de rappeler succinctement les aspects fondamentaux des théories de la germination et de la croissance cristalline. Les théories globales de cristallisation permettent quant à elles, de décrire l'évolution de la fraction cristallisée au cours du temps. Elles prennent en compte les mécanismes de germination et de croissance précédemment étudiés ainsi que la géométrie de la croissance cristalline.

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire la cinétique de transformation d'un milieu avec des entités de forme géométrique donnée.

Nous avons vu que les polymères semi-cristallins s'organisaient en sphérolites. De plus, la vitesse de croissance de ces entités cristallines ne dépend que de la température et est constante à température fixée. *Les théories de cinétique globale de cristallisation sont donc applicables à ces polymères en considérant une géométrie cristalline sphérique.* Néanmoins, ces théories sont conçues à l'origine pour des entités totalement cristallines. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la théorie ne calcule donc pas la fraction volumique cristallisée (généralement toujours inférieure à 1 de par la nature semi-cristalline des polymères) mais *la fraction volumique transformée en sphérolites qui, elle, varie bien entre 0 et 1.*

Les théories de cinétique globale de cristallisation des polymères semi-cristallins essaient de rendre compte des conditions proches de la mise en œuvre de ces matériaux. Elles traitent donc plus particulièrement le cas des cristallisations isothermes et anisothermes.

La *théorie d'Avrami* [36] et *d'Evans* [37] traite le cas de la cristallisation isotherme. Il faut cependant noter que la théorie d'Avrami est une théorie générale qui a été adaptée et appliquée au cas de la cristallisation isotherme des polymères semi-cristallins en considérant le développement d'entités cristallines sphériques.

Cette théorie donne la relation simplifiée suivante afin d'obtenir la fraction volumique $\alpha(t)$ transformée en fonction du temps t .

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k.t^n)$$

n est appelé le coefficient d'Avrami. La valeur de ce coefficient est entière et comprise entre 1 et 4. Elle détermine si la germination est du type homogène ou hétérogène, et prend en compte la dimensionnalité de la croissance.

k est la constante de vitesse de la transformation isotherme. Elle dépend des paramètres de germination (vitesse de germination ou nombre de germes initiaux), de la vitesse de croissance et de la géométrie de la croissance.

La *théorie d'Ozawa* [38] concerne la cristallisation lors d'un refroidissement à vitesse constante. Ce modèle reprend les mêmes hypothèses de base fixées par Evans [37] pour le modèle isotherme (ex. : équiprobabilité de la germination et de la croissance dans toutes les directions de l'espace de croissance). La modélisation nous donne l'évolution, à vitesse de refroidissement constante dT/dt , de la fraction volumique transformée $\alpha(T, dT/dt)$, à la température T :

$$\alpha(T, \dot{T}) = 1 - \exp\left(-\frac{\chi(T)}{\dot{T}^n}\right)$$

où n est le coefficient d'Avrami.

$\chi(T)$ est une fonction qui dépend de la géométrie des entités considérées et de l'évolution avec la température des paramètres quantifiant la germination et la croissance.

Monasse et al ont notamment révisé ce modèle en prenant en compte les thermodépendances de la vitesse de croissance [40, 39] et de la vitesse de germination [39].

Nous allons maintenant, à l'aide de ces données générales sur les polymères semi-cristallins, étudier plus précisément le cas du polypropylène isotactique.

II - Structure du polypropylène isotactique

Le polypropylène est un thermoplastique semi-cristallin, appartenant à la famille des polyoléfines, formé de chaînes linéaires constituées de motifs propylène (cf figure I.1).

Dans la suite de cette étude nous ne considérerons que le polypropylène isotactique (PPi) (cf figure I.1). Dans le PPi, les taux de cristallinité sont supérieurs à 50%.

La forme de plus faible énergie d'une chaîne du PP isotactique est celle d'une hélice régulière enroulée à droite ou à gauche, comportant trois monomères par tour d'hélice de type 3_1 (cf figure I.2) [41].

II-1 Les structures cristallines

Le polypropylène est un polymère polymorphique. En effet, plusieurs empaiquetages d'énergie voisine sont susceptibles d'exister, voire même de coexister, pour une même conformation de la chaîne.

Le polypropylène isotactique possède ainsi trois formes cristallines distinctes : la structure monoclinique α , la structure trigonale 'frustrée' β , et la structure orthorhombique γ .

Structure α

La structure cristallographique α est connue depuis les années soixante [41], elle a été déduite à partir d'expériences en R.X.. Les chaînes s'organisent suivant une structure monoclinique : $a = 6.65 \text{ \AA}$, $b = 20.80 \text{ \AA}$, $c = 6.5 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.8^\circ$ avec des couches parallèles au plan ac formées d'hélices isochirales. Par contre, 2 couches successives dans les plans (040) sont antichirales.

Ainsi chaque chaîne possède trois chaînes énantiomorphes proches voisines et deux chaînes isomorphes (cf figure I.9, page suivante).

La structure α monoclinique est la forme la plus stable thermodynamiquement et possède la compacité la plus dense : $\rho = 0.936 \text{ g/cm}^3$ [42].

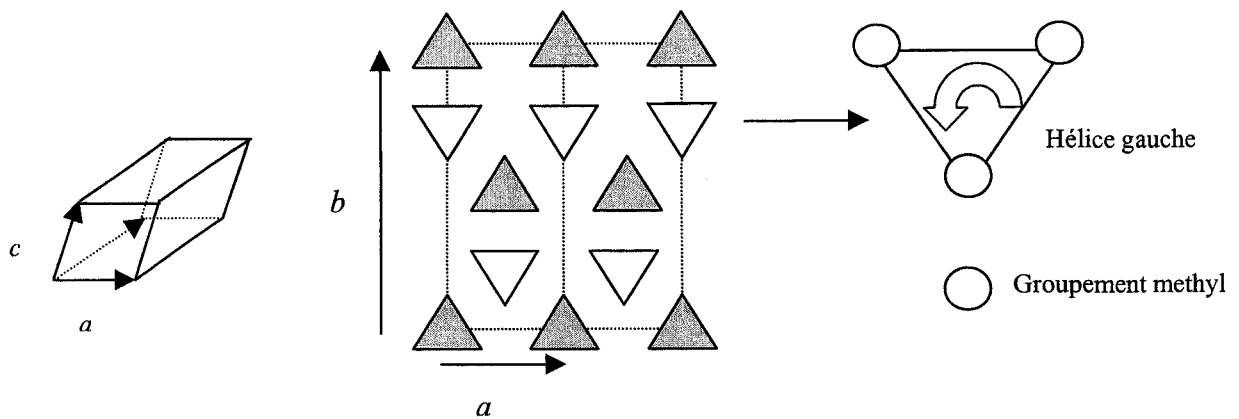


Figure I.9 : Maille tridimensionnelle et représentation schématique dans le plan (001) de la structure monoclinique de la phase α . Les triangles pleins représentent les hélices droites, les triangles vides sont des hélices gauches. L'axe c est confondu avec l'axe des chaînes, cependant dans cette représentation bidimensionnelle nous supposons l'axe c perpendiculaire au plan (001) afin de simplifier le schéma.

Structure β

La structure β est métastable du point de vue thermodynamique (son point de fusion ($\sim 155^\circ\text{C}$) est en effet inférieur à celui de la structure α ($\sim 170^\circ\text{C}$)). Cette structure a été identifiée en 1959, par Keith et Padden à partir d'observations en microscopie optique et d'expériences de diffraction X [43]. Néanmoins, depuis cette date la détermination exacte de sa structure cristallographique se poursuit.

En 1968, Turner-Jones et Cobbold [44] proposent un empilement des chaînes suivant une maille hexagonale ($a = b = 19.08 \text{ \AA}$, $c = 6.49 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Dans ce type d'arrangement, les hélices sont toutes strictement isochirales. Néanmoins, une organisation des chaînes macromoléculaires suivant une maille hexagonale, en domaine strictement isochiral est difficilement conciliable au point de vue énergétique.

En 1994, deux équipes proposent un nouveau modèle : les chaînes s'organisent suivant une maille trigonale 'frustrée' [45, 46]. Ce concept de 'frustration' a été introduit en 1977 par Toulouse [47] afin de décrire les conflits créés par la proximité de 2 spins magnétiques voisins antiparallèles au sein d'une maille hexagonale. Depuis ce modèle a été affiné par Dorset et Lotz [48]. Dans ce nouvel arrangement, *les chaînes sont disposées dans une maille trigonale à l'intérieur de laquelle trois hélices isochirales adoptent un empilement 'frustré' : leur orientation azimuthale est différente.*

Cette caractéristique structurale provient du fait que deux hélices maximisent leurs interactions au dépend de la troisième [27]. Par conséquent, la troisième hélice est 'frustrée'

car elle n'est pas dans son environnement idéal. Cependant, deux formes d'empaquetage 'frustré' ont été répertoriées et sont définies à partir de l'orientation de l'un des groupements CH₃ de chacune des 3 hélices. Il faut donc distinguer la forme *NEE* (*Nord-Est-Est*) et la forme *NWW* (*Nord-West-West*) (cf figure I.10). Ces deux structures 'orientées' possèdent un empaquetage d'énergie similaire et peuvent coexister dans le même cristal [49].

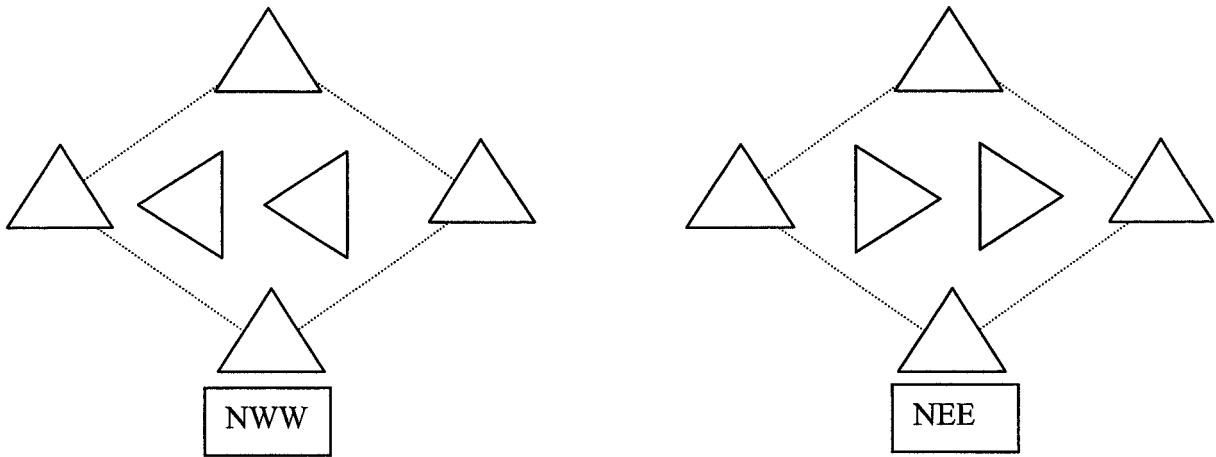


Figure I.10 : Maille trigonale du PPI β dans le plan (001) avec une structure 'frustrée' NEE et NWW d'après [27].

Toutefois, des recherches concernant la détermination exacte de la structure cristallographique β et de ses orientations sont toujours en cours. Il semblerait d'ailleurs que les formes NEE et NWW soient moins nettes que dans d'autres structures frustrées [48] car les interactions des groupes méthyle deviennent importantes. De plus, il se pourrait qu'une forme NSS puisse être générée localement en plus des formes NEE et NWW [49].

Cette structure β possède une densité de $\rho=0.92\text{g/cm}^3$ [42], inférieure à la densité de la structure α .

Structure γ

Cette structure a été mise en évidence par Turner-Jones et al [50], ainsi que par Addink et Beintema [51] à partir de relevés de diffraction X. Diverses études ont été menées pour en effectuer une caractérisation, notamment par Lotz et al [52], Brückner, Meille et al [53, 54], Campbell, Phillips et Mezghani [55, 56]. L'arrangement cristallin de cette structure est orthorhombique. Les paramètres du réseau sont : $a = 8.54 \text{ \AA}$, $b = 9.93 \text{ \AA}$, $c = 42.41 \text{ \AA}$ (cf figure I.10bis).

Néanmoins, cette structure cristallographique ne peut-être obtenue que sous certaines conditions : faible poids moléculaire du PPI, cristallisation sous très fortes pressions (100 à 200 MPa). Elle est donc tout à fait minoritaire, voire inexistante dans les matériaux habituellement cristallisés à partir de l'état fondu.

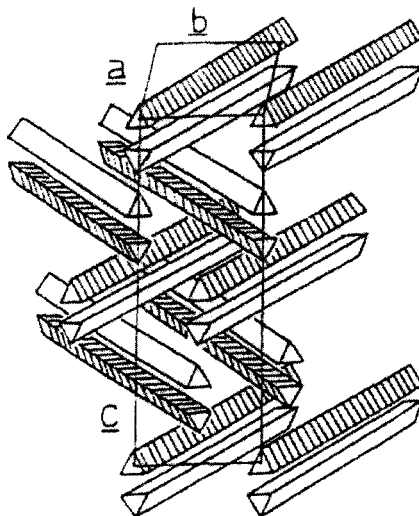


Figure I.10bis : Maille orthorhombique de la structure γ du polypropylène isotactique (d'après [53]). La chiralité des hélices adjacentes est de signe opposé si les axes des chaînes dans 2 couches successives sont parallèles. Par contre, si les axes des chaînes de 2 couches successives font un angle de 80° entre eux, les hélices sont antichirales.

II-2 Morphologies des structures cristallines α et β

Comme nous l'avons vu précédemment, lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin, il se forme des superstructures à symétrie sphérique appelées sphérolites. Le polypropylène isotactique possède cependant une particularité notoire à savoir que les sphérolites de structure cristallographique α et β ne s'initient pas de la même manière et ont une morphologie lamellaire très différente. *A une structure cristallographique précise, il correspond donc une morphologie cristalline distincte.*

Concernant les sphérolites β , ces derniers s'initient à partir d'axialites, selon le cheminement commun à la majorité des sphérolites semi-cristallins (décrit précédemment au §I.3.1). Ils sont formés de lamelles radiales pouvant néanmoins se 'torsader' de manière plus ou moins coopérative lors de leur croissance radiale à partir du centre de nucléation [57].

Les sphérolites α se développent généralement à partir de quadrites : entités cristallines composées de lamelles radiales et tangentielles.

Les domaines d'existence et les mécanismes de germination/croissance des diverses morphologies cristallines α et β seront développés plus amplement dans le paragraphe §II.3.

Les quadrites – Branchement lamellaire

En 1966, Khoury [58] observe les précurseurs dendritiques des sphérolites α obtenus par cristallisation de films à partir de solutions diluées dans un solvant (0.75-10%) et refroidies lentement jusqu'à la température ambiante (0.5°C/min). Il met en évidence le caractère particulier du développement des sphérolites α : ceux-ci s'initient à partir de quadrites (cf figure I.11).

Une quadrite a une forme parallélépipédique comme le montre la figure ci-dessous. Elle est composée d'un treillis dense de lamelles qui traversent le parallélépipède rectangle diagonalement (l'angle entre la direction des lamelles étant de 100°). Olley et Bassett [59] ont montré, pour des températures inférieures à 155°C, que l'évolution progressive de ces quadrites conduisait à une symétrie sphérique, par courbure des côtés, donnant ainsi naissance aux sphérolites α .

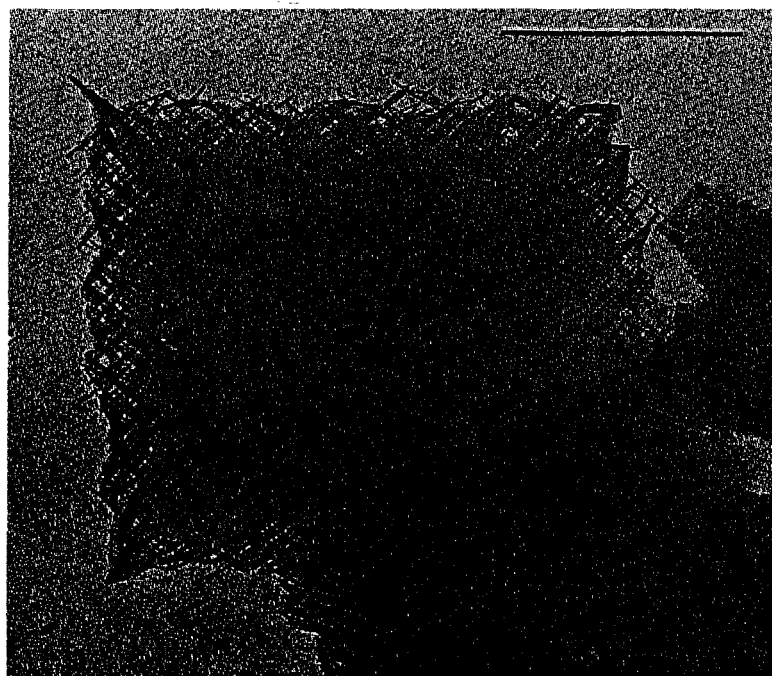


Figure I.11 : Développement d'une quadrite (Khoury, 1966)

Remarque : Il est important de retenir que la formation de quadrite est fortement liée à la température de cristallisation mais aussi à la présence de défauts configurationnels de la chaîne macromoléculaire, c'est-à-dire au pourcentage d'isotacticité [60].

Khoury a proposé un modèle de branchement possible entre les deux directions lamellaires : les lamelles 'filles' pourraient croître par épitaxie sur les faces (001) des lamelles

'mères'. Il suppose aussi que l'axe c des chaînes est décalé de 10° par rapport à la normale des surfaces des lamelles. Cependant Lovinger a démontré en 1983 que les chaînes sont parfaitement perpendiculaires à la surface de repliement [61], remettant en cause le modèle de Khoury.

De leur côté, Padden et Keith ont observé les branchements sur des quadrites obtenues par cristallisation à partir de solutions concentrées [62]. Selon leurs conclusions, les branchements se font sur les faces (010) des lamelles plutôt que sur les surfaces de repliement. Un tel mécanisme épitaxique est rendu possible en faisant correspondre aux axes a et c des lamelles 'mères' les axes c et a des lamelles 'filles' (ceci engendre un décalage entre les deux réseaux de moins de 2 %) (cf figure I.12). Plus tard, les mêmes auteurs [63] suggèrent que cette épitaxie est facilitée par dépôt sur les faces (010) de la structure orthorhombique γ .

Géométriquement, l'épitaxie s'avère plus favorable, à cause des paramètres de maille de la structure γ (décalage réduit à 0,6 %).

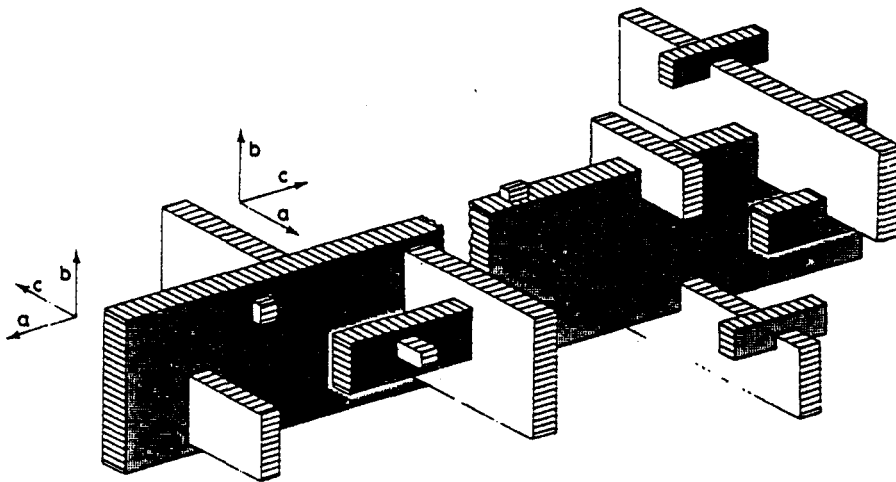


Figure I.12 : Modèle de Khoury (à gauche) et de Padden et Keith (à droite) pour l'interprétation du branchement dans la structure α . Les lamelles radiales sont grisées, les tangentielles sont blanches.

Finalement, ce n'est qu'en 1986 que Lotz et Wittmann [64] proposent un modèle permettant d'expliquer le mode de branchement de la structure α sans qu'il y ait un décalage dû à la superposition des deux réseaux sur la surface de branchement et sans qu'il y ait intervention de la structure γ dans ce processus.

Les branchements sont dus à une épitaxie de lamelles 'filles' sur les faces (010) de lamelles 'mères'. Ce branchement peut s'effectuer par rupture de la séquence d'hélices alternées droite et gauche dans les plans successifs (040). Un simple raisonnement géométrique montre alors qu'une telle épitaxie est possible quand les hélices des chaînes se déposent à 100° des axes des hélices du substrat (lamelles 'mères'). Dans ce cas d'épitaxie, l'hélice 'fille' qui se dépose et l'hélice mère sont isochirales.

Ce modèle permet d'expliquer simplement ce type de branchement, et notamment la formation de la structure γ [65]. Ce mécanisme de croissance est particulier à la structure α du PPI, et n'a jamais été observé dans d'autres polymères.

Par la suite, des observations en microscopie à force atomique ont permis de confirmer la validité du modèle établi par Lotz et Wittmann [66-68].

Nous venons donc de voir qu'à deux structures cristallographiques α et β correspondent 2 morphologies cristallines spécifiques. De plus ces morphologies sont susceptibles de varier en fonction des conditions de cristallisation comme nous allons maintenant le voir en nous intéressant plus particulièrement à la cristallisation du PPI à partir de l'état fondu.

II-3 Cristallisation de la structure α et β du polypropylène isotactique

Les structures α et β du polypropylène isotactique, comme nous venons de le voir n'ont pas les mêmes morphologies cristallines. Leurs mécanismes de germination et de croissance cristalline ne sont pas identiques.

Des travaux récents menés essentiellement par Varga [69, 70] et approfondis par Lotz et al [71-73] ont, de plus, mis en évidence des phénomènes de transition de croissance entre chacune des deux structures à des températures déterminées. L'ensemble de ces propriétés fait que la cristallisation du PPI (et les processus qui l'accompagnent) s'avère relativement complexe.

Classification des morphologies cristallines en fonction de la température de cristallisation

Grâce notamment aux propriétés biréfringentes des sphérolites, Padden et Keith [43, 74] ont été les premiers à mettre en évidence la présence de 5 types de sphérolites différents pouvant être formés par cristallisation isotherme à partir de l'état fondu (ou par évaporation) dans la gamme de 110°-148°C.

Ils ont distingué trois types de sphérolites α selon leur température de cristallisation :

- Le *sphérolite α_I* , de biréfringence positive, ayant une température de cristallisation $< 134^\circ\text{C}$.
- Le *sphérolite α_{II}* , de biréfringence négative, ayant une température de cristallisation $> 138^\circ\text{C}$.
- Le *sphérolite α_{mixte}* où comme son nom l'indique, la biréfringence peut être positive ou négative et son domaine d'existence est compris entre 134°C et 138°C.

Ils ont recensé deux types de sphérolites β :

Le *sphérolite* β_{III} , de biréfringence négative, ayant une température de cristallisation $< 126^\circ\text{C}$. Il se caractérise par l'apparition d'un croix de Malte entre polariseur et analyseur croisés (cf figure I.6).

Le *sphérolite* β_{IV} , de biréfringence négative, ayant une température de cristallisation comprise entre 126 et 132°C . La particularité de ce type de sphérolite réside dans l'apparition d'anneaux concentriques lorsque l'on regarde le sphérolite par transmission en microscopie optique entre analyseur et polariseur croisés. Ce phénomène met en évidence une rotation coopérative hélicoïdale des lamelles le long de la direction radiale de croissance. Dans le cas des sphérolites β_{III} , il existe également une rotation hélicoïdale des lamelles mais elle ne s'effectue pas de manière aussi coopérative.

Cette répartition en famille de sphérolites est toujours d'actualité même si certaines limites d'existence ont été plus ou moins modifiées au cours du temps (notamment par Norton et Keller en 1985 [57]). Cela est probablement dû aux variations des caractéristiques moléculaires de chaque type de polypropylène isotactique étudié [70].

De plus en 1998, Awaya [75] a détecté aussi la formation de nouveaux types de sphérolites α lorsque la température de cristallisation est relativement élevée. Entre 143°C et 153°C , il a observé la présence de 'pseudo-positive', 'pseudo-négative', 'neo-mixed', 'high-température positive', 'flower-like' sphérolites α .

Nous allons maintenant à l'aide des concepts de germination et de croissance examiner pourquoi les morphologies cristallines citées ci-dessus apparaissent dans des domaines de températures aussi distincts.

Type de germination de la structure α et β

Germination Hétérogène

Dans toute la gamme de températures généralement utilisée (entre $\sim 100^\circ\text{C}$ et $\sim 140^\circ\text{C}$) où se produit la cristallisation du polypropylène isotactique, la vitesse de germination de la structure β est inférieure à celle de la structure α .

Par conséquent, si l'on refroidit le polypropylène isotactique depuis l'état fondu, la structure α est d'abord nucléée et si le refroidissement est suffisamment lent, il se peut que l'échantillon cristallise entièrement sous forme de sphérolites α avant même que soit atteint le domaine de température où la structure β peut être nucléée.

Ainsi, dans le cas d'un PPI pur, la condition nécessaire pour que la structure β se développe, est un refroidissement rapide jusqu'au domaine d'existence de cette dernière.

Nous verrons plus tard que l'ajout d'agents nucléants β au polymère fondu pur peut faciliter cette nucléation.

Germination homogène

Comme nous l'avons exposé dans le paragraphe précédent §I.4, la germination homogène dans les polymères semi-cristallins est très rare et lorsque cette dernière existe elle se produit à des températures précises.

Ainsi, une germination homogène profuse en phase α a été mise en évidence aux alentours de 80°C [76]. Aucune recherche ultérieure sur ce phénomène ne semble avoir été tentée à ce jour.

Vitesse de croissance des morphologies cristallines α et β

→Entre 105° et 141°C

Bien que la structure β soit thermodynamiquement métastable par rapport à la structure α , elle possède néanmoins, sur la gamme de cristallisation habituelle, une vitesse de croissance largement supérieure par rapport à la structure α (de 20% à 70%) en fonction de la température de cristallisation [74, 77]. Lotz et al [73] ont montré que cet effet provient de la structure particulière β qui engendre une plus faible énergie libre de surface latérale comparée à la phase α [74, 70]. Ces différences de vitesse de croissance se manifestent par la présence de frontières intersphérolitiques curvilignes entre les sphérolites α et β (cf figures I.13 et I.6).



Figure I.13 : Limites intersphérolitiques curvilignes entre les sphérolites α (sombres) et β (clairs). La plus grande vitesse de croissance de la phase β peut donner lieu à des morphologies sphérolitiques α en 'goutte'.

Même si la vitesse de germination de la structure β est inférieure à celle de la structure α à des températures inférieures à 140°C, c'est le fait que la phase β possède une vitesse de croissance supérieure à la phase α qui lui permet de se développer dans cette gamme de températures.

Ainsi, par exemple à $T_c = 125^\circ\text{C}$, les germes β sont beaucoup moins nombreux que les germes α mais se développent plus vite que ces derniers : il en résulte une fraction volumique en sphérolites β pouvant dépasser les 10%. Cependant, la fraction volumique de structure β est toujours faible par rapport à la structure α , même dans les conditions optimales de cristallisation.

Il existe des températures de transition de croissance entre les deux structures:

- Au-dessus d'une température critique de 141°C (faible surfusion), Varga [69] a montré que la vitesse de croissance de la structure α est supérieure à celle de la structure β .
- Entre une température de 100-105°C et 80°C (germination homogène), la vitesse de croissance de la structure α est aussi supérieure à celle de la structure β .

Varga [69] a été le premier à remarquer un comportement inhabituel lorsque l'on passe en-dessous de la température de 100°C après cristallisation. Cependant c'est Lotz et al [71-73] qui l'ont assimilé à une transition de croissance $\beta \rightarrow \alpha$ à basses températures. Lors du refroidissement depuis l'état fondu, lorsque la température de l'échantillon passe en dessous de 100-105°C, il se forme des germes potentiels de phase α à la surface des sphérolites β . Il se produit alors une sorte de phénomène de 'décoration' des faces inter et intra sphérolitiques de phase β par des nucléi α .

Un phénomène similaire se produit lorsque l'on chauffe un échantillon au-dessus de la température de transition de croissance à 141°C. Il semblerait néanmoins que la 'contamination' par les nucléi α soit nettement plus dense lors de la transition basse température (100°C) que lors de la transition haute température (141°C) [72, 73].

La figure I.14 résume l'évolution des vitesses de croissance respectives de la phase α et β en fonction de la température de cristallisation.

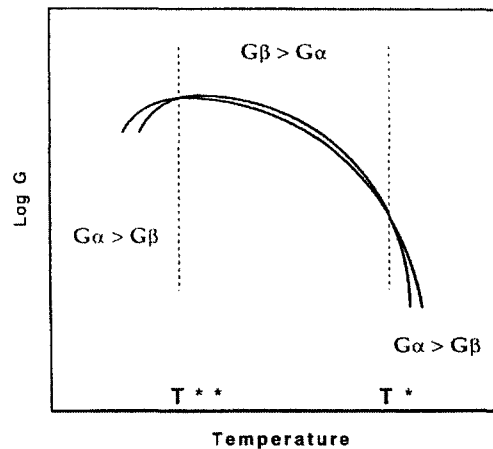


Figure I.14 : Logarithme des vitesses de croissance de la phase α et β lors d'une cristallisation isotherme (d'après [73]). $T^{**}=100-105^{\circ}\text{C}$ et $T^*=141^{\circ}\text{C}$.

Origine des germes α provenant de la bifurcation de croissance

Fujiwara [78] suggère que la formation des germes α créés lors des transitions de croissance provient d'une cristallisation secondaire du matériau interlamellaire amorphe en phase α lors du refroidissement, et ceci sans tenir compte de la structure cristalline voisine en phase β . Ainsi, même après l'envahissement complet de l'échantillon par les sphérolites β , il resterait suffisamment de matériau cristallisable pour créer des germes α . Du fait de cette surcroissance, les cristallites ainsi formés peuvent être localisés aussi bien dans la phase amorphe interlamellaire que le long des cristallites β .

Lotz et al [73] sont en accord avec ce phénomène de cristallisation secondaire. Ils s'appuient notamment sur un résultat obtenu par Varga [69]. Ce dernier a montré que le taux de germes α formés diminue de façon significative lorsque l'on recuit un échantillon à une température supérieure à 100°C , sans être au préalable passé sous cette température de transition de croissance lors de la cristallisation. Ce recuit ne laisse donc pas ou peu de matériau cristallisable dans l'échantillon et ainsi peu de germes α peuvent être formés par cristallisation secondaire lors du refroidissement à température ambiante.

Lotz [73] précise aussi que ces germes α , bien que pouvant être très nombreux, ne constituent qu'une faible fraction du matériau cristallisé. Cette fraction serait donc indétectable par les techniques habituelles d'observation (diffraction R.X., microscope optique...).

Fujiwara suggère aussi que ces nucléi α pourraient avoir une origine mécanique. Lors du refroidissement de l'échantillon, il peut en effet se produire un phénomène de contraction thermique. Lors du refroidissement, la contraction thermique provient du fait que la phase cristalline et amorphe interlamellaire n'ont pas le même coefficient d'expansion thermique du

fait de leur organisation structurale différente [79]. Selon l'auteur, cette contraction thermique peut exercer une contrainte locale sur les molécules liens interlamellaires ce qui a pour effet de les aligner entre les 2 lamelles et de générer un grand nombre de nucléi α .

Remarque : La présence de ces germes α préformés peut jouer un rôle non négligeable lors d'une recristallisation ou lors d'une chauffe. Lors du recuit par exemple, la phase β va fondre partiellement ou intégralement selon la température de recristallisation choisie, mais les nucléi α provenant de la transition basse température, eux, ne fondront pas. Ils joueront par contre le rôle de germes pendant le refroidissement final : la recristallisation s'effectuera donc en phase α . On parle d'une recristallisation $\beta \rightarrow \alpha$. Lors de la chauffe, il y a des phénomènes de recristallisation partielle, ce qui se manifeste par l'apparition d'épaulements sur les pics de fusion de la phase α et β .

Front de croissance lamellaire

Comme leur maille cristallographique diffère, les 2 structures n'ont pas le même front de croissance.

La face (110) semble être le front de dépôt privilégié de la structure β .

La face (040) est le front de croissance rapide de la structure α [64].

Rôle de la température de cristallisation sur les caractéristiques morphologiques locales des sphérolites α et β

Alors que les sphérolites β présentent une biréfringence hautement négative (comme la majorité de sphérolites de polymères semi-cristallins), les sphérolites α selon leur température de cristallisation ont une biréfringence négative plus faible (type α_{III}), voire positive (type α_I) (cf classification plus haut). Ce comportement inhabituel de la biréfringence des sphérolites α est le résultat du branchement lamellaire en quadrite (cf paragraphe II.2). La biréfringence des sphérolites α dépend de la proportion relative de lamelles radiales et tangentielles [62, 80].

Cette biréfringence est positive lorsque la proportion de lamelles tangentielles est élevée ('treillis' lamellaire dense lorsque les cristallisations isothermes s'effectuent entre 134°C et 110°C). Dans la gamme de températures allant de 110°C à 90°C, peu d'études ont été menées actuellement et nous ne possédons pas d'informations précises. Par contre, La biréfringence tend à diminuer et devenir négative, lorsque la densité de branchement décroît (c'est-à-dire en allant des températures de cristallisation isotherme de 134°C à 150°C, mais aussi dans un domaine de température entre 90°C et 80°C [72]).

Cette variation de biréfringence entre 110°C et 150°C et donc de morphologie locale, peut s'expliquer, au travers des régimes de croissance lamellaire de la théorie d'Hoffman (cf

paragraphe I.4) qui diffèrent de par leur mécanisme de dépôt des germes sur la face de croissance et l'organisation des extrémités des chaînes à la surface des lamelles.

La figure I.15 représente la variation de la vitesse de croissance des sphérolites α en fonction de la température de cristallisation isotherme.

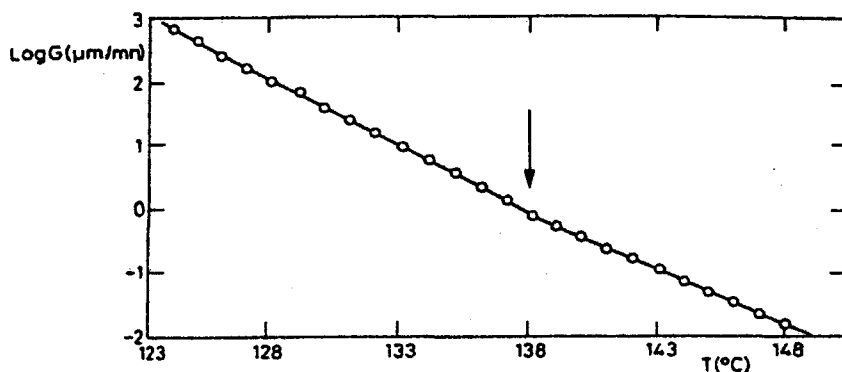


Figure I.15 : Variation du logarithme népérien de la vitesse de croissance G avec la température de cristallisation isotherme [81]

Le changement de pente observé à 138°C est généralement associé à un changement de régime de croissance de la structure α [82] :

- $T_c < 138^\circ\text{C}$: Régime III
- $T_c > 138^\circ\text{C}$: Régime II

B. Monasse et al. [19] ont montré que la transition entre le régime II et I se produit à 154°C.

La théorie d'Hoffman s'attache plus particulièrement au mode de repliement à rentrées adjacentes ou non selon le régime de croissance.

En régime III, la proportion de chaînes à rentrée non adjacente est importante. L'extrémité d'une chaîne ayant cessé de se replier est alors disponible pour participer à la croissance d'une autre lamelle radiale voisine (liens interlamellaires), ou au branchement d'une lamelle tangentielle.

En régime II, la proportion de chaînes à rentrée adjacente est plus importante que celle concernant les rentrées non adjacentes. Ainsi le branchement d'une lamelle tangentielle sur une lamelle radiale est donc moins probable qu'en régime III et la densité de lamelles tangentielles est moins importante. La biréfringence sera donc plus faible qu'en régime III.

En résumé, à basses températures (forte surfusion), la cinétique de croissance :

- favorise la création de lamelles tangentielles pour les sphérolites α

- favorise la création de molécules liantes entre lamelles d'un même sphérolite (liens interlamellaires), ou de sphérolites différents (liens intersphérolitiques) pour les sphérolites de phase α .

Remarque : Peu d'études ont été menées concernant la détermination exacte de la cinétique de croissance de la structure β . Varga [70] a cependant déterminé que la température de transition entre le régime II et III pour la phase β était égale à 133°C. Bien que la température de transition entre les sphérolites de type β_{III} et β_{IV} soit plus basse, il considère tout de même que la différence entre ces 2 familles de sphérolites provient d'un changement de régime de croissance. Ainsi les sphérolites β_{III} se développeraient en suivant un régime de croissance du type III, et les sphérolites β_{IV} en suivant un régime de type II. De façon similaire aux sphérolites α , les sphérolites β_{III} posséderont plus de liens interlamellaires et intersphérolitiques que les sphérolites β_{IV} .

De son côté, B. Lotz a émis quelques réserves concernant l'application directe des régimes de croissance d'Hoffman, notamment aux structures β du PPI [27]. Ceci provient directement de la particularité structurale de la maille cristallographique β qui est 'frustrée' (cf § II.1). Lotz montre que, de par la géométrie particulière de la maille trigonale frustrée, les fronts de croissance (110) (ainsi que les faces de dépôt (100)) ne présentent pas la même symétrie de dépôt selon qu'ils sont orientés au Nord ou Sud [27] et ceci respectivement pour chacune des formes structurales NEE et NWW. Cette dissymétrie fait que certaines faces de croissance seront privilégiées lors du dépôt des chaînes et n'avanceront pas nécessairement à la même vitesse.

Nous verrons plus tard (chapitre II § III.2.2) que l'allure des bords des lamelles cristallines β que nous observons par microscopie à force atomique semble donner raison à cette interprétation.

Cas particulier de la cristallisation du polypropylène isotactique chargé (agents nucléants)

L'emploi de certains additifs communément appelés 'agents nucléants' favorisent la création de germes de cristallisation supplémentaires au cours d'une cristallisation isotherme ou par refroidissement à vitesse constante.

L'incorporation de ces corps étrangers permet à la nucléation hétérogène (cf chapitre I.4)) de se produire à des températures de cristallisation plus élevées que dans le cas d'un échantillon pur. De plus, la présence de ces agents nucléants aura tendance à diminuer la taille des sphérolites.

Il existe de nombreux agents nucléants pour le PPI, aussi bien en phase α [81], que pour la phase β [83], bien que leur efficacité nucléante dépende de leur nature, et de celle de l'interaction avec le polymère.

Dans le cas du PPI, la structure cristalline α est naturellement majoritaire dans ce polymère. L'utilisation d'agents nucléants permet cependant d'obtenir des matériaux avec une proportion plus ou moins importante de structure β . Ces additifs de nucléation de type β permettent, comme nous l'avons vu, d'augmenter la vitesse de nucléation de la structure β et de dépasser celle de la structure α , et comme de façon naturelle la structure β possède une vitesse de croissance supérieure à celle de la structure α (entre 100°C et 150°C), la formation de sphérolites β sera nettement privilégiée.

Nous verrons dans le chapitre II comment des surfaces de contact lors de la cristallisation d'un échantillon peuvent aussi présenter des propriétés plus ou moins nucléantes.

II-4 Mobilité moléculaire dans les cristallites α et β

La spectrométrie mécanique permet d'étudier les propriétés mécaniques dynamiques des matériaux, en particulier le module réel G' (conservatif), le module mécanique G'' (dissipatif) et le coefficient d'amortissement ($\tan\delta = G''/G'$) en fonction de la température à une fréquence donnée (mesure isochrone).

Les variations de G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction de la température ou de la fréquence correspondent à des phénomènes de relaxation associés aux divers degrés de liberté des chaînes moléculaires.

Concernant les cristallites α et β du polypropylène isotactique, trois types de relaxation ont été détectés à partir des spectres $\tan\delta$: la relaxation γ , β , et αc [84]. Ces relaxations se produisent à des températures différentes.

Ainsi la relaxation γ est une relaxation secondaire se produisant à l'intérieur de l'amorphe vers -40°C. Elle est liée à des mouvements localisés de taille réduite et à courte distance d'atomes ou de groupes d'atomes.

La relaxation β se produit vers 0°C et est liée à la transition vitreuse. Elle fait intervenir des mouvements coopératifs dans la phase amorphe. Dans les semi-cristallins, ce type de relaxation est souvent assimilé à la superposition de 2 relaxations correspondant à deux régions distinctes dans la phase amorphe : l'amorphe 'libre' (éloigné des cristallites) et l'amorphe 'lié' (proche des cristallites) [85].

La relaxation αc se produit à haute température et est assimilée à la diffusion de défauts cristallographiques dans la phase cristalline [86]. Elle est donc directement reliée à la mobilité moléculaire intracristallite. De plus, cette relaxation est influencée par l'épaisseur des lamelles cristallines [87]. Plus l'épaisseur des cristallites augmente plus le temps de relaxation devient important, ce qui aura pour effet de décaler le pic de relaxation αc vers les hautes températures. Il est donc important de tenir compte de ce facteur lors de la comparaison de

relaxation α_c entre divers échantillons, car certains résultats contradictoires proviennent souvent du fait que les cristallites étudiés provenant d'échantillons différents n'ont pas la même épaisseur.

Néanmoins, des travaux menés par Jacoby et al [84] et Tjong et al [88] ont montré qu'une augmentation du taux de structures β entraîne une augmentation de l'intensité et un déplacement vers les basses températures du pic de relaxation α_c . La structure β posséderait une température de relaxation α_c inférieure à celle de la structure α , ce qui signifierait que la mobilité dans les cristallites β est plus élevée que celle dans les cristallites α . Ces résultats ont été confirmés par les expériences menées par T. Labour [89].

III-Déformation plastique des polymères

L'étude des mécanismes de plasticité dans les polymères est toujours un domaine de recherche actif et en pleine évolution. Alors que certains processus de plasticité dans les polymères amorphes sont établis et modélisés, il n'en est pas de même dans les polymères semi-cristallins où leur organisation microstructurale à deux phases (amorphe et cristalline) est à l'origine de mécanismes différents et plus complexes.

Nous allons dans ce paragraphe rappeler succinctement les connaissances et travaux se rapportant à la déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale.

III-1. Déformation plastique du cristal

Lorsqu'un échantillon est soumis à un champ de contrainte uniaxial, le tenseur de contrainte peut être divisé en deux composantes : la contrainte déviatrice du tenseur σ_d et la contrainte hydrostatique du tenseur σ_h . La contrainte déviatrice tend à changer la forme de l'échantillon et donc à déclencher des mécanismes de déformation par cisaillement. La contrainte hydrostatique tend à dilater le volume de l'échantillon et donc à enclencher des processus de microcraquelage. Lors de la déformation d'une éprouvette, ces 2 mécanismes de plasticité sont en compétition et activés lorsque les valeurs de σ_d et de σ_h sont respectivement supérieures à certaines valeurs critiques (de cisaillement et de craquelage). Afin de mieux appréhender ces processus de déformation et la manière dont ils se déclenchent, nous allons les analyser de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

III-1-1. Le glissement cristallin

Les cristallites des polymères semi-cristallins peuvent se déformer plastiquement selon plusieurs mécanismes : le maclage, la transformation de phase du type martensitique et le glissement intracristallin. Nous allons commencer par étudier ce dernier cas, qui est le mode de déformation le plus courant dans les polymères semi-cristallins [90, 91].

Notions sur les systèmes de glissement intracristallin

On définit un système de glissement par un plan de glissement (hkl) et par une direction de glissement [uvw] contenue dans le plan de glissement. Ce système de glissement est activé lorsque la contrainte sur le plan de cisaillement et dans la direction de glissement atteint une valeur critique τ_c .

La relation de Schmid permet de calculer la valeur de la contrainte résolue critique de cisaillement à partir de la contrainte appliquée σ (cf figure I.16).

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

τ_c va dépendre très fortement de l'orientation du cristal par rapport à l'axe de sollicitation. Ainsi de par la très grande hétérogénéité d'orientation des structures cristallines dans les sphérolites des polymères semi-cristallins, certaines parties des cristallites 'mieux orientées' se déformeront plus rapidement que d'autres.

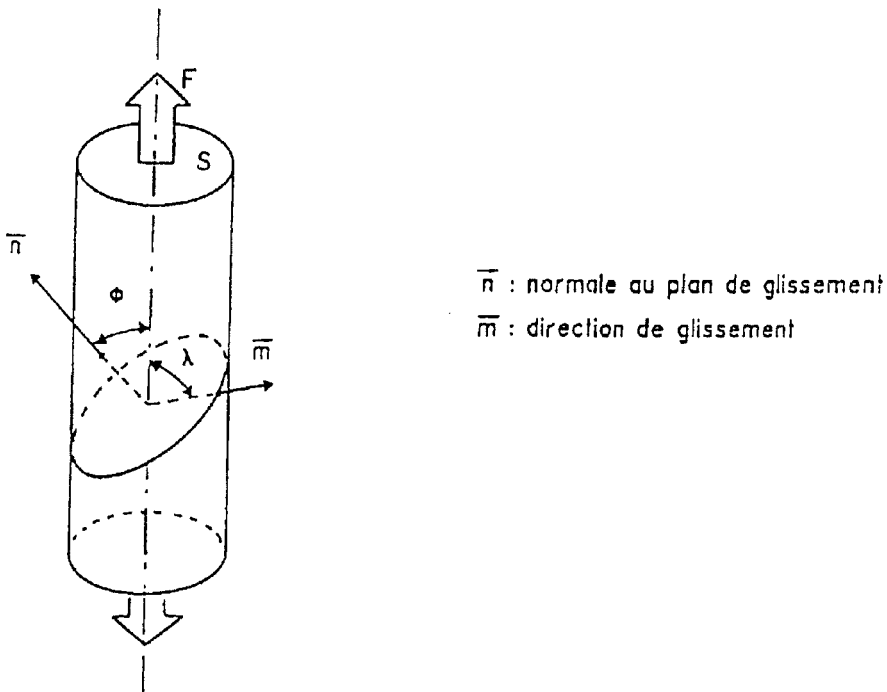


Figure I.16 : Scission résolue en traction uniaxiale

Dans les matériaux solides, les glissements s'effectuent par cisaillement entre les plans atomiques. Néanmoins, dans les polymères semi-cristallins, les systèmes de glissement possibles sont beaucoup plus limités que dans les métaux par exemple. Cet effet provient directement de l'organisation structurale moléculaire des polymères. Une chaîne

macromoléculaire possède, en effet, une très bonne cohésion intrachaîne, contrairement à la cohésion interchaîne.

La cohésion intrachaîne est assurée par des liaisons covalentes, d'énergie élevée (400kJ/mole). Quant à elles, les cohésions interchaînes sont faibles, du type Van der Waals (2 à 17kJ/mole), résultant d'interactions entre les groupements moléculaires composant les macromolécules. Face à ce déséquilibre énergétique au niveau des interactions intra et interchaînes, seuls les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes sont potentiellement actifs lors d'une déformation.

2 types de glissement intracristallin sont donc possibles (cf figure I.17):

- le glissement transverse (glissement perpendiculaire à l'axe des chaînes)
- le glissement parallèle (glissement dans la direction de l'axe des chaînes)

Concernant les polymères semi-cristallins, de nombreuses études effectuées sur le polyéthylène ont permis de déterminer avec précision les divers systèmes de glissement actifs sur ce matériau et de mettre en évidence 2 modes de glissement cristallin parallèle distincts : le glissement parallèle homogène et le glissement parallèle hétérogène.

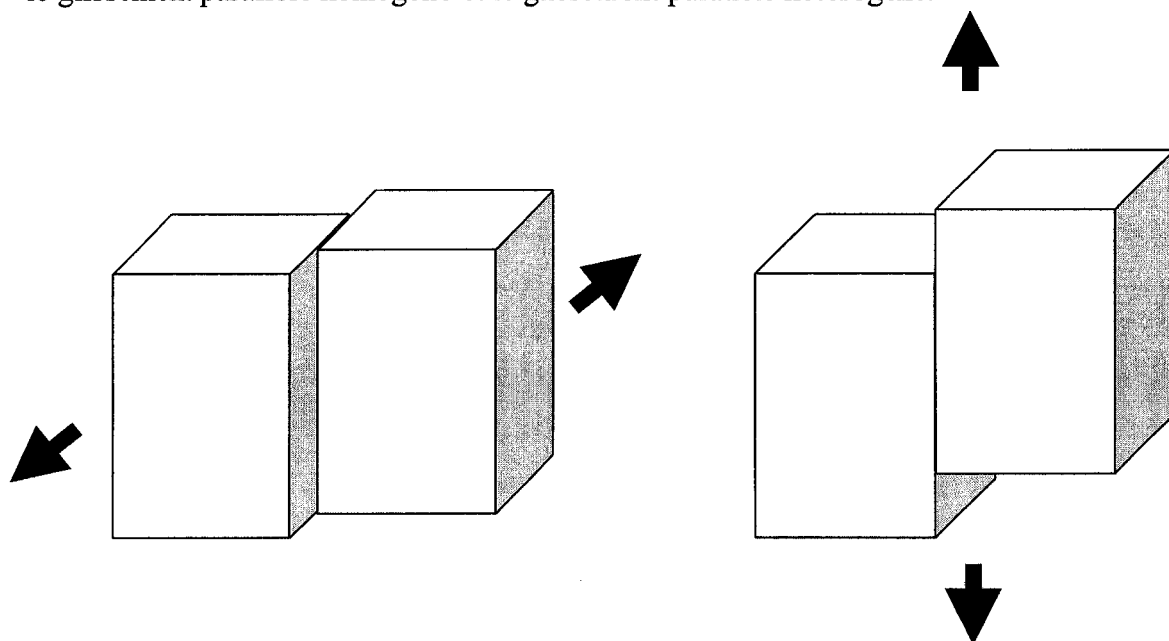


Figure I.17 : Glissement cristallin transverse (1) et parallèle (2)

Le glissement parallèle 'homogène' et 'hétérogène'

Comme l'a proposé Young [92], le glissement parallèle peut s'opérer de deux manières différentes :

- soit par glissement homogène élémentaire ('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 (cf figure I.18). Ce glissement est

généralisé par la nucléation et la propagation de dislocations vis dans la lamelle cristalline du polymère comme nous le verrons ultérieurement.

- soit par glissement hétérogène de grande amplitude ('coarse slip') sur un nombre restreint de plans. Dans ce cas, les directions entre l'axe des chaînes et la normale à la lamelle restent sensiblement parallèles (figure I.18). Young et al [92] localisent ce glissement au niveau des interfaces défectueuses de la lamelle cristalline.

Des études menées sur du polyéthylène haute densité (HDPE) orienté ont montré la prépondérance du glissement homogène aux faibles déformations [93-95]. Toutefois, le glissement hétérogène devient de plus en plus important lorsque la déformation augmente. Ce dernier mécanisme est responsable de la fragmentation des lamelles cristallines et par la suite du phénomène d'instabilité plastique conduisant à l'apparition de la striction localisée sur une éprouvette de traction macroscopique [96] (cf §III.4).

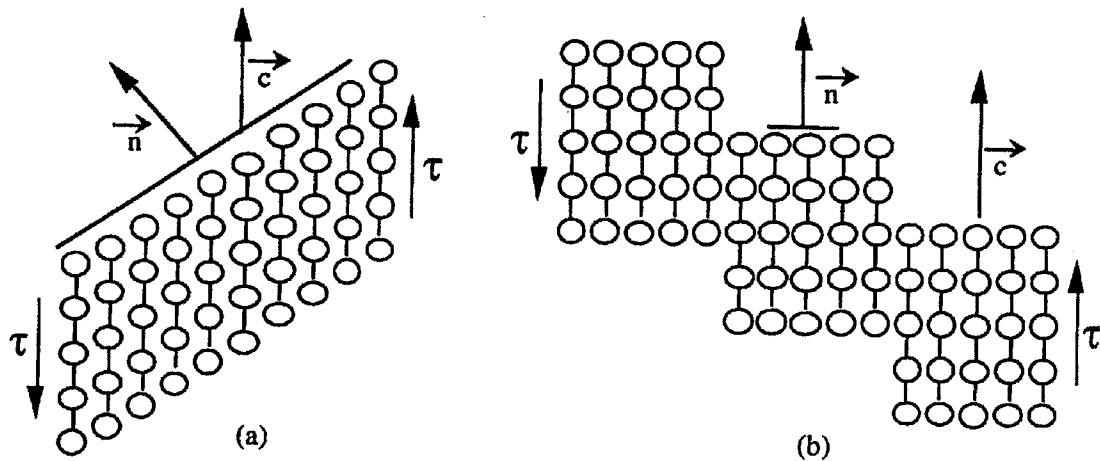


Figure I.18 : Représentation structurale des deux modes de glissement parallèle des chaînes.
(a) glissement homogène (b) glissement hétérogène.

Le glissement transverse

Ce glissement s'effectue par translation des chaînes perpendiculairement à leur axe. Les systèmes de glissement répondant à ce mode de déformation sont du type $(hk0)[uv0]$. Dans un même polymère plusieurs systèmes de glissement transverse peuvent être en compétition, et c'est généralement celui contenant les plans de plus grande densité qui est privilégié, comme cela a été montré dans le polyéthylène [97]. Il arrive aussi que le repliement des chaînes macromoléculaires, lorsqu'il est régulier à la surface des lamelles cristallines, puisse être un facteur influent dans le choix des plans de glissement [90].

Le concept de génération et propagation de dislocations dans les cristaux de polymères

Depuis notamment que Holland [98] a mis en évidence l'existence de dislocations dans les cristaux de polymères, ce concept a été adapté à ce type de matériaux.

L'exemple le plus représentatif s'applique au mécanisme de glissement uniforme dans les cristaux de polyéthylène. Comme Young [99] l'a proposé, le glissement uniforme à l'intérieur des cristaux de polyéthylène se produit grâce à la génération homogène de dislocations vis parallèles à l'axe des chaînes. Ces dislocations vis se nucléent à partir de la surface latérale des lamelles cristallines pour se propager ensuite à travers le cristal dans les plans de glissement $\{hk0\}$, pour enfin émerger sur la surface opposée.

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 [86] est généralement utilisé dans l'analyse de ce mécanisme. Ce défaut implique une séquence de 8 atomes de carbone et consiste en une torsion de 180° de la chaîne et une contraction de $c/2$ (cf figure I.19).

Après le passage du défaut conformationnel, chaque chaîne est alors translatée le long de son axe d'une distance $c/2$ (correspondant au vecteur de Burgers de la dislocation).

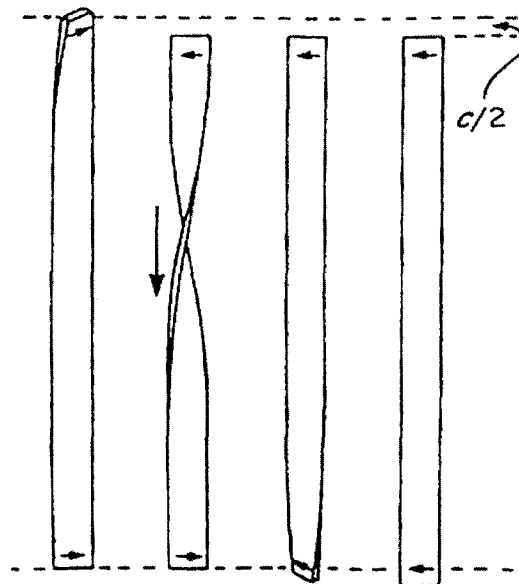


Figure I.19 : Défaut de Renecker (d'après [86]).

Dislocation vis et défaut conformationnel dans les chaînes de polypropylène isotactique

Seguela et al [100] ont proposé un mécanisme de nucléation et de propagation de dislocations vis dans le polypropylène isotactique. La base moléculaire de ce mécanisme, par analogie au

défaut de Reneker dans le PE proviendrait d'un défaut conformationnel de l'hélice 3_1 du PPI (cf figure I.20).

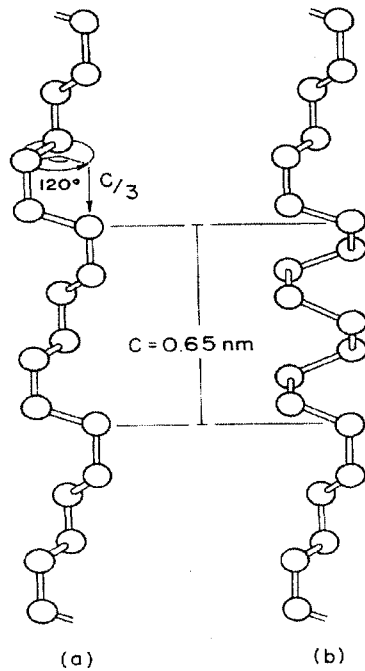


Figure I.20 : Conformation de la chaîne hélicoïdale du polypropylène isotactique.

(a) Conformation stable (b) Hélice défectueuse montrant une séquence anormalement inclinée provoquant une torsion de 120° de la chaîne et contraction de $c/3$. D'après [100].

Après le passage du défaut conformationnel, chaque chaîne est translatée le long de son axe d'une distance $c/3$, provoquant ainsi un cisaillement des lamelles cristallines (cf figure I.21).

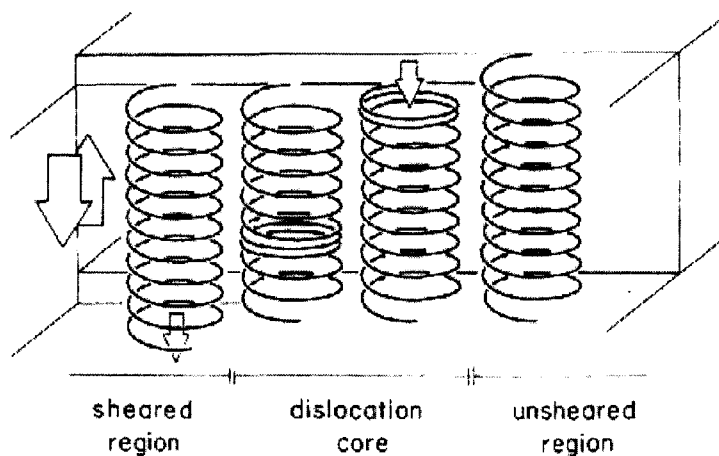


Figure I.21 : Propagation d'une dislocation vis à partir du défaut conformationnel, le long d'une interface cisailée. D'après [100].

III-1-2. Le maillage mécanique et la transformation de phase

Le maillage mécanique

Le maillage provoque dans les cristaux une orientation symétrique d'une partie du cristal par rapport à l'autre (cf figure I.22). Le plan de symétrie entre les deux parties est appelé plan de macle.

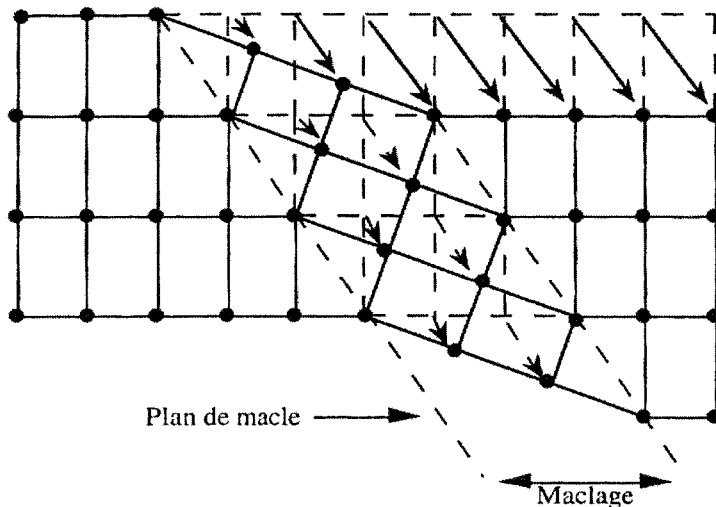


Figure I.22 : Maillage mécanique

A cause de la structure macromoléculaire des polymères, seuls les plans $\{hk0\}$ sont des plans de macle. Ce mode de déformation a été mis en évidence dans des échantillons de polyéthylène [97].

La transformation de phase

Ce mode de transformation est aussi appelé transformation solide-solide ou cristal-cristal. Elle correspond à un changement de structure cristalline sous l'action de la déformation. Ce type de déformation a été observé à l'origine dans le PE où l'on passait d'une phase orthorhombique à monoclinique [101]. Cette transformation de phase a fait l'objet de travaux supplémentaires sur le PE et sur d'autres matériaux polymères tels que récemment sur le poly(1-butène) isotactique [102]. Dans ce dernier cas, il y a passage de la phase II (maille tétragonale) à la phase I (maille trigonale).

III.2 La déformation de la partie amorphe des empilements de lamelles

Dans le cas de polymères semi-cristallins tels que le polyéthylène et le polypropylène isotactique, les déformations s'effectuent généralement à des températures supérieures à la température de transition vitreuse. La phase interlamellaire amorphe est alors dans un état

caoutchoutique. Schultz [103] a étudié les mécanismes de déformation des couches amorphes selon leur orientation par rapport à la sollicitation (cf figure I.23).

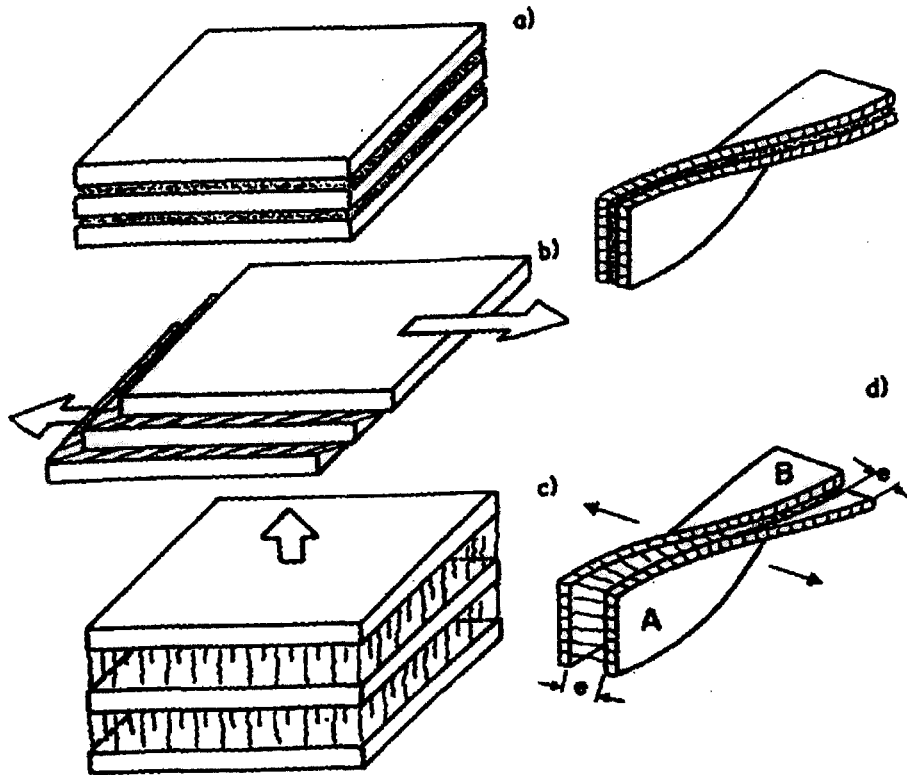


Figure I.23 : Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins. a) Etat non déformé (3 lamelles cristallines et 2 couches amorphes). b) Glissement interlamellaire. c) Séparation interlamellaire. d) Cas des lamelles cristallines torsadées : séparation lamellaire en (A) et glissement interlamellaire en (B).

Ces modes de déformation sont :

- le *glissement interlamellaire*. Les lamelles glissent parallèlement les unes par rapport aux autres sous l'effet de la contrainte appliquée.
- la *séparation interlamellaire*. Il y a une augmentation de la distance entre les lamelles sous l'effet de la contrainte normale appliquée à la surface de ces dernières.

Nakaeme et al [104], ont montré que la phase amorphe assure essentiellement dans ces circonstances un rôle de transfert de contrainte entre les différentes lamelles cristallines. Ces mécanismes sont en constante compétition avec le glissement cristallographique mais ne contribuent qu'à la déformation élastique du matériau.

III-3. Déformation des sphérolites

Comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre, un sphérolite présente un ensemble d'orientations lamellaires assez variées. Cette isotropie complique l'analyse des mécanismes de déformation au sein d'une telle entité, d'autant plus que l'ensemble des

mécanismes que nous venons de citer peuvent avoir lieu simultanément ou successivement dans les différentes régions du sphérolite [91].

Des travaux effectués par Hay et Keller [105] ont montré qu'un sphérolite pouvait se comporter de 2 façons lors de la déformation.

- Déformation homogène réversible du sphérolite : toutes les parties du sphérolite se déforment simultanément. Le sphérolite passe alors d'une forme circulaire à ellipsoïdale. Cette déformation uniforme et réversible est préférentiellement accommodée par les parties amorphes intra-sphérolitiques.
- Déformation hétérogène du sphérolite : il y a localisation de la déformation dans les zones équatoriales du sphérolite tandis que les autres régions restent non déformées.

De leur côté, Weynant et al [106] ont étudié la déformation in-situ de sphérolites de polybutène (à lamelles non torsadées) par microscopie optique et diffraction R.X. aux grands angles. Leurs déductions sont les suivantes :

- en premier lieu, un sphérolite se déforme à partir de son centre, dans les zones équatoriales où les lamelles sont perpendiculaires à l'axe de traction. De par cette orientation lamellaire, la déformation est d'abord accommodée par un processus de séparation lamellaire, qui une fois épuisé (molécules liantes en extension), mène à la déformation plastique des lamelles par glissement intracristallin.
- Dans les zones polaires, les lamelles sont parallèles à l'axe de traction. Cette orientation particulière gêne tout type de glissement et la déformation procède par fragmentation précoce des lamelles cristallines.
- Dans les zones diagonales, les lamelles sont inclinées par rapport à l'axe de traction. Ces dernières sont donc soumises à des composantes tangentiels et normales de la contrainte appliquée. Les lamelles peuvent alors subir un cisaillement interlamellaire, une séparation lamellaire ainsi qu'un glissement intracristallin.

L'ensemble de ces constatations provient de la déformation de sphérolites de polyéthylène et de polybutène. Nous verrons si ces mécanismes se retrouvent lors de la déformation de sphérolites de polypropylène isotactique, qui possèdent des propriétés microstructurales différentes des deux polymères semi-cristallins précédents.

III-4. La transformation sphérolite → fibrilles

Evolution générale d'une éprouvette macroscopique déformée en traction uniaxiale

La figure I.24 montre une courbe de contrainte-déformation nominale et l'évolution du profil d'une éprouvette lors d'une déformation uniaxiale à vitesse constante.

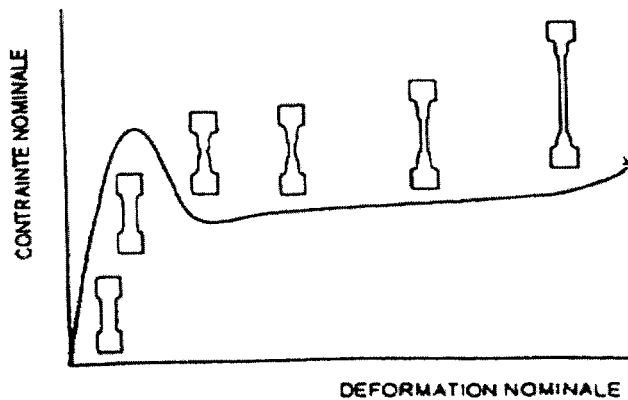


Figure I.24 : Courbe contrainte-déformation nominale et évolution du profil de l'éprouvette de traction en fonction du taux de déformation.

On remarque, sur la partie utile de l'éprouvette, l'apparition (lorsque la contrainte nominale passe à son maximum) et la propagation d'une striction localisée. On note aussi, contrairement aux métaux, que la striction une fois stabilisée conserve une section constante et se propage tout le long de l'éprouvette, au lieu de s'aggraver à l'endroit de son amorçage. Peterlin [96] propose en 1971 un modèle de déformation plastique des polymères semi-cristallins conduisant à la transformation fibrillaire (cf figure I.25). Ce modèle permet de relier l'aspect macroscopique de la déformation aux mécanismes microstructuraux que nous avons précédemment examinés.

Cette transformation se déroule en plusieurs étapes.

-Avant l'apparition de la striction ou dans les zones où la striction ne s'est pas encore propagée, il se produit divers mécanismes élémentaires de déformation tels que le maclage, la transformation de phase, le glissement intracristallin (Zone A, B et C sur la figure I.25). Ces processus de plasticité ont pour effet 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. Celles-ci s'organisent ensuite en fibrilles (cf figure I.26) : entités semi-cristallines ultraorientées, composées par des microfibrilles reliées entre elles par des

chaînes liantes (liens interfibrillaires). La propagation de la striction correspond au développement de cette structure fibrillaire à tout le matériau.

-La structure fibrillaire se déforme ensuite par glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres et extension des molécules liantes interfibrillaires.

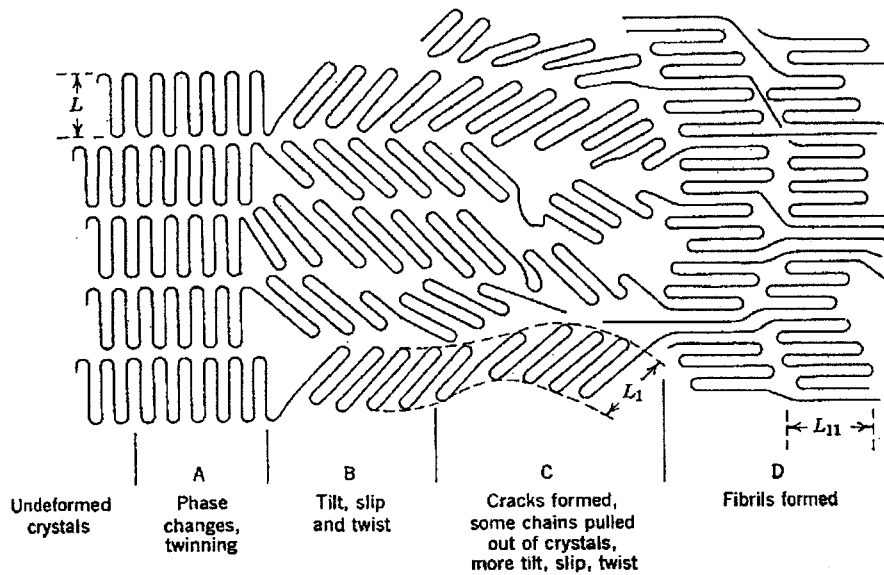


Figure I.25 : La transformation fibrillaire de Peterlin.

Ce modèle qualitatif possède quelques faiblesses concernant notamment le rôle de la phase amorphe dans le processus de transformation fibrillaire. Néanmoins, quel que soit le mécanisme exact de transformation, la validité structurale des microfibrilles reste entière et a été vérifiée par de nombreux travaux [107].

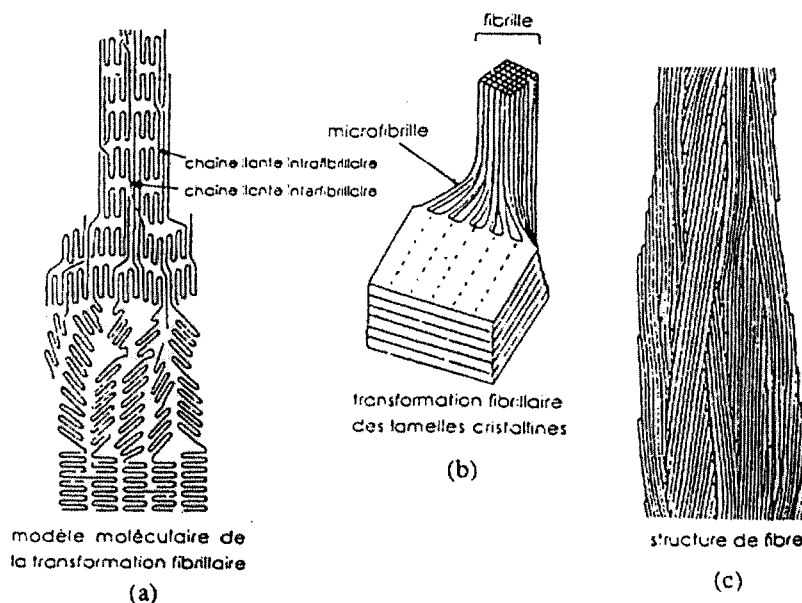


Figure I.26 : Organisation des fibrilles à partir des microfibrilles

Nous allons nous intéresser maintenant plus précisément au processus de transformation des lamelles en microfibrilles et aux divers modèles qui sont proposés. Comme nous venons de le préciser, le modèle de Peterlin ne prend pas en compte la cohabitation des deux phases cristalline et amorphe au sein des arrangements lamellaires. Petermann et al [108, 109] ont proposé une modification du modèle de Peterlin. Selon eux, la déformation se produirait à la fois selon des modes de glissement intra- et intercristallin, mais également par recristallisation de la phase amorphe étirée ainsi que par déchaussement ('pull-out') de chaînes entières des lamelles cristallines ('décristallisation'), suivie d'une orientation dans la direction d'étirage. Par différence avec le modèle de Peterlin, les blocs cristallins constituant les microfibrilles ne proviennent pas directement de fragments des lamelles d'origine, mais d'un processus de 'recristallisation' après une 'amorphisation' préalable des arrangements lamellaires d'origine.

Ce processus de 'décristallisation' suivie d'une recristallisation permet de mieux appréhender les résultats que Peterlin lui-même a établi, mettant en évidence que la longue période des microfibrilles dépend très fortement de la température de déformation [110, 196]. En effet, ces mesures réalisées par R.X. sur des échantillons massifs montrent sans équivoque que le processus de transformation fibrillaire efface complètement la longue période des lamelles d'origine. La longue période des microfibrilles obtenues lors d'une déformation réalisée à $T=T_d$ est identique à celle de lamelles cristallisées à une température de $T=T_c=T_d$, quelle que soit la longue période des lamelles avant transformation.

D'autres scientifiques vont encore plus loin dans leur raisonnement et proposent pour la transformation fibrillaire un processus analogue à la 'fusion-recristallisation'. A ce sujet, les avis divergent toujours et aucune réponse précise n'a encore été apportée. Nous pouvons citer quelques exemples.

Juska et Harrison [111] proposent une déformation du PE par un mécanisme de 'fusion-recristallisation' à toutes les températures de déformation auxquelles les structures lamellaires se transforment en microfibrilles à travers des mécanismes de microcraquelage et de cisaillement. Les travaux de Wignall et Wu [112] semblent appuyer cette opinion.

Par contre, Chuah et al [113] ne sont pas de cet avis. Toutefois, les échantillons utilisés dans leurs travaux présentent des lamelles d'une épaisseur allant de 480 à 280 nm : on peut donc supposer que les mécanismes de déformation en vigueur dans ce type d'organisation lamellaire sont certainement différents de ceux habituellement rencontrés dans les échantillons de PE courants. Peterlin et al [114], bien qu'étant à l'origine de ce débat, ont évalué par calcul la conversion du travail de la déformation en chaleur, dans des conditions adiabatiques. Ils ont trouvé que l'élévation en température n'atteignait que 110°C et était donc insuffisante pour causer la fusion du polyéthylène. Néanmoins, Peterlin, lors d'un récent article [107], réenvisage sa position et propose une alternative qui suppose que la 'quasi-fusion' et la recristallisation qui s'ensuit, peuvent se produire à la température de déformation.

Bien que le mode de déformation ne soit pas uniaxial et ne mette pas en jeu des phénomènes de striction, il convient de citer les travaux par Galeski et al [115] concernant les changements morphologiques engendrés lors de la compression planaire de polyéthylène

haute densité. Un modèle est proposé permettant d'expliquer le changement de longue période s'opérant lors de la déformation plastique à des taux de déformation élevés. Le mécanisme de transformation invoqué met en avant un processus continu de cisaillement et de rotation des lamelles cristallines (à chaînes repliées) et de la phase interlamellaire amorphe (couplée aux cristallites). La transformation se déroule en plusieurs étapes successives en fonction du taux de déformation. A faible taux de déformation, la déformation plastique est accommodée par un cisaillement homogène et par la rotation lamellaire provoquant un amincissement des lamelles d'origine. A ce stade, les macromolécules à l'intérieur des lamelles ont tendance à s'aligner dans la direction d'écoulement ('flow direction'). Lorsque le taux de déformation augmente, il se produit alors un phénomène de fragmentation lamellaire par glissement hétérogène, accompagné de mécanismes de rotation des blocs cristallins. C'est principalement ce dernier stade qui est à l'origine de l'apparition d'une nouvelle longue période dans la direction perpendiculaire à la direction d'écoulement (F.D. sur la figure I.27).

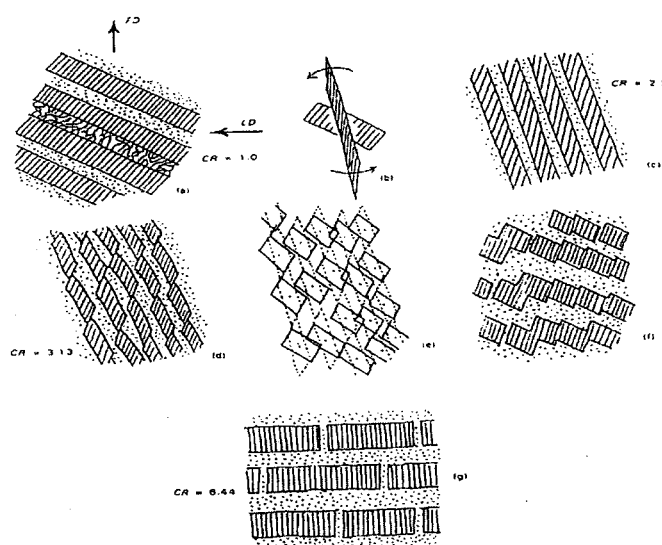


Figure I.27 : Processus de formation de la 'nouvelle' longue période lors d'une déformation par compression planaire (D'après [115]).

Ce mécanisme tout à fait pertinent a l'avantage de montrer que le changement de longue période ne nécessite pas un mécanisme de striction ou de microstriction ('micronecking') tel que Peterlin le proposait. Toutefois, ce modèle ne permet pas d'appréhender clairement un des points essentiels du changement de longue période observé lors de la traction uniaxiale : le fait que la valeur de la nouvelle longue période est intimement liée à la température de déformation et surtout le fait qu'elle soit égale à la longue période d'un échantillon cristallisé à $T_c = T_d$.

La déformation des structures fibrillaires est encore un sujet actif. Comme nous l'avons cité précédemment, on suppose que les structures fibrillaires sont composées de

microfibrilles reliées les unes par rapport aux autres par un nombre plus ou moins important de liens interfibrillaires (cf figure I.28).

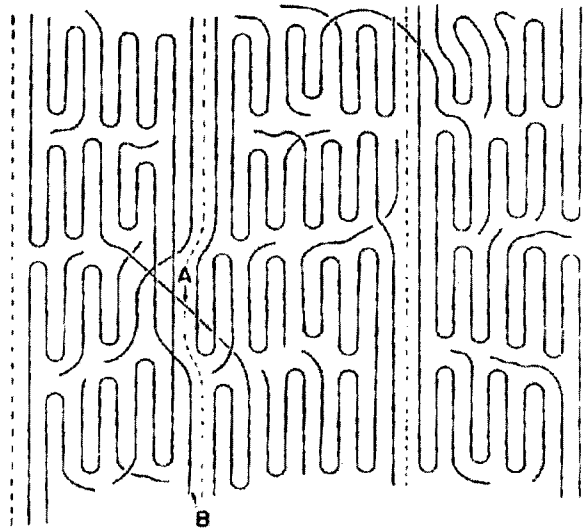


Figure I.28 : Représentation des microfibrilles reliées entre elles par des liens interfibrillaires (A et B).

Remarque : Que l'on envisage un mécanisme d'incorporation de fragments lamellaires ou de 'fusion-recristallisation' lors de la transformation fibrillaire, il faut noter que les liens interfibrillaires ont pour origine les liens intercrystallins.

Lors de la déformation, les microfibrilles, qui sont de longueur finie, vont glisser les unes par rapport aux autres et coalescer entre elles. Les liens interfibrillaires sont alors en extension, dans la direction de la sollicitation. Ils gouvernent l'allongement et la ténacité des structures fibrillaires [107]. La rupture des structures fibrillaires se produit par rupture des liens interfibrillaires et des microfibrilles de proche en proche [107]. Ce mécanisme est généralement observé à des températures proches de la température ambiante. Néanmoins, certains travaux réalisés à des températures élevées (proche de la température de fusion du polymère) mettent en avant des mécanismes de 'décristallisation' des blocs cristallins composant les microfibrilles [116]. La mobilité moléculaire intracrystalline joue un rôle primordial dans ce type de déformation.

Au regard de l'ensemble des mécanismes que nous venons de citer, nous allons nous intéresser au processus de craquelage dans les polymères semi-cristallins.

III-5. Le craquelage dans les polymères semi-cristallins

III-5-1. Quelques rappels sur les mécanismes de craquelage dans les polymères amorphes

Les mécanismes de craquelage ont été étudiés largement dans les polymères amorphes, notamment par Kramer [117, 118]. Ces différents travaux, visant à modéliser le comportement des craquelures, ont montré que les paramètres moléculaires pertinents étaient la masse moléculaire M_e , la densité d'enchevêtrement d_e , la longueur développée des chaînes entre les nœuds d'enchevêtrement L_e , la distance entre enchevêtrement $D=k(M_e)^{1/2}$ et l'allongement maximal des chaînes lorsqu'elles sont complètement étirées $\lambda_{\max}=L_e/D$. L'allongement maximal du réseau polymère λ_{\max} est généralement compris entre 2 et 5. L'allongement des fibrilles λ lorsqu'il est comparé à la valeur de l'allongement maximal λ_{\max} permet de connaître la nature du mécanisme de fibrillation (par scission de chaînes ou reptation).

Des travaux réalisés sur de nombreux polymères amorphes [118] ont notamment montré que l'allongement des fibrilles λ augmentait quasi-linéairement avec la longueur développée des chaînes entre les nœuds d'enchevêtrement L_e .

Une craquelure est une entité composée par deux lèvres reliées entre elles par des fibrilles, entre lesquelles sont présents des microvides.

Remarque : Les microvides (appelées aussi microvides ou vacuoles) ont des dimensions de quelques dizaines de nanomètres. Une microcraquelure possède un volume de petite taille de quelques microns, une craquelure d'une dizaine de microns, une macrocraquelure d'une centaine de microns ou plus. Une microcraquelure, si elle se propage, se transforme en craquelure et ensuite en macrocraquelure.

La microcraquelure s'initie par un mécanisme de cavitation provenant de la présence à l'échelle microscopique d'une forte contrainte hydrostatique négative ('dilatation'). Cette concentration de contrainte peut se produire sur une impureté dans la matière, ou suite à une fluctuation de densité. Kramer [117] a modélisé ce mécanisme de fibrillation en considérant un modèle cinétique basé sur le mécanisme d'instabilité du ménisque de Taylor. Il montre alors que la contrainte critique nécessaire à la propagation d'une craquelure S_c obéit à la relation suivante :

$$S_c = f(T, \dot{\epsilon})\Gamma^{1/2} \quad (1)$$

où Γ est l'énergie effective de surface à la pointe du microvide,

$f(T, \dot{\epsilon})$ est un facteur faiblement dépendant de la température et de la vitesse de déformation.

Une fois que la microcraquelure est formée, sa propagation doit s'effectuer par un mécanisme de scission de chaîne à la pointe du microvide entre deux fibrilles (cf figure I.29). Ce processus dépend des paramètres d_e et D (définis précédemment).

En effet, la grandeur Γ représente l'énergie par nœud d'enchevêtrement à l'extrémité de la surface d'un microvide séparant deux fibrilles. On a la relation suivante :

$$\Gamma = \Gamma_0 + U \cdot d_e \cdot D / 4 \tag{2}$$

où est Γ_0 l'énergie de surface de Van der Waals, U l'énergie de liaison.

Les relations (1) et (2) permettent de décrire correctement les mécanismes de propagation de craquelures, par scission de chaînes, à des températures proches de la température ambiante.

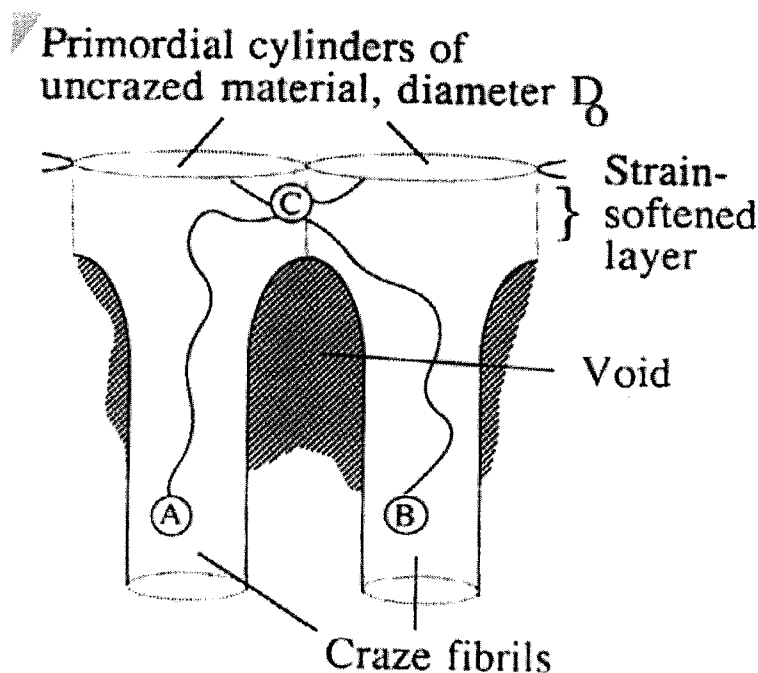


Figure I.29 : Schéma représentant le mécanisme lors de la propagation d'une craquelure dans un polymère amorphe. C est un nœud d'enchevêtrement. A et B sont 2 chaînes reliées entre elles par le nœud d'enchevêtrement C. Pour que la propagation puisse se faire il faut ce réseau A, B, C casse ou se désenchevêtre. D'après [119].

Néanmoins, des travaux [120] ont montré qu'à des températures proches de la température de transition vitreuse, les craquelures pouvaient se propager par un mécanisme de désenchevêtrement suivant le processus de 'reptation' [121]. L'article de Plummer et al [122] expose en détail ce phénomène et la modélisation qui en découle.

Au niveau de la rupture des fibrilles, il existe donc 2 modes possibles : le premier est aléatoire et conduit les fibrilles à se rompre à n'importe quel endroit, laissant une couche aléatoire de fibrilles rompues sur les surfaces de la rupture (lèvres de la craquelure

transformée alors en fissure). Le deuxième mode conduit à une rupture de fibrilles par un mécanisme de désenchevêtrement par reptation des chaînes à l'intérieur de chaque fibrille.

III-5-2. Les mécanismes de craquelage dans les polymères semi-cristallins

Contrairement aux polymères amorphes, il existe peu de travaux concernant la modélisation des mécanismes de craquelage dans les semi-cristallins. Depuis quelques années, Plummer et al [122, 123] tentent cependant de modéliser le comportement des polymères semi-cristallins lors du craquelage par une approche similaire à celle des polymères amorphes, c'est-à-dire en considérant les mêmes paramètres pertinents (masse d'enchevêtrement, allongement maximal des chaînes...). Néanmoins la complexité microstructurale des polymères semi-cristallins ne facilite pas ce type d'étude. Nous reviendrons plus amplement sur cette approche lors de la discussion dans le chapitre V.

Il est habituel de considérer les microcraquelures comme des strictions localisées microscopiques d'où le nom de 'microstriction'. Cette analogie met en avant le fait que l'ensemble des mécanismes que nous avons considéré dans les paragraphes précédents peut se produire localement, à l'échelle de la microcraquelure. Les lèvres de la microcraquelure constituent les épaulements microscopiques et la structure fibrillaire la partie correspondant à la striction localisée. Le mécanisme général de transformation des lamelles en microfibrilles reste intégralement applicable dans le cas des microcraquelures et nous ne reviendrons donc pas sur ce sujet.

Nous allons cependant exposer quelques travaux expérimentaux qui ont été effectués sur les mécanismes de craquelage et plus particulièrement sur le polypropylène isotactique.

La plupart des études ont été menées à une échelle sphérolitique. Seuls quelques travaux, réalisés sur des films nanométriques, ont considéré et mis en évidence le rôle de l'orientation lamellaire dans l'initiation et la propagation des craquelures [122, 123].

Initiation des microcraquelures

De par leur arrangement lamellaire biphasé 'cristal+amorphe' les polymères semi-cristallins présentent localement de forts gradients d'énergie de cohésion. Ceux-ci facilitent la nucléation de porosité pour des niveaux de contrainte appliquée beaucoup plus faibles que dans les polymères amorphes. Selon Kausch [124], cette porosité serait initiée dans des sites privilégiés, constitués par les frontières intersphérolitiques et les couches amorphes entre les lamelles. Ce comportement de nucléation de microcavités dans la partie amorphe a été observé, à l'échelle microscopique, sur des groupes de lamelles de PPI de structure α , orientées perpendiculairement à l'axe de traction [122]. Ces microcavités sont à l'origine du blanchiment de l'éprouvette lors de la déformation.

Propagation des microcraquelures

Si le processus d'extraction de fibrilles est stable, la microcraquelure va pouvoir se propager latéralement et longitudinalement par rapport à l'axe de sollicitation, sans endommagement pour le matériau. Cette stabilité lors de la propagation est obtenue lorsque la nucléation du craquelage aux extrémités latérales de la craquelure nécessite un niveau de contrainte moins élevé que la rupture des microfibrilles situées au centre de la microcraquelure [125]. Si ce critère n'est pas respecté, alors la microcraquelure se transforme en fissure.

Contrairement aux microcraquelures dans les polymères amorphes, des déviations de la direction de propagation sont possibles dans les polymères semi-cristallins. Ainsi, dans des échantillons massifs de polypropylène, des déviations de l'ordre de 15° par rapport à la direction perpendiculaire à l'axe de traction ont été observées [126]. Ces observations semblent confirmées par les travaux de Sugimoto et al [125] qui observent des craquelures se propageant selon un cheminement transsphérolitique, indépendamment de la morphologie rencontrée et ne suivant pas forcément une direction radiale.

Concernant la propagation d'une craquelure à l'échelle sphérolitique, plusieurs situations ont été rapportées. Une craquelure peut s'étendre sur plusieurs diamètres sphérolitiques [126], mais le confinement d'une microcraquelure au sein d'un sphérolite individuel a été observé dans des échantillons de polypropylène isotactique déformés en-dessous de la température de transition vitreuse [127]. Quant aux frontières intersphérolitiques, elles constituent des sites privilégiés de propagation d'une craquelure uniquement lorsque la taille des sphérolites est supérieure à 200µm [128].

Les travaux se référant plus spécifiquement aux mécanismes de craquelage dans les structures α et β du polypropylène isotactique seront présentés et analysés lors de la discussion de nos résultats expérimentaux (chapitre V).

CHAPITRE I

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] Hermann, K., Gerngross, O., Abitz, W., *Z. Phys. Chem.* **10** (1930) 371
- [2] Keller, A., *Phil. Mag.* **2** (1957) 1171
- [3] Khoury, F., Passaglia, E., Morphology of crystalline synthetic polymers, *Treatise on solid-state chemistry vol. 3 : crystalline and noncrystalline solids*, éd. par Bruce Hannay, Plenum Press (1976)
- [4] Geil, P.H., *Polymer Single Crystals*, Interscience Publishers, New York (1963)
- [5] Wunderlich, B., *Macromolecular physics, vol.1 : Crystals Structure, Morphology, Defect*, Academic press, New York (1973)
- [6] Lauritzen, J.I. Jr., Hoffman, J.D., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **64A** (1960) 73
- [7] Keller, A., Sawada, S., *Makromol. Chem.* **74** (1964) 190
- [8] Bassett, D.C., Olley, R.H., *Polymer* **25** (1984) 935.
- [9] Herbst, Z. *Electrochem.* **54** (1950) 318
- [10] Keller, A., *J. Pol. Sci.* **17** (1955) 351
- [11] Keith, H.D., Padden, F.J., Vadimsky, R.G., *J. Pol. Sci.* **4**, (1966) 267
- [12] Keith, H.D., Padden, F.J., Vadimsky, R.G., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **18** (1980) 2307
- [13] Bunn, C.W., Alcock, T.C., The texture of polyethylene, *Trans. Faraday Soc.* **41** (1945) 317.
- [14] Keller, A., *Nature* **169** (1952) 913.
- [15] Keith, H.D., Padden, F.J., *J. Pol. Sci.* **39** (1959) 101.
- [16] Keith, H.D., Padden, F.J., *J. Pol. Sci.* **39** (1959) 123.
- [17] Price, F.P., *J. Pol. Sci.* **39** (1959) 139.
- [18] Keller, A., *J. Pol. Sci.* **39** (1959) 151.
- [19] Monasse, B., Thèse, Université Claude Bernard, Lyon I, (1987)
- [20] Turnbull, D., Fisher, J.C., *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 71
- [21] Binsbergen, F.L., Thèse, Rijks universität te Gröningen (1969)
- [22] Binsbergen, F.L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **11** (1973) 117
- [23] Hoffman, J.D., *Polymer* **24** (1983) 3-23
- [24] Zachmann, H.G., *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3** (1964) 581
- [25] Holland, V.F., Lindenmeyer, P.H., *J. Polym. Sci.* **57** (1962) 589
- [26] Hoffmann, J.D., Frolen, L.J., Ross, G.S., Lauritzen, Jr. J.I., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **79A** (1975) 671
- [27] Cartier, L., Okihara, T., Lotz, B., *Macromolecules* **30** (1997) 6313
- [28] Hoffmann, J.D., *S.P.E. trans.* **4** (1964) 315
- [29] Fischer, E.W., Lorenz, R., *Kolloid Z.Z. Polym.* **189** (1963) 97
- [30] Flory, P.J., *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2857
- [31] Hugel, T., Strobl, G., Thomann, *Acta Polym.* **50** (1999) 214
- [32] Hiss, R., Hobeika, S., Lynn, C., Strobl, G., *Macromolecules* **32** (1999) 4390
- [33] Wignall, G.D. in 'Neutron Scattering From Polymers' Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edn, Vol.10 (Eds M.Grayson and J. Kroschwitz), John Wiley & Sons, 1987, 112
- [34] Schelten, J., Wignall, G.D., Ballard, D.G.H., Longman, G.W., Schmatz, W., *Polymer* **17** (1976) 751
- [35] Glotin, M., Mandelkern, L., *Colloid Polym. Sci.* **260** (1982) 182
- [36] Avrami, M., *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103, et **8** (1940) 212, et **9** (1941) 177
- [37] Evans, U.R., *Trans. Faraday Soc.* **41** (1945) 365
- [38] Ozawa, T., *Polymer* **12** (1971) 150
- [39] Monasse, B., Billon, N., Haudin, J.M., *Calorim. Anal. Therm.* **16** (1985) 114

- [40] Monasse, B., Haudin, J.M., *Colloïd Polym. Sci.*, **264(2)** (1986) 117
- [41] Natta, G., Corradini, P., Structure and properties of isotactic polypropylene, Suppemento al Volume XV, Serie X, *del Nuovo Cimento* **1** (1960) 40
- [42] Shi, G., *Makromol. Chem.* **190** (1989) 907
- [43] Keith, H.D., Padden, F.J.Jr, Walter, N.M., Wickhoff, H.W., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 1485
- [44] Turner-Jones, A., Cobbold, A., *J. Polym. Sci.*, **B6** (1968) 539
- [45] Lotz, B., Kopp, S., Dorset, D.L., *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) Ser. IIb* **319** (1994) 187
- [46] Meille, S.V., Ferro, D.R., Brückner, S., Lovinger, A.J., Padden, F.J., *Macromolecules* **27** (1994) 2615
- [47] Toulouse, G., *Comm. Phys.* **2** (1977) 115
- [48] Dorset, D.L., McCourt, M.P., Kopp, S., Schumacher, M., Okihara, T., Lotz, B., *Polymer* **39** (1998) 6331
- [49] Lotz, B., communication privée
- [50] Turner-Jones, A., Aizlewood, J.M., Beckett, D.R., *Makromol. Chem.* **75** (1964) 134
- [51] Addink, E.J., Beintema, J., *Polymer* **2** (1961) 185
- [52] Lotz, B., Graff, S., Wittmann, J.C., *J. Pol. Sci. B* **24** (1986) 2017
- [53] Meille, S.V., Brückner, S., Portio, W., *Macromolecules* **23** (1990) 4114
- [54] Meille, S.V., Phillips, P.J., Mezghani, K., Brückner, S., *Macromolecules* **29** (1996) 795
- [55] Campbell, R.A., Phillips, P.J., *Polymer* **34** (1993) 4809
- [56] Mezghani, K., Phillips, P.J., *Polymer* **36** (1995) 2407
- [57] Norton, D.R. Keller, A., *Polymer* **26** (1985) 704.
- [58] Khoury, F., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **70A** (1966) 29
- [59] Olley, R.H., Bassett, D.C., *Polymer* **30** (1989) 399
- [60] Yamada, K., Matsumoto, S., Tagashira, K., Hisosaka, M., *Polymer* **39(22)**, (1998) 5327
- [61] Lovinger, A.J., *J. Pol. Sci., Phys. Edn.* **21** (1983) 97
- [62] Padden, F.J., Keith, H.D., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 4013
- [63] Padden, F.J., Keith, H.D., *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 1217
- [64] Lotz, B., Wittmann, J.C., *J. Pol. Sci., Phys. Edn.* **24** (1986) 1541
- [65] Stocker, W., Magonov, S.N., Cantow, H.J., Wittmann, J.C., Lotz, B., *Macromolecules* **23** (1993) 5915
- [66] Stocker, W., Magonov, S.N., Cantow, H.J., Wittmann, J.C., Lotz, B., *Macromolecules* **27** (1994) 6690
- [67] Stocker, W., Graff, S., Lang, J., Wittmann, J.C., Lotz, B., *Macromolecules* **27** (1994) 6677
- [68] Lotz, B., Wittmann, J.C., Stocker, W., Magonov, S.N., Cantow, H.J., *Pol. Bull.* **26** (1991) 209
- [69] Varga, J., *J. Thermal Analysis* **35** (1989) 1891
- [70] Varga, J., *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 2557
- [71] Lotz, B., Fillon, B., Thierry, A., Wittmann, J.C., *Polym. Bull.* **25** (1991) 101
- [72] Fillon, B., Thierry, A., Wittmann, J.C., Lotz, B., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **31** (1993) 1407
- [73] Lotz, B., *Polymer* **39(19)** (1998) 4561
- [74] Padden, F.J., Keith, H.D., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 1479
- [75] Awaya, H., *Polymer* **29** (1988) 591
- [76] Burns, J.B., Turnbull, D., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 4021
- [77] Lovinger, A.J., Chua, J.O., Gryte, C.C., *J. Pol. Sci.* **15** (1977) 641
- [78] Fujiwara, Y., *Polym. Bull.* **17** (1987) 539
- [79] Gohil, R.M., Miles, M.J., Petermann, J., *J. Macromol. Sci.- Phys.* **B12(2)** (1982) 189
- [80] Olley, R.H., Bassett, D.C., *Polymer* **30** (1989) 399.

- [81] Fillon, B., Lotz, B., Thierry, A., Wittmann, J.C., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **31** (1993) 1395
- [82] Monasse, B., Haudin, J.M., *Colloïd Polym. Sci.* **263** (1985) 822
- [83] Stocker, W., Schumacher, M., Graff, S., Thierry, A., Wittmann, J.C., Lotz, B., *Macromolecules* **31** (1998) 807
- [84] Jacoby, P., Bersted, B.H., Kissel, W.J., Smith, C.E., *J. Polym. Sci.* **24** (1986) 461
- [85] Boyd, R.H., *Polymer* **26** (1985) 323
- [86] Renecker, D.H., Mazur, J., *Polymer* **24** (1983) 1387
- [87] Popli, R., Glotin, M., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **22** (1984) 47
- [88] Tjong, S.C., Shen, J.S., LI, R.K.Y, *Polym. Eng. Sci.* **36(1)** (1996) 100
- [89] Labour, T., Thèse, Ecole Centrale de Lyon, n°99ISAL0012 (1999)
- [90] Lin, L., Argon, A.S., *J.Mat.Sci.* **29** (1994) 294
- [91] 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
- [92] Young, R.J., Bowden, P.B., Ritchie, J.M., Rider, J.G., *J. Mat. Sci.* **8** (1973) 23
- [93] Young, R.J., Bowden, P.B., *Phil. Mag.* **29** (1974) 1061
- [94] Allan, P., Crellin, E.B., Bevis, M., *Phil. Mag.* **27** (1973) 127
- [95] Gaucher-Miri, V., Séguéla, R., *Macromolécules* **30** (1997) 1158
- [96] Peterlin, A., *J. Mat. Sci.* **6** (1971) 490
- [97] Frank, F.C., Keller, A., O'Connor, A., *Phil. Mag.* **3** (1958) 64
- [98] Holland, V.F., *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 3235
- [99] Young, R.J., *Phil. Mag.* **30** (1974) 85
- [100] Seguela, R., Staniek, E., Escaig, B., Fillon, B., *J. Appl. Polym. Sci.* **71** (1999) 1873
- [101] Tanaka, K., Ceto, T., Hara, T., *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** (1962) 873
- [102] Lotz, B., Mathieu, C., Thierry, A., Lovinger, A.J., De Rosa, C., Ruiz de Ballesteros, O., Auriemma, F., *Macromolécules* **31** (1998) 9253
- [103] Schultz, J., *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1974)
- [104] Nakaeme, K., Nishino, T., Ohkubo, H., *J. Macromol. Sci. Phys.* **B30** (1991) 1
- [105] Hay, I.L., Keller, *Kolloïd-Z.Z. Pol.* **204** (1965) 43
- [106] Weynant, E., Haudin, J.M., G'Sell, C., *J. Mat. Sci.* **15** (1980) 2677
- [107] Peterlin, A., *Colloïd Polym. Sci.* **265** (1987) 357
- [108] Petermann, J., Kluge, W., Gleiter, H., *J. Polym. Sci.* **17** (1979) 533
- [109] Kestenbach, H.J., Petermann, J., *Polymer* **35** (1994) 5217
- [110] Peterlin, A., *J. Polym. Sci. Part A2*, **7** (1969) 1275
- [111] Juska, T., Harrison, I.R., *Polym. Eng. Sci.* **2** (1982) 13
- [112] Wignall, G.D., Wu, W., *Polym. Commun.* **54** (1983) 354
- [113] Chuah, H. H., Lin, J.S., Porter, R.S., *Macromolécules* **19** (1986) 2732
- [114] Meinel, G., Peterlin, A., *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.* **9** (1971) 67
- [115] Galeski, A., Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E., *Macromolecules* **25** (1992) 5705
- [116] Hu, W.G., Schmidt-Rohr, K., *Acta Polym.* **50** (1990) 271
- [117] Kramer, E.J., *Adv. Polym. Sci.*, **52/53** (1983) Springer Verlag, Berlin, Ch.1
- [118] Donald, A.M., Kramer, E.J., *J.Polym. Sci, Polym. Phys. Eds* **20** (1982) 899
- [119] Plummer, C.J.G., Donald, A.M., *Polymer* **32(3)** (1991) 409
- [120] Kramer, E.J., Berger, L.L., *Adv. Polym. Sci.* **91/92** (1990) 1
- [121] De Gennes, P.G., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 572
- [122] Plummer, C.J.G., *Polym. Sci.* **2** (1997) 125
- [123] Plummer, C.J.G., Kausch, H.H., *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 2047
- [124] Kausch, H.H., *Polymer Fracture*, Springer Verlag, Hamburg (1983) 325
- [125] Sugimoto, M., Ishikawa, M., Hatada, K., *Polymer* **36** (1995) 3675

- [126] Jang, B.Z., Uhlmann, D.R., Vander Sande, J.B., *Polym. Eng. Sci.* **2(25)** (1985) 98
[127] Olf, H.G., Peterlin, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **12** (1974) 2209
[128] Friedrich, K., *Adv. Polym. Sci.* **52/53** (1983) 241

CHAPITRE II

**Elaboration et caractérisation
des films de polypropylène
isotactique**

CHAPITRE II : ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS DE POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE

I – Le matériau brut.....	54
II – Techniques de caractérisation.....	54
II-1 Analyse enthalpique différentielle (D.S.C.).....	54
II-1-1 DSC anisotherme.....	54
II-1-2 DSC isotherme.....	56
III – Elaboration des films de polypropylène isotactique.....	57
III-1 Etudes préliminaires sur échantillon massif avec polissage et attaque chimique.....	57
III-2 Elaboration d'un processus de cristallisation induite par substrat.....	64
III-2-1 Bibliographie.....	64
III-2-2 Résultats expérimentaux.....	66
IV – Bibliographie du chapitre II.....	91

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'élaboration des échantillons de polypropylène isotactique. Cette préparation doit remplir un certain nombre de conditions, plus particulièrement liées à la nature de la technique d'observation à savoir la microscopie à force atomique. Nous verrons dans un premier temps que la préparation habituelle par polissage et attaque chimique préférentielle, bien que largement utilisée, n'est cependant pas adaptée à notre étude. Afin de contourner cette technique de préparation, nous avons mis au point un mode de fabrication de films par cristallisation induite.

I – Le matériau brut

Des études préliminaires nous ont amenés à travailler sur un polypropylène isotactique produit par la société Appryl, ex-filiale d'Atochem, sous la référence PP 3050 MN 1. Il a été mis en forme industriellement au Centre d'Etudes et de Recherches de Serquigny (CERDATO). Les plaques de polymère sont obtenues par un procédé d'intrusion. Une description complète de ce matériau est disponible dans la précédente thèse effectuée sur ce type de polymère dans notre laboratoire [1].

La majeure partie de nos travaux porte sur 2 types de polypropylène isotactique contenant un agent nucléant β fournis par le Groupement de Recherches de Lacq (Elf Atochem). Les échantillons (sous forme de granulés) ont été synthétisés par Anne-Lise Berson.

	Echantillon A	Echantillon B
Agent nucléant β	N,N' dicyclohexyl terephthalamide	Phtaloylglycine
N° Brevet	0 557 721 A2 (New japan Chemical)	97 07 858 (Elf Atochem)
Agents stabilisants	Stéarate de calcium 400 ppm Antioxydant B225 1500 ppm DHT4A hydrotalcite 200 ppm	Stéarate de calcium 300 ppm Antioxydant B225 1500 ppm DHT4A hydrotalcite 800 ppm

Remarque : La masse moléculaire des échantillons est de l'ordre de 350.000 g/mol. Mais nous avons eu accès à cette valeur seulement à la fin de nos travaux et analyses. Nous n'avons donc pas pu exploiter cette information quantitative dans ce mémoire.

II – Techniques de caractérisation

II-1. Analyse enthalpique différentielle (D.S.C.)

II-1-1. DSC anisotherme

L'analyse enthalpique différentielle permet de suivre les variations de la capacité calorifique massique C_p à pression constante d'un échantillon en fonction de la température. Ces mesures de C_p caractérisent 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.

L'analyse de l'enthalpie échangée permet notamment de déterminer des grandeurs caractéristiques de la microstructure : le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles.

Le taux de cristallinité χ_c d'un échantillon monophasé est calculé à l'aide de la relation:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}}$$

où ΔH_f est l'enthalpie spécifique de fusion de l'échantillon et ΔH_{f0} l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment grand de ce même échantillon.

L'épaisseur moyenne des cristallites (L_c) est déterminée à l'aide de la température de fusion (Théorie de Gibbs-Thomson) :

$$T_m = T_m^o \cdot \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f \cdot L_c} \right)$$

avec T_m : température de fusion des lamelles d'épaisseur L_c

T_m^o : température de fusion d'un cristal infini

σ_e : énergie libre de surface de repliement

ΔH_f : enthalpie de fusion par unité de volume

Cependant, la détermination de χ_c et L_c par D.S.C. n'est pas toujours aisée pour les polymères semi-cristallins et peut mener à des grandeurs erronées. En effet, le calcul de ces deux valeurs utilise des grandeurs relatives à des échantillons purement cristallins (monocristaux) ce qui n'est jamais le cas dans les polymères semi-cristallins. Les méthodes utilisées pour les déterminer ne manquent pas et les valeurs rapportées dans la littérature ne sont pas toujours en bon accord entre elles [2] car elles sont déterminées de façon indirecte et extrapolative. Une méthode alternative telle que la densimétrie ou la diffusion X aux petits angles est généralement utilisée par comparaison. Les résultats obtenus par ces différentes techniques peuvent parfois diverger entre eux.

Remarque : La microscopie à force atomique peut aussi constituer une méthode de mesure directe de l'épaisseur des cristallites, comme nous le verrons dans les chapitres IV.

Afin de déterminer les grandeurs théoriques χ_c et L_c , nous avons sélectionné les différentes valeurs répertoriées dans le tableau de la page suivante. Ce choix arbitraire parmi les nombreuses valeurs disponibles dans la littérature s'est porté sur les grandeurs déterminées par Varga [2, 3] et Monasse et al [4]. Les critères de sélection se sont portés sur la méthode et la rigueur scientifique utilisée pour la détermination des grandeurs par ces auteurs. Nous

avons de plus supposé que la valeur de σ_e pour la structure α et β était similaire car cette grandeur a été déterminée actuellement uniquement pour la structure α .

Structure cristalline	ΔH_f° (J/g)	T_m° (°C)	σ_e (J/m ²)
Structure α	148 [4]	208 [4]	$12,2 \cdot 10^{-2}$ [4]
Structure β	113 [3]	184 [2]	$12,2 \cdot 10^{-2}$ [4]

L'appareil de mesure est un calorimètre DSC7 de Perkin Elmer. L'étalonnage en température et en énergie est réalisé grâce à des échantillons de zinc et d'indium de haute pureté. Les acquisitions sont effectuées sous flux d'azote.

La vitesse de chauffe peut influencer l'allure des thermogrammes et la mesure des températures de fusion, T_f . Afin de minimiser ces effets, dans toute cette étude, la vitesse de chauffe utilisée est de 10°C/min (vitesse de chauffe 'standard' utilisée dans la littérature). La température de fusion 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 semi-cristallins est en effet étalée sur un domaine de température plus ou moins grand selon la distribution d'épaisseurs des cristaux.

II-1-2. DSC isotherme

La puissance exothermique correspondant à la réaction de cristallisation est enregistrée en fonction du temps lors du maintien à la température de cristallisation T_c (voir figure II.1).

Les courbes obtenues en DSC isotherme nous ont permis de connaître à quel moment débutait le processus de cristallisation à T_c donnée, et quelle était la durée de cette cristallisation. Ces renseignements sont en effet précieux lors de l'élaboration d'un protocole de mise en œuvre de films thermocompressés et cristallisés de façon isotherme en bain thermostatique.

L'avancement de la réaction (fraction massique de l'échantillon ayant cristallisé au temps t) peut être calculé en intégrant jusqu'au temps t la puissance de chauffe nécessaire à la régulation de l'échantillon puis en la divisant par la valeur de cette intégrale quand $t \rightarrow \infty$. En appliquant la méthode d'Avrami, la cinétique de cristallisation permet notamment de caractériser le pouvoir nucléant des agents additifs introduits dans le PP [5].

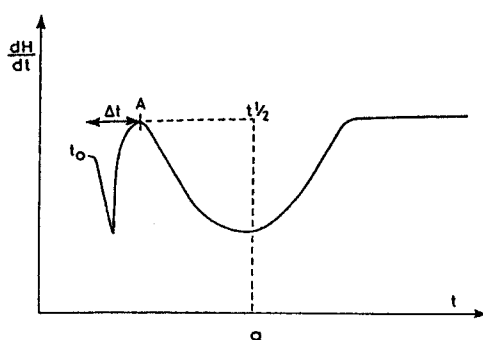


Figure II.1 :Schéma du signal obtenu lors d'une cristallisation isotherme. Δt est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique. $t_{1/2}$ est le temps écoulé à la moitié de la cristallisation, d'après [5].

III – Elaboration des films de polypropylène isotactique

Problématique

La microscopie à force atomique est une technique d'observation de surface. Afin de visualiser les structures cristallines présentes dans un échantillon de polymère semi-cristallin, ces dernières doivent nécessairement se trouver dans le plan de la surface. Bien que le processus de fabrication ait une grande influence sur la morphologie de surface (cf chapitre II §III.2.1), de par la nature physico-chimique du polypropylène isotactique, ce dernier a tendance à développer les structures sphérolitiques en volume, notamment dans le cas d'un échantillon massif. Il faut donc trouver un moyen de révéler ces structures cristallines à la surface (polissage + attaque chimique) ou de provoquer la nucléation et la croissance de ces structures à la surface de l'échantillon dans le cas d'une mise en œuvre adaptée (cristallisation induite par substrat).

Nous allons tout d'abord étudier le premier type de préparation et analyser pourquoi celle-ci n'est pas propice à une étude des mécanismes de déformation.

III – 1. Etudes préliminaires sur échantillon massif avec polissage et attaque chimique

Au début de nos travaux, nous avons travaillé sur des échantillons massifs de polypropylène isotactique, étudiés lors d'une thèse précédente [1].

Ces plaques de polymère d'une épaisseur de 15mm ne présentent pas le même type de morphologie et le même pourcentage de structures cristallines suivant la profondeur [6]. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la surface à mi-épaisseur composée d'environ 50% de sphérolites α et 50% de sphérolites β [1].

Après découpe dans la demi-épaisseur, nous avons poli la surface au papier abrasif, avec des grains de plus en plus fins, de manière à enlever les rayures. Le polissage est ensuite terminé sur un feutre avec successivement deux poudres d'alumine 0,2 et 0,02 μm . On passe alors à la révélation des morphologies cristallines par attaque chimique. Cette attaque chimique a été mise au point par Olley et Bassett en 1979 [7]. Ils l'ont ensuite améliorée en 1982 [8] afin d'éliminer certains artefacts engendrés par les réactifs. Son rôle est d'éliminer préférentiellement la phase amorphe interlamellaire afin de révéler les structures cristallines.

L'attaque chimique que nous avons utilisée est très voisine de cette dernière. Elle a été élaborée par Aboulfaraj et al [6]. Les temps d'attaque chimique sont cependant très variés et peuvent passer de 40 minutes [1] à 18 heures [6] suivant l'état de surface souhaité et la technique d'observation utilisée. Des temps trop faibles de l'ordre de 5 à 10 minutes ne permettent cependant pas d'éliminer suffisamment de phase amorphe et les structures lamellaires ne sont pas clairement révélées [1].

Afin de comprendre un peu mieux la cinétique d'attaque chimique et de déterminer le temps minimum pour révéler les morphologies cristallines, nous avons attaqué les surfaces des échantillons préalablement polis de 20 minutes à 19h. Les observations ont été effectuées ensuite par microscopie optique et microscopie à force atomique (M.F.A.).

Grâce à ces techniques combinées, il a été possible de mettre en évidence une cinétique d'endommagement liée à l'attaque chimique, différente pour les deux types de sphérolites.

Les clichés de microscopie optique que nous présentons dans la suite ont été obtenus par réflexion en lumière incidente normale, non polarisée. Dans ce cas, les sphérolites α apparaissent blancs, et les sphérolites β sombres. Ceci provient de la différence de rugosité importante entre les 2 familles de sphérolites. Les sphérolites α à cause de leur structure cristalline en quadrite possèdent une faible rugosité par rapport aux sphérolites β . Ainsi, plus la surface est accidentée, plus les rayons lumineux incidents seront réfléchis dans de multiples directions, et donc plus l'intensité moyenne des rayons réfléchis normalement à la surface sera faible. Il en résulte une gamme de contraste allant du plus clair au plus sombre en relation avec les reliefs considérés.

Remarque : Ce contraste est inversé dans le cas de clichés obtenus par M.E.B. [6].

Les clichés II.2a, b, c (page suivante) représentent des surfaces d'échantillons attaqués pendant 20', 40' et 19 heures.

On remarque, sur ces clichés, l'apparition de 'taches' noires sur certains sphérolites α . Ces dernières semblent d'une part augmenter en taille et en nombre avec la durée de l'attaque chimique, mais aussi dépendre de l'orientation du sphérolite par rapport à la surface.

En effet, les sphérolites α dont le coeur est en surface (plan équatorial) ne révèlent pas la présence de ce type de taches, quelle que soit la durée de l'attaque chimique. Par contre concernant les sphérolites α dont le coeur est en volume (en-dessous de la surface), dès 20 minutes d'attaque on remarque la présence de ces taches centrales. Les clichés II.3a, b nous révèlent que ces taches s'apparentent plus à des endommagements sous forme de réseau 'craquelé'. Il est alors possible, à des temps d'attaque longs, de voir apparaître un endommagement intra-et inter-sphérolitique comme pour la figure II.3c.

Afin de s'assurer de la nature de l'endommagement sur les sphérolites α , nous avons étudié la topographie des zones précédentes par microscopie à force atomique (*). Cette étude nous a permis de conclure à un endommagement par nanofissuration du treillis lamellaire des sphérolites α comme le montrent les figures II.4a,b. Les nanofissures ont une largeur de 200 à 300 nm, une longueur variable dépendant directement de la durée de l'attaque

Quant aux sphérolites β , l'attaque chimique semble nettement moins les dégrader. Comme les sphérolites α , seuls les sphérolites dont le coeur est en volume montrent un endommagement par fissuration mais seulement à partir de 40 minutes (cf figure II.3d). Ce résultat a été vérifié par microscopie à force atomique.

(*) L'interprétation des contrastes présents sur les images 'hauteur' sera détaillée dans le chapitre III

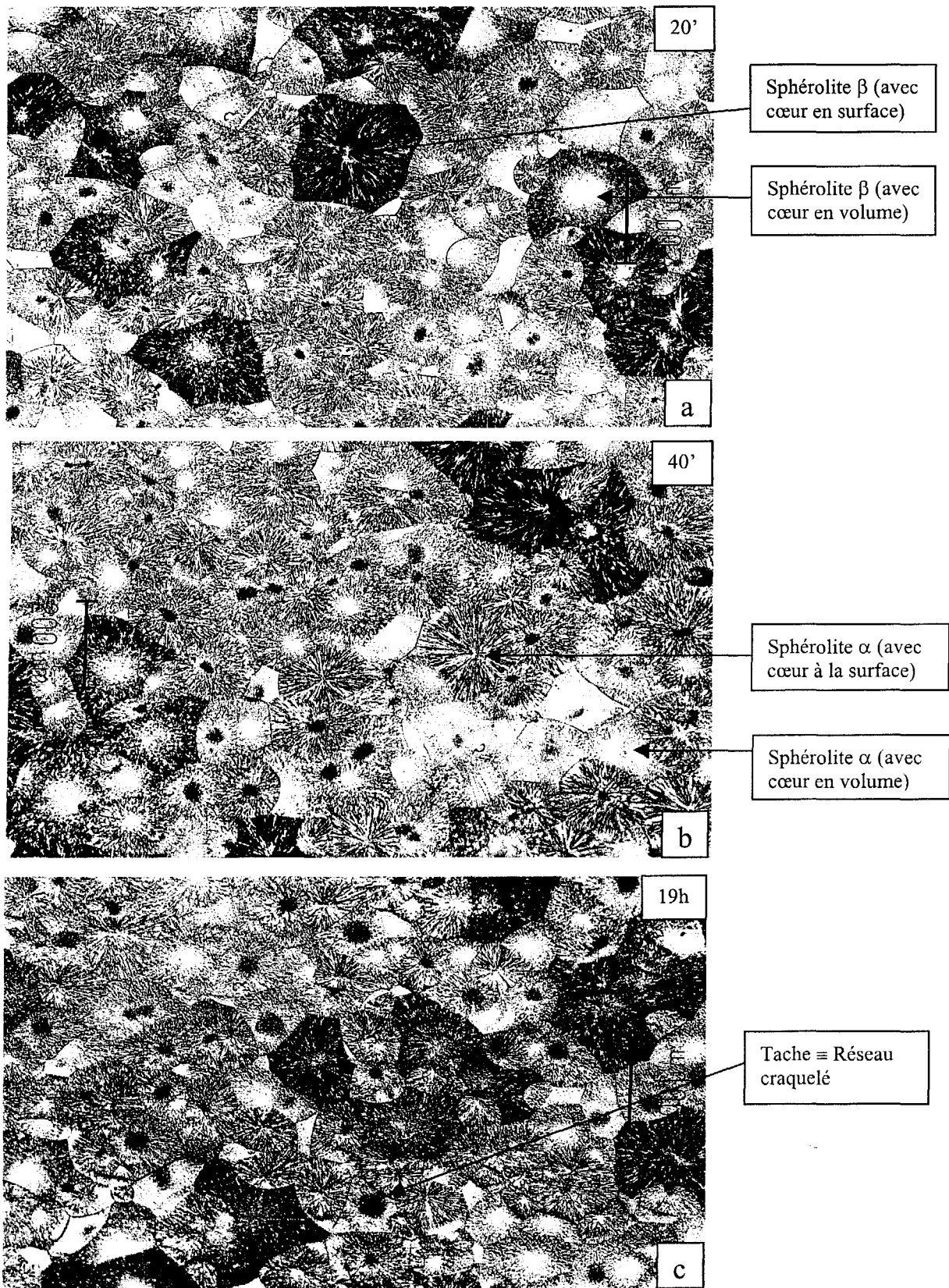


Figure II.2a,b,c : Surfaces des échantillons polis et attaqués chimiquement pendant 20', 40', 19 heures. Les sphérolites α sont clairs, les sphérolites β sont les plus sombres. On remarquera la présence de 'taches' sombres au centre des sphérolites α ayant un cœur situé en volume.

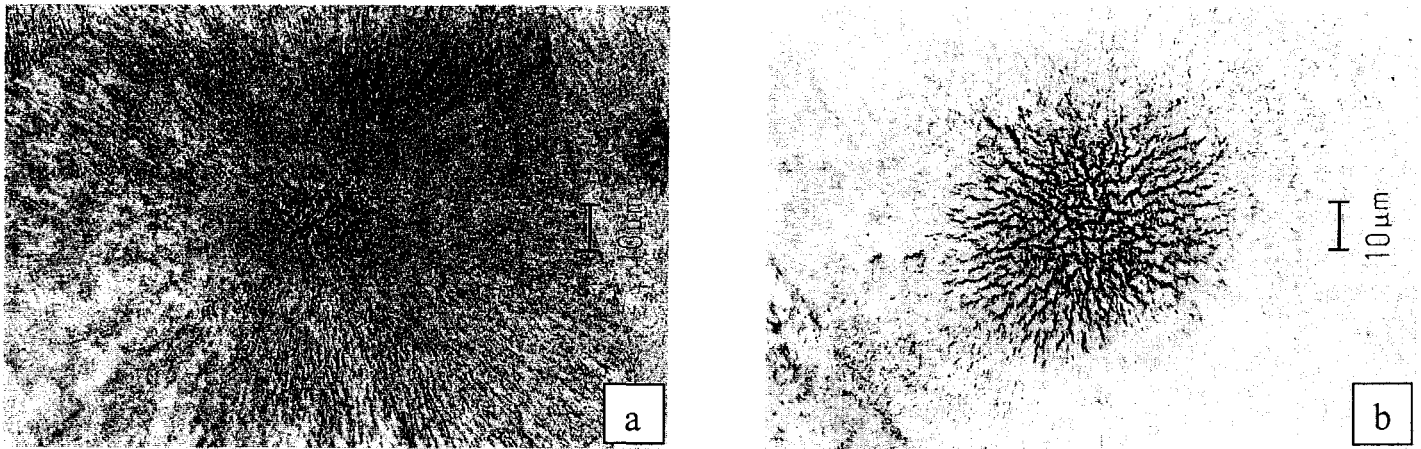


Figure II.3a, b : Centre d'un sphérolite α (avec cœur en volume) présentant une figure d'endommagement sous forme de réseau 'craquelé'. La taille de ce réseau augmente avec la durée de l'attaque chimique (III.2a (attaqué 20'), III.2b (attaqué 19heures)).

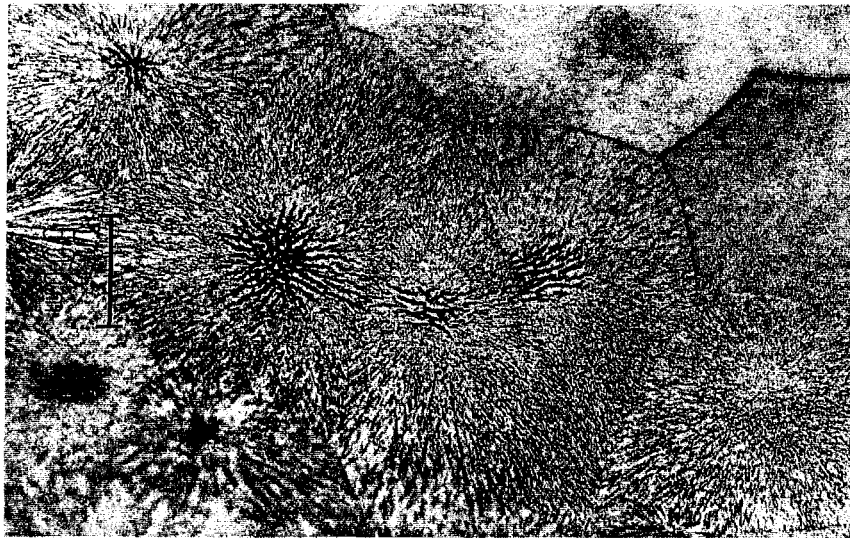


Figure II.3c : Endommagements inter- et intrasphérolitiques suite à l'attaque chimique.

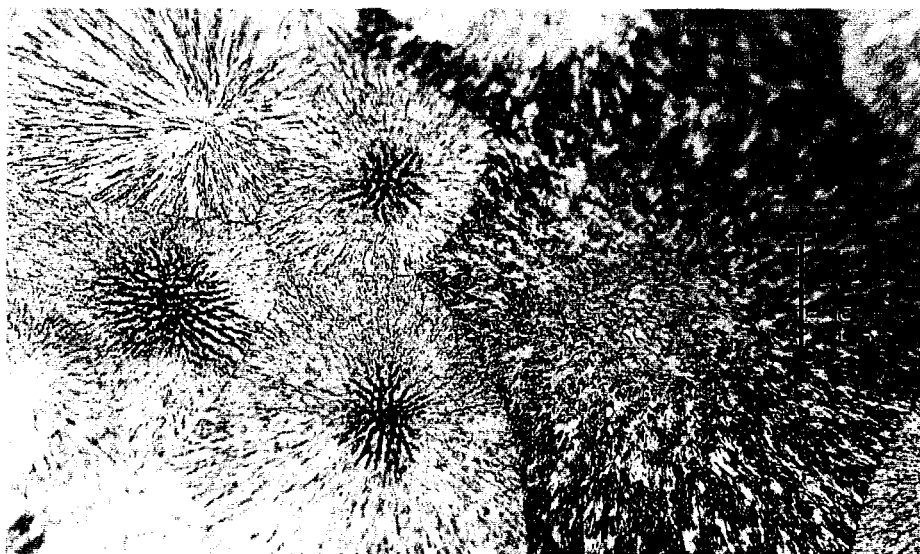


Figure II.3d : Endommagements dans sphérolites α et β (avec le cœur en volume)

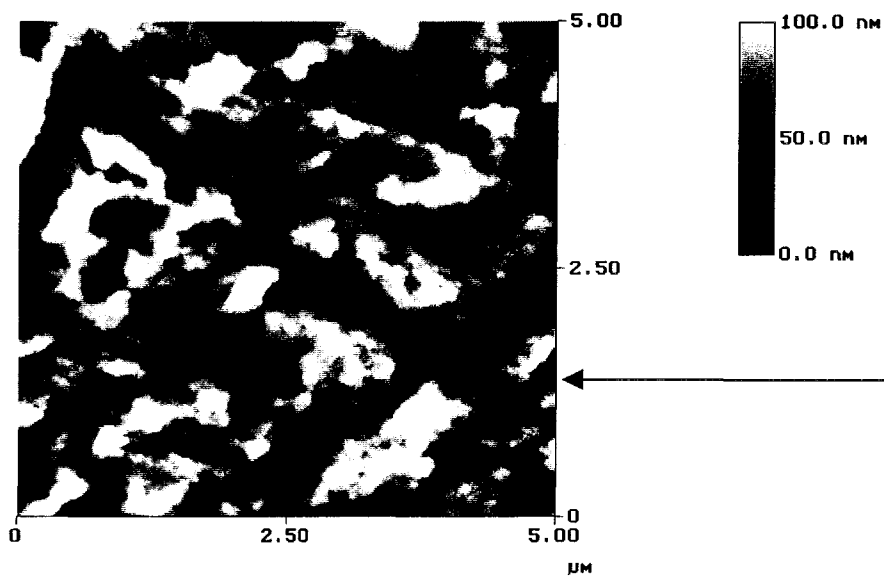


Figure II.4a : Image 'hauteur' (M.F.A.)
On remarquera d'une part la densité très élevée du
branchement lamellaire d'où cette impression
nodulaire de la surface, d'autre part la présence de
fissures dans ce treillis lamellaire.

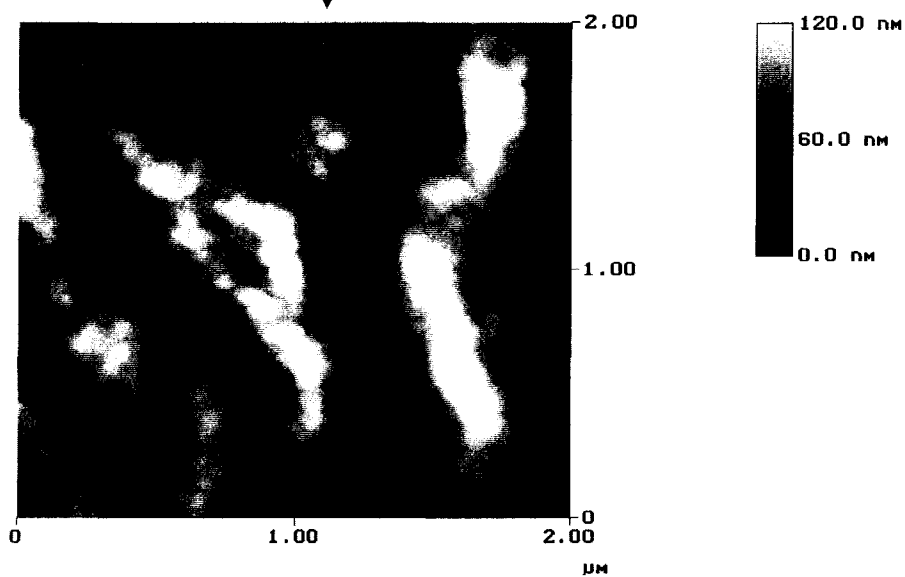
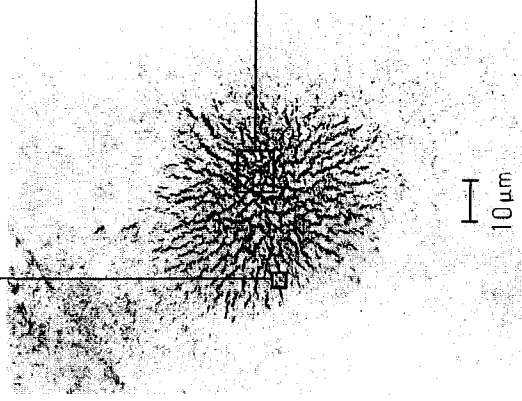


Figure II.4b : Image 'hauteur' (M.F.A.)
Nanofissures dans le treillis lamellaire d'un
sphérolite α suite à une attaque chimique de 19
heures.

Nous venons donc de mettre en évidence sur ce type d'échantillon (diamètre moyen des sphérolites $\geq 100\mu\text{m}$), que l'attaque chimique a tendance à révéler certaines zones 'fragiles' des sphérolites et à les endommager plus ou moins selon l'orientation des lamelles de cette zone par rapport à la surface. On peut supposer face à ces constatations, que c'est lorsque le front de croissance des lamelles est parallèle à la surface que l'attaque chimique est la plus endommageante.

Ce phénomène peut avoir comme origine la phase de polissage qui amorcerait l'endommagement de façon préférentielle sur les lamelles perpendiculaires à la surface. Cette fragilisation lamellaire (par décohésion interlamellaire) serait ensuite révélée et accentuée par l'attaque chimique. Au fur et à mesure de la cinétique d'attaque chimique, les nanofissures ainsi formées coalesceraient avec leurs plus proches voisines pour ensuite se propager sous forme de fissures.

Après la déformation d'un tel échantillon, il devient donc difficile de séparer les mécanismes de plasticité intrinsèques au matériau de ceux dus éventuellement à un endommagement par l'attaque chimique.

Nous verrons cependant ultérieurement (cf § III.2.2) qu'une attaque chimique de 1 heure sur des films comportant des sphérolites de plus petite taille (de l'ordre de $15\ \mu\text{m}$) n'entraîne pas l'apparition de ces zones d'endommagement.

Même dans ce cas, nous pouvons émettre une critique par rapport à une préparation de surface par attaque chimique : cette dernière ne modifie-t-elle pas l'apparition des mécanismes de plasticité à la surface de l'échantillon ? En effet, si nous attaquons chimiquement cette même surface, nous faisons disparaître une grande partie de la phase amorphe interlamellaire (surfacique). Bien que globalement les mécanismes de plasticité en volume puissent ne pas être perturbés par cette modification d'état de surface, il n'en reste pas moins que certaines structures déformées présentes normalement à la surface telles que les fibrilles, dans lesquelles la phase amorphe est impliquée, seront certainement absentes suite à l'attaque chimique.

Remarque : Une attaque chimique réalisée après déformation a été envisagée sur les échantillons massifs [1]. Dans ce cas, l'acide attaquait toutes les zones du matériau où il existait des concentrations de contraintes (analogue au phénomène dans les métaux). Les figures d'attaque obtenues étaient difficiles à interpréter du fait de l'élimination de la phase amorphe. Il reste donc tout de même préférable d'utiliser une attaque chimique avant déformation.

Conclusion de l'étude préliminaire

Tout d'abord, comme nous venons de le préciser, le rôle de l'attaque chimique est difficilement quantifiable, notamment lors de l'interprétation des mécanismes de plasticité

après déformation. L'étude d'une surface n'ayant pas subi d'attaque chimique reste donc préférable.

Ensuite, au niveau de l'échantillon lui-même, la coexistence des sphérolites α et β n'est pas favorable à une étude visant à déterminer quels sont les mécanismes de plasticité intrinsèques à chaque morphologie cristalline. En effet, dans ce cas, l'analyse des mécanismes de plasticité locaux, à l'échelle lamellaire, est difficile à interpréter dans un type de sphérolite car il y a superposition du champ de contrainte appliquée et du champ de contrainte locale résultant de la présence de l'autre famille de sphérolite. Afin de s'acquitter de ce problème, des échantillons contenant de façon majoritaire (80 à 90 %) une famille de sphérolites sont à privilégier. Or, les sphérolites de structure cristalline α présentent deux familles de lamelles qui forment un treillis, ce type de morphologie est complexe et rend l'étude des mécanismes de plasticité par M.F.A. difficile. L'étude du polypropylène de structure β serait donc préférable, car les sphérolites ne comportent qu'une seule famille de lamelles. De plus, il a été montré [9] que le polypropylène isotactique β possède une meilleure ténacité que le PPI α (seuil de plasticité moins élevé, module élastique plus faible, meilleure résistance à l'amorçage de la fissuration...).

Cependant, la structure cristalline α est thermodynamiquement la plus stable. Il nous faudra donc utiliser des agents nucléants afin d'obtenir des échantillons présentant des structures cristallines β en bonne proportion.

L'investigation des mécanismes de plasticité par M.F.A. dans les sphérolites et dans les lamelles implique l'existence de sphérolites sur la surface du film, et si possible la localisation du coeur des sphérolites dans le plan de la surface. De cette façon, les lamelles étudiées seront à plat ou sur la tranche. L'interprétation des mécanismes de plasticité est ainsi plus commode que lorsque les lamelles émergent suivant une inclinaison quelconque par rapport à la surface. Cependant même en présence d'agents nucléants, les structures cristallines sphérolitiques du polypropylène isotactique ont tendance à se développer en volume, il nous faudra donc trouver un moyen de provoquer la nucléation et la croissance des sphérolites β aussi bien en volume qu'en surface, mais aussi que ces sphérolites soient représentatifs de ceux présents dans le volume du film afin de garantir l'homogénéité de l'échantillon.

La figure II.5 représente le schéma du 'film idéal' tel que nous venons de le définir.

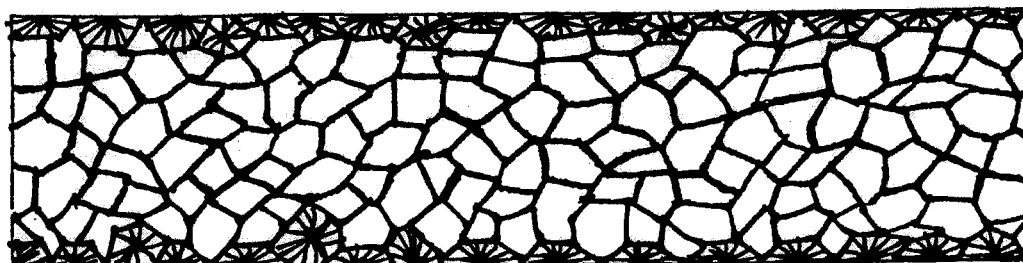


Figure II.5 : Coupe transversale d'un film homogène (pas de gradient de taille des sphérolites dans l'épaisseur), avec nucléation et croissance de sphérolites β en volume et à la surface.

III – 2. Elaboration d'un processus de cristallisation induite par substrat

Comme nous venons de l'énoncer, l'échantillon adapté à notre étude doit être composé uniquement de structure β , avec notamment la présence de sphérolites dans le plan de la surface.

Afin de s'approcher au maximum de ces conditions, nous avons obtenu, grâce à une collaboration avec le G.R.L., des granulés de polypropylène isotactique contenant respectivement deux sortes d'agents nucléants β (échantillon A et échantillon B (cf § I)). Il nous a fallu ensuite imaginer un processus de fabrication permettant de mettre en œuvre ces granulés sous forme de films.

Après détermination, grâce à la D.S.C., des conditions de température optimale pour une cristallisation majoritairement β , nous nous sommes inspirés des techniques de cristallisation induite par substrat pour provoquer une nucléation et croissance des sphérolites en surface.

Nous commencerons par rappeler succinctement, sous forme d'une étude bibliographique, quelques notions concernant ces techniques de cristallisation induite par substrat.

III-2-1. Bibliographie

La mise en œuvre des polymères semi-cristallins est une science à part entière. Les procédés industriels sont nombreux et en perpétuel développement. De leur utilisation découlent de multiples morphologies possibles pour un même matériau brut.

Au niveau industriel, une des techniques les plus utilisées pour la fabrication de films est probablement celle qui consiste à extruder un film ('cast film extrusion') à travers une fente et à le déposer ensuite sur un rouleau thermostaté (Chill Roll). Des films de polypropylène isotactique α sont couramment produits par ce type de mise en œuvre. Néanmoins les morphologies en surface et en volume obtenues dans ce cas sont souvent complexes et différentes (transcristallinité, tailles de sphérolites différentes dans l'épaisseur, déformation des morphologies sphérolitiques (ellipsoïde)...) [10]. Sans tenir compte de la structure cristalline, de par ces caractéristiques morphologiques, ce type de film ne satisfait donc pas à nos exigences. Quelques essais ont été tentés sur des films de polypropylène isotactique avec agents nucléants β . Ils ont révélé notamment que le cœur du film était bien composé de sphérolites β mais que la surface présentait une transcristallinité de structure α . Ce type de film n'est donc pas mieux adapté à notre étude.

Dans le cas qui nous intéresse, nous allons essayer de créer un film 'modèle'. L'élaboration du film à l'échelle du laboratoire limite les procédés de fabrication. La technique que nous avons retenue est celle des échantillons (massifs ou films) thermocompressés : des granulés de polymère sont préalablement fondus pour ensuite subir des cycles spécifiques de pression afin d'obtenir une homogénéité correcte du fondu avant de

rentrer dans la phase de cristallisation. Cette dernière peut s'effectuer à vitesse de refroidissement constante (cristallisation anisotherme) ou à température constante (cristallisation isotherme). Dans cette technique de mise en œuvre, des substrats de contact sont utilisés. Il peut s'agir de plaques métalliques (aluminium, acier...) et/ou d'autres substrats organiques (polymères,...). Ces surfaces en contact avec le polymère (lors de la mise en température et lors de la cristallisation), au même titre que des agents de nucléation, possèdent un certain pouvoir nucléant. Ce dernier dépend de la nature du substrat mais aussi des conditions de cristallisation (température, temps de cristallisation) [11]. On parle alors *d'une cristallisation induite par substrat*, du fait de l'interaction cristallographique entre les 2 matériaux en présence (polymère et substrat).

Divers travaux ont été effectués afin de mieux appréhender ces mécanismes. Une approche globale, d'ordre qualitative, a été plus particulièrement effectuée par Chatterjee et al [11]. De leur côté, Wittmann et al [12] se sont concentrés sur la compréhension même des mécanismes à l'échelle moléculaire, cherchant à définir la nature des sites nucléants et leur rôle spécifique dans l'interaction avec un autre matériau (mécanismes épitaxiaux). Dans ce cas, des substrats orientés ont été utilisés afin de faciliter la compréhension des processus d'interaction. La recherche dans ce domaine est toujours d'actualité, beaucoup de mécanismes restant encore inexpliqués.

Chatterjee et al ont effectué une étude systématique de 43 paires (polymères-substrats). Les substrats étaient majoritairement des films de polymères non orientés. Cette étude qualitative a consisté à déterminer le pouvoir nucléant des surfaces 'hôtes' (substrats) selon leur capacité à développer une nucléation plus ou moins importante à l'interface et dans le volume du polymère 'invité'. Une forte nucléation se manifeste généralement par l'apparition d'une zone de transcristallinité à l'interface pouvant se propager plus ou moins dans le volume. La morphologie transcristalline consiste en un ensemble d'entités cristallines, qui du fait de leur nombre élevé ne peuvent se développer que de façon unidirectionnelle et perpendiculaire à l'interface (cf figure II.6)

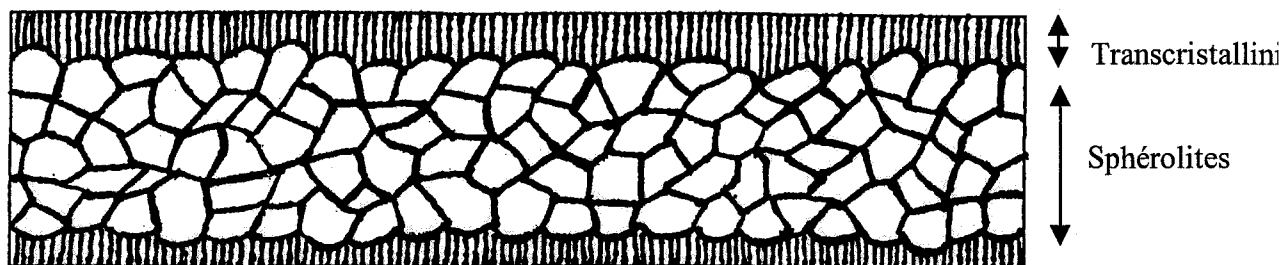


Figure II.6 : Zone de transcristallinité en surface et sphérolites en volume.

Concernant, le polypropylène isotactique en phase α , Chatterjee et al ont observé que la PPI de structure α présentait une zone de transcristallinité dense lors qu'il était en contact avec le polystyrène isotactique, les nylons 6, 66, 610, le polyéthylène téréphthalate (P.E.T.)

dans une gamme de températures de 120 à 130°C. Néanmoins, à titre d'exemple, dans le cas d'une cristallisation isotherme réalisée à 135°C avec un substrat de polystyrène isotactique, il est possible d'obtenir une morphologie à l'interface purement sphérolitique.

Bien que cette étude ne donne pas d'explication physique du mécanisme de nucléation, elle met en avant un certain nombre de déductions concernant l'action nucléante du substrat. Ces conclusions remettent en cause, d'ailleurs, certaines études menées antérieurement par d'autres équipes [13, 14].

Ainsi, selon cette étude, le pouvoir nucléant ne semble pas dépendre de façon nécessaire et suffisante :

- d'une structure chimique proche ou similaire entre le substrat et le polymère déposé,
- d'une géométrie de maille cristallographique identique,
- de paramètres de réseau cristallin identiques,
- de conformation de macromolécules similaires,
- d'une énergie de surface du substrat.

Au vu de nos exigences de fabrication d'un film de PPI, il nous a fallu trouver un substrat n'ayant pas un pouvoir nucléant 'trop fort' afin d'éviter la transcristallinité mais qui pouvait tout de même provoquer la nucléation et la croissance de sphérolites β en surface. Face aux précédentes conclusions, on comprend aisément que le choix d'un substrat adapté permettant ce type de morphologie par rapport à une température de cristallisation précise (dans notre cas, celle donnant le pourcentage de structure β le plus élevé) est loin d'être aisé. De plus la majeure partie des travaux concernant ce type de cristallisation a été effectuée sur le polypropylène isotactique en phase α ; une surface nucléante α n'aura pas forcément un pouvoir nucléant β .

Nous allons donc utiliser 4 substrats différents (P.E.T. semi-cristallin, aluminium, verre (normal et 'pyrex'), polyimide) et analyser qualitativement les morphologies obtenues au contact avec le polypropylène isotactique après cristallisation.

III-2-2 Résultats expérimentaux

Il y a deux façons de mener une cristallisation, soit à vitesse de refroidissement constante, soit à température constante. Comme nous l'avons précisé, nous souhaitons obtenir une bonne homogénéité de tailles aussi bien au niveau des sphérolites que des structures cristallines lamellaires. Dans ce cas, une cristallisation isotherme est fortement recommandée afin d'éviter une distribution de tailles des cristallites trop importante. Nous verrons dans le procédé de mise en œuvre qu'une trempe dans un bain thermostaté permet de réaliser ce type de cristallisation.

Dans un premier temps, une étude par D.S.C., à l'aide des granulés, nous permettra de définir, entre autres, quelle est la température de cristallisation pour laquelle nous obtenons le pourcentage optimal de sphérolites β et quelle est la durée de la cristallisation.

Une courte étude de l'influence de la vitesse de refroidissement sur le pourcentage de sphérolites β dans le cas d'une cristallisation anisotherme est proposée en annexe 1. Nous verrons que ce type de cristallisation a été utilisé uniquement dans le cas de cristallisation induite avec un substrat de contact en verre.

Etude D.S.C.

Les figures II.7a, b reportent les endothermes obtenues après cristallisation isotherme dans la gamme de température allant de 102°C à 134°C pour l'échantillon B.

Les figures II.8a, b reportent les endothermes obtenues après cristallisation isotherme dans la gamme de température allant de 102°C à 136°C pour l'échantillon A.

Durant le cycle de cristallisation nous ne sommes pas descendus en-dessous de 100°C, afin d'éviter une 'contamination' des zones intra et intersphérolitiques β par d'éventuels nucléi α (due à une bifurcation de croissance (cf Chapitre I § II.3)). La présence de ces nucléi peut en effet provoquer des phénomènes de recristallisation $\beta \rightarrow \alpha$ lors du chauffage de l'échantillon, ce qui a pour effet de modifier l'allure des endothermes (apparition notamment d'épaulements sur les pics de fusion de la structure α et β) et donc compliquer la quantification respective des phases en présence dans l'échantillon cristallisé [15]. De plus, une température de 225°C (pour l'échantillon B) et de 235°C (pour l'échantillon A) maintenue pendant 5 minutes est nécessaire afin d'effacer complètement le passé thermique des granulés.

Les thermogrammes comportent deux parties distinctes. La première concerne les endothermes de fusion de la structure β (entre 140°C et 155°C), la deuxième les endothermes de fusion de la structure α (de 155°C à 170°C). *On remarquera que les aires des pics β et α sont totalement déséquilibrées, cela indiquant notamment que les sphérolites α présents dans les échantillons ainsi cristallisés sont très minoritaires comparés aux sphérolites β .*

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à l'étude des endothermes liées à la fusion des structures cristallines β .

Tout d'abord, nous pouvons observer une évolution de l'allure des thermogrammes en fonction de la température de cristallisation, aussi bien pour l'échantillon A que B. A basses températures de cristallisation entre 102°C et ~124°C, on remarque la présence de 2 pics de fusion (β_a et β_b). Le pic β_b a tendance à décroître pour totalement disparaître au-dessus d'une température de cristallisation de 124°C. Cet effet provient d'une cinétique de recuit lors de la chauffe de l'échantillon. Ce phénomène de pics de fusion multiples est notamment observable

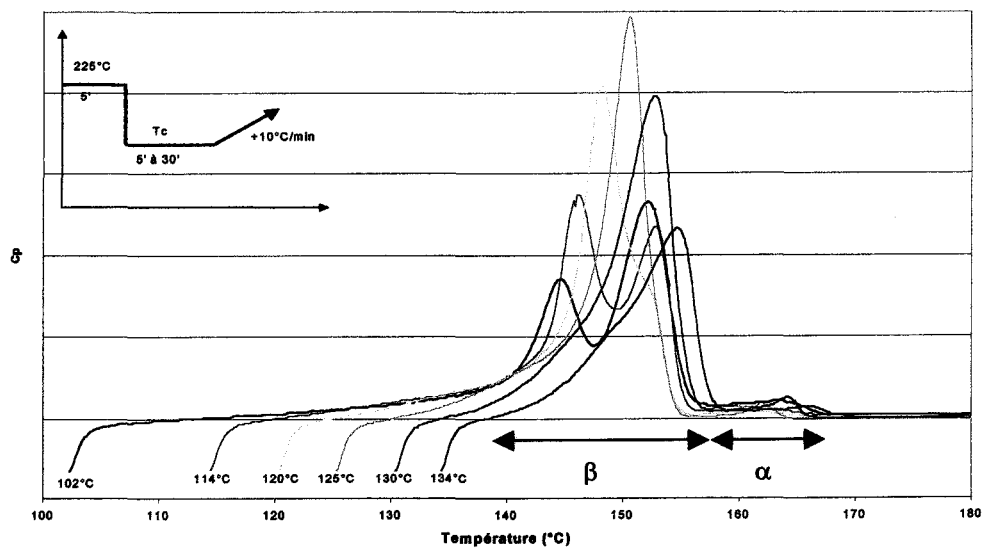
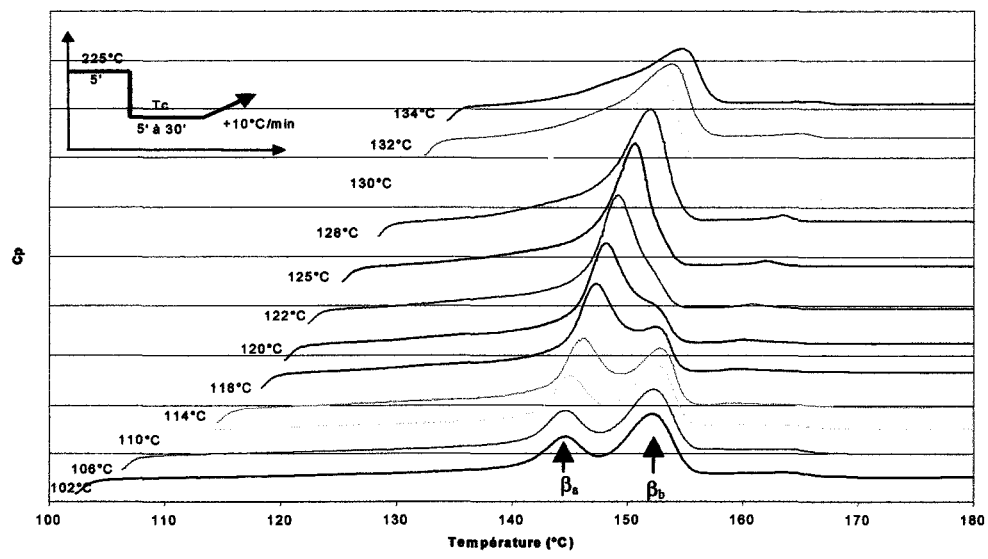


Figure II.7a, b : Endothermes obtenues après cristallisation isotherme dans la gamme de 102°C à 134°C pour l'échantillon B.

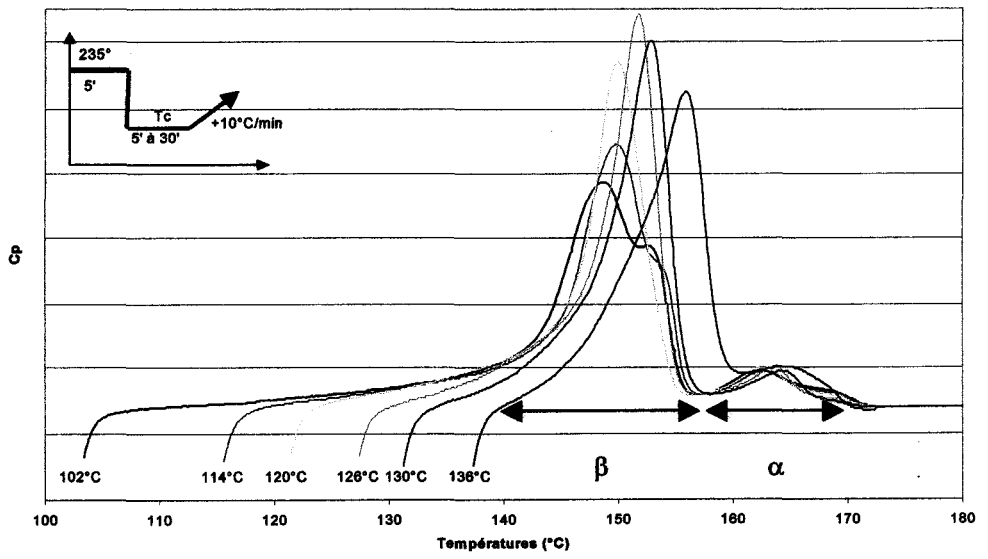
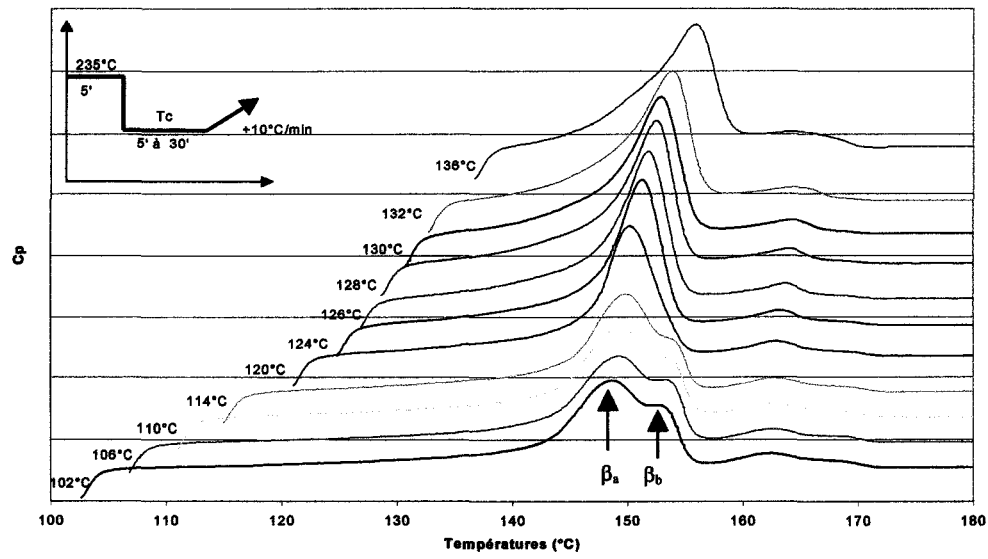


Figure II.8a, b : Endothermes obtenues après cristallisation isotherme dans la gamme de 102°C à 134°C pour l'échantillon A.

dans le cas du PPI de structure α (sans agent nucléant β) sur une plus large gamme de températures [16, 17]. L'explication d'un tel comportement se trouve dans l'organisation des chaînes à la surface des lamelles et leur comportement lors de la chauffe. Si l'on se réfère à la théorie de la croissance cristalline de Hoffman, nous avons vu (Chapitre I, § I.4) que la croissance des cristaux polymères retient un mécanisme de dépôt séquentiel qui s'accompagne d'un repliement de chaîne plus ou moins ordonné selon le régime de croissance considéré.

Aux basses températures de cristallisation (régime III), l'existence de chaînes non rentrantes rend la réorganisation des chaînes macromoléculaires possible (par épaissement lamellaire), au cours du chauffage. Par contre, aux plus hautes températures de cristallisation (comme dans le cas d'un régime II, ou dans le cas extrême en régime I), la proportion de chaînes non rentrantes est plus faible et les possibilités de réorganisation et de 'perfectionnement' des cristallites plus improbables. Ce modèle rend donc possible la compréhension des pics de fusion multiples pour la phase β .

Ainsi le pic de fusion β_b est dû à la fusion des cristaux de plus grande stabilité provenant de la réorganisation des cristaux initialement formés lors de la cristallisation isotherme ($T_c=102^\circ\text{C}-124^\circ\text{C}$). Le pic β_a concerne la fusion de ces derniers. Plus la température de cristallisation augmente plus l'aire du pic β_b décroît et celle du pic β_a augmente. De façon comparable aux structures cristallines α , cela semble provenir du fait que, plus la température de cristallisation augmente plus les cristallites formés ont un degré de perfection élevé (nombre de repliements non rentrants de plus en plus faible) et donc plus la réorganisation devient difficile. Cette interprétation s'appuie sur l'organisation lamellaire issue du modèle de croissance lamellaire de Hoffmann (cf chapitre I § II.3). On peut remarquer que la température de fusion du pic β_b reste fixe jusqu'à environ $T_c=124^\circ\text{C}$ ce qui montre que le recuit réorganise les cristallites de façon analogue. Au-delà de $T_c=124^\circ\text{C}$, la température de fusion du seul pic présent β_a augmente : ici l'effet de recuit est remplacé par une cinétique de surchauffe (retard à la fusion imposé par la cinétique de destruction des lamelles cristallines [18]). Concernant l'aire du pic β_a , celle-ci diminue à partir de $T_c=126^\circ\text{C}$ pour l'échantillon A, et de $T_c=125^\circ\text{C}$ pour l'échantillon B. Cette diminution est due à une décroissance du pourcentage de cristallites β .

Remarque : Nous ne l'étudierons pas ici, mais il faut retenir que l'évolution de ces pics est très dépendante de la vitesse de chauffe. Ainsi, à vitesse de chauffe élevée (par exemple $20^\circ\text{C}/\text{min}$) il est possible de masquer totalement la réorganisation par un effet de surchauffe. Dans ce cas, il n'y aura plus qu'un seul pic, même aux basses températures de cristallisation isotherme.

Comme nous venons de le préciser, le pourcentage maximum de sphérolites β se situe à une température de cristallisation isotherme de 126°C pour l'échantillon A et de 125°C

pour l'échantillon B. De plus, à ces températures, il n'y a qu'un seul pic de fusion β ; les cristallites possèdent donc une organisation macromoléculaire relativement bonne. C'est donc ces 2 températures que nous allons sélectionner lors de la mise en œuvre des films de polypropylène isotactique.

Nous pouvons aussi déterminer les pourcentages respectifs de structure β et α , ainsi que le taux de cristallinité de chacune d'elles, dans ce type d'échantillon, bien qu'il ne constitue pas notre matériau final. Ici, cette détermination est facilitée du fait que la convolution entre les pics de fusion est quasi-inexistante, grâce à une faible recristallisation $\beta \rightarrow \alpha$ lors de la chauffe.

La figure II.9 indique la manière dont les mesures ont été effectuées.

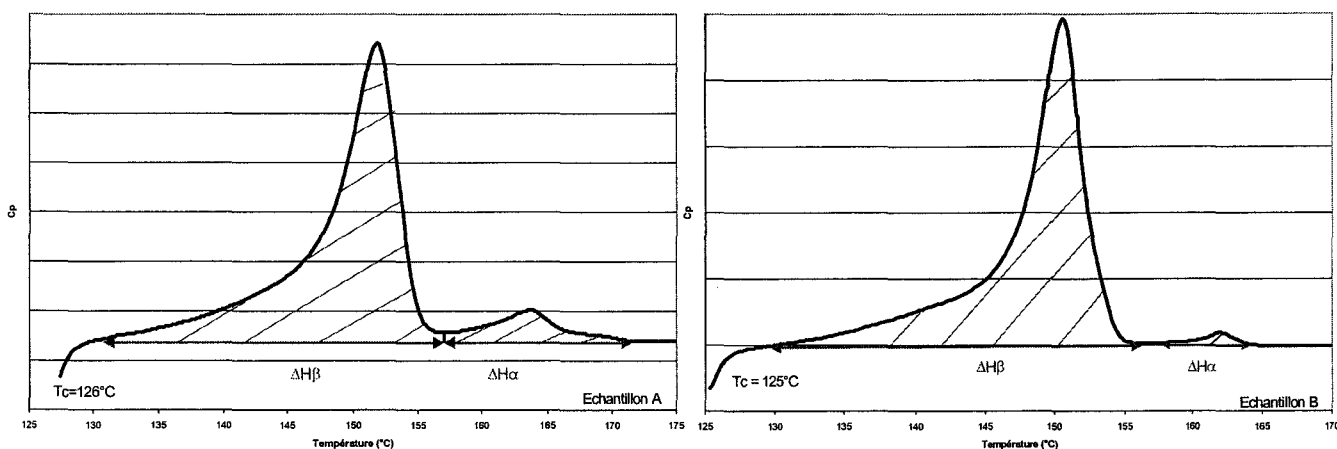


Figure II.9 : Calcul des enthalpies de fusion des deux structures pour l'échantillon A et B

Les pourcentages respectifs des structures sont calculés en effectuant le rapport des enthalpies de fusion respectives en fonction de l'enthalpie totale.

Le taux de cristallinité a été ensuite calculé avec la formule :

$$\chi = \frac{\beta \times \Delta H_{\beta} + (1 - \beta) \times \Delta H_{\alpha}}{\beta \times \Delta H_{\beta}^{\circ} + (1 - \beta) \times \Delta H_{\alpha}^{\circ}}$$

où β est le pourcentage de structure β .

Le tableau de la page suivante réunit l'ensemble des valeurs et des résultats caractéristiques.

Remarque : Nous verrons ultérieurement (chapitre IV) que les épaisseurs moyennes des cristallites β obtenues par la formule de Gibbs-Thomson (avec les valeurs que nous avons sélectionnées § II.1.1) sont supérieures à celles mesurées par microscopie à force atomique.

	Echantillon A	Echantillon B
Température de fusion α	$163,8 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	$162 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
Température de fusion β	$151,8 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	$150,7 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
ΔH_{α}	$7 \pm 0,5 \text{ J/g}$	$1,63 \pm 0,5 \text{ J/g}$
ΔH_{β}	$78,4 \pm 0,5 \text{ J/g}$	$82,52 \pm 0,5 \text{ J/g}$
Pourcentage de structures cristallines β	91%	98%
Taux de cristallinité χ_c	62%	71%
Epaisseur moy. cristallites β	48 nm	44 nm
L_c		

Nous avons aussi effectué des essais en DSC isotherme afin de connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique et la durée de la cristallisation. La figure II.10 donne les isothermes obtenues lors de ces essais pour les échantillons A et B.

On remarquera que la durée de la cristallisation pour les deux échantillons est quasiment identique. Elle est d'environ 8 minutes et la détermination s'effectue en relevant le moment où la courbe prend un caractère asymptotique horizontal. Néanmoins on peut noter une différence au niveau du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique, ainsi que le comportement au début de la cristallisation. Dans le cas de l'échantillon B, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique est de 40 secondes alors qu'il est de 25 secondes pour l'échantillon A. Dans le cas de l'échantillon B, la cristallisation ne démarre seulement lorsque l'équilibre thermique est atteint, contrairement à l'échantillon A pour lequel la cristallisation commence sans attendre l'instauration de l'équilibre. Cela trouve certainement son origine dans les agents nucléants et leur action nucléante différente lors de la cristallisation.

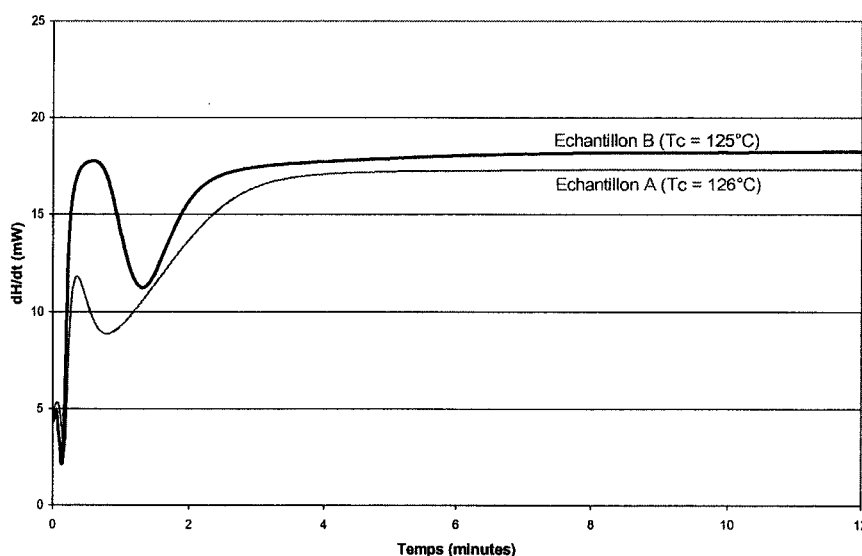


Figure II.10 : Isothermes obtenues lors d'une cristallisation isotherme à 126°C pour l'échantillon A et 125°C pour l'échantillon B.

Grâce à cette étude D.S.C nous avons fixé quelques paramètres essentiels à la fabrication de nos films. Nous connaissons maintenant les températures de cristallisation isotherme auxquelles le PPI est majoritairement β . Nous connaissons aussi la durée minimale de cristallisation. En effet, les valeurs obtenues lors de l'étude D.S.C. de granulés sont susceptibles de varier dans le cas d'une cristallisation isotherme d'un film réalisée en bain thermostaté, principalement parce que l'inertie en température n'est pas aussi bonne que dans le cas d'une cellule de chauffe D.S.C. et donc la cristallisation peut demander plus de temps. En fonction de ces données, nous allons maintenant passer à la seconde étape : mettre en œuvre nos films de polypropylène isotactique par cristallisation (isotherme) induite par substrat.

Processus de fabrication

La mise en forme des films de polypropylène isotactique s'effectue en deux étapes. La première consiste à obtenir un fondu homogène, totalement exempt de bulles d'air, la deuxième étape concerne la cristallisation isotherme.

1^{ère} étape : Thermocompressage des granulés

Cette partie s'effectue sous presse chauffante, les granulés sont enfermés dans un système de moulage (cf figure II.11).

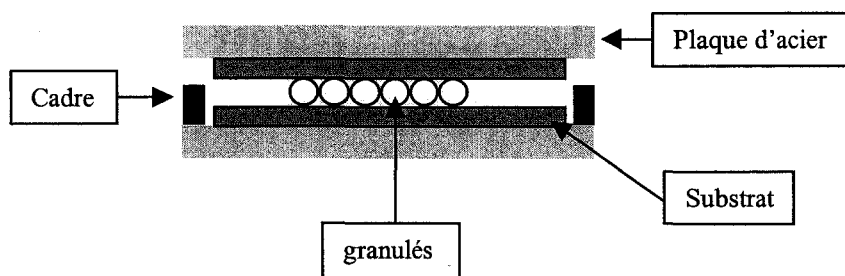


Figure II.11 : Système de moulage. Le substrat de contact peut être un film de polyimide (PI), de P.E.T. semi-cristallin, une fine plaque d'aluminium, des plaques de verre ou de pyrex. Le cadre sert à calibrer l'épaisseur du film thermocompressé.

Afin de garantir une bonne homogénéité du fondu nous avons appliqué un cycle de température et de pression mis au point au centre de recherche de Lacq par un étudiant ayant travaillé sur le même type de matériau [19].

Le système de moulage est placé sous presse, sans contact avec le plateau supérieur, pendant 4 minutes à une température de 225°C pour l'échantillon B et de 235°C pour l'échantillon B. Cette étape permet une mise en température du matériau.

Ensuite on amène lentement les deux plateaux de la presse au contact, sans pression, afin de confiner les granulés pré-fondus. On reste dans cette position pendant 4 minutes.

On passe lentement à une force de deux tonnes pendant 2 minutes, durant cette période, on dégaze toutes les 20 secondes.

Le dégazage est réalisé en effectuant un retour rapide à pression nulle suivi d'une remontée à la force donnée. Il permet d'éliminer les bulles d'air piégées dans le polymère.

On se replace à force nulle pendant 2 minutes.

Enfin, on applique une force de quatre tonnes pendant 2 minutes en dégazant toutes les 20 secondes.

Le matériau est ainsi sous presse durant 14 minutes et prêt à passer à l'étape de cristallisation.

Les épaisseurs de cadre utilisées sont variables. Cependant, nous avons limité ces dernières afin de ne pas provoquer un phénomène de gradient thermique dans l'épaisseur du film lors de la cristallisation, ce qui aurait notamment pour effet de causer l'apparition de tailles variables de sphérolites au sein du film. Les films créés ne dépassaient pas 1 mm d'épaisseur et ceux que nous avons utilisés communément ont une épaisseur moyenne de 200 μm .

Remarque : Lorsque le substrat est en verre ou en pyrex, les forces appliquées sont réduites afin de ne pas provoquer l'endommagement du substrat.

2^{ème} étape : Cristallisation isotherme en bain thermostaté

Le système de cristallisation se compose d'un bain d'huile thermorégulé, ayant une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. La contenance est d'environ 25 litres, animés par un courant de convection, ce qui nous permet d'assurer une bonne inertie en température et une bonne dissipation de l'apport thermique dû à l'introduction du matériau fondu.

Suite à la phase de thermocompressage, le substrat en contact avec le polymère est séparé rapidement des plaques d'acier pour ensuite être plongé dans l'huile thermostatée à la température de 125°C pour l'échantillon B et 126°C pour l'échantillon A.

Nous avons vérifié cependant que l'absence de poids de compression au niveau du film lors de la cristallisation ne provoquait pas de gondolement de ce dernier.

La durée de la cristallisation est de 30 minutes. Ce temps est suffisamment long pour que la cristallisation soit intégrale (en D.S.C., le temps de cristallisation complète a été évalué à 7 minutes).

Enfin, l'ensemble film+substrat est retiré du bain et subit une trempe à température ambiante.

Les films obtenus sont sans bulle, et présentent une bonne homogénéité. Néanmoins, afin d'éviter certains défauts dus à des effets de bord, seules des éprouvettes prélevées au centre du film ont été utilisées lors des études de caractérisation et de déformation.

Caractérisation des films

Substrat aluminium

Les films cristallisés par contact avec un substrat aluminium ont été rapidement éliminés de notre recherche. En effet, ces derniers ne présentaient d'une part pas de croissance sphérolitique à la surface, et d'autre part le marquage de la surface du film par les multiples rayures de laminage des plaques d'aluminium ne facilitait aucunement une caractérisation surfacique par microscopie à force atomique.

Substrat P.E.T.

Les films de P.E.T. utilisés sont du type MYLAR. Ils sont semi-cristallins et ont une épaisseur d'environ 175 μm .

Un cliché de microscopie optique (cf figure II.12) représente la surface des films obtenus avec ce type de substrat.

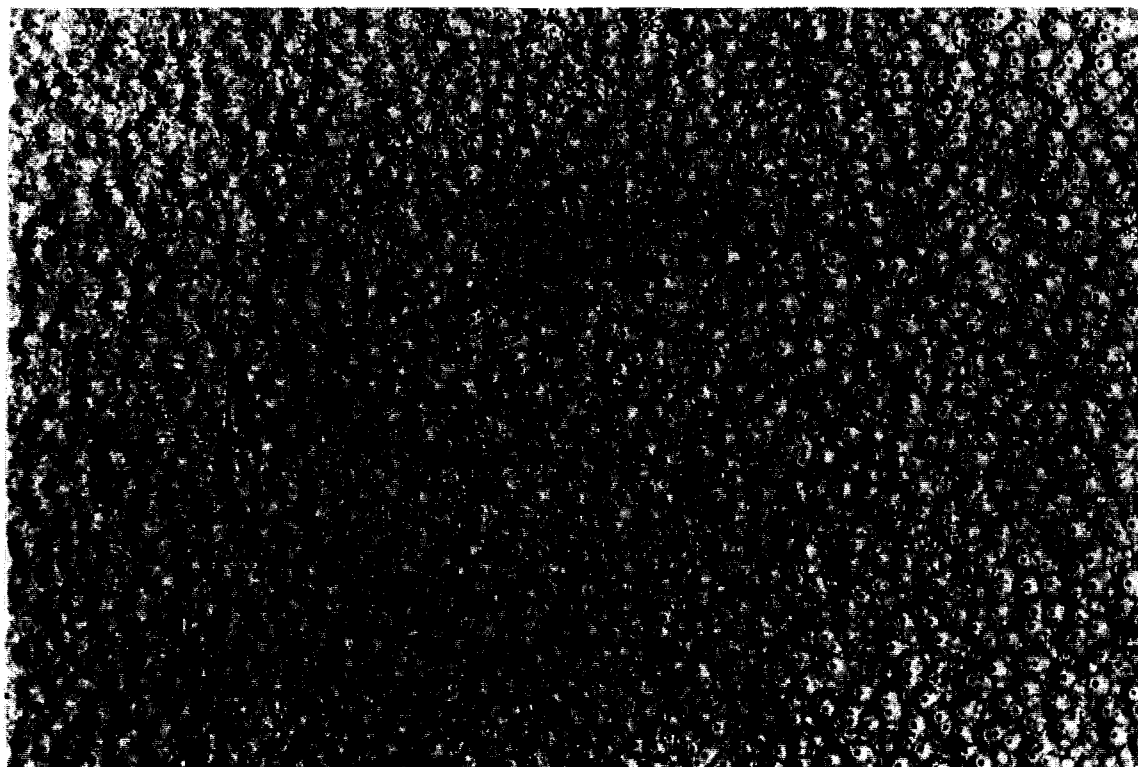


Figure II.12 : Surface d'un film de polypropylène isotactique (Echantillon B) obtenue après cristallisation induite avec un film de P.E.T. semi-cristallin. Microscopie optique en réflexion avec lumière incidente polarisée.

On remarque alors que des sphérolites sont bien nucléés à la surface mais aussi la présence de particules en leur centre.

La figure II.13 révèle la morphologie de ces particules.

Comme nous pouvons le constater, cet objet ne présente pas de structure lamellaire distincte et sa morphologie se rapproche plutôt de celle d'un monocristal à symétrie hexagonale. Ces structures proviennent en fait du film de P.E.T.. Il s'agit d'oligomères cycliques migrant vers la surface de film de P.E.T. lors de la chauffe de ce dernier et qui cristallisent ensuite sous forme hexagonale lors du refroidissement [20].

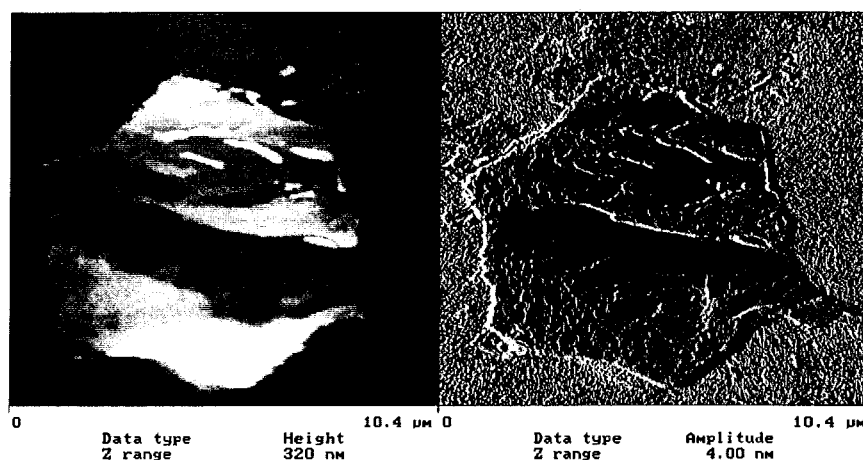


Figure II.13 : Images 'hauteur' et 'amplitude' des particules présentes au centre des sphérolites (substrat P.E.T. semi-cristallin)^(*).

Ces oligomères sont créés lors de la condensation du polymère et se réarrangent lors de la fusion du polymère [21]. La figure II.14 représente une surface d'un film de P.E.T. ayant subi le cycle de cristallisation précédent mais sans être au contact avec du polypropylène isotactique.

A l'échelle macroscopique, ces oligomères forment une poudre blanchâtre à la surface des films de P.E.T.. La taille et le nombre de ces oligomères cristallisés à la surface augmentent avec le nombre de cycles de chauffe et refroidissement effectués.

Ainsi, ces particules présentes à la surface du substrat de contact vont constituer des sites nucléants pour le polypropylène isotactique, ils sont en effet situés au centre des sphérolites à la surface. Malheureusement, ces agents nucléants de surface provoquent la germination et la croissance de sphérolites α , comme nous avons pu le vérifier par microscopie à force atomique sur la figure II.15.

^(*) L'interprétation des contrastes présents sur les images de M.F.A. sera donnée dans le chapitre III

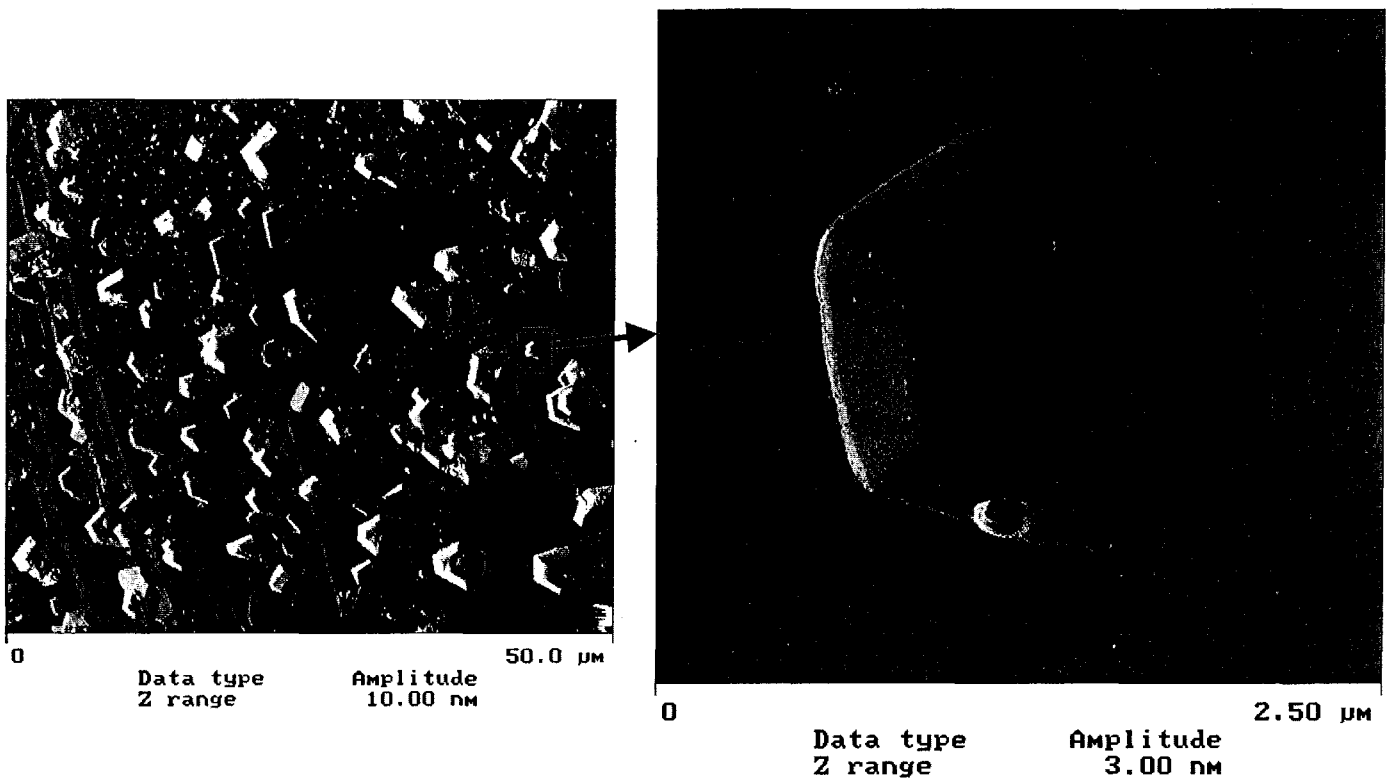


Figure II.14 : Cristaux à la surface d'un film de P.E.T. provenant de la cristallisation d'oligomères suite à un cycle de chauffe et de refroidissement.

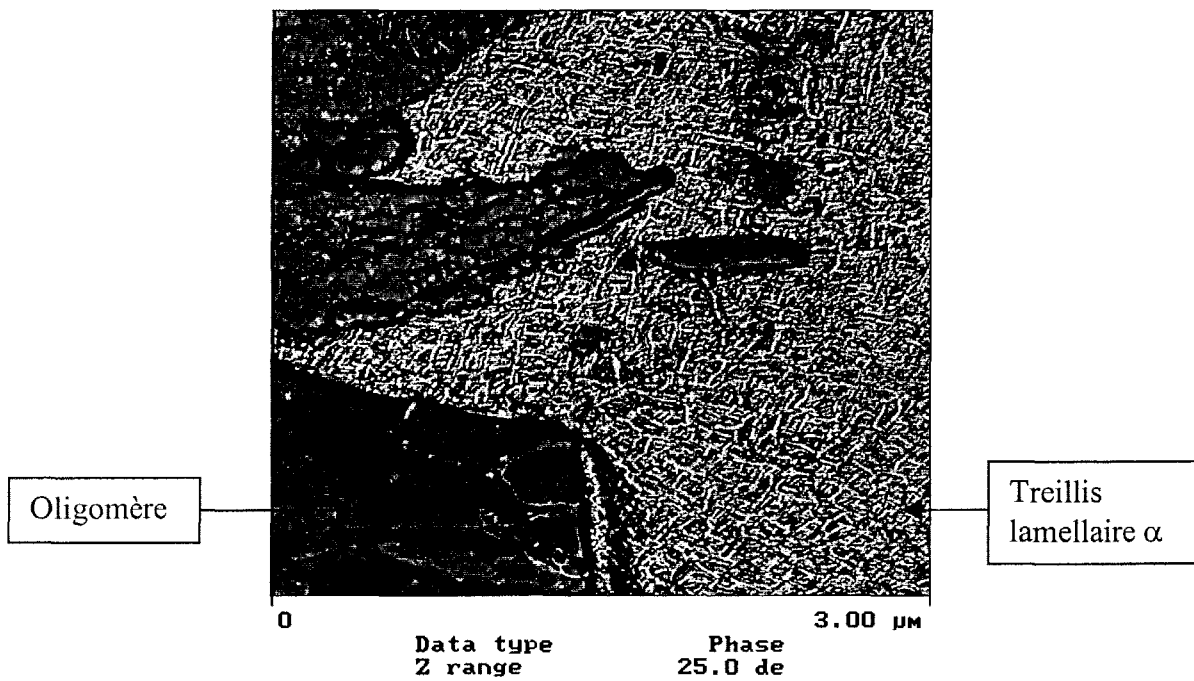


Figure II.15 : Treillis lamellaire d'un sphérolite α nucléé par le cristal hexagonal oligomère.^(*)

^(*) l'interprétation des contrastes présents sur l'image de phase sera donnée dans le chapitre III

On comprend donc aisément que même si le film de PPI ainsi cristallisé est majoritairement en phase β en volume, la surface, quant à elle, est recouverte de sphérolites α , ce qui ne convient donc pas à notre étude. Nous avons donc abandonné ce substrat.

Remarque : Les oligomères présents au centre des sphérolites représentent seulement une partie clivée de l'oligomère d'origine. En effet, lors de la séparation entre le film de PPI et le substrat, les cristaux subissent un clivage et une partie de l'oligomère reste sur le film de P.E.T..

Substrat verre

Dans le cas du substrat en verre (ou en pyrex), nous n'avons pas sélectionné la cristallisation isotherme en bain d'huile thermostaté, afin d'éviter la destruction du substrat lors de la trempe. La cristallisation a été effectuée par refroidissement lent à une vitesse moyenne de $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous presse. Le taux de phase β dans ce cas est similaire à celui obtenu lors d'une cristallisation isotherme à 125°C (échantillon B) ou 126°C (échantillon A) (cf annexe 1).

La figure II.16 représente une surface de film ainsi cristallisé.

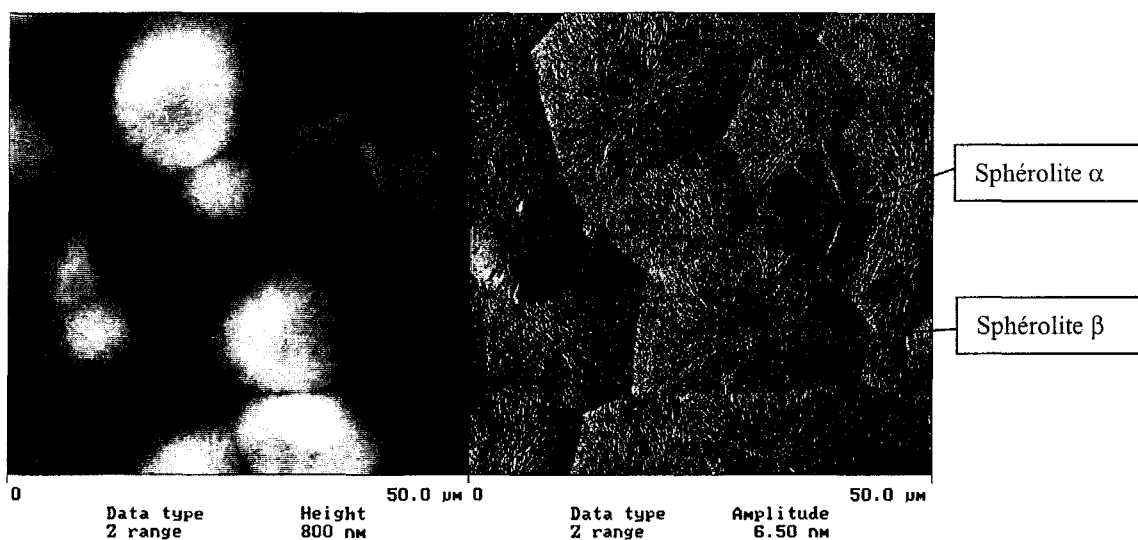


Figure II.16 : Clichés 'hauteur' et 'amplitude' de la surface d'un film cristallisé par contact avec du verre.

On remarque dans ce cas que les sphérolites sont présents à la surface du film. Les sphérolites β ont une taille moyenne de $15\ \mu\text{m}$ bien que sur l'ensemble de la surface, la distribution en taille des superstructures soit relativement importante (certains sphérolites ont un diamètre allant de 10 à $20\ \mu\text{m}$). Cette variation de taille provient certainement de la

cinétique de cristallisation anisotherme. De plus, le relief est relativement important ; l'échelle de l'image 'hauteur' II.16 est de 800 nm sur une surface de 50×50µm.

On note aussi la présence de sphérolites α , de plus petit diamètre (en moyenne 8 µm). A la surface, le pourcentage de sphérolites α est de l'ordre de 15% (ce qui est un peu plus élevé que le taux de phase α donné par les analyses D.S.C (Annexe 1), qui lui est de l'ordre de 10%). Il est donc probable que les sphérolites α soient en plus grand nombre à la surface qu'en volume.

Une analyse à plus petite échelle de ces sphérolites α nous a permis de retrouver la structure en quadrite (cf Figure II.17). On remarquera que lorsque la densité de lamelles tangentielles est suffisamment importante, le treillis lamellaire adopte une allure nodulaire, tel qu'ont pu le constater Norton et Keller [22]. De plus, nous avons pu vérifier que la densité du treillis lamellaire avait tendance à varier en fonction de sa position sur le rayon du sphérolite [1].

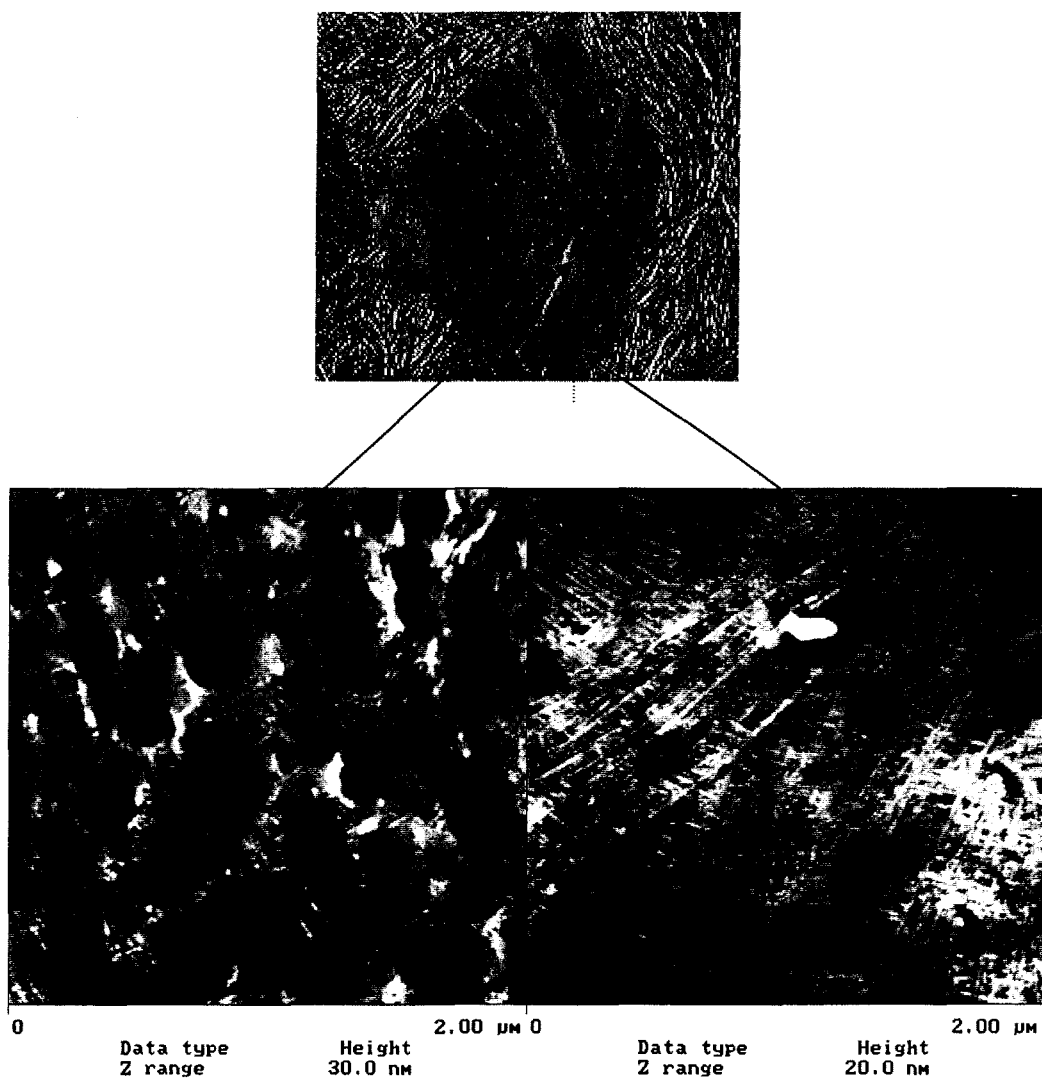


Figure II.17 : Treillis lamellaire dans sphérolite α . On remarquera la variation de densité du taux de lamelles tangentielles.

Par la suite, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la morphologie des sphérolites β .

Les sphérolite β

La surface du film présente majoritairement des sphérolites β dans leur plan équatorial tel que nous pouvons le constater sur la figure II.18.

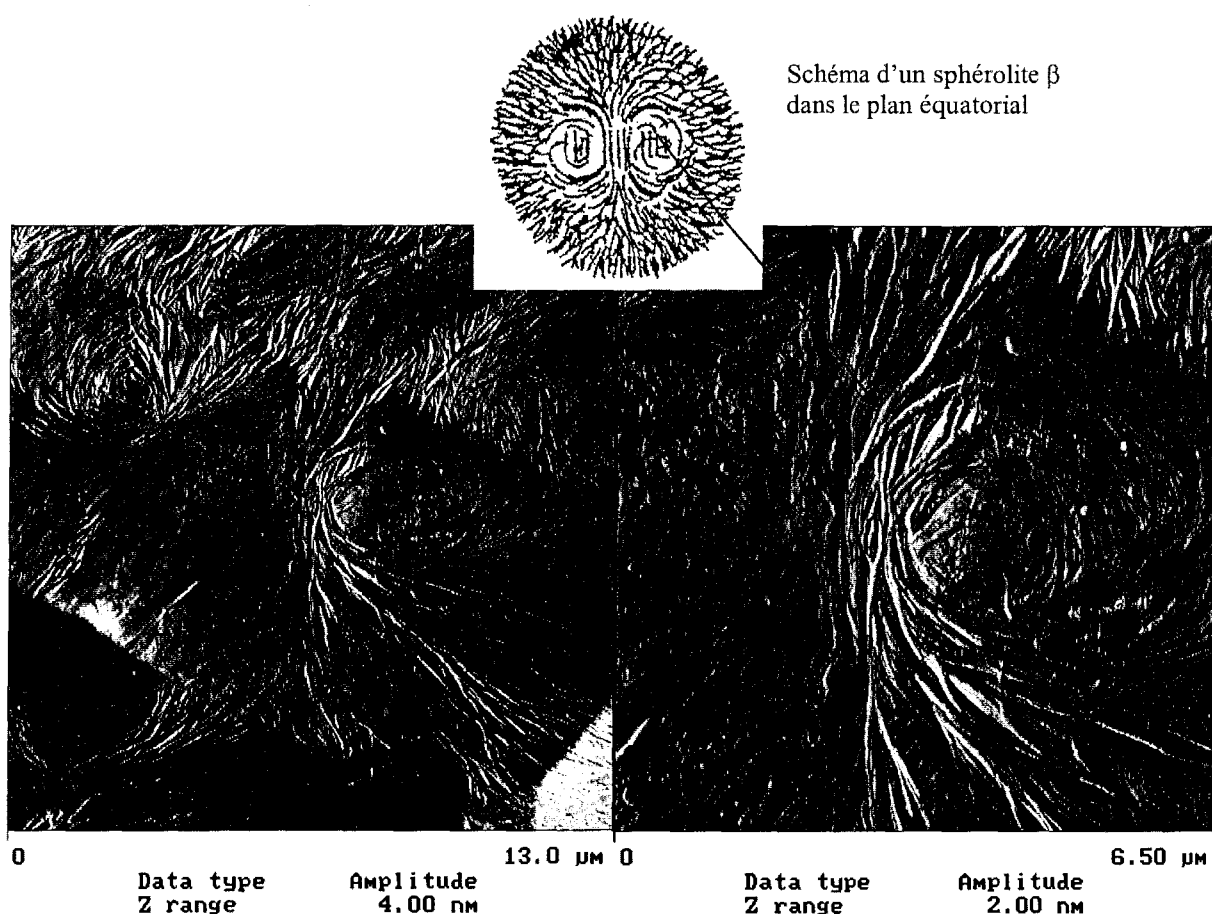


Figure II.18 : Sphérolite β dans un plan quasi-équatorial par rapport à la surface. On notera la présence d'un 'lobe' central provenant du recourbement et de la rotation hélicoïdale des lamelles lors de la croissance du sphérolite à partir d'un axialite. Sur ce cliché, un seul lobe apparaît car le plan équatorial du sphérolite est légèrement incliné par rapport au plan de la surface. Les lamelles au centre du lobe sont à plat par rapport à la surface.

Les lamelles β

A plus petite échelle, il y a possibilité d'obtenir une résolution lamellaire de bonne qualité, comme le montrent les clichés II.19 (page suivante). Les lamelles des sphérolites β peuvent prendre différentes orientations par rapport à la surface du fait de la rotation hélicoïdale de ces dernières lors de la croissance cristalline. Leur largeur moyenne est de

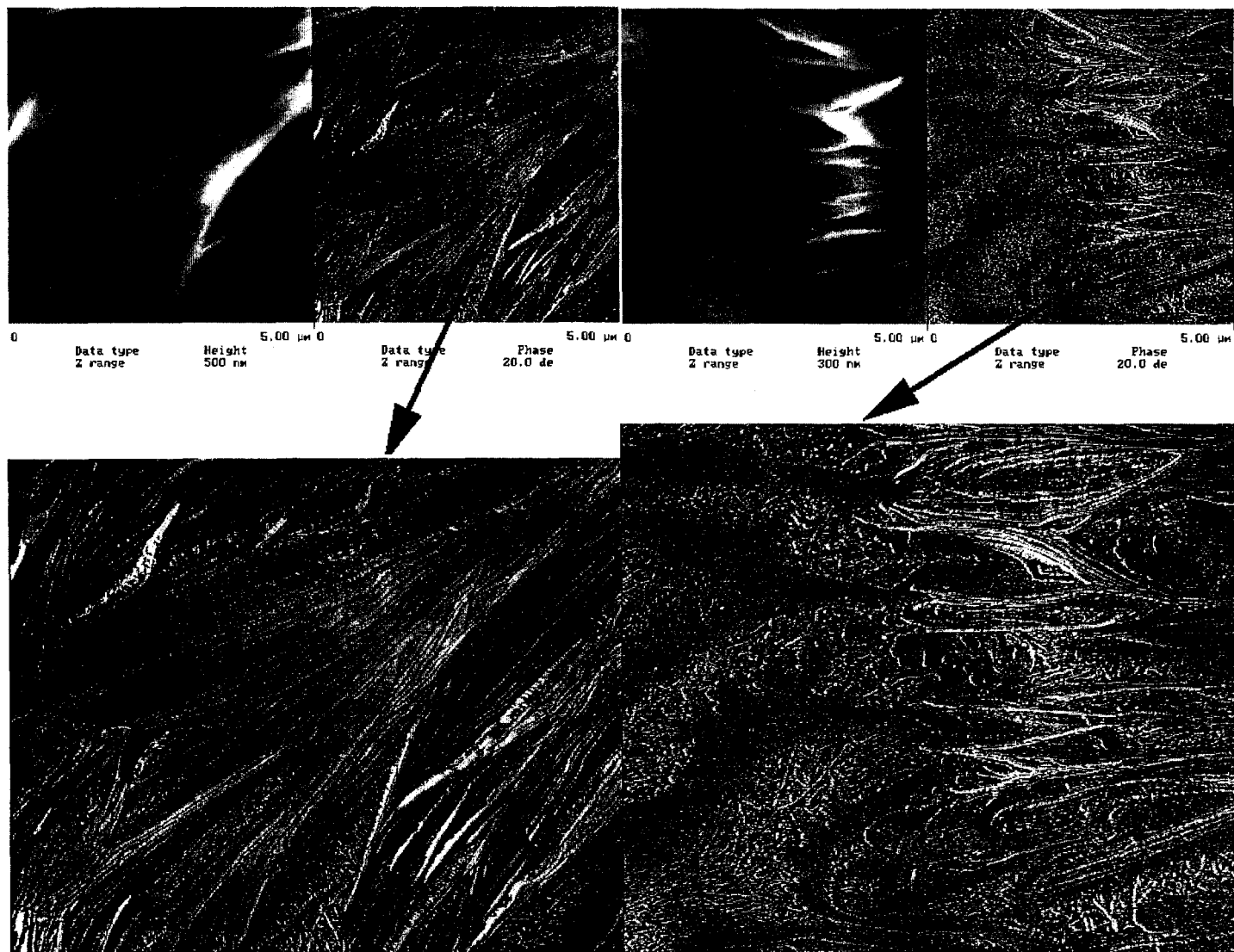


Figure II.19 : Lamelles β sur la tranche (à gauche) et à plat (à droite) par rapport à la surface.
 Les clichés de droite ont été obtenus à la frontière entre 2 sphérolites β . On remarquera particulièrement l'aspect 'crénelé' du bord des lamelles à plat. Agrandissement ($4 \times 5 \mu\text{m}$).

l'ordre de 30 nm. On notera tout d'abord que les contours des lamelles (particulièrement visibles dans le cas des lamelles à plat (cf figure II.19) présentent une allure crénelée très distincte. Cet aspect très particulier du bord des lamelles cristallines β semble être directement lié à la structure cristallographique et à son mode de croissance spécifique.

Nous avons vu que la structure trigonale 'frustrée' comportait deux formes structurales orientées ('NEE' et 'NWW' (cf Chapitre I § II.1)). Des travaux sur des monocristaux de polypropylène isotactique β ont montré que ces deux orientations coexistent dans le cristal [23-24]. *Les cristaux sont donc composés de petits domaines avec ces deux structures, qui à cause de leur particularité de frustration ont des fronts de croissance (110) (ainsi que les faces (100)) se développant à des vitesses différentes et créant donc cette crénelure sur les faces de croissance.* Ce type de phénomène n'a pas été observé sur des monocristaux d'autres structures frustrées ne comportant pas cette option structurale [23]. *Il semblerait dans notre cas que ce type de croissance s'applique aussi aux lamelles cristallines au sein de sphérolites β .*

Ces lamelles présentent aussi quelques autres particularités. Nous avons pu constater la présence de nombreux liens intercrystallins ainsi qu'une 'décoration' par des lamelles α (voire de petites quadrites) entre et sur les lamelles β comme le montrent les figures II.20 (ci-dessous) et II.21 (page suivante).

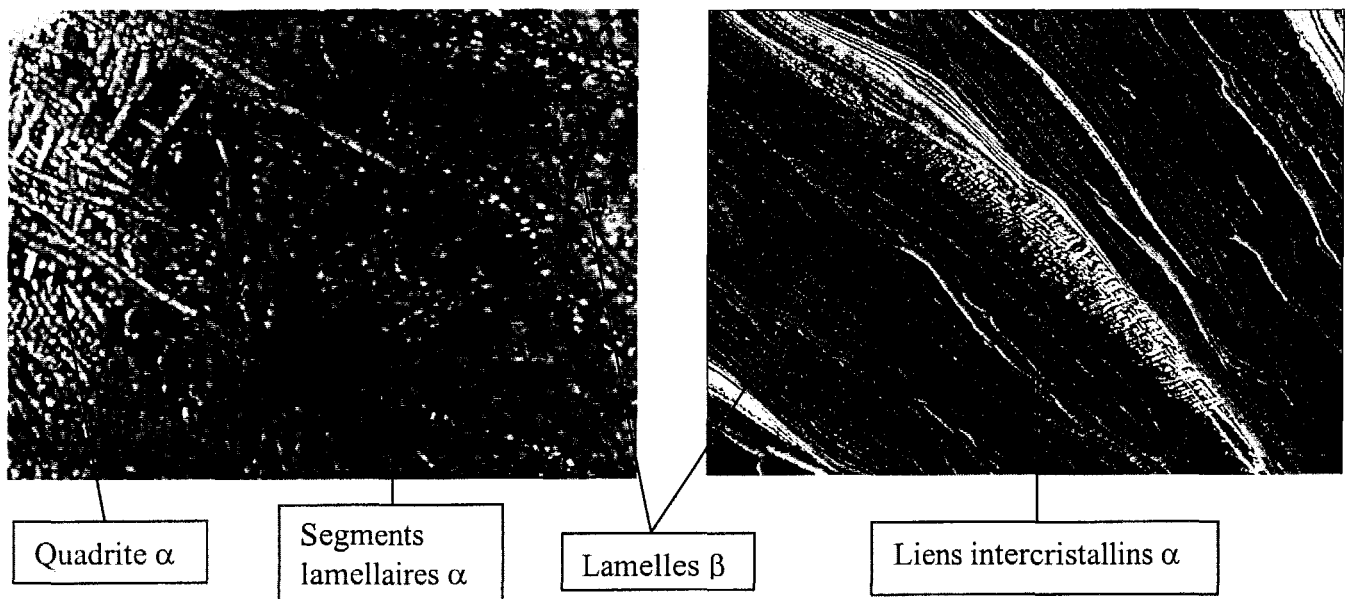


Figure II.20 : Quadrites et segments lamellaires α sur des lamelles β à plat (à gauche), liens intercrystallins α (à droite). Images 'phase', à gauche ($1.50 \times 0.75 \mu\text{m}$), à droite ($2 \times 1.75 \mu\text{m}$).

Cette contamination des lamelles β par des cristaux de phase α peut sembler troublante. Elle n'est néanmoins pas aberrante car Lotz [24] a montré récemment que des cristaux de phase α pouvaient se développer à partir des bords d'un monocristal de phase β ,

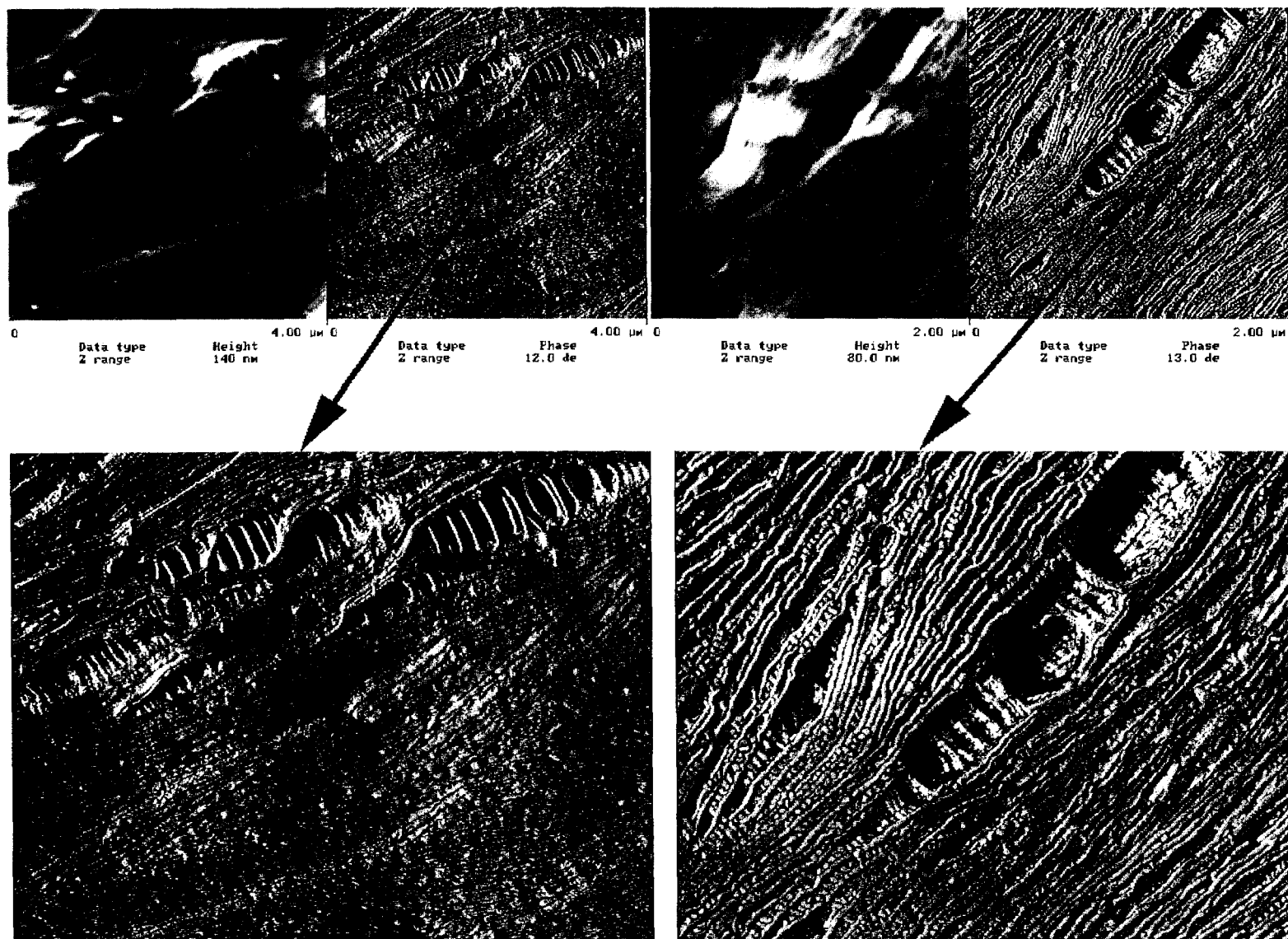


Figure II.21 : Lamelles β et liens intercristallins. On remarquera selon le cas, que les liens interlamellaires sont 'décorés' (clichés de droite) ou non (clichés de gauche) de lamelles α . Agrandissements ($1.5 \times 2 \mu\text{m}$).

lorsque la bifurcation de croissance à 141°C était franchie (cf chapitre I §II.3). Cet événement serait similaire à celui se produisant lors de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ à 100°C.

Il est donc possible, dans notre cas, de rattacher ce phénomène à la bifurcation de croissance qui se produit lorsque l'on passe en dessous de 100°C lors du refroidissement.

Evidemment, il ne s'agit pas ici de nucléi α , les tailles des structures cristallines observées étant trop importantes. Cependant, on peut remarquer que cette 'décoration' se situe dans les zones inter- et intralamellaires β , précisément aux endroits où les nucléi α sont supposés se former lors de la transition de croissance. Nous avons vu en effet au chapitre I §II.3, que les nucléi α provenaient certainement d'une cristallisation secondaire, mais aussi que les liens intercristallins étirés lors d'une contraction thermique pouvaient constituer des sites potentiels de nucléation α . Face à ce dernier cas de figure, il convient de préciser un peu mieux notre point de vue. Les molécules liantes ne sont ni plus ni moins que des macromolécules étirées sans arrangement cristallin distinct que ce soit α ou β . Selon nous, les sites potentiels de nucléation α sont de deux types : soit ce sont de germes cristallins α , soit ils sont constitués par les liens intercristallins eux-mêmes qui serviront de substrat à une surcroissance cristalline. A notre avis, les germes α , s'ils existent, ne peuvent se former et se situer qu'à l'interface lamelles/liens intercristallins. En effet, lors de la contraction thermique, les molécules liantes sont étirées, elles peuvent ainsi exercer un travail mécanique suffisant qui pourrait extirper un petit segment de macromolécule cristallisée. Ce petit segment recristalliserait ensuite selon la structure α , sous forme d'un petit germe. De leur côté, les liens intercristallins étirés peuvent très bien servir de substrat en attirant le polymère fondu par capillarité.

Concernant ces liens interlamellaires, nous constatons leur présence sur la figure II.21. Ils peuvent adopter soit la morphologie habituelle, à savoir des segments de chaînes macromoléculaires étirées perpendiculairement aux lamelles β , soit un 'remplissage' de la zone interlamellaire par un treillis lamellaire α .

Les zones intralamellaires quant à elles, présentent une grande diversité de structures allant du segment lamellaire au développement d'une quadrite.

La formation de ces structures a certainement comme origine la présence des sites de nucléation α , mais aussi la présence d'un matériau cristallisable en suffisamment grande quantité (après formation des sphérolites) pour permettre la croissance de lamelles α à partir de ces nucléi potentiels. Comme dans le cas présent, la cristallisation est relativement lente, une cristallisation secondaire par création de nucléi et croissance de structures lamellaires α est envisageable. Ainsi concernant les liens interlamellaires, s'il reste localement suffisamment de matériau cristallisable, des structures lamellaires se développent sur les macromolécules étirées, dans le cas contraire les liens intercristallins restent vierges.

Afin de comprendre un peu mieux la cinétique de cette surcroissance, nous avons trempé l'échantillon de 100°C à température ambiante au lieu de le laisser refroidir lentement comme précédemment. L'observation de la surface nous a révélé qu'il y avait toujours la présence de la 'décoration' α , mais que les structures en quadrite que nous avons relevées sur

les lamelles β à plat, n'existaient plus en si grand nombre et que leur taille avait nettement diminué. La trempe semble donc ralentir la cinétique de croissance de la surcroissance α .

Bien que des études plus approfondies seraient à envisager (recuit sans passer sous la température de transition...), on peut avancer que *ce développement de structures α a probablement comme origine physique une cristallisation secondaire prolongée à partir de nucléi α provenant de la bifurcation de croissance $\beta \rightarrow \alpha$ et de la contraction thermique.*

Toutefois, tel que nous avons pu le constater lors de l'observation des lamelles β , le phénomène de transition de croissance est beaucoup plus efficace en termes de production de germes α dans les sphérolites β que la contraction thermique.

Nous verrons ultérieurement que cette surcroissance, bien que moins importante, se retrouve sur des échantillons cristallisés de façon isotherme avec des substrats en polyimide.

Nous sommes ici face à un exemple spectaculaire du pouvoir de résolution de la microscopie à force atomique qui permet de reconnaître, notamment grâce au branchement lamellaire des structures α , des portions de structures α ne pesant pas plus de 10^{-10} à 10^{-11} grammes de matière.

Remarque : Les morphologies obtenues par contact avec un substrat en verre ou en pyrex n'ont pas montré de différences notables.

Nous avons donc vu que la cristallisation induite par substrat verre ou pyrex permettait la nucléation et la croissance de sphérolites β à la surface du film de polypropylène isotactique. Nous avons mis en évidence la présence de surcroissance α inter et intralamellaires dans les sphérolites β .

Néanmoins, nous n'avons pas retenu ce type de film, d'une part parce que la distribution en taille de sphérolites n'est pas homogène, et que le relief est très important, d'autre part à cause de la décoration trop importante des lamelles β par les cristallites α .

Substrat polyimide

Nous avons réalisé une cristallisation induite avec un film de polyimide, d'épaisseur 175 μ m. Le procédé de cristallisation est identique à celui adopté pour le substrat P.E.T..

La figure II.22 représente la surface du film de polypropylène après la cristallisation.

On peut remarquer que la surface est marquée par des lignes parallèles. Ces dernières sont dues au substrat en polyimide qui est un film cast. De par ce procédé de fabrication, la

surface du film est marquée par des lignes connues sous le nom de 'die lines', provenant de la fente d'extrusion du polymère fondu avant dépôt sur le rouleau thermostaté.

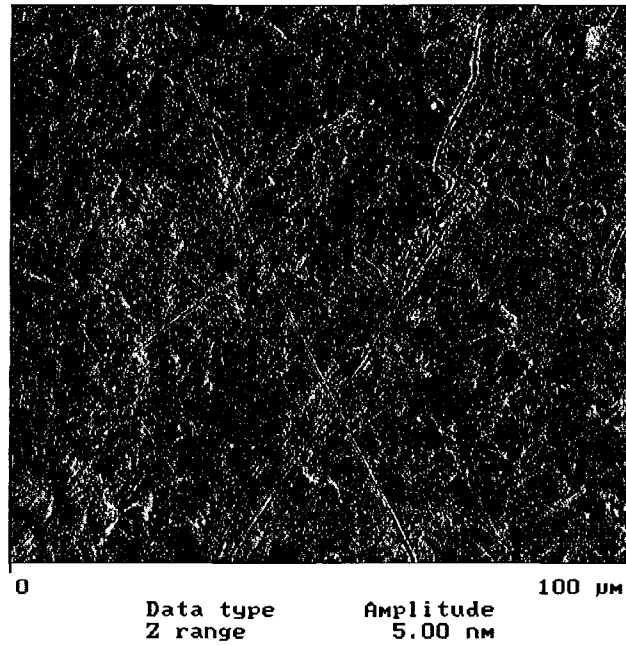


Figure II.22 : Surface du film de PPI (substrat PI) observé par M.F.A.

On remarque que cette image 'Amplitude' ne nous révèle pas de structures sphérolitiques bien distinctes (l'image 'hauteur', non présentée ici, encore moins!). Afin de les révéler de façon plus précise, nous avons légèrement déformé le film en traction uniaxiale (taux de déformation de 10%), (cf figure II.23).

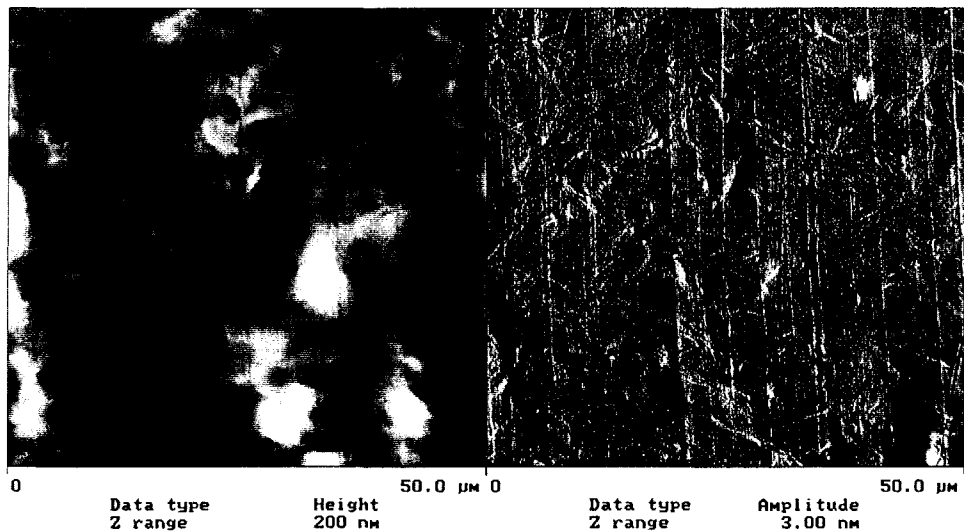


Figure II.23 : Surface du film de PPI faiblement étiré (10%)

En regardant attentivement les clichés M.F.A., on peut se rendre compte que des structures sphérolites apparaissent, que nombre d'entre elles sont dans le plan équatorial. Le contour de chaque sphérolite est ici difficile à discerner car ces derniers semblent fortement enchevêtrés au niveau de leur frontière. Cela laisse supposer une bonne tenue mécanique. De plus, la distribution en tailles des superstructures semble être homogène (environ 10 à 12 μm). On remarque aussi que la surface, même légèrement déformée, semble relativement homogène et plane (200 nm de dénivelé sur l'image 'Hauteur' pour un balayage de 50 μm de côté).

Dans le but de vérifier ces hypothèses, nous avons attaqué chimiquement notre surface afin de clarifier l'agencement des sphérolites avant déformation (cf figure II.24 et II.24bis).

On remarque que les sphérolites ont bien une taille moyenne de 12 μm et que la disposition de leur centre de nucléation par rapport à la surface est variée. Ainsi si le cœur est légèrement en volume, le sphérolite présente un taux de lamelles à plat relativement important, sinon on retrouve la structure axialitique lorsque le centre est à la surface.

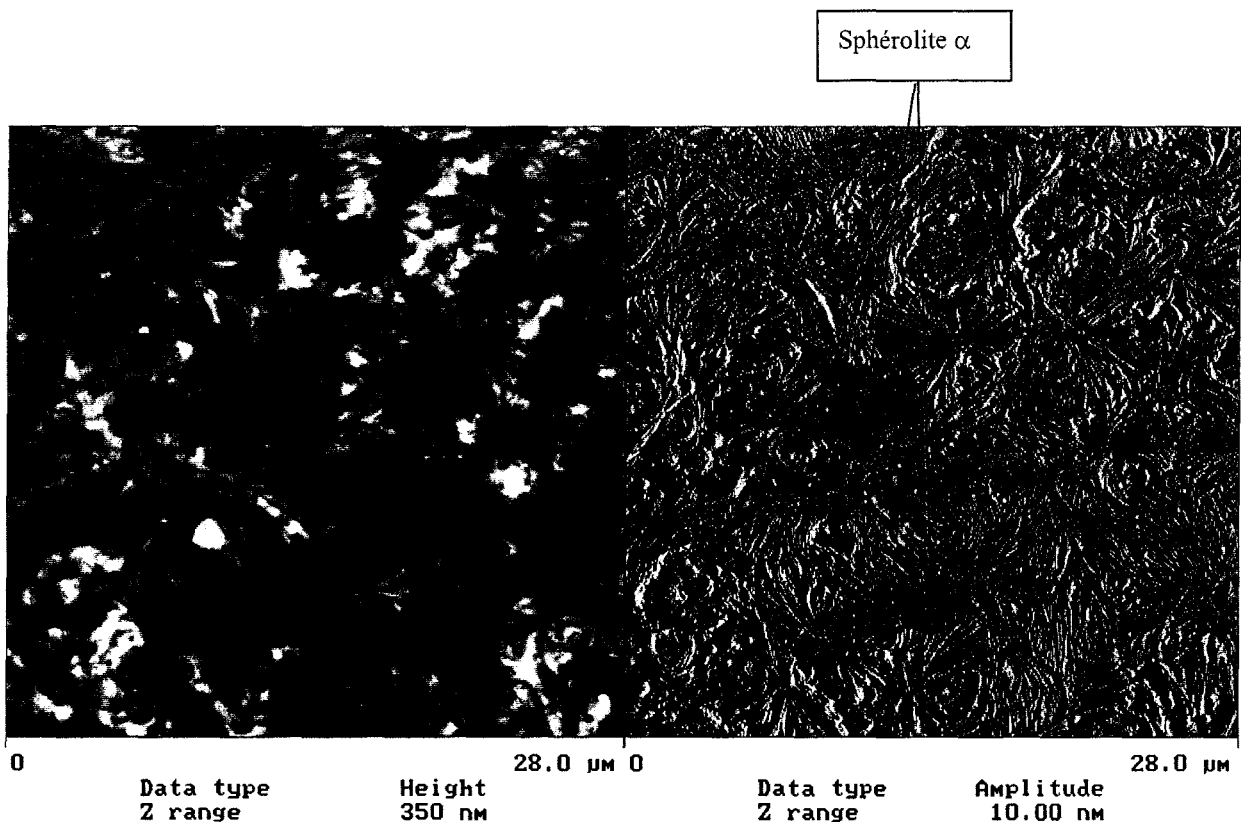


Figure II.24 : Surface attaquée chimiquement pendant 1 heure. Les sphérolites β possèdent diverses orientations mais 50% sont dans le plan équatorial.

Néanmoins, le pourcentage de sphérolites avec un cœur à la surface est de l'ordre de 50%.

Au niveau des frontières intersphérolitiques, on constate un fort enchevêtrement lamellaire, ce qui explique le fait que les sphérolites et leurs frontières soient si difficiles à distinguer sans attaque chimique préalable.

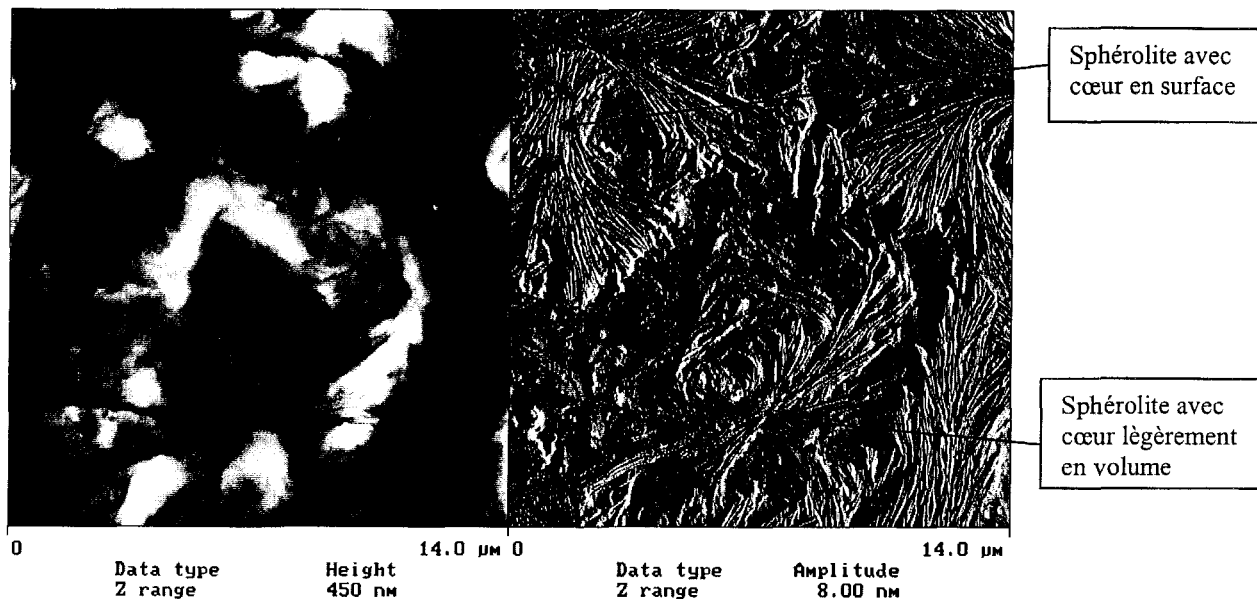


Figure II.24bis : Sphérolites β attaqués chimiquement.

Nous avons pu détecter aussi la présence de quelques sphérolites α , en minorité (environ 10%). Ils possèdent un diamètre plus petit que les sphérolites β (8 à 10 μm) et une faible rugosité (cf cliché II.24).

Remarque : ① On remarquera que le relief et les tailles des sphérolites présents à la surface du film de polypropylène isotactique obtenus avec un substrat verre ne sont pas identiques à ceux obtenus avec un substrat PI. Le relief de film de PPI (substrat PI) est faible, de l'ordre de 200 nm en dénivelé contre 800 nm pour les films PPI (substrat verre) pour une même aire balayée de 50 μm^2 . Les tailles des sphérolites β à la surface du film de PPI (substrat PI) sont homogènes et de l'ordre de 12 μm alors qu'elles sont variées (de 10 à 20 μm) pour le film de PPI (substrat verre).

Sans tenir compte de la différence éventuelle de pouvoir nucléant β des 2 substrats, la différence de mise en œuvre entre les deux échantillons joue probablement un rôle non négligeable. En effet, le film de polypropylène isotactique (substrat PI) a subi un thermocompressage relativement important par rapport au film de PPI (substrat verre) et ce dernier a été refroidi lentement au lieu de cristalliser de façon isotherme en bain thermostatique. Ainsi, les sphérolites à la surface du film de PPI (substrat verre) bénéficient

d'une plus grande liberté de croissance verticale et leurs tailles peuvent être disparates suite à une mauvaise homogénéisation des agents nucléants β présents dans les granulés fondus.

② L'attaque chimique ici, bien que sa durée soit de 1 heure, ne fait pas apparaître de zones fragiles, comme nous avons pu le constater sur les échantillons massifs lors de l'étude préliminaire. Cela semble donc indiquer que le matériau ainsi cristallisé a un degré d'organisation à longue et courte distance relativement bon. Cependant le non polissage préalable de la surface de cet échantillon avant attaque chimique, pourrait aussi expliquer l'absence de figures d'endommagement tel que nous en avons discuté au § III.1.

Ce type de film semble donc remplir la quasi-totalité de nos exigences. Le seul inconvénient provient du fait que les sphérolites et les structures lamellaires sont difficilement discernables sans une déformation préalable. La caractérisation de l'état non déformé est donc plus délicate que dans le cas d'un film obtenu avec un substrat verre. Nous avons cependant décidé de conserver ce type de film pour l'étude en déformation, car nous verrons que les mécanismes de déformation étant très hétérogènes dans le cas des structures cristallines β , il nous sera possible de déterminer de façon locale les organisations et dimensions de lamelles cristallines non déformées et de retrouver les morphologies lamellaires étudiées sur les surfaces des films obtenus avec un substrat verre.

Il nous reste à vérifier que les sphérolites à la surface possèdent un diamètre identique à ceux en volume et que le taux de phase β est de l'ordre de 90%.

Etude de la taille des sphérolites en fonction de l'épaisseur

Afin de vérifier la bonne homogénéité de taille des sphérolites dans l'épaisseur des films obtenus par cristallisation isotherme, induite par substrat polyimide, nous avons réalisé des coupes transversales des films.

Les lames minces obtenues ont été ensuite observées par microscopie optique, en transmission entre analyseur et polariseur croisés.

La figure II.25 représente la distribution sphérolitique dans un film d'une épaisseur moyenne de 1mm (épaisseur maximale des films produits au cours de nos travaux).

On se rend compte, comme dans l'étude précédente menée par microscopie à force atomique, que les limites intersphérolitiques sont difficilement discernables. Néanmoins, on remarque que la distribution de tailles ne varie pas entre la surface et le centre du film, ce qui signifie que l'homogénéité est respectée, même pour un film d'une épaisseur de 1mm.

Le processus de mise en oeuvre est donc de bonne qualité et assure une bonne inertie thermique lors de la cristallisation isotherme.

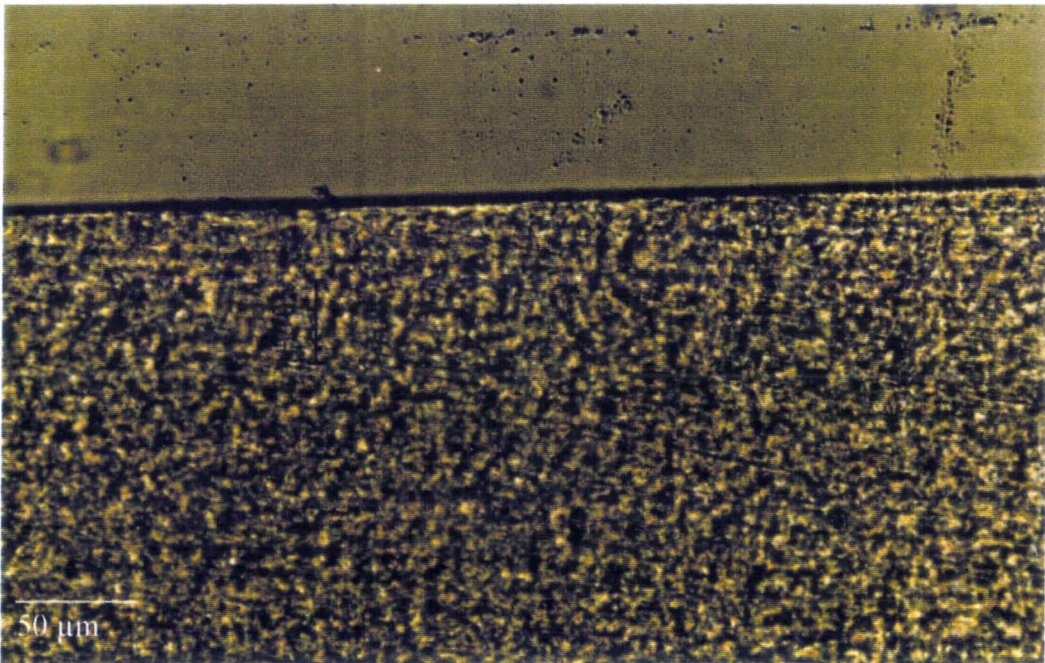
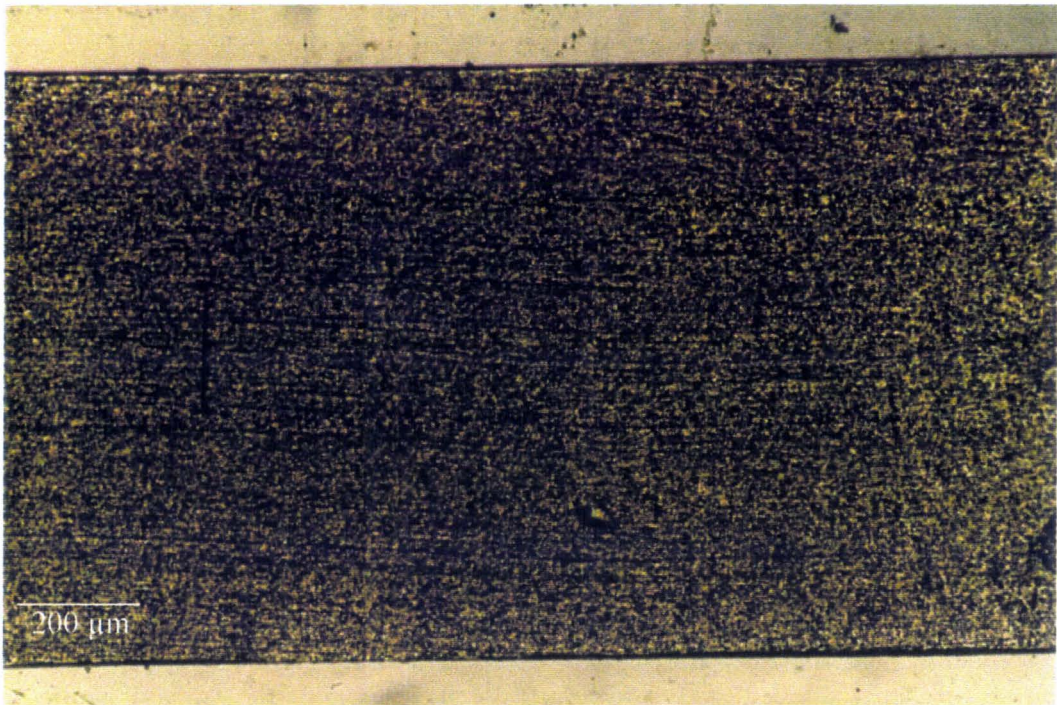


Figure II.25 : Coupe transversale d'un film de PPi (90% β).

Etude D.S.C.

La figure II.26 représente les endothermes obtenues pour un granulé de PPi cristallisé en D.S.C. à 125°C et un morceau de film de PPi cristallisé en bain thermostatique (substrat

PI) à 125°C. On remarque que les thermogrammes sont quasi identiques, notamment au niveau des enthalpies de fusion. Il y a juste un petit décalage vers les basses températures de la température de fusion du film cristallisé.

Néanmoins, on peut constater que notre processus de fabrication est fiable et possède une bonne inertie en température.

En analysant des endothermes, nous avons donc trouvé que le pourcentage de phase β est de 90%, et que le taux de cristallinité du film est de 70% (échantillon B).

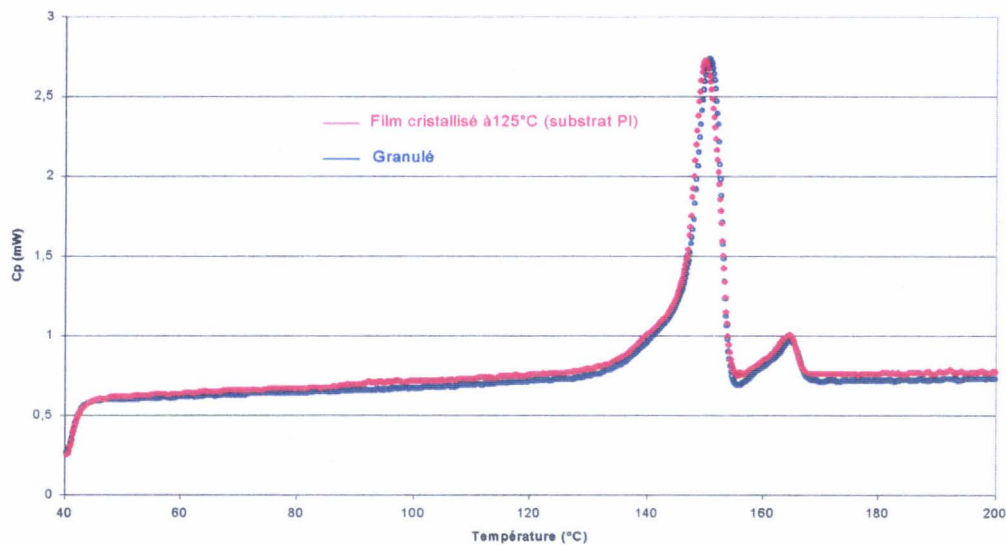


Figure II.26 : Comparaison des endothermes d'un granulé ayant suivi le cycle de cristallisation en D.S.C, et d'un morceau de film de PPI cristallisé en bain thermostatique avec substrat PI (Echantillon B).

CHAPITRE II

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] Castelein, G., Thèse, Université de Lille I (1996)
- [2] Varga, J., *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 2557
- [3] Varga, J., Garzo, G., Toth, F., *Magyar Kem. Folyóirat*, **94** (1988) 269
- [4] Monasse, B., Haudin, J.M., *Colloïd Polym Sci.* **263**, (1985) 822
- [5] Fillon, B., Lotz, B., Thierry, A., Wittmann, J.C., *J. Poly. Sci. Part B Polym. Phys.* **31**, (1993) 1395
- [6] Aboulfaraj, M., Ulrich, B., Dahoun, A., G'Sell, C., *Polymer* **34** (1993) 4817
- [7] Olley, R.H., Hodge, A.M., Bassett, D.C., *J. Pol. Sci.* **17** (1979) 627
- [8] Olley, R.H., Bassett, D.C., *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 5031
- [9] Labour, T., Thèse, Ecole Centrale de Lyon, n° 99 ISAL 0012
- [10] Duffo, P., Monasse, B., Haudin, J.M., *J. Polym. Eng.* **10** (1991) 151
- [11] Chatterjee, A.M., Price, F.P., *J. Polym. Eng.* **13** (1975) 2369
- [12] Wittmann, J.C., Lotz, B., *Prog. Polym. Sci.* **15** (1990) 909
- [13] Turnbull, D., Vonnegut, B., *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 1292
- [14] Fitchmunn, D.R., Newman, S., *J. Polym. Sci. B*, **7** (1969) 301
- [15] Fillon, B., Thierry, A., Wittmann, J.C., Lotz, B., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **31** (1993) 1407
- [16] Monasse, B., thèse, Université Claude Bernard-Lyon I (1987), N° 50/210/1987/33
- [17] Yadav, Y.S., Jain, P.C., *Polymer* **27** (1986) 721
- [18] Mandelkern, *Rubber Chem. Technol.* **32** (1959) 1392
- [19] Robert, C., Rapport de D.E.A 'Polymères', G.R.L. (1997)
- [20] Peebles, L.H. Jr, Huffmann, M.W., Ablett, C.T., *J. Polym. Sci. Part A1*, **7** (1969) 479
- [21] Goodman, I., Nesbitt, B.F., *J. Polym. Sci.* **48** (1960) 423
- [22] Norton, D.R., Keller, A., *Polymer* **26** (1985) 704
- [23] Lotz, B., communication privée
- [24] Lotz, B., *Polymer* **39(19)** (1998) 4561

CHAPITRE III

Détermination des modes de
fonctionnement du microscope
à force atomique en mode
intermittent par rapport au
polypropylène isotactique

**CHAPITRE III : DETERMINATION DES MODES DE FONCTIONNEMENT DU
MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE EN MODE INTERMITTENT PAR
RAPPORT AU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE**

I – La Microscopie à Force Atomique (M.F.A.)	92
I-1 Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique en contact intermittent à amplitude constante (Tapping mode™).....	93
II – Conditions expérimentales	96
III – La résonance du système pointe-levier : modélisation et détermination des caractéristiques	96
IV – Les équations du contact intermittent	100
V – Etude expérimentale sur les échantillons de PPI : détermination des modes de fonctionnement et influence sur les images M.F.A.	103
V-1 Evolution du pic de résonance en fonction du déplacement vertical de l'échantillon.....	104
V-2 Evolution des courbes d'approche-retrait.....	106
V-2-1 <i>Rôle de la fréquence</i>	107
V-2-2 <i>Rôle de l'amplitude libre à la résonance</i>	112
V-3 Influence des modes de fonctionnement sur les contrastes de M.F.A.....	113
V-3-1 <i>Boucle d'asservissement et transition inter-modes</i>	114
V-3-1-1 Cas où $A_{res} > 30\text{nm}$	114
V-3-1-2 Cas où $A_{res} < 30\text{nm}$	120
V-4 Quel mode de fonctionnement sélectionner pour le PPI?.....	125
VI – Bibliographie du chapitre III	127

I - La microscopie à force atomique

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

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

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

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

La sonde est ici une pointe conductrice placée à quelques angströms de la surface. L'échantillon doit être conducteur. L'image est obtenue par détection du courant d'électrons qui s'établit entre la pointe et la surface par effet tunnel [1, 2, 3]. La résolution verticale est de 0,01 Å. Depuis les travaux de référence de Binnig et ses collaborateurs sur le silicium en 1983 [3], les études scientifiques utilisant le STM abondent, tant pour l'observation de 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], les biomatériaux [9].

L'inconvénient majeur de ce microscope est qu'il ne peut pas être adapté à l'étude des surfaces non conductrices.

Binnig, Quate et Gerber ont inventé en 1986 le microscope à force atomique (M.F.A.) pour remédier à cet inconvénient [10-13]. La sonde est une pointe métallique. L'échantillon peut-être conducteur ou isolant et l'image est obtenue par détection des forces d'interaction atomiques entre la pointe et la surface.

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

Le mode contact est particulièrement adapté à l'analyse et la visualisation de surfaces de matériaux 'durs'. Ces derniers sont en effet capables de supporter les forces importantes appliquées par la pointe (quelques centaines de nN) sans relaxer. Cependant, comme la pointe exerce une pression continue sur la surface du matériau, cet effet peut causer des dommages irréversibles lorsque l'échantillon est 'fragile' [14].

Il n'est pas rare non plus que la M.F.A. en mode contact donne lieu à de nombreux artefacts topographiques dus à la raideur de l'échantillon [15], à la géométrie de la pointe [16]...

Afin de minimiser ces contacts permanents et de réduire considérablement les forces de cisaillement (entre la pointe et la surface) lors du balayage latéral de la surface, d'autres

microscopies à force atomique ont vu le jour et ne cessent de se développer : MFA en mode non-contact (ou résonant), contact intermittent, mode friction, modulation de force.

En ce qui concerne les échantillons de polypropylène isotactique, c'est le mode intermittent qui nous a permis d'obtenir une résolution lamellaire. En effet, de par la nature viscoélastique du polypropylène isotactique, nous n'avons jamais pu contrôler correctement l'imagerie en mode contact. En effet, la résolution des structures cristallines était aléatoire et nous avions une mauvaise reproductibilité au niveau des mesures de largeur des lamelles cristallines. Je ne développerai donc pas le fonctionnement du mode contact; deux précédentes thèses dans ce laboratoire ayant, de plus, largement traité ce chapitre [17, 18].

I-1. Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique en contact intermittent à amplitude constante (Tapping mode™)

Le mode 'contact intermittent' à amplitude constante est plus connu sous le terme générique de Tapping mode™ [19, 20]. Ce mode d'investigation a permis d'élargir considérablement la gamme de matériaux observables par M.F.A. tels que les polymères ou les matériaux biologiques [21-25].

Dans ce cas, le microlevier, au bout duquel se trouve la pointe, est excité à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Une boucle d'asservissement est utilisée afin de maintenir constante une amplitude de référence (setpoint) sélectionnée par l'utilisateur.

Lors du balayage latéral en X et Y de la surface, deux signaux sont enregistrés afin de produire les images tridimensionnelles.

Les images 'hauteur' sont formées en reportant pour chaque position X, Y les déplacements verticaux effectués par la cale piézocéramique afin de maintenir constante l'amplitude de référence. On retranscrit donc des variations d'amplitude ΔA en variations verticales Δz .

Les images 'phase' reportent la différence de phase entre le signal excitateur et le système oscillant microlevier-pointe pour ce même déplacement Δz . (voir figure III.1).

Un troisième type d'image est disponible, il s'agit des images 'amplitude' qui reportent pour chaque position X, Y, la variation d'amplitude du microlevier entre deux boucles d'asservissement. Pour cette raison, ce type d'image est appelé aussi 'signal d'erreur'. Cette cartographie de la variation d'amplitude permet de mettre en évidence les variations de pente de la surface et dépend fortement des paramètres expérimentaux (vitesse de balayage, gain intégral...) ainsi que de la topographie de la surface.

Le mode de formation des images sera plus amplement décrit dans les paragraphes suivants.

Nous allons nous intéresser, dans ce paragraphe, au mode de fonctionnement le plus couramment utilisé, c'est-à-dire lorsque la pointe entre en contact avec l'échantillon pendant un laps de temps très court (de l'ordre de 10^{-7} seconde) à chaque oscillation basse du système oscillant (on qualifie ce mode de fonctionnement de 'contact intermittent'). Cette faible durée

au contact permet d'éviter les endommagements précédemment observés lors du mode contact. Néanmoins suivant les conditions d'utilisation sélectionnées, il est possible d'enregistrer des images sans que le contact avec la surface se produise (cf § V).

Les amplitudes d'oscillation sont comprises entre 10 et 100 nm. Afin que ces dernières suffisent au décollement de la pointe, la constante de raideur des leviers est de l'ordre de 50 N/m et les rayons de courbure des pointes varient, dans le meilleur des cas, entre 5 et 10 nm, selon la géométrie de la pointe. De plus, si la pointe se charge de matière au cours du balayage de la surface, le rayon de courbure de cette dernière augmentera.

On remarquera que les pointes utilisées en mode intermittent possèdent des rayons de courbures 2 à 4 fois plus faibles que ceux utilisés en mode contact. Cette meilleure résolution permet de minimiser considérablement les problèmes de convolution de la géométrie de la pointe avec les objets présents sur la surface de l'échantillon [20].

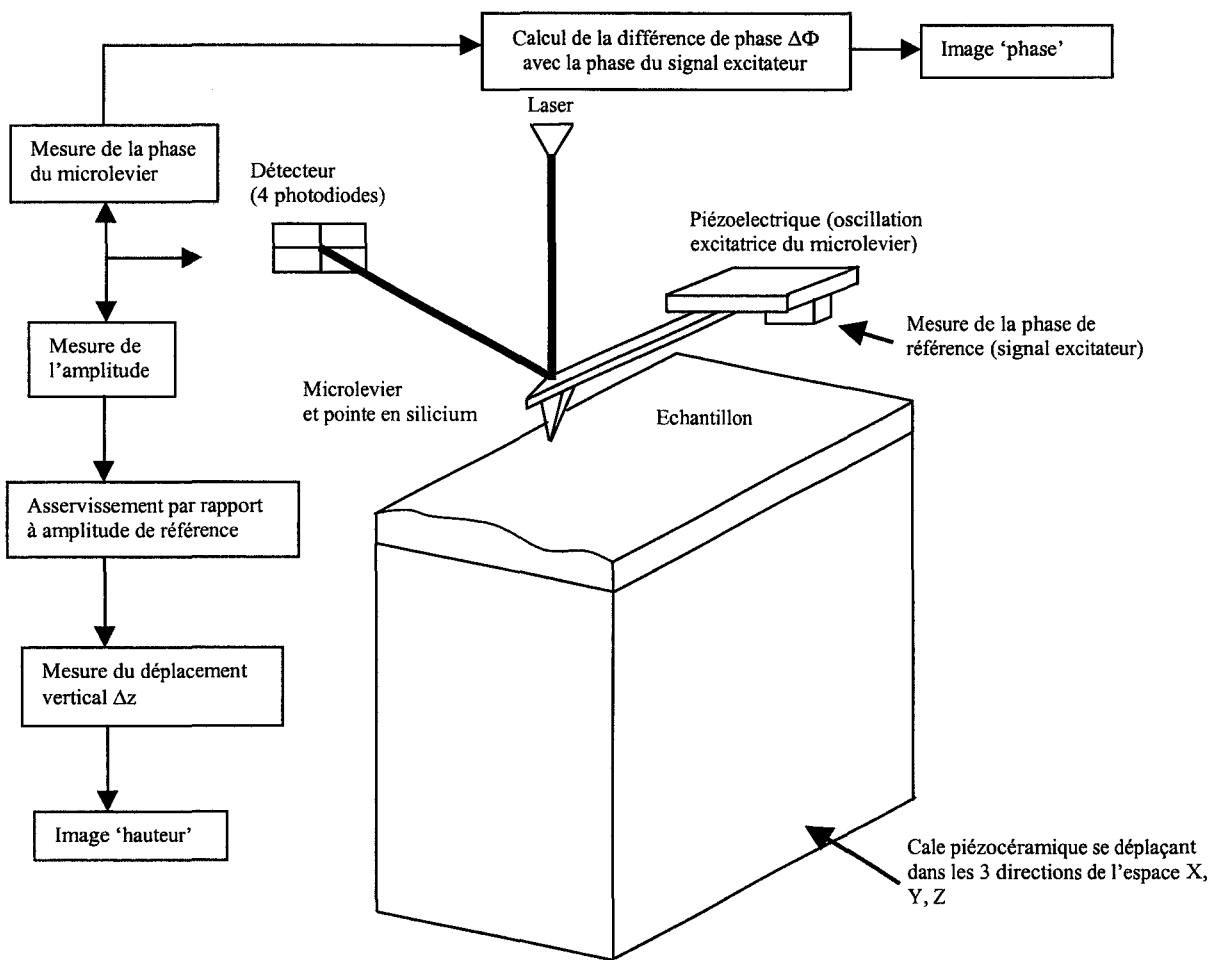


Figure III.1 : Mode d'acquisition des signaux de 'hauteur' et de 'phase' en mode intermittent à amplitude constante. Le système de détection est composé d'un laser réfléchi sur l'extrémité du microlevier et d'un système de photodiodes.

Lorsque le module de détection de phase a été mis au point, celui-ci s'adressait plus particulièrement à l'étude des matériaux hétérogènes tels que les mélanges de polymères, les

copolymères ou les matériaux composés. En partant du principe que le décalage de phase est sensible aux propriétés des matériaux présents à la surface telle que la viscoélasticité, la dissipation énergétique, ce mode de détection serait donc capable de différencier les zones ayant des propriétés différentes (Voir figure III.2). Néanmoins, nous verrons dans la suite de ce chapitre que la détection de phase n'est pas toujours sensible aux propriétés des matériaux et que pourtant les images 'phase' obtenus avec ce type d'échantillon sont loin d'être dépourvu de contrastes et donc d'information.

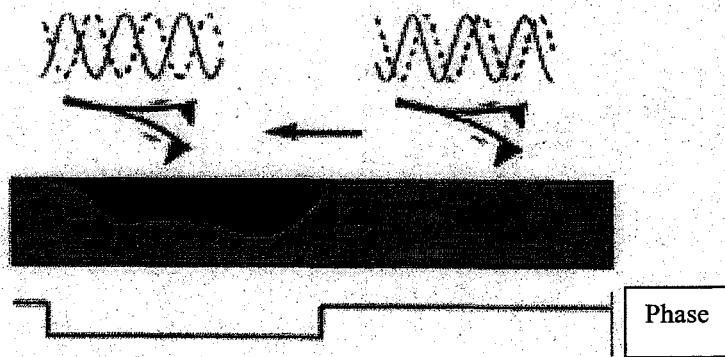


Figure III.2 : Principe de détection de phase montrant que les variations des propriétés du matériau entraînent le déphasage de l'oscillation.

De plus, des travaux récents sur des copolymères triblocs [14] ont montré que les informations recueillies au sein des images 'hauteur' n'étaient pas nécessairement liées à la réelle topographie de l'échantillon, mais aux propriétés nanomécaniques différentes du matériau. Il faut donc se montrer prudent face à l'interprétation des différents contrastes présents sur les images 'hauteur' et 'phase' car ces derniers peuvent dépendre aussi bien de la topographie que des propriétés nanomécaniques (voir les deux à la fois).

Afin de déterminer la nature de ces contrastes, il convient donc de déterminer précisément les modes de fonctionnement du système microlevier-pointe-échantillon.

Contrairement à d'autres types de polymère (par exemple le polyamide 6), une étude de ce type s'est avérée nécessaire pour le polypropylène isotactique. En effet, selon les conditions d'utilisation, nous obtenons une mauvaise reproductibilité et une grande diversité de contrastes sur les images M.F.A..

Comme nous venons de le préciser, les images M.F.A. tridimensionnelles sont formées à partir de la réponse dynamique d'un système levier-pointe en contact intermittent (ou non) avec la surface.

De façon générale, l'oscillateur (pointe+levier), lors de son déplacement sinusoïdal forcé, va subir l'influence de deux potentiels d'interaction, l'un attractif (type Van der Waals dispersif) à grande distance (1-10 nm), l'autre répulsif lors du contact entre la pointe et la surface. Suite à ces interactions, l'oscillateur devient un système forcé oscillant non-linéaire [26, 27]. On comprend donc que cette interaction pointe-surface influencera grandement la

dynamique de vibration du système pointe-levier et donc les variations moyennes d'amplitude, de phase servant à construire les images tridimensionnelles.

La mise au point d'un protocole expérimental d'observation d'une surface par M.F.A. nécessite donc l'étude de la dynamique du système pointe-levier afin de connaître avec justesse la nature des contrastes présents sur les images.

Il s'agit, dans notre cas, de connaître quel est l'impact sur l'interaction pointe-surface des divers paramètres de contrôle (amplitude, fréquence ...), et des propriétés du matériau lui-même.

Dans un premier temps, nous rappellerons brièvement quelques notions sur la modélisation du contact intermittent et la manière de déterminer correctement les caractéristiques du pic de résonance. Ensuite, à l'aide d'une étude expérimentale utilisant à la fois les courbes d'approche-retrait et différentes images M.F.A., nous verrons quels sont les modes de fonctionnement possibles par rapport à notre matériau.

II - Conditions expérimentales

Les études ont été effectuées sur un microscope à force atomique Nanoscope IIIa Multimode de Digital Instrument, sous atmosphère ambiante. Les images 'brutes' tridimensionnelles ont été obtenues en mode intermittent à amplitude constante. Les différentes images présentées dans ce chapitre ont été traitées successivement par un filtre 'Planefit' d'ordre 1 et un filtre 'Flatten' d'ordre 1.

Les microleviers utilisés (type Nanosensors) sont rectangulaires avec une constante de raideur de 40-52 N/m et des dimensions de $225 \times 35 \times (3.5-4) \mu\text{m}^3$. Les fréquences de résonance sont de l'ordre de 150 kHz.

Cependant, bien que nous ayons vérifié la validité de nos résultats à l'aide de plusieurs pointes, l'étude présentée ci-dessous a été menée avec une seule et même pointe résonnant à 155,416 kHz. Les investigations où la pointe est en interaction forte avec la surface ont été réalisées à la fin de l'étude afin de limiter tout endommagement et contamination de cette dernière.

Les études de spectroscopie (phase et amplitude), et de réponse en fréquence ont été menées grâce au software interne du microscope. Nous ne discuterons pas ici des éventuels problèmes liés à la non-linéarité de la réponse des photodiodes, et à la relation tension-déplacement [14], qui sont négligeables dans la gamme des amplitudes libres que nous avons sélectionnées. Par contre, nous nous sommes assurés de la reproductibilité systématique des résultats et acquittés des problèmes de dérive éventuelle de la cale céramique.

III - La résonance du système pointe-levier : modélisation et détermination des caractéristiques

Lorsque l'on travaille en contact intermittent, les oscillations du levier sont assurées par une cale céramique piézoélectrique sur laquelle repose le support du microlevier.

L'amplitude et la fréquence du signal excitateur sont des paramètres ajustables par l'expérimentateur.

Deux grands comportements sont à distinguer:

(1) Le système pointe-levier peut être considéré comme un oscillateur entretenu sinusoïdal amorti lorsqu'il n'est pas en interaction avec des champs de force attractives et/ou répulsifs (distance pointe-surface $>1 \mu\text{m}$) et qu'il oscille librement au-dessus de la surface. La détermination du pic de résonance s'effectue dans ces conditions.

(2) Dans un deuxième temps, lorsque la pointe se rapproche de la surface, elle accusera l'influence de deux potentiels, l'un attractif à grande distance et l'autre répulsif lorsqu'elle arrivera au contact. Dans ce cas précis, la dynamique du levier et de la pointe sera celle d'un oscillateur entretenu non-linéaire (dû à l'influence de ces champs de force).

Dans le cas (1), il est maintenant courant d'utiliser le modèle simple où l'ensemble pointe-levier est modélisé par un oscillateur harmonique à une dimension entretenu et amorti.

Le microlevier et la pointe sont modélisés par une masse m suspendue à un ressort sans masse de constante de raideur k_c , couplé en parallèle avec un amortisseur de coefficient d'amortissement β_{res} . Ce système est soumis à un déplacement sinusoïdal forcé d'amplitude a et de fréquence excitatrice ω (cf Figure III.3). Le paramètre $z(t)$ est le déplacement vertical.

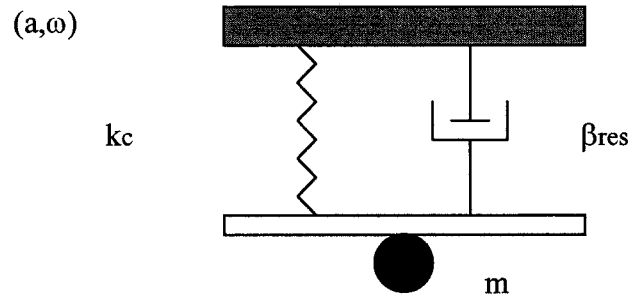


Figure III.3 : Modélisation du système pointe-levier (oscillation libre)

L'équation du mouvement de la pointe est donc la suivante:

$$\ddot{z}(t) + 2\beta_{res}\dot{z}(t) + \omega_{res}^2 z(t) = a.\omega_{res}^2.\cos(\omega t) \quad (1)$$

$\omega_{res}=2\pi f_{res}$ est la pulsation à la résonance du levier.

Cette équation admet une solution principale composée de deux termes:

- La solution du régime transitoire donne ($t < 2\beta_{res}$):

$$z(t) = e^{-\beta_{res}t} [a_1 \cos(\Omega t) + b_1 \sin(\Omega t)] \quad (2)$$

avec

$$\Omega = (\omega_{res}^2 - \beta_{res}^2)^{1/2}$$

- La solution du régime permanent donne:

$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

φ est le décalage de phase entre le signal exciteur et le microlevier, et il est égal à -90° lorsque l'on est à la résonance.

$A(\omega)$ est l'amplitude du régime permanent tel que :

$$A(\omega) = \frac{a \omega_{res}^2}{\sqrt{(\omega_{res}^2 - \omega^2)^2 + 4 \beta_{res}^2 \omega^2}} \quad (4)$$

Lorsque l'on résout l'équation $A(\omega) = A_{res}/\sqrt{2}$ (où A_{res} est l'amplitude à la résonance), on trouve que $\Delta\omega$ (la largeur de résonance, appelée aussi largeur en fréquence à demi-puissance) est égale à $2\beta_{res}$.

On définit le coefficient de qualité comme étant alors:

$$Q = \frac{\omega_{res}}{\Delta\omega} = \frac{\omega_{res}}{2\beta_{res}} \quad (5)$$

On peut définir aussi le temps de réponse τ de l'oscillateur (levier+pointe):

$$\tau = \frac{1}{\beta_{res}} = \frac{2Q}{\omega_{res}} \quad (6)$$

A $t > \tau$, on a élimination de la solution transitoire et le comportement du levier devient celui d'un oscillateur en régime stationnaire (permanent). Comme les leviers ont des facteurs de qualité allant de 600 à 300, et des fréquences de résonance variant de 150 à 300 kHz, les temps de réponse restent très courts (de l'ordre de la milliseconde) et l'institution du régime permanent est quasi-immédiate. Cependant, il faut veiller à ce que la vitesse de balayage en fréquence, lors de l'enregistrement du pic soit inférieure à f_{res}/Q pour que l'amplitude mesurée corresponde bien au régime permanent du système pointe-levier.

En plus de cette précaution, il faut tenir compte d'un phénomène d'amortissement hydrodynamique entre la surface et le microlevier.

La figure III.4 montre l'évolution de la fréquence de résonance f_{res} , de l'amplitude libre à la résonance A_{res} , et du facteur de qualité Q en fonction de la distance d'équilibre entre une surface de polypropylène isotactique et le microlevier.

En diminuant cette distance de 100 à 1 μm , on observe un déplacement de la fréquence de résonance vers les basses fréquences, une diminution de A_{res} et de Q .

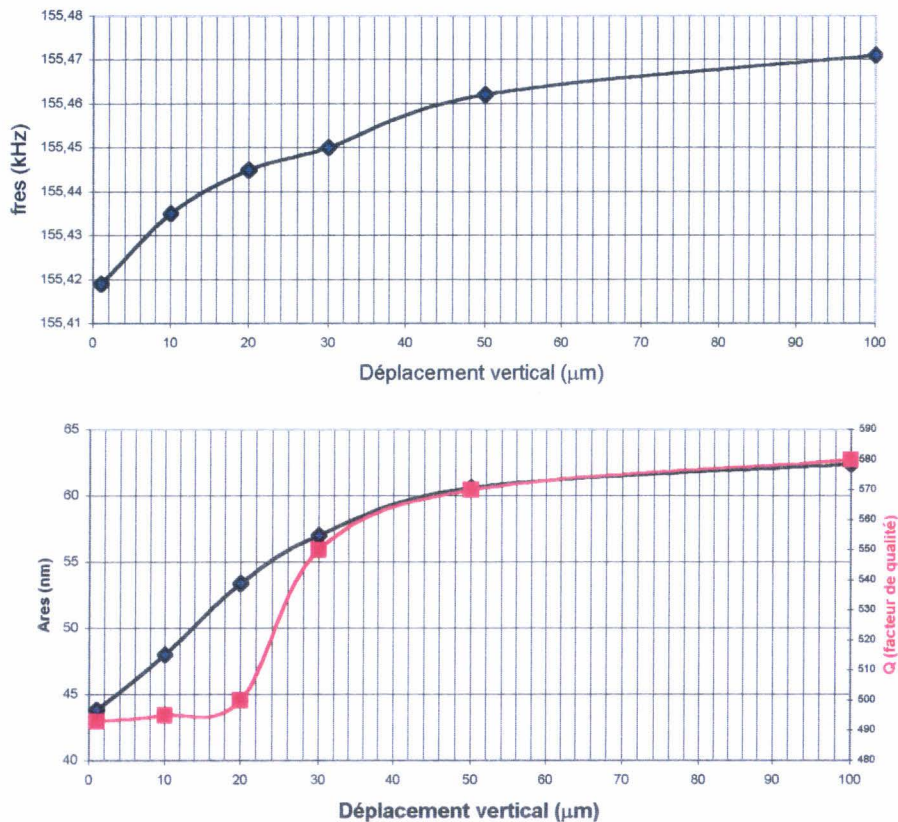


Figure III.4 : Evolution de la fréquence de résonance f_{res} , de l'amplitude à la résonance A_{res} et du facteur de qualité Q en fonction de la distance d'équilibre entre le microlevier et la surface

Ces variations ne peuvent en aucun cas être dues à une éventuelle interaction attractive du type Van der Waals car les distances considérées sont trop importantes ($>5\mu\text{m}$). La modification des caractéristiques du pic de résonance est plus probablement due à la diminution de la couche d'air située entre le microlevier et la surface, lorsque l'on réduit la distance d'équilibre levier-surface [14]. Weigert & al [28] ont évalué que, pour le mode fondamental (résonance), la couche d'air affectée par les oscillations du microlevier est de l'ordre de 200 μm d'épaisseur.

Néanmoins, une stabilisation des caractéristiques de l'oscillateur est observée dès lors que l'épaisseur de la couche d'air est inférieure à un micromètre [14]. Ainsi, les valeurs

précises et correctes de l'oscillateur devront être déterminées pour des distances levier-surface plus petites que $1\mu\text{m}$.

Une mauvaise détermination peut entraîner des erreurs non négligeables sur les valeurs de A_{res} , Q mais aussi sur la position de la fréquence d'excitation (appelée aussi fréquence de travail) par rapport au pic de résonance. La figure III.5 montre comment pour une même fréquence de travail f_t , on peut se trouver sur des 'flancs' différents du pic de résonance selon la distance à laquelle ce dernier a été déterminé. Nous verrons ultérieurement que cette erreur sur la fréquence de résonance peut donner lieu à des changements de mode de fonctionnement (§ V.1).

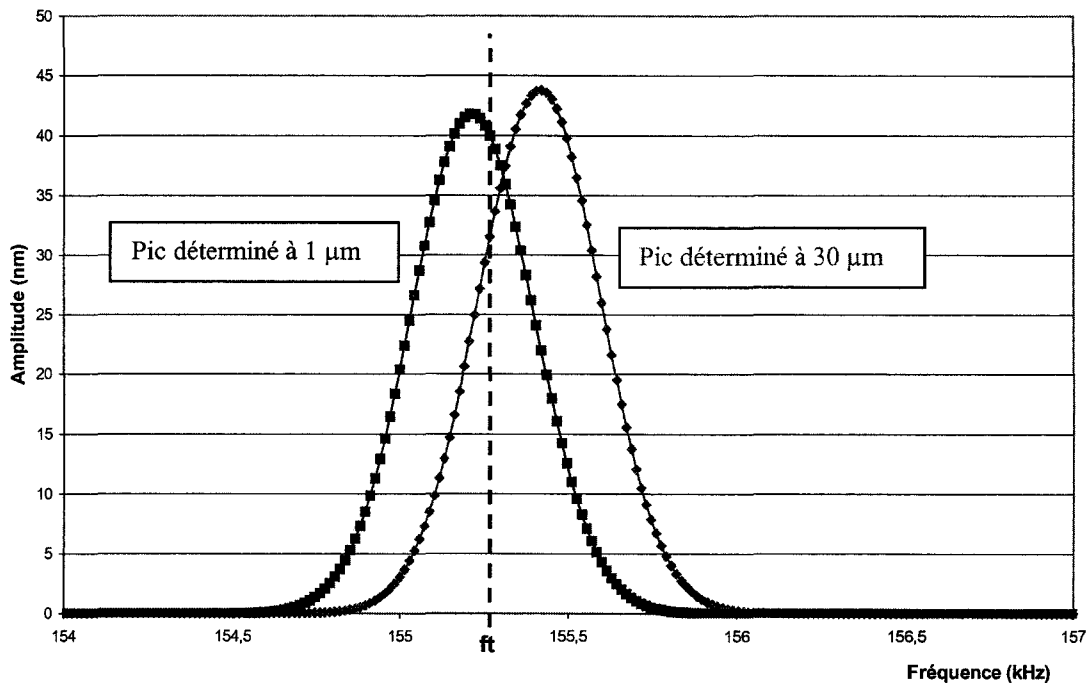


Figure III.5 : f_t est la fréquence de travail sélectionnée par l'utilisateur sur un pic de résonance déterminé à $30\mu\text{m}$ de la surface. On se situe sur le 'flanc' gauche du pic. Mais à cause de l'amortissement hydrodynamique, lorsque l'on sera à $1\mu\text{m}$ de la surface, on se situera sur le 'flanc' droit du nouveau pic de résonance.

Dans notre cas, les différentes caractéristiques du pic de résonance ont été enregistrées à une distance moyenne de 300 nanomètres de la surface, ce qui nous a permis de nous acquitter des décalages possibles lorsque les distances microlevier-surface sont supérieures à $1\mu\text{m}$.

IV - Les équations du contact intermittent

Lorsque la pointe entre en interaction avec les potentiels de surface attractifs dispersifs et/ou répulsifs, la dynamique du système pointe-levier devient non linéaire. Afin de mieux comprendre et prévoir le comportement d'un tel système, de nombreux modèles utilisant aussi bien des approches analytiques [29-31] que de la simulation numérique [32-34, 26] ont vu le jour.

Nous ne rappellerons ici que succinctement la problématique et le type d'équations possibles lié au contact intermittent.

Il faut distinguer deux situations.

Dans le premier cas lorsque la pointe n'est pas au contact de la surface, il ne faudra prendre en compte que les forces attractives (Van der Waals, capillarité, potentiel électrostatique éventuellement présent à la surface...).

Lorsque la pointe sera par contre au contact, il faudra ajouter une force d'ordre répulsif et éventuellement à caractère adhésif.

Pointe hors contact

On rajoute un terme attractif à l'équation (1). Habituellement ce potentiel s'exprime sous la forme d'une force de Van der Waals. Cependant, il est possible de rajouter un certain nombre d'autres termes en rapport avec les forces attractives éventuellement présentes sur la surface du matériau considéré. Les expressions mathématiques des différents champs de force sont données et décrites très clairement par N.A. Burnham & al [35] (cf Tableau III.6).

Table 1. Force relationships for given geometries (at $D \ll R$).

Interaction	Geometry	Equation
capacitance	sphere-flat	$F = -\epsilon\epsilon_0\pi R V^2 / D$
	cone-flat ^a	$F = -\epsilon\epsilon_0\pi V^2 \cdot \tan^2 \theta \ln(1/D)$
charge-charge	two charges ^b	$F = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2$
charge-fixed dipole	charge-flat ^{c,d}	$F = \pm(\pi\rho q\mu / 2\pi\epsilon\epsilon_0) \ln[(D+t)/D]$
charge-rotating dipole	charge-flat ^c	$F = -[\pi\rho q^2 \mu^2 / 3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 kT] \cdot \{1/D^2 - 1/(D+t)^2\}$
charge-induced dipole	charge-flat ^c	$F = -[\pi\rho q^2 \alpha / (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2] \{1/D^2 - 1/(D+t)^2\}$
capillary	sphere-flat ^e	$F = -4\pi R \gamma_{LV} \cos \theta + 4\pi R \gamma_{SL}$
van der Waals	sphere-flat	$F = -HR/6D^2$
(H constant)	cone-flat ^a	$F = -H \tan^2 \theta / 6D$
dielectric layers	sphere-flat ^{c,f}	$F = -H(t, D)R/6D^2$
(H changes with t, D)	cone-flat ^{a,c,f}	$F = -H(t, D) \tan^2 \theta / 6D$, where $H(t, D) = \{H_{IK} - [6t/D][H_{IK} - H_{II}]\}$
fixed dipoles	sphere-flat ^{c,d,g}	$F = \pm\beta \{(D+2t) \ln(D+2t) + D \ln D - 2(D+t) \ln(D+t)\}$
	cone-flat ^{c,d,g}	$F = \pm\eta \{(D+2t)^2 \ln(D+2t) + D^2 \ln D - 2(D+t)^2 \ln(D+t)\}$
patch charges	sphere-flat ^g	$F = -\delta/(D+A)^2 + \xi/(2D+A+B)^2$

^a θ = semi-angle of cone.

^b r = distance between two discrete charges.

^c t = thickness of layer(s); α = polarisability.

^d \pm indicates possible extremes in force.

^e γ_{SL} = solid-liquid surface energy.

^f $H_{...}$: Indices explained in text.

^g β, η, δ, ξ = constants. For full expressions see Appendices. Other symbols are defined under 'Nomenclature'.

Tableau III.6 : Expressions des potentiels attractifs. D est la distance pointe-surface. R est le rayon de courbure de la pointe (N.A. Burnham [35])

Par exemple, en ne considérant que les forces de Van der Waals, l'équation donne alors:

$$\ddot{z}(t) + 2\beta_{res} \dot{z}(t) + \omega_{res}^2 z(t) = a.\omega_{res}^2 \cdot \cos(\omega t) - \frac{HR}{6m(z(t) - z_{eq})^2} \quad (7)$$

H est la constante d'Hamaker ($\approx 10^{-19}$ J), R est le rayon de courbure de la pointe, z_{eq} est la position d'équilibre du levier au-dessus de la surface, $z(t)$ le déplacement de la pointe par rapport à la surface, m la masse effective au système pointe-levier.

Pointe au contact

Le levier et la pointe sont toujours modélisés par une masse m suspendue à un ressort sans masse de constante de raideur k_c , couplé en parallèle avec un amortisseur. Lors de l'impact pointe-surface, l'échantillon est modélisé par un ressort sans masse de constante de raideur k_e , couplé avec un amortisseur de coefficient d'amortissement β_e . (cf figure III.7)

Dans ce cas, il faut prendre en compte notamment la raideur de l'échantillon, son amortissement, l'indentation et la force d'adhésion. En ce qui concerne la force répulsive d'indentation, la plupart des modèles utilise la formulation habituelle de Hertz [36].

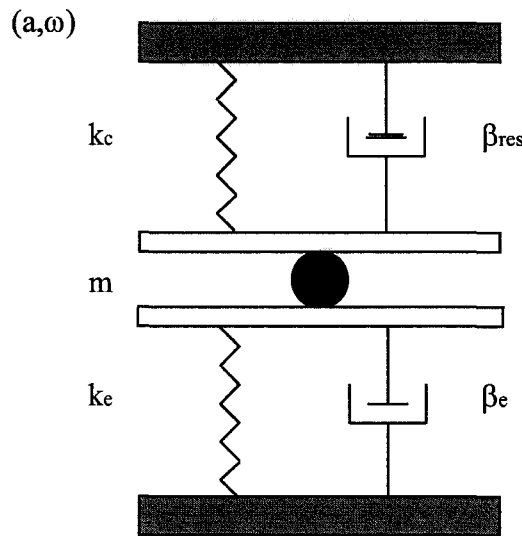


Figure III.7 : Modélisation du contact avec la surface.

L'équation qui traduit cette dynamique est alors:

$$\ddot{z}(t) + 2\beta_{res}\dot{z}(t) + \omega_{res}^2(z(t) - z_1) - a.\omega_{res}^2.\cos(\omega t) + 2\beta_e\dot{z}(t) = -\frac{Fa}{m} + \frac{F_r}{m} \quad (8)$$

↑ Adhésion ↑ Répulsion

où

$$F_r = \frac{2k_e\delta}{3}$$

et

$$Fa = -\frac{HR}{6(a_0 - z(t) + z_{eq})^2}$$

F_r et F_a sont respectivement les forces élastique de répulsion et d'adhésion au contact. a_0 est la distance interatomique d'équilibre $a_0=0.165\text{nm}$ entre un plan (surface) et une sphère (pointe) [37]. δ est la profondeur de l'indentation de la pointe dans la surface.

Critère de passage entre les équations hors contact et au contact:

La dynamique du système oscillant non linéaire, suite à l'interaction avec les différents potentiels de surface, a été modélisée par approche analytique et par simulation numérique.

Dans ces types de modélisation, il est cependant important de définir un critère qui permette de passer d'une équation à l'autre.

Il est habituel de ne considérer que l'indentation de la surface : on passe de l'équation hors contact à l'équation au contact lorsque la distance ($z-z_{eq}$) entre la pointe et la surface est inférieure ou égale à la distance interatomique a_0 . z_{eq} représente la distance pointe-échantillon lorsque le levier est dans sa position d'équilibre. Ici, l'adhésion ne joue aucun rôle et la pointe quitte le contact comme elle l'a trouvé [38, 39].

Un autre critère de décollement a été envisagé récemment pour des échantillons viscoélastiques [14]. Il prend en compte la déformation éventuelle de l'échantillon lors du retrait de la pointe et l'éventuelle formation d'un ménisque de matière entre la pointe et la surface. La pointe a donc la possibilité de 'pomper' de la matière : elle quitte le contact seulement lorsque la force de rappel élastique du ménisque est supérieure à la force d'adhésion pointe-surface. Il semblerait que l'introduction de ce nouveau critère de décollement, soit particulièrement approprié aux matériaux viscoélastiques. Dans ce cas, on passe de l'équation hors contact à l'équation contact lorsque $z(t)-z_{eq} < a_0$ et $a_0 < z(t)-z_{eq} < (F_a/k_e)+a_0$, où F_a est la force d'adhésion au contact et k_e la constante de raideur de l'échantillon.

C'est la résolution par approche analytique et simulation numérique de ces équations, comparée aux résultats expérimentaux, qui ont permis une avancée décisive dans l'interprétation de la dynamique du système oscillant levier-pointe et donc des images M.F.A.. Ces travaux réalisés par diverses équipes nous ont été d'une aide significative lors de notre étude.

V - Etude expérimentale sur les échantillons de polypropylène isotactique : détermination des modes de fonctionnement et influence sur les images M.F.A.

Aux vues des équations précédentes, on peut se rendre compte que l'évolution de l'amplitude du système oscillant pointe-levier dépend des potentiels de surface mais aussi des conditions d'utilisation (fréquence de travail, distance levier-surface, amplitude libre à la résonance...). Expérimentalement, nous avons accès à plusieurs courbes qui relient certains de ces paramètres entre eux.

Les courbes d'approche-retrait nous donnent l'évolution de l'amplitude et de la phase du système oscillant pointe-levier (à une fréquence donnée) en fonction du déplacement vertical de la surface (cf figure III.8).

Les courbes d'approche-retrait représentent donc la réponse dynamique du système pointe-levier durant le déplacement vertical (aller et retour) de la surface, notamment lors de l'interaction pointe-surface.

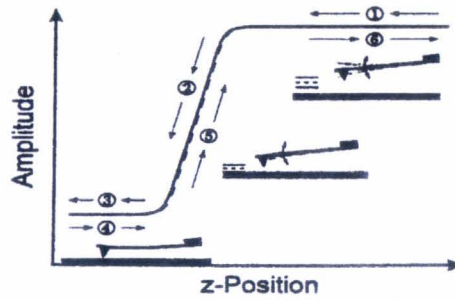


Figure III.8 : Courbe d’approche-retrait, évolution de la valeur efficace de l’amplitude en fonction du déplacement vertical de l’échantillon (‘z-position’).

Nous avons aussi la possibilité de suivre l’évolution du pic de résonance en fonction du déplacement vertical de la surface. Ces données sont accessibles grâce à la fonction ‘Bugs’ interne au software du microscope.

Nous utiliserons ces deux moyens d’investigation pour définir quels sont les différents modes de fonctionnement du M.F.A. par rapport aux échantillons de polypropylène isotactique.

V-1. Evolution du pic de résonance en fonction du déplacement vertical de l’échantillon

Nous allons dans cette première partie analyser quelle est l’influence des différents potentiels de surface du polypropylène sur l’allure du pic de résonance lorsque l’on diminue la distance d’équilibre entre le levier et la surface de l’échantillon (cf figure III.9).

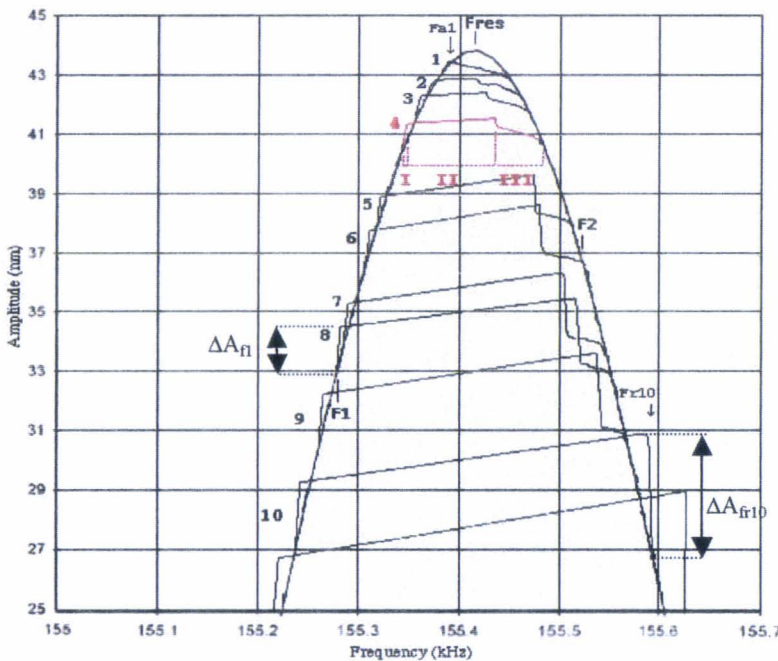


Figure III.9 : Amplitude en fonction de la réponse en fréquence (entre $f_{res} \pm 200\text{Hz}$) pour différentes distances levier-surface. La courbe gaussienne représente le pic de résonance lors de l’oscillation libre. Les courbes 1 à 10 représentent les réponses en fréquence obtenues en diminuant la distance levier-surface. $A_{res} \approx 44 \text{ nm}$.

Durant la prise de mesure, le balayage en fréquence s'est effectué des basses fréquences vers les hautes fréquences.

On remarque lorsque l'on rapproche l'échantillon de la pointe, que le pic de résonance perd totalement sa symétrie et présente un certain nombre d'instabilités en amplitude à basses et hautes fréquences.

Au niveau de la dynamique du système oscillant, ces instabilités se manifestent par des variations brutales de l'amplitude du système pointe-levier. Le microlevier peut alors passer pour une même fréquence d'une amplitude d'oscillation basse à une plus importante (cf ΔA_{f1} à la fréquence $f1$ sur figure III.9), et réciproquement (cf ΔA_{f10} à la fréquence $f10$).

C'est le caractère non linéaire de l'interaction de la pointe avec les potentiels de surface qui est responsable de la présence d'instabilités en amplitude. La non linéarité du potentiel (positif) attractif est à l'origine des 'sauts' d'amplitude basses fréquences [27]. Le potentiel répulsif, quant à lui, provoque l'apparition des 'sauts' hautes fréquences [26]. La répartition des instabilités à basses fréquences et à hautes fréquences, selon la nature de l'interaction envisagée, s'explique par la modification de constante de raideur effective k_{eff} telle que $k_{eff} = k_{microlevier} + k_{interaction}$.

Ces instabilités marquent les transitions entre différents régimes d'interaction. Par exemple, en $f1$ passage d'un régime libre à un régime en contact intermittent [27].

L'amplitude de ces instabilités augmente lorsque la distance d'équilibre levier-surface diminue, suite à l'action plus marquée des divers potentiels [40].

Cependant, on peut différencier 3 comportements selon la distance relative levier-surface

① La courbe 1 est caractéristique d'une interaction pointe-surface purement attractive [27]. Elle se manifeste par un décalage de la fréquence de résonance vers les basses fréquences (cf f_{a1}) [41] et un 'saut' en amplitude situé à cette même fréquence f_{a1} . Il est cependant important de retenir, que même après cette brutale variation, la pointe reste confinée dans le domaine d'action du champ attractif et n'entre pas en contact avec l'échantillon, et ceci jusqu'au moment où la pointe retrouve un régime libre à fréquence plus élevée.

Les cas ② et ③ sont représentatifs d'une influence combinée (plus ou moins importante) des potentiels attractifs et répulsifs.

② La courbe 10 est fortement influencée par une interaction répulsive.

Ici, contrairement au cas ②, dès que la pointe interagit avec le potentiel attractif à basses fréquences, le déclenchement de l'instabilité qui s'ensuit entraîne l'occurrence d'un contact et à partir de cette instabilité la pointe ira au contact à chaque oscillation. Cette pointe restera en

contact intermittent avec la surface jusqu'à la fréquence f_{r10} (cf figure III.9), où l'amplitude chutera brutalement. Suite à cette diminution, la pointe retrouvera une oscillation libre

③ Les courbes 2 à 9 sont des situations mixtes entre le cas ① et ②.

En effet, il y a selon la fréquence sélectionnée, la possibilité pour la pointe d'interagir soit de façon purement attractive, soit d'entrer en contact intermittent avec la surface.

Chacun des pics peut être décomposé en trois parties (I, II, III sur la figure III.9). La partie I concerne le moment où la pointe interagit pour la première fois avec le potentiel attractif, et entre en contact avec la surface. Cette partie n'existe que sur une bande très étroite en fréquence par rapport aux parties II et III. La partie II situe la gamme de fréquence pour laquelle l'interaction est en contact intermittent. Ensuite, il y a une chute d'amplitude haute fréquence.

Cependant, contrairement au cas ②, la pointe ne retrouve pas un régime libre. Cette dernière conserve une amplitude d'oscillation suffisamment importante pour continuer à interagir avec le potentiel attractif. La zone III marque en effet le domaine dans lequel la pointe est en régime attractif dominant. L'instabilité haute fréquence est donc dans ce cas, le point de transition entre un régime répulsif dominant et un régime attractif dominant.

Remarque : Nous avons parlé ci-dessus de contact intermittent, de régime attractif pur (ou dominant) de régime répulsif pur (ou dominant). Ces dénominations seront clarifiées lors de l'étude des courbes d'approche-retrait. Néanmoins, afin de ne pas perturber les esprits, il convient de préciser que nous réunissons sous la dénomination de contact intermittent deux régimes distincts : le régime répulsif pur et ce que nous nommerons dans le paragraphe V.2.1, le régime mixte (attractif + répulsif).

Ainsi, selon la fréquence sélectionnée et la distance levier-surface, le régime d'interaction n'est pas forcément le même. On a donc *plusieurs modes de fonctionnements possibles*.

Remarque : Ces résultats nous permettent de mieux appréhender l'importance d'une détermination correcte de la fréquence de résonance en régime libre. Comme nous l'avons expliqué à l'aide de la figure III.5, une détermination erronée de f_{res} équivaut à décaler la fréquence de travail f_t vers les hautes fréquences. Ainsi, si l'on sélectionne une fréquence d'excitation sur un pic déterminé à $30 \mu\text{m}$ de la surface afin de travailler en régime répulsif (Zone II sur la figure III.9), il y a la possibilité de se trouver en fait, sur le pic déterminé à $1 \mu\text{m}$, dans une interaction purement attractive (Zone III). Il y aura donc une erreur sur la nature des interactions permettant de former les images MFA.

V-2. Evolution des courbes d'approche-retrait

Nous allons maintenant étudier plus précisément l'évolution de l'amplitude mais aussi du décalage de phase en fonction du déplacement vertical, à fréquence fixée et à amplitude libre à la résonance $A_{res} = 44\text{nm}$.

V-2-1. Rôle de la fréquence

Les figures III.10a, b, c représentent l'évolution de l'amplitude en fonction du déplacement vertical de la surface pour 3 fréquences f_1 , f_{res} , f_2 telles que $f_1 < f_{res} < f_2$ (cf figures III.10a, b, c).

L'origine en Z du déplacement vertical a été fixée arbitrairement. En effet, nous n'avons pas effectué le cycle complet d'approche et de retrait afin d'éviter des contacts pointe-surface trop importants, ainsi qu'une contamination éventuelle de la pointe.

L'amplitude des oscillations donnée par les photodiodes, à l'origine en volts, a été calibrée en nanomètres en supposant que la diminution d'amplitude linéaire, fonction de la montée de l'échantillon, a une pente de 1 pour un matériau dur [38]. Un échantillon de céramique a été utilisé pour cette calibration.

Sur ces diverses courbes d'approche, nous retrouvons les différents comportements et instabilités précédemment étudiés sur les pics de résonance.

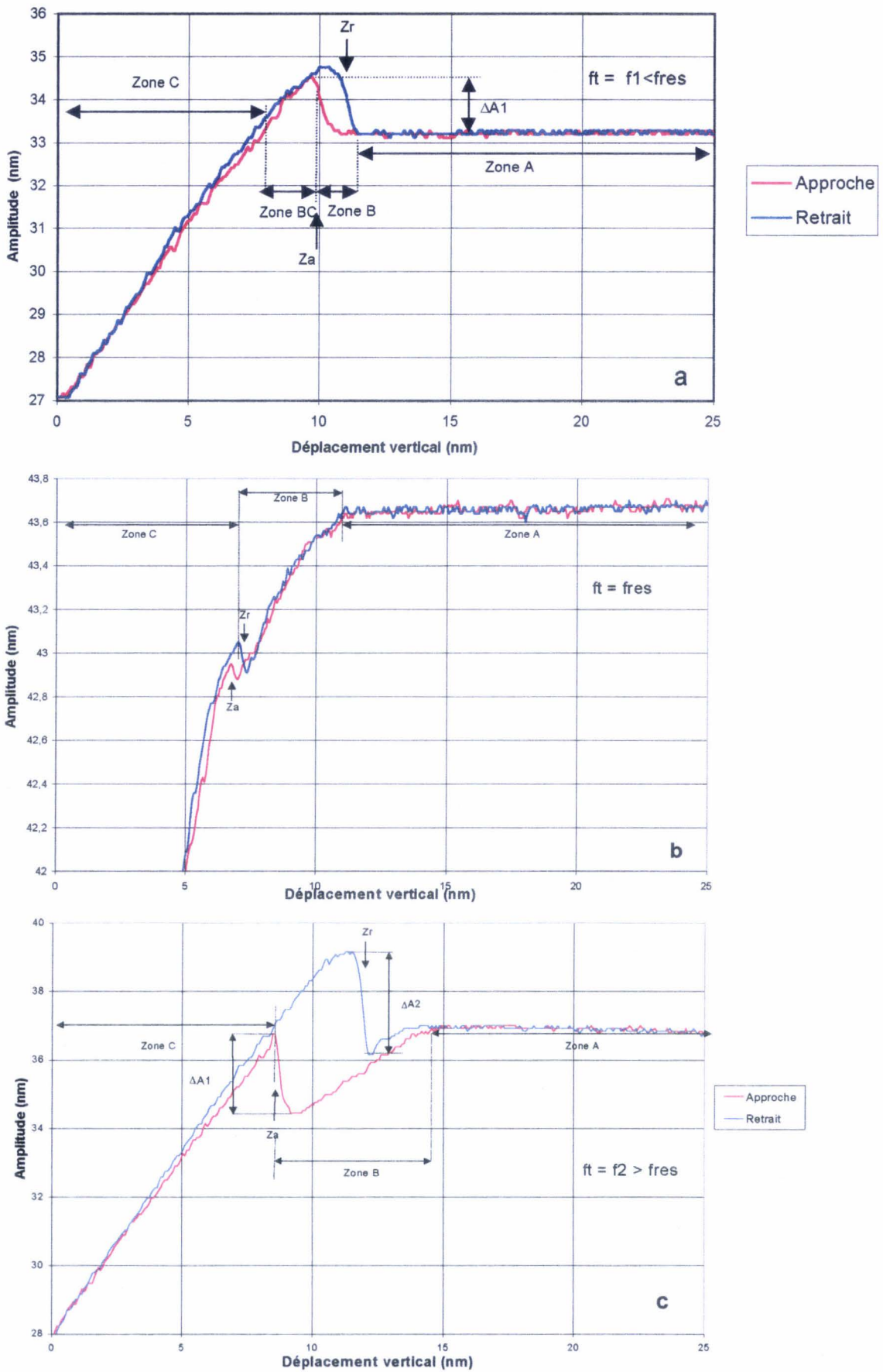
Sur les figures III.10a, b, c, nous avons repéré plusieurs zones, définies par rapport aux courbes d'approche (ces zones se retrouvent évidemment sur les courbes de retrait, mais elles sont plus ou moins décalées).

La *zone A* caractérise le régime libre. La valeur de l'amplitude dépend de la fréquence sélectionnée sur le pic de résonance. Cette amplitude reste constante tant que la pointe n'entre pas dans le domaine d'interaction attractif.

La *zone B* est représentative d'un régime attractif dominant [42]. La grandeur de cette zone évolue avec la fréquence. Elle est quasi-inexistante à basses fréquences (cf $f_t=f_1$), et se développe en s'élargissant en allant vers les hautes fréquences (cf $f_t=f_{res}$ et f_2). Ce régime d'interaction attractif passe donc d'un état quasi-inexistant à dominant en augmentant la fréquence [40].

La *zone C* est représentative d'un régime répulsif dominant, où la pointe est en contact intermittent avec la surface. On peut remarquer que l'évolution de l'amplitude en fonction du déplacement vertical de la surface est linéaire et que la pente est proche de 1. On peut en déduire que notre surface est 'dure' [38]. En effet, la pente et la linéarité de cette dernière varie avec le module d'Young du matériau [43].

Dans le cas des fréquences inférieures à f_{res} , il y a une petite *zone BC* où le régime d'interaction est 'mixte' (attractif+répulsif). Dans ce cas, il y a compétition entre un régime attractif dominant et un régime répulsif dominant. On remarquera dans la zone BC, que l'amplitude d'oscillation du système est par ailleurs supérieure à l'amplitude libre sélectionnée.



Figures III.10a, b, c : Courbes d'approche-retrait à f_1 , f_2 , f_{res} .
 f_t = fréquence de travail (d'excitation).

A $f_t < f_{res}$, la position Z_a repère la transition entre un régime attractif pur et un régime mixte (répulsif + attractif). Z_a correspond aux instabilités d'amplitude à basses fréquences sur la figure III.9. ΔA_1 mesure le saut en amplitude lorsque la transition a lieu.

A $f_t > f_{res}$, ici Z_a marque la transition entre un régime attractif dominant et un régime répulsif dominant. Dans ce cas, Z_a correspond aux instabilités hautes fréquences présentes sur les pics de résonance III.9.

Z_r repère la position verticale lorsque la pointe perd le contact avec la surface lors du retrait. ΔA_2 mesure le saut en amplitude qui en découle. La position Z_r est plus grande que Z_a car la pointe doit lutter contre la force d'adhésion F_a (cf equation 8 § IV) lors du retrait.

A cette étape de l'étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au comportement du système oscillant excité à des fréquences $f_t > f_{res}$. En effet, dans ces conditions d'utilisation, pour une même fréquence, nous avons accès expérimentalement à 2 modes de fonctionnement distincts selon la position verticale de l'échantillon : Un mode attractif dominant (Zone B) et un mode répulsif dominant (Zone C) (Cf $f_1=f_2$ sur figure III.10c).

Une comparaison d'une même surface étudiée dans chacun des modes d'interaction pourrait nous apporter des informations complémentaires quant à la nature des potentiels surfaciques. Par exemple, on peut supposer que dans un régime attractif dominant la dynamique de la pointe soit plus sensible à des champ de force longues distances du type champs de force électrostatique.

Remarque : Dans le cas de la courbe III.10a, où $f_t < f_{res}$, et $A_{res} \approx 44$ nm, il n'est pas possible expérimentalement d'établir un régime de non-contact. En effet, la zone B est très petite. Dès que la transition a lieu, la pointe va au contact et donc seule une interaction en régime répulsif est envisageable.

Nous allons donc étudier l'évolution des zones B, C en fonction de la fréquence.

La figure III.11 donne séparément (pour une plus grande clarté) les courbes d'approche et de retrait en amplitude et en phase pour des fréquences comprises entre f_{res} et $f_{res} + 100$ Hz.

Nous avons ici un renseignement complémentaire; celui concernant l'évolution du décalage de phase entre le signal exciteur et le levier, à diverses fréquences, lors du déplacement vertical. Les instabilités, précédemment mises en évidence lors de l'évolution de l'amplitude se retrouvent lors de l'évolution du décalage de phase et sont situées aux mêmes positions Z_a et Z_r que pour le signal en amplitude. On repère aussi évidemment les mêmes zones B et C.

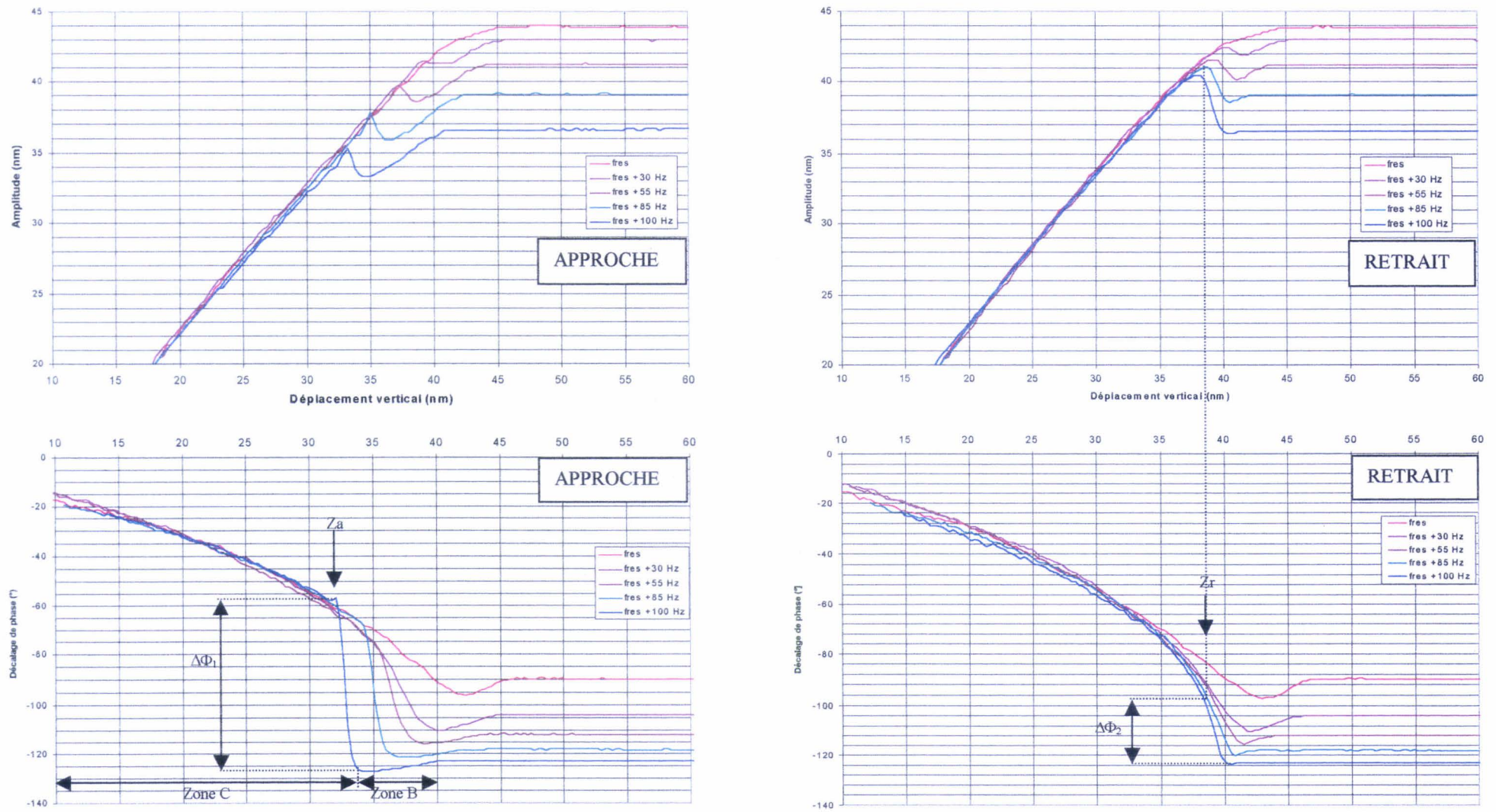
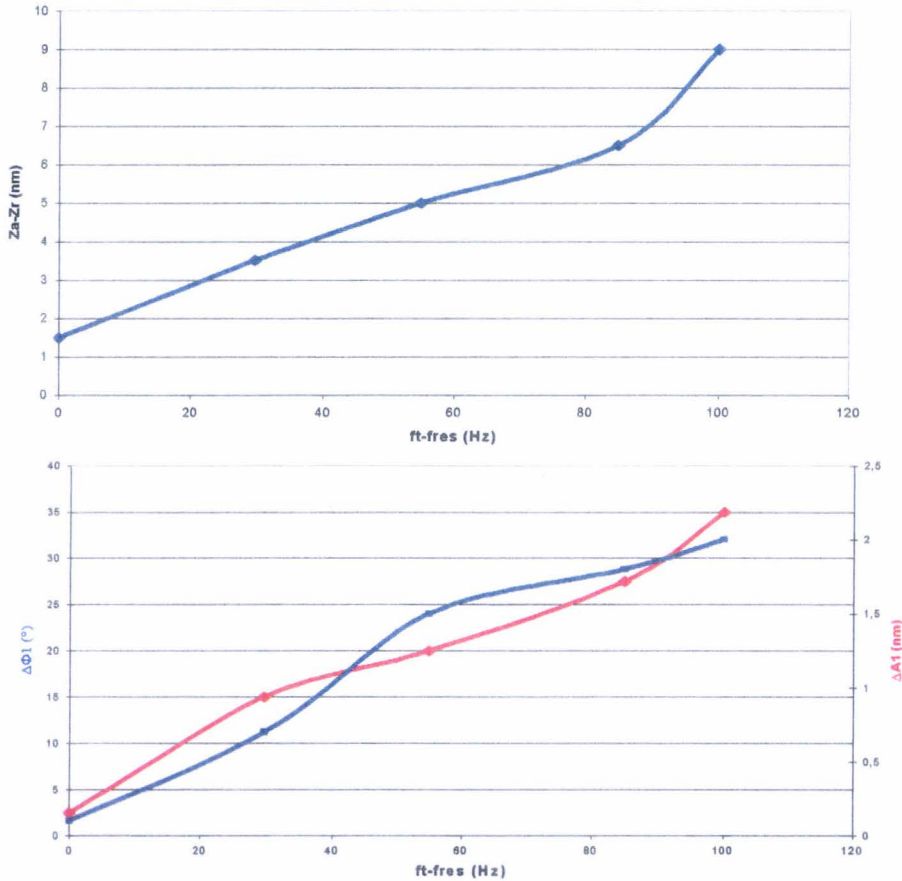


Figure III.11 : Courbes d'approche et de retrait en amplitude et en phase pour des fréquences $> f_{res}$. Les zones B et C, le 'saut' de phase $\Delta\Phi_1$ (approche) et $\Delta\Phi_2$ (retrait), les positions verticales Z_a et Z_r sont repérées sur les courbes telles que $f_t = f_{res} + 100\text{Hz}$

Néanmoins, il est intéressant de remarquer qu'à ces fréquences le régime attractif dominant (Zone B) est caractérisé par un décalage de phase $< -90^\circ$, et le régime répulsif dominant (Zone C) $> -90^\circ$. Pour mémoire, le décalage de phase à la résonance, en régime libre est de -90° . Ceci constitue une bonne indication quant à la nature de l'interaction [41].

Entre f_{res} et $f_{res}+100\text{Hz}$, la zone B a tendance à s'étendre avec la fréquence. On se rend compte aisément qu'il y a une nette augmentation de la largeur de l'hystérésis (Z_a-Z_r) et des sauts en amplitude et en phase lorsque la fréquence augmente. Les graphes III.12 résument cette évolution.



Figures III.12 : Evolution de la largeur de l'hystérésis (Z_a-Z_r), des sauts en amplitude ΔA_1 et en phase $\Delta\Phi_1$ (pour les courbes d'approche) en fonction de la fréquence de travail.

Ces effets proviennent de l'influence compétitive entre le potentiel attractif et répulsif en fonction de la fréquence et de la distance relative pointe-surface telle que nous l'avons vu lors de l'évolution des pics de résonance.

Nous venons donc de vérifier l'influence de la fréquence sur l'évolution de l'amplitude et du décalage de phase. Nous allons maintenant étudier le rôle de l'amplitude libre à la résonance à $f_t > f_{res}$ sur les zones B et C.

V-2-2. Rôle de l'amplitude libre à la résonance

Lorsque l'on fait varier l'amplitude libre à la résonance on observe une variation significative de l'hystérésis (cf Figure III.13).

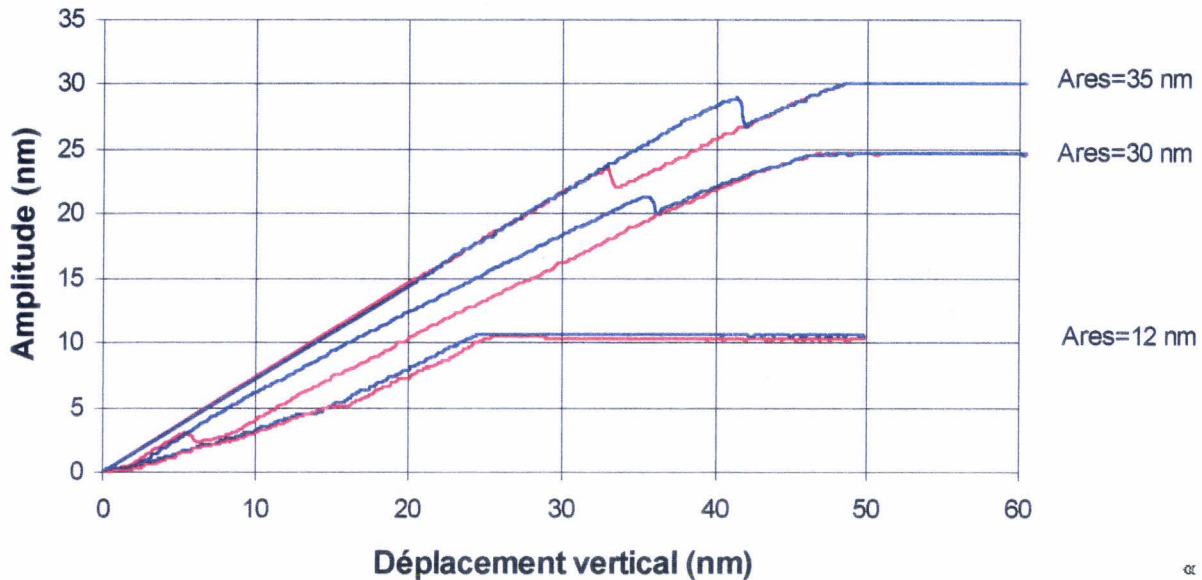


Figure III.13 : Evolution de l'hystérésis ($f_t = f_{res} + 50\text{Hz}$) pour diverses amplitudes libres à la résonance A_{res} .

Afin de pouvoir comparer correctement les différentes courbes d'approche-retrait, nous nous sommes assurés que le rapport A_{res}/A_1 (avec A_1 amplitude libre) était identique pour chacune des courbes.

On observe donc un élargissement de la zone B en fonction de l'amplitude libre à la résonance, caractéristique du régime attractif dominant. La diminution de l'amplitude à la résonance A_{res} semble donc augmenter l'influence des forces attractives, comme cela a pu être observé lors de régimes d'interaction combinés attractif+répulsif, à des fréquences inférieures à la fréquence de résonance [41]. Il arrive même qu'en dessous d'une amplitude libre à la résonance (ici 12 nm) l'amplitude arrive totalement à s'annuler sans aller au contact, d'où une absence d'instabilités en amplitude. Dans ce cas de figure, seule une interaction en non-contact semble stable [41]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux observés par Kühle et al [27].

Toutefois, il faut se montrer prudent face aux courbes d'approche-retrait obtenues pour des amplitudes libres à la résonance allant de 30 nm à 12 nm, car nous montrerons dans le paragraphe V.3.1.2 que la largeur de la zone B varie en fonction de l'endroit (par rapport à la morphologie lamellaire du PPI) où la courbe est enregistrée.

Conclusion partielle

Nous venons d'examiner le comportement du système oscillant pointe-levier par rapport à une surface de polypropylène isotactique, en fonction de divers paramètres d'utilisation : fréquence, déplacement vertical, amplitude libre à la résonance.

Il ressort de cette étude plusieurs points fondamentaux.

INSTABILITES

La dynamique du levier présente, selon la fréquence et la position verticale de ce dernier, des instabilités qui se manifestent par des 'sauts' en amplitude et en phase. Ces perturbations sont dues à la présence des potentiels de surface à caractère non linéaire et marquent les transitions entre différents régimes d'interaction pointe-surface. L'amplitude de ces instabilités croît en s'éloignant de la fréquence de résonance.

MODES DE FONCTIONNEMENT

A des fréquences supérieures à la fréquence de résonance, nous avons mis en évidence la présence de plusieurs types d'interaction pointe-surface (à fréquence fixée) : une interaction purement attractive, et une interaction en régime répulsif dominant. C'est seulement à ces fréquences que le régime d'interaction purement attractif (Zone B) est accessible expérimentalement. La largeur de cette zone augmente avec la fréquence et en diminuant l'amplitude libre à la résonance.

Il est donc possible d'obtenir plusieurs modes de fonctionnement selon les paramètres d'utilisation sélectionnés, notamment à des fréquences supérieures à f_{res} . Pour une même fréquence nous devons donc considérer selon le déplacement vertical de l'échantillon, des interactions attractives dominantes ou répulsives dominantes. Ces modes de fonctionnement différents peuvent éventuellement nous apporter des renseignements supplémentaires qui se manifesteraient par des contrastes différents et complémentaires sur les images de M.F.A..

Dans la partie suivante nous allons donc étudier quelles sont les influences de ces modes de fonctionnements et du passage de l'un à l'autre, sur les images M.F.A. et leurs contrastes.

V-3. Influence des modes de fonctionnement sur les contrastes M.F.A.

Nous avons constaté précédemment que la dynamique du système pointe-levier est influencée aussi bien par les propriétés intrinsèques aux matériaux, que par les paramètres d'utilisation. Durant cette étude, deux paramètres liés plus spécifiquement à l'acquisition des images M.F.A. n'ont pas été pris en compte : le balayage latéral et la boucle d'asservissement. Nous allons donc, étudier comment ces derniers, en plus de la dynamique pointe-surface, peuvent influencer sur le contraste des différents images 'hauteur' et 'phase'.

Dans cette étude, 2 cas sont à distinguer, le paramètre déterminant étant l'amplitude libre à la résonance Ares comme nous allons le voir ultérieurement. Nous verrons que, selon la valeur de cette grandeur (par rapport à une valeur caractéristique de 30nm), les contrastes présents sur les images peuvent fortement varier.

V-3-1-1. Cas où Ares > 30 nm

En mode intermittent à amplitude constante, la dimension verticale des images 'hauteur' est obtenue via une boucle d'asservissement par rapport à une amplitude de référence Asp (cf § I.1).

La figure III.14 représente une courbe d'approche-retrait en amplitude et en phase où trois amplitudes de référence sont repérées.

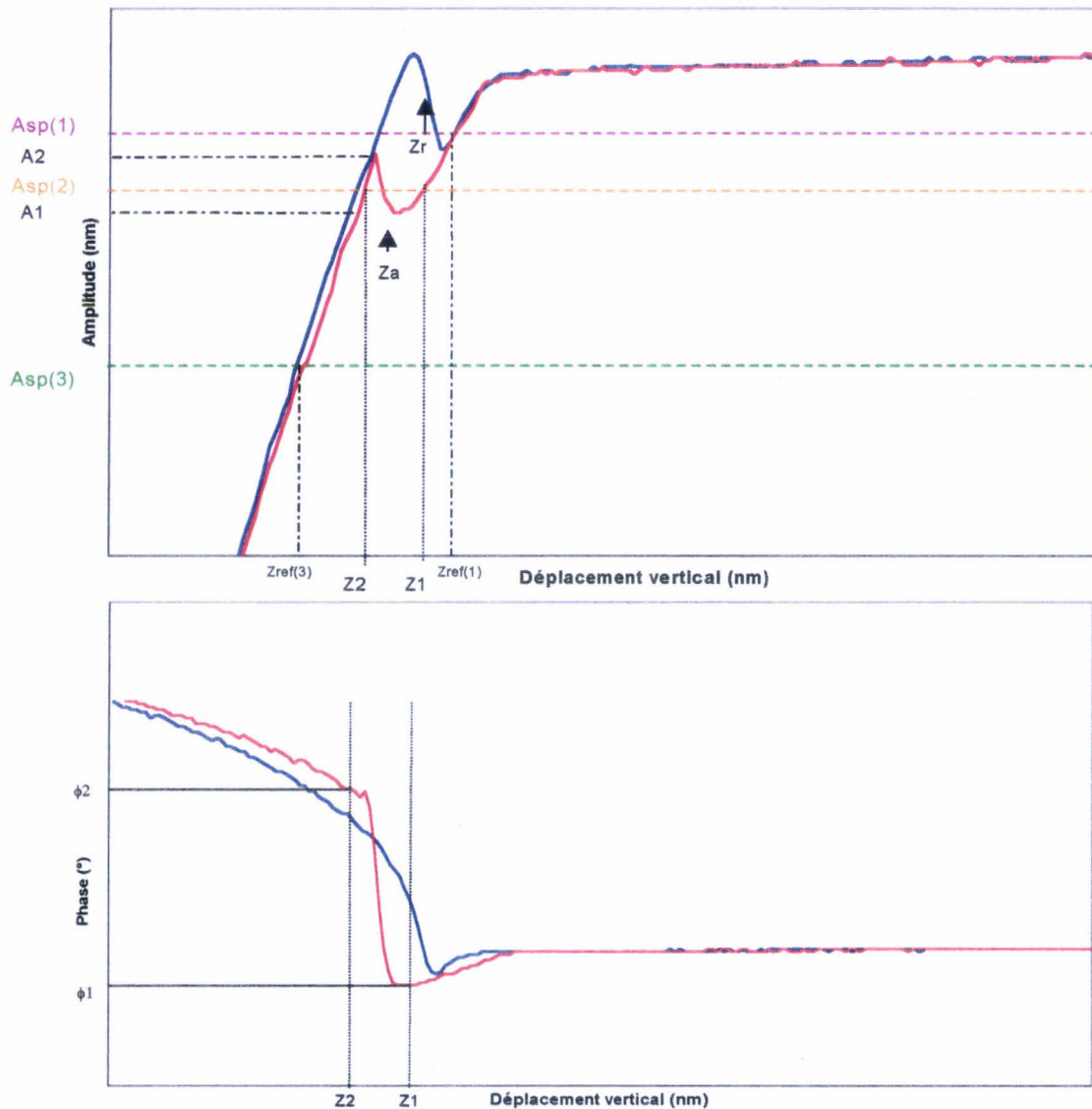


Figure III.14 : Courbes d'approche-retrait en amplitude et en phase à une fréquence $f_t > f_{res}$. Asp(1), Asp(2), Asp(3) sont 3 amplitudes de référence.

L'abscisse du point d'intersection entre la droite horizontale d'ordonnée $Asp(i)$ et la courbe d'approche donne la position verticale de référence $Zref(i)$ entre le levier et l'échantillon (avec $i=1, 2, 3$).

Sur les images 'hauteur', l'abscisse verticale représentent les déplacements verticaux Δz par rapport à cette position de référence (c'est-à-dire cette distance de référence verticale pointe-levier), effectués par la cale piézocéramique afin de maintenir constante l'amplitude $Asp(i)$ lors du balayage latéral. Via cette boucle de rétroaction, on transforme donc des variations d'amplitude ΔA autour de $Asp(i)$ en variation de hauteur Δz autour de $Zref(i)$ (cf figure III.14) (avec $i=1, 2, 3$).

Les images 'phase' reportent le décalage de phase entre le signal excitateur et le système levier-pointe pour chaque position $X, Y, Z + \Delta z$.

Face à ce principe d'acquisition, on comprend que nous pouvons expérimentalement utiliser différents modes de fonctionnement selon la valeur de l'amplitude de référence. Si elle est égale à $Asp(1)$, les variations ΔA s'effectuent dans la zone B et donc en régime attractif dominant.

Si l'amplitude est égale à $Asp(3)$, le régime répulsif dominant (Zone C) sera le mode d'utilisation.

Si l'amplitude de référence est $Asp(2)$, nous travaillons dans une zone où des transitions inter-mode sont susceptibles de se produire. Du fait de l'instabilité en amplitude, la droite horizontale d'ordonnée $Asp(2)$ possède 3 points d'intersection avec la courbe d'approche. La position $Z=Za$ est une position instable. $Z1$ et $Z2$ tels que $Z1 > Z2$ sont les deux positions d'équilibre. Ce sont donc 2 positions verticales de référence, une en Zone B, l'autre en Zone C. Ces positions sont cependant proches de la position verticale de transition Za . En Za , il existe un 'saut' d'amplitude ce qui équivaut à dire qu'il y a pour cette position, 2 amplitudes d'oscillation différentes $A1$ et $A2$ telles que $A2 > A1$.

La proximité de ce point de transition par rapport aux positions verticales de référence peut devenir extrêmement perturbante pour la boucle d'asservissement. En effet, regardons plus précisément à l'aide de la courbe d'approche comment ce système va réagir si cette transition a lieu.

Imaginons que notre système oscillant soit dans la position verticale de référence $Z1$. Nous sommes donc dans un régime de fonctionnement attractif dominant (Zone B). Le point sur l'image 'hauteur' a comme coordonnées $X1, Y1, Z1$. Suite à une petite perturbation en amplitude (due par exemple un changement de relief lors du balayage), la transition en Za a lieu. L'amplitude d'oscillation, suite à cette transition va brutalement passer d'une valeur $Asp(2)$ à $A2$ telle que $A2 > Asp(2)$. A ce moment l'asservissement va remonter l'échantillon afin de retrouver la valeur $Asp(2)$ et amortir l'amplitude $A2$. La cale piézocéramique va donc se déplacer de $Z1$ à $Z2$ et le point $X1, Y1, Z1$ sera décalé d'une distance verticale ($Z1-Z2$)

vers le bas. Nous sommes maintenant dans un mode de fonctionnement répulsif dominant (ZoneC). Les nouvelles coordonnées sont X1, Y1, Z2.

Ainsi lorsqu'une transition d'un régime attractif dominant à répulsif dominant a lieu, il se produit un décalage vertical du profil 'hauteur'. A partir de la transition tous les points X, Y, Z obtenus en régime répulsif (Zone C) seront décalés vers le bas d'une distance (Z1-Z2) par rapport à ceux obtenus dans la Zone B, et réciproquement.

Examinons maintenant comment la détection de phase s'effectue lorsque la transition entre les deux régimes d'interaction se produit.

Lorsque la transition a lieu, la différence de phase Φ_1 du point X1, Y1, Z1 passera à une valeur Φ_2 au point X1, Y1, Z2 telle que $\Phi_2 > \Phi_1$ (cf figure III.14). Généralement, ce décalage de phase sera très perceptible sur les images 'phase', car l'amplitude des 'sauts' de phase $\Delta\Phi_1$ qui accompagne la transition est relativement importante par rapport aux 'sauts' d'amplitude (cf figure III.12) .

Ainsi sur les images de phase, les parties de la surface acquises en mode répulsif dominant (Zone C) apparaîtront beaucoup plus claires que celles acquises en mode attractif dominant (ZoneB) car $\Phi_2 > \Phi_1$.

Rem. : L'amplitude des décalages verticaux et de phase augmente avec la fréquence car elle est directement liée aux instabilités précédemment étudiées (cf figure III.11).

Nous pouvons vérifier cette courte analyse sur les contrastes 'hauteur' et 'phase' des images expérimentales de M.F.A..

L'image III.15 présente une surface de polypropylène isotactique en phase α (le treillis lamellaire est très dense ce qui donne au matériau cet aspect nodulaire). Les 3 parties du image correspondent chacune à un mode de fonctionnement spécifique.

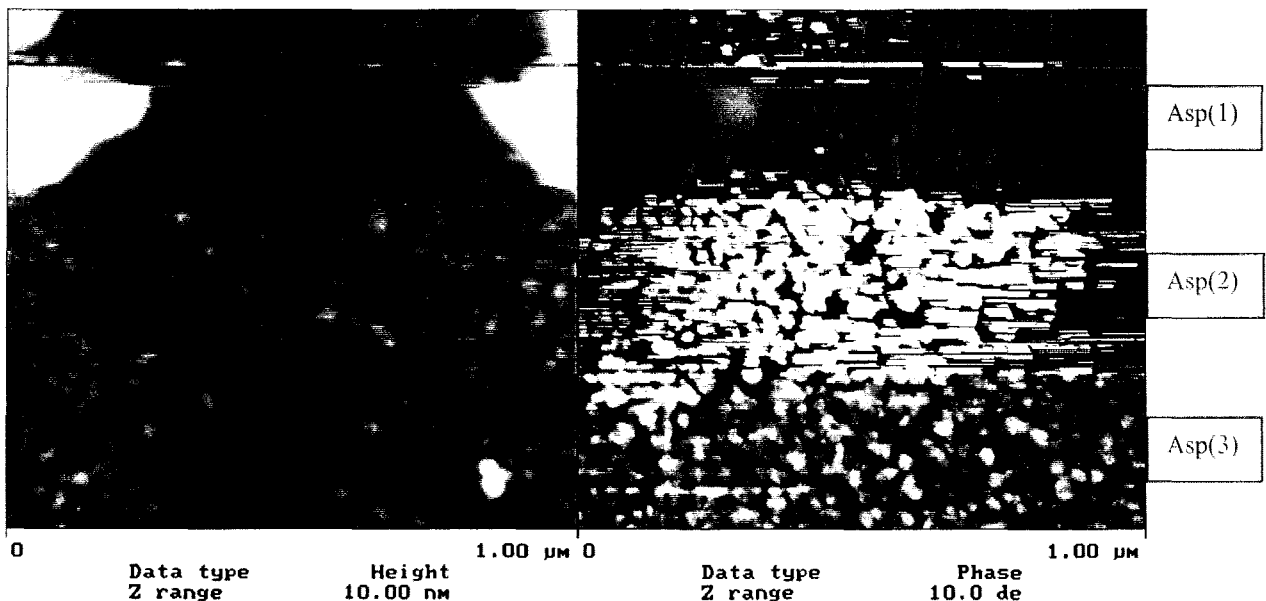


Figure III.15 : Images 'hauteur' et 'phase' d'une surface de PPI phase α . Chaque partie correspond à 1 mode de fonctionnement spécifique (Asp(1) à Asp(3)), à $f > f_{res}$.

Ceci a été réalisé en changeant l'amplitude de référence de Asp(1) à Asp(3) au cours de l'acquisition des images.

La partie centrale (Asp(2)) illustre parfaitement les phénomènes discutés auparavant. Nous remarquons en premier lieu des 'rayures' dans la direction de balayage ainsi qu'un contraste plus important sur les images 'phase'. Afin de mieux préciser cette constatation, il suffit d'arrêter le balayage dans la direction Y et d'examiner l'évolution du profil lorsque l'on passe de Asp(1) à Asp(3). (cf figure III.16)

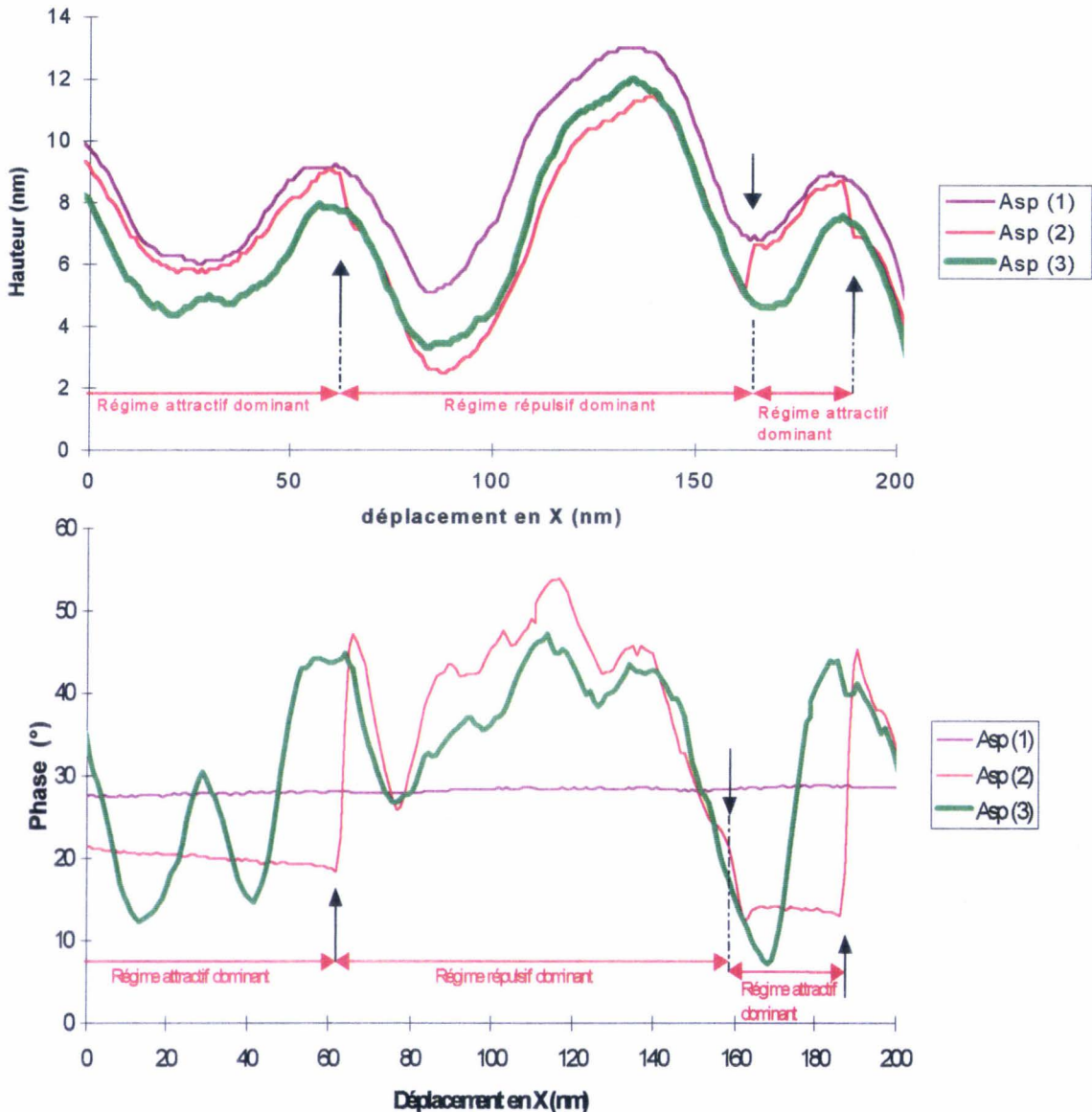


Figure III.16 : Profils de hauteur et de phase enregistrés à 3 amplitudes de référence différentes (du type Asp(1), Asp(2), Asp(3)). $f_t = f_{res} + 50\text{Hz}$, $A_{res} \approx 44\text{nm}$ (cf figure III.11). Les flèches noires marquent les positions des transitions inter-modes. Les régimes délimités concernent uniquement le profil lorsque l'amplitude de référence est Asp(2). Le profil hauteur Asp(1) est décalé arbitrairement par rapport au profil Asp(2), d'une distance verticale ($Z_1 - Z_2 \approx 1.5\text{nm}$) afin de faciliter la compréhension du mécanisme de transition inter-modes.

On peut noter que les profils de 'hauteur' lorsque l'on travaille en mode attractif dominant (Asp(1)) et en mode répulsif dominant (Asp(3)) sont quasi-identiques (superposables). Ce résultat n'est pas surprenant dans notre cas, car on peut remarquer que la pente de la courbe d'approche de la zone B est quasi-similaire à celle de la zone C (cf figure III.16).

Cependant pour l'amplitude de référence Asp(2), il existe bien des transitions brutales, marquées par des décalages verticaux (ici, à $f_t=f_{res}+50\text{Hz}$, $Z1-Z2 \approx 1,5\text{nm}$). Ce sont en fait, les zones de transition (où se produisent les changements de régime) qui nous permettent de distinguer ce décalage vertical relatif sur les contrastes et délimitent ainsi les 'rayures' présentes sur les clichés 'hauteur'. Ainsi, toutes les parties du profil obtenues en régime attractif sont, plus hautes et donc plus claires que les parties obtenues en régime répulsif (cf image 'hauteur').

Au niveau de l'image 'phase', le phénomène de transition est plus marqué d'une part parce que la différence de phase est de l'ordre de 30° (à $f_t=f_{res}+50\text{Hz}$) lorsque l'on passe d'un régime à l'autre; d'autre part parce que le contraste de phase en mode attractif dominant est très pauvre par rapport à celui en mode répulsif. Les images III.17 montrent la même zone d'une surface mais obtenue soit en mode attractif dominant, soit en mode répulsif dominant.

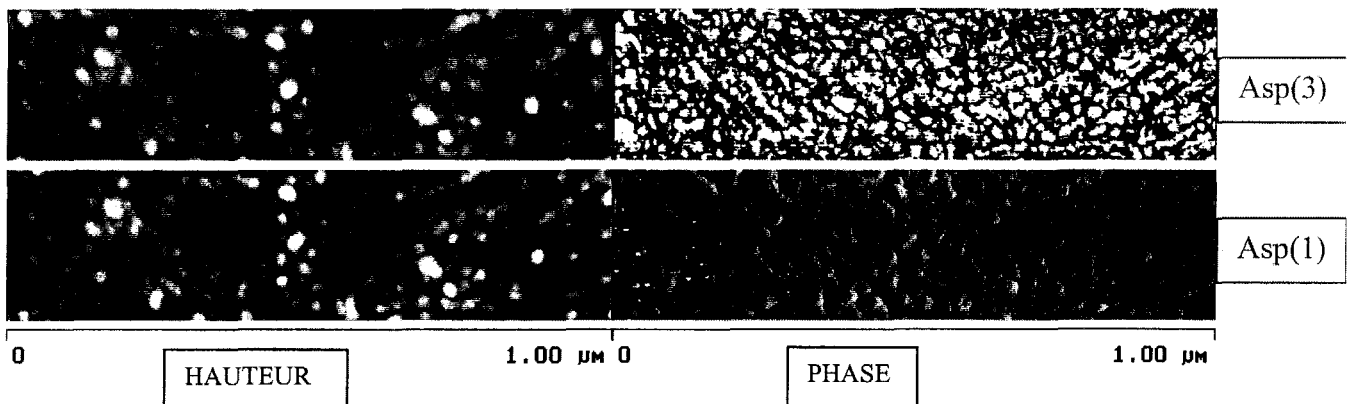


Figure III.17: Images 'hauteur' et 'phase' de la surface d'un treillis lamellaire de PPI en phase α . Les amplitudes de référence sont du type Asp(1) et Asp(3).

Cette différence de contraste est due au fait que le décalage de phase en fonction du déplacement vertical est plus sensible que l'amplitude aux signes des forces et à la distance pointe-surface. Si l'on reprend une courbe d'approche en phase (cf figure III.18), on remarque, en effet, que pour un même déplacement vertical, la variation de phase est plus importante en mode répulsif qu'en mode attractif. (Ce n'est pas le cas en amplitude car les pentes entre les 2 zones sont quasiment les mêmes).

Nous venons donc de voir que les différents modes de fonctionnements agissent très fortement sur les contrastes des images M.F.A., notamment lorsque le point de

fonctionnement (amplitude de référence) est choisi proche des positions instables du système pointe-levier.

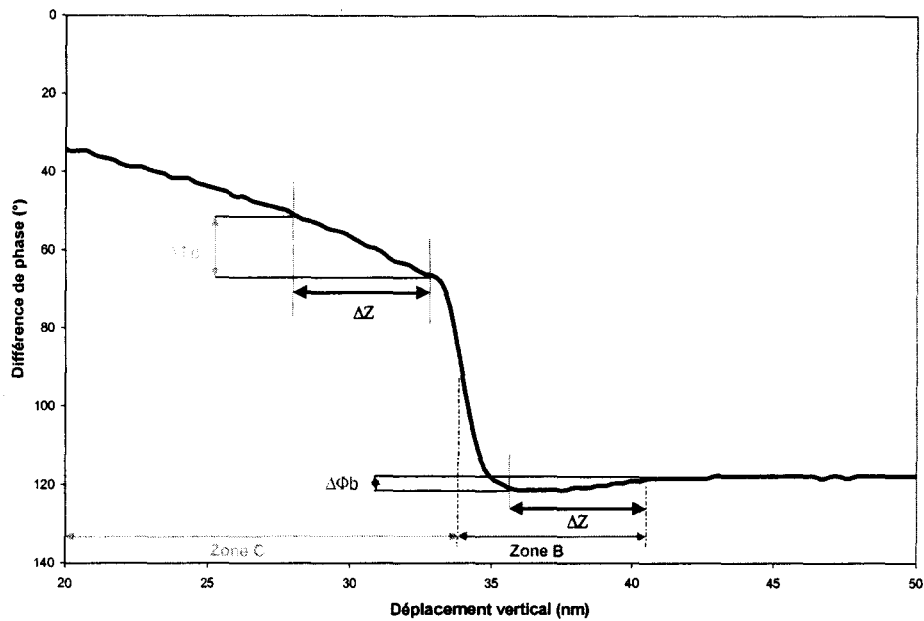


Figure III.18 : Différence de décalage de phase entre les zones B et C pour un même déplacement vertical ΔZ . Ici, à $f_t = f_{res} + 85$ Hz, pour $\Delta Z = 5$ nm, $\Delta\Phi_c (=16^\circ) > \Delta\Phi_b (=3^\circ)$.

Remarque : Le mode de fonctionnement 'intermode', où les transitions se produisent, possède une gamme d'utilisation très restreinte. Bien que le déclenchement de la transition dépende très fortement de l'amplitude des perturbations extérieures (ex. : relief plus ou moins accidenté), de façon générale ce mode de fonctionnement n'est possible que lorsque les amplitudes de référence sont comprises entre A1 et A2 (cf figure III.14). Au-delà de ces valeurs, le mode de fonctionnement est soit totalement attractif, soit totalement répulsif.

Ex. : A $f_t = f_{res} + 50$ Hz, seules les amplitudes de référence comprises entre 40 et 38 nm sont susceptibles de mener à un mode de fonctionnement 'inter-mode'.

Nous allons maintenant examiner une autre possibilité d'investigation. Dans le cas suivant, nous avons diminué l'amplitude libre à la résonance de telle sorte que cette dernière soit inférieure à 30nm. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe V.2.2, le but de cette expérience était d'augmenter la largeur de la zone B (régime attractif dominant) afin de stabiliser le plus possible ce mode de fonctionnement par rapport à des reliefs plus importants. Cependant, nous allons voir que le résultat escompté s'est trouvé modifié par un comportement tout à fait inattendu.

V-3-1-2. Cas où $A_{res} < 30 \text{ nm}$

La figure III.19 représente l'évolution des contrastes 'hauteur' et 'phase' lorsque l'on diminue l'amplitude de référence (c'est-à-dire la distance de référence verticale pointe-levier), à une fréquence supérieure à la fréquence de résonance.

Nous pouvons remarquer qu'il apparaît des 'halos' au sommet de chaque nodule et que ces derniers ont tendance à se dilater sur le bord des nodules lorsque l'on diminue l'amplitude de référence Asp . Les figures III.20 représentent les profils 'hauteur' et 'phase' de 2 'nodules' lorsque l'amplitude de référence est de $Asp(0)$ et de $Asp(3)$.

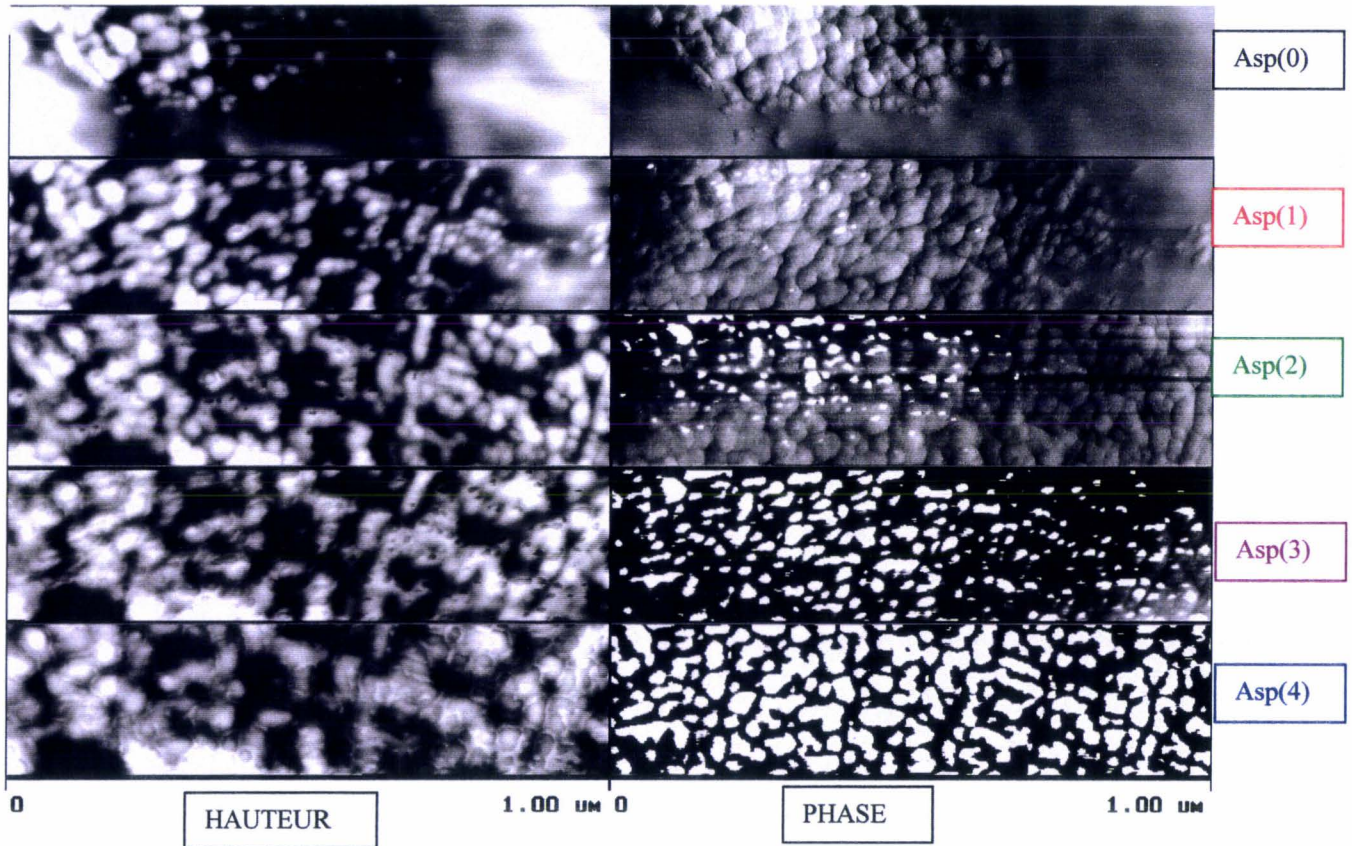


Figure III.19 : Images 'hauteur ' et 'phase' de la même partie de la surface d'un treillis lamellaire de PPI en phase α obtenus en diminuant l'amplitude de référence de $Asp(0)$ à $Asp(4)$. $A_{res} \approx 26 \text{ nm}$ et $f_t = f_{res} + 50 \text{ Hz}$.

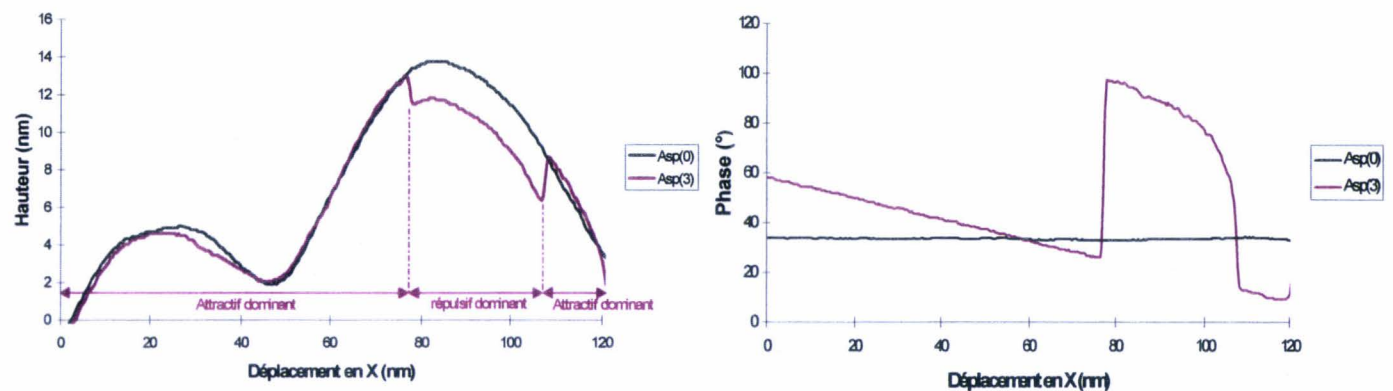


Figure III.20 : Portions de profil de 'hauteur' et de 'phase' pour 2 amplitudes de référence différentes : $Asp(0)$ et $Asp(3)$.

Pour l'amplitude de référence $Asp(3)$, nous retrouvons des décalages en hauteur et en phase caractéristiques de transitions entre des régimes attractif dominant et répulsif dominant telles que nous les avons étudiés précédemment.

Cependant, il existe 2 grandes différences par rapport au cas antérieur :

- Les zones de transition sont beaucoup plus localisées : les transitions ne se font plus de façon plus ou moins aléatoire le long d'une ligne de balayage, mais elles se produisent cette fois sur des nodules individuels).
- Le mode de fonctionnement 'inter-mode' se manifeste sur une large gamme d'amplitude de référence, contrairement au cas où $Ares > 30nm$. Par exemple, pour les images précédentes $16nm < Asp < 22nm$ (à $Ares \approx 26nm$, et $f_t = f_{res} + 50Hz$), alors que dans le cas $Ares > 30nm$, $38nm < Asp < 40nm$ (à $Ares \approx 44nm$, et $f_t = f_{res} + 50Hz$).

Face à cette double constatation, on se rend aisément compte que l'explication donnée au paragraphe précédent ne suffit plus. La dynamique du système pointe-levier n'est plus la même. Afin de résoudre ce problème, nous avons effectué des relevés tous les 10 nm en se déplaçant en X et Y sur une portion de surface de PPI.

La figure III.21 reproduit quelques enregistrements de l'amplitude, lors de l'approche de la surface obtenus lors de cette étude.

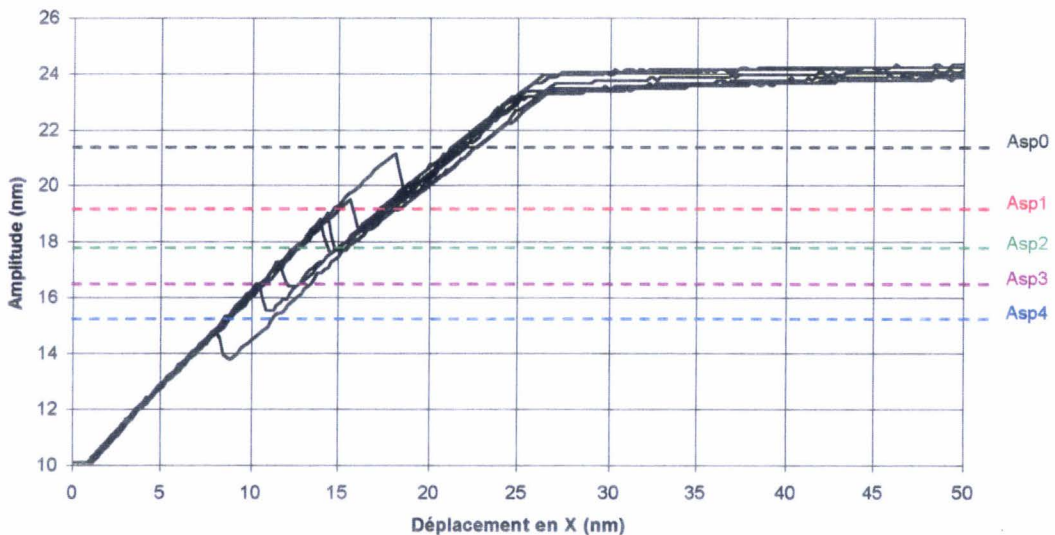


Figure III.21: Courbes d'approche en amplitude obtenues en se décalant à chaque fois de 10 nm selon la direction X ou Y.

Contrairement au cas précédent où ce type d'analyse ne nous avait donné qu'un seul type de courbe d'approche-retrait pour chaque point de la surface, nous avons ici une évolution certaine de la position verticale de la transition Z_a . Afin de mieux appréhender l'impact de cette évolution sur les contrastes nous avons réalisé des profils en 'hauteur' et en 'phase' (cf figure III.21) en fonction des différents setpoints $Asp(i)$ (avec $i=1, \dots, 4$) repérés sur la figure III.22.

Nous observons là aussi un déplacement de la position de la transition sur le profil. Cette position se déplace vers le bas du nodule au fur et à mesure que la valeur de l'amplitude

de référence est réduite. Cela signifie que plus le setpoint baisse, plus la proportion du nodule retranscrite en mode répulsif dominant (partie décalée vers le bas en 'hauteur' et plus contrasté en 'phase') est importante.

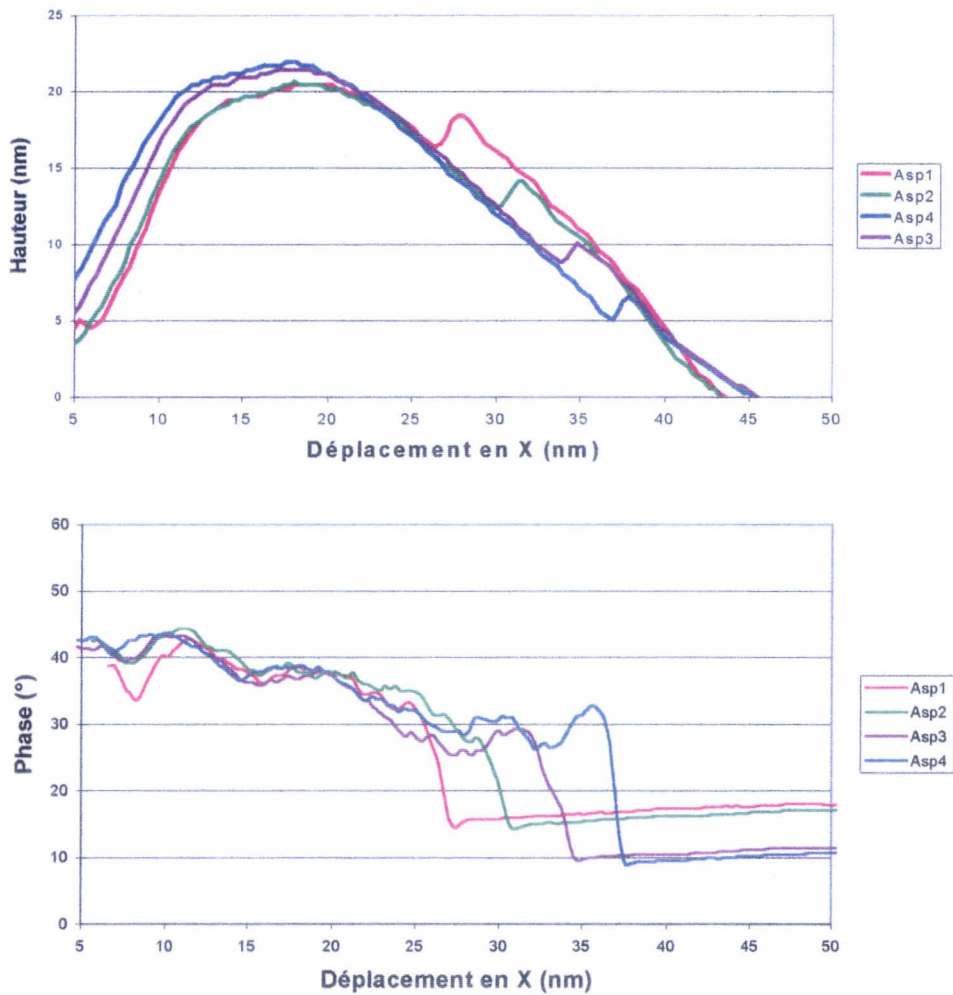


Figure III.22: Evolution du profil d'un nodule en 'hauteur' et 'phase' en fonction des amplitudes de référence Asp(1) à Asp(4).

On peut alors se rendre compte de la chose suivante : il y a une répartition progressive et continue des courbes d'approche en fonction du profil. Pour une même amplitude de référence, certaines parties du nodule seront retranscrites à travers un régime répulsif dominant (zones plus sombres en mode 'hauteur' et plus claires en 'phase') et d'autres en mode attractif dominant. Ces proportions évoluent avec l'amplitude de référence et mènent à cet effet de 'dilatation des halo' en diminuant les amplitudes de référence. La figure III.23 (page suivante) résume ce processus.

L'origine de ce comportement n'est pas triviale.

Comme nous venons de le constater, lorsque l'amplitude libre à la résonance est inférieure à 30 nm, il existe un comportement dynamique différent lié à la morphologie de la

surface. L'échantillon analysé est un polymère semi-cristallin, c'est-à-dire qu'il y a alternance entre des parties cristallines (ici les nodules) et des parties amorphes caoutchoutiques confinées entre ces dernières. Lorsque $A_{res} > 30$ nm, nous ne sommes pas sensibles à ces différences viscoélastiques (nous n'obtenons qu'un seul type de courbe d'approche-retrait quel que soit la zone). Cependant, en diminuant l'amplitude libre à la résonance ($A_{res} < 30$ nm), il se pourrait que la dynamique pointe-levier soit plus réceptive à ce genre d'informations.

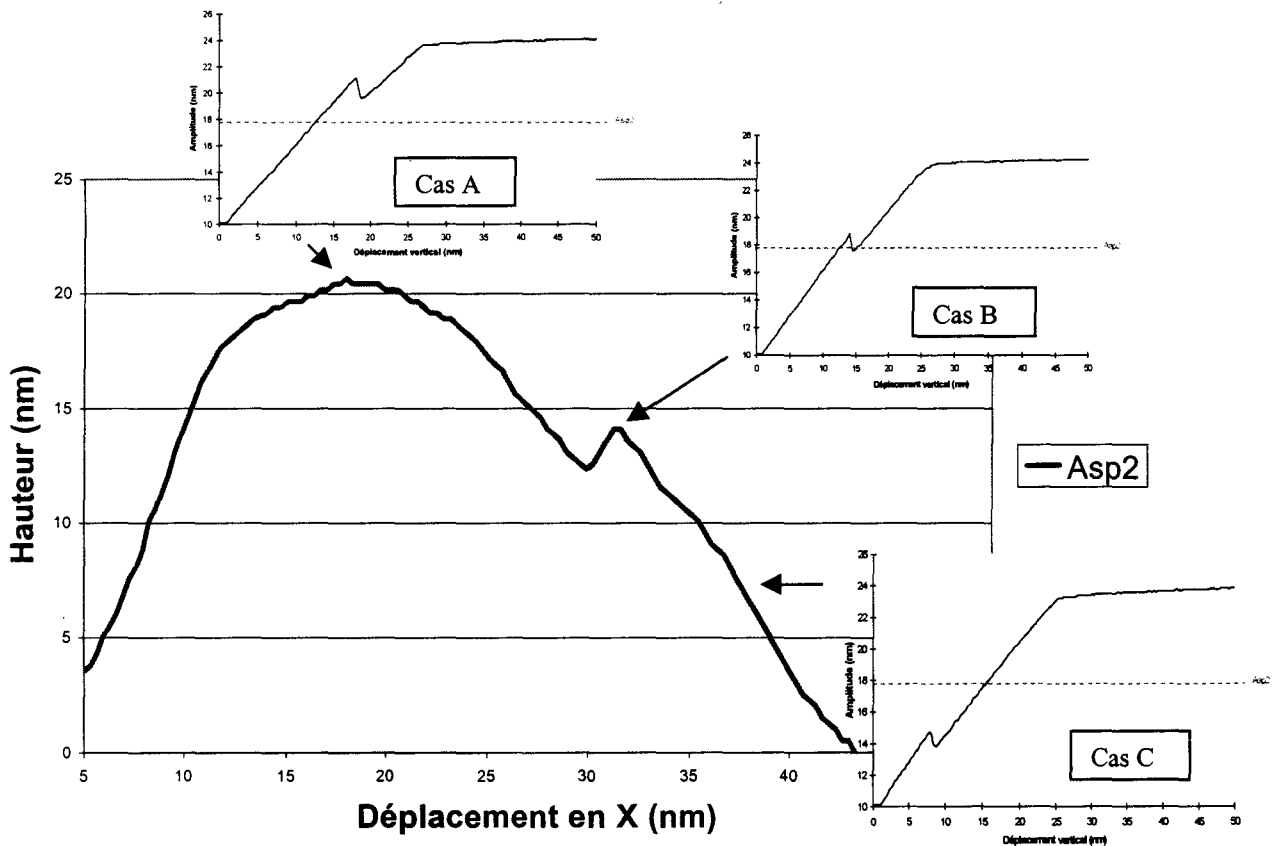


Figure III.23 : Profil de hauteur obtenu pour une amplitude de référence $Asp(2)$. Suite à la répartition des courbes d'approche en fonction du profil, certaines portions ne sont pas retranscrites à travers le même mode de fonctionnement. Dans le cas A, nous sommes en régime répulsif dominant, dans le cas B nous sommes en régime 'inter-mode' (mode de fonctionnement instable), dans le cas C nous sommes en régime attractif dominant.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons attaqué chimiquement la surface de l'échantillon. Cette attaque chimique détruit préférentiellement la phase amorphe interlamellaire. Néanmoins, après analyse de la dynamique du système pointe-levier suite à cette opération, aucun changement n'a été relevé. La réponse dynamique liée à la morphologie n'est donc pas dû à la présence de la phase amorphe.

Nous avons aussi vérifié que cet effet ne provenait pas d'une vitesse de balayage trop élevée. En effet, une vitesse de balayage latérale trop grande peut perturber la dynamique du système oscillant en ne laissant pas le temps à l'oscillateur de sortir du régime transitoire. Encore une fois, la réponse fut négative.

Une autre hypothèse prend en compte les aires de contact pointe-échantillon différentes lorsque la pointe interagit avec le sommet d'un nodule ou le creux d'un nodule. En effet, la taille des lamelles cristallines ('nodules') est ici de l'ordre de 30 à 40 nm, mais l'espace entre ces dernières n'excède pas 10 nm. Le rayon de courbure de la pointe (à son extrémité) varie entre 5 et 10 nm, il est donc tout à fait probable qu'il y ait une interaction entre les rayons de courbure des nodules et de la pointe.

On comprend aisément que l'aire de contact n'est pas la même lorsque la pointe interagit avec le haut d'un nodule ou lorsqu'elle ausculte une zone internodulaire. Dans ce dernier cas, elle pourra toucher de 1 à 3 nodules proches voisins. Cela aura pour effet de diminuer l'amplitude moyenne d'oscillation, et donc d'être interprété comme une zone plus haute lors de la rétroaction. Ce type de comportement a déjà été observé sur des surfaces de latex [44].

Cette hypothèse va dans le bon sens par rapport à notre étude puisque les zones plus 'hautes' sur les images 'hauteur' sont toujours celles situées sur les bords des nodules, donc entre les nodules. Nous avons utilisé une reconstruction d'image M.F.A. effectuée par J.L. Loubet et L. Odoni [45] (Annexe 2). Cependant les résultats ne sont pas concluants, car ces travaux ont été effectués à une époque antérieure à la détermination des modes de fonctionnement du M.F.A. par rapport au surface de PPI. Une étude plus poussée et plus rigoureuse utilisant éventuellement une simulation numérique serait à envisager.

Avant de conclure, il faut préciser que nous avons exposé, dans ce chapitre, les résultats se référant aux structures quadritiques α du polypropylène isotactique. Néanmoins, l'ensemble de nos conclusions reste valable pour les structures lamellaires β du polypropylène isotactique, comme nous l'avons vérifié (cf annexe 2). Dans ce dernier cas de figure, les mêmes contrastes il sont cependant plus difficile à discerner du fait qu'ils soient masqués par un relief moyen très important.

Conclusion paragraphe V

Nous venons donc de voir que la réponse de la pointe par rapport à une même surface pouvait varier de façon importante selon les conditions d'utilisation.

A des amplitudes libres à la résonance supérieures à 30 nm, le comportement dynamique de la pointe est similaire à celui obtenu sur des matériaux monophasés. Selon la fréquence de travail sélectionnée, nous avons accès à des modes de fonctionnement stables : soit attractif dominant, ou répulsif dominant.

A des amplitudes libres à la résonance inférieures à 30 nm et fréquences de travail supérieures à la fréquence de résonance, le comportement dynamique de la pointe semble lié à la morphologie de la surface. Ceci se manifeste par une évolution de la position verticale de l'instabilité inter-régime en fonction de la zone étudiée. Ce comportement spécifique pourrait provenir d'un effet de rayon de courbure (interaction entre les rayons de courbure de la pointe et ceux de la surface). Cette hypothèse reste à vérifier.

Grâce à cette étude, nous sommes maintenant en mesure de choisir avec précision nos conditions d'utilisation optimales. Ainsi nous pouvons connaître la teneur et nature des informations présentes sur nos images M.F.A.. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons donc préciser quel mode de fonctionnement nous avons privilégié pour nos investigations et justifier la nature des contrastes présents sur nos images.

V-4. Quel mode de fonctionnement sélectionner pour le PPI?

Nous venons de voir que nous comprenons et contrôlons parfaitement les modes de fonctionnement, quelle que soit la fréquence, pour une amplitude libre à la résonance supérieure à 30 nm.

Nous avons donc choisi de travailler préférentiellement à des amplitudes libres à la résonance supérieures à 30 nm.

De plus, nous avons sélectionné le mode répulsif à des fréquences inférieures à la fréquence de résonance, ceci pour deux raisons.

-D'une part, les images obtenus en mode attractif dominant ne nous apportent pas d'informations complémentaires significatives par rapport aux images acquises en mode répulsif. Nous avons en effet le même profil en mode 'hauteur' et simplement une différence d'intensité de contraste en mode 'phase' (cf figure III.17).

-D'autre part, la pointe en mode répulsif dominant à $F_t > F_{res}$ exerce de plus grandes forces sur la surface qu'à $f_t < f_{res}$ [44].

A $f_t < f_{res}$ et $A_{res} > 30\text{nm}$, nous avons vérifié, dans le cadre de cette étude, qu'en contact intermittent, la dynamique du système oscillant n'était absolument pas sensible aux différences de viscoélasticité entre les parties cristallines et les parties interlamellaires amorphes caoutchoutiques. La surface se comporte comme celle d'un matériau monophasé cristallin. Cette absence de sensibilité entre les phases amorphes caoutchoutiques et les phases cristallines provient certainement de la pointe et plus particulièrement de son rayon de courbure trop important qui ne permet pas de sonder les zones interlamellaires caoutchoutiques. Une étude perspective, utilisant une pointe à plus faible rayon de courbure, serait susceptible de faire ressortir ce type de renseignements.

Néanmoins, dans le cas présent, les images 'hauteur' sont bien en rapport avec la topographie de la surface. En ce qui concerne les images de 'phase', nous avons pu mettre en évidence que ces dernières ne correspondent pas à une cartographie de viscoélasticité

différente (entre les parties cristallines et amorphes) comme cela peut être le cas pour des surfaces de copolymères [14]. Les images 'phase' constituent, dans notre cas, uniquement un complément topographique latéral de la surface. En effet, par rapport à la topographie de surface, seules les dimensions X , Y sont exploitables, la troisième dimension verticale donnant la différence de phase n'est en aucun cas représentative du relief (ou de différences viscoélastiques) : elle ne retranscrit que les décalages de phase (en rapport avec 1 seul coefficient viscoélastique, à savoir celui de la phase cristalline) pour les différents groupes de coordonnées X , Y , $Z + \Delta z$.

Nous verrons par la suite que la phase permet de faire apparaître avec une très grande finesse les plus petits détails latéraux. Ce phénomène provient essentiellement du mode d'acquisition de ce signal. On relève le décalage de phase à chaque position X , Y , $Z + \Delta z$, ce qui élimine l'information de hauteur. Dès lors si le matériau présente un relief très tourmenté, la phase fera ressortir les dimensions latérales des objets qui sont masqués par le relief dans l'image 'hauteur'.

CHAPITRE III

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] Binnig, G., Rohrer, H., *Helv. Phys. Acta* **55** (1982) 726
- [2] Binnig, G., Rohrer, H., *Surf. Sci.* **126** (1983) 136
- [3] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E., *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 120
- [4] Takehiro, N., Matsumoto, Y., Okawa, Y., Tanaka, K.I., *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1094
- [5] Shibata, M., Sumita, I., Nakajima, M., *Phys. Rev. B* **53** (1996) 3856
- [6] Everson, M.P., Tamor, M.A., Scholl, D., Stoner, B.R., Sahaida, S.R., Bade, J.P., *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 169
- [7] Müller, M., Vehoff, H., Neumann, P., *Ultramicroscopy* **42-44** (1992) 1412
- [8] Hoogenraad, F.G.C., Hogervorst, A.C.R., Scholte, P.M.L.O., Tuinstra, F., *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 1004
- [9] Rabe, J.P., Molecules at interfaces : STM materials and life science, *Ultramicroscopy* **42-44** (1992) 41
- [10] Binnig, G., Quate, Gerber, C., Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930
- [11] Binnig, G., Gerber, C., Stoll, E., Albrecht, T.R., Quate, C.F., *Europhys. Lett.* **3** (1987) 1281, et *Surf. Sci.* **189-190** (1987) 1
- [12] Albrecht, T.R., Quate, C.F., *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 2599
- [13] Rugar, D., Hansma, P., *Physics Today* **10** (1990) 23.
- [14] Michel D., Thèse, Université of Bordeaux, n°1812 (1997)
- [15] Howard A.J., Rye R.R., Houston J.E. *J. Appl. Phys.* **79** (4), (1996) 1885
- [16] Chen Y.J., Wilson I.H., Lee C.S., Xu J.B., Yu M.L. *J. Appl. Phys.* **92** (11), (1997) 5859
- [17] Castelein, G., Thèse, Université de Lille I (1996)
- [18] Ferreiro, V., Thèse, Université de Lille I (1999)
- [19] Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V.B. *Surf. Sci. Lett.* **290** (1993) 2688
- [20] Digital Instruments, Nanoscope III, scanning probe microscopes, instruction manual, Santa Barbara, CA: Digital Instruments
- [21] Wawkuszewski A., Crämer K., Cantow H.-J., Magonov S.N. *Ultramicroscopy* **58**, (1995) 185
- [22] Castelein G., Coulon G., G'Sell C. *Polym. Eng. Sci.* **37** (1997) 1694
- [23] Bustamante C., Keller D. *Phys. Today* **32** (1995)
- [24] Magonov S.N., Elings V., Papkov V.S. *Polymer* **38** (1997) 297
- [25] Höper R., Gesang T., Possart W., Henneman, O.-P., Boseck S., *Ultramicroscopy* **60**, (1995) 17
- [26] Gleyzes, P., Kuo P.K., Boccara A.C. *Appl. Phys. Lett.* **58** (25), (1989) 1991
- [27] Kühle A., Sorensen A.H., Bohr J. *J. Appl. Phys.* **81** (10), (1997) 6562
- [28] Weigert S., Dreier M., Hegner M. *Appl. Phys. Lett.* **69** (16), (1996) 2834 2834
- [29] Aimé, J.P., Boisgard, R., Couturier, G., Nony, L., *Appl Surf. Sci.* **140** (1999) 333
- [30] Aimé, J.P., Boisgard, R., Nony, L., Couturier, G., *Phys. Rev. Lett.* (1999) 3388
- [31] Boisgard, R., Michel, D., Aimé, J.P., *Surf. Sci.* **401** (1998) 199
- [32] Wang, L., *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3781
- [33] Anczykowsky B., Krüger D., Babcock K.L., Fuchs H. *Ultramicroscopy* **60** (1996) 251
- [34] Burnham N.A., Behrend O.P., Oulevey F., Gremaud G., Gallo P.-J., Gourdon D., Dupas E., Kulik A.J., Pollock H.M., Briggs G.A.D. *Nanotechnology* **8** (1997) 67
- [35] Burham, N.A., Colton, R.J., Pollock, H.M., *Nanotechnology* **4** (1993) 64
- [36] Hertz, H., *J. Reine Angew. Math.* **92** (1882) 156
- [37] Israelachvili, J.N., *Intermolecular and surface forces*, Academic Press Limited, london NW1 7DX (1985)
- [38] Tamayo J., Garcia R. *Langmuir* **12**, (1996) 4430

- [39] Winkler, R.G., Spätz, J.P., Seiko, S., Möller, M., Marti, O., *Phys. Rev. B* **54(12)**, (1996) 8908
- [40] Haugstad, G., Jones, R.R., *Ultramicroscopy* **76** (1999) 77
- [41] Nony, L., Boisgard, R., Aimé, J.P., *J. Chem. Phys.* **111** (3), (1999) 1
- [42] Anczykowsky B., Krüger D., Babcock K.L., Fuchs H. *Ultramicroscopy* **60**, 251 (1996)
- [43] Behrend, O.P., Odoni, L., Loubet, J.L., Burnham, N.A., *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2551
- [44] Spatz, J.P., Sheiko, S., Winkler, R.G., Reineker, P., Marti, O., Möller, M., *Langmuir* **13** (1997) 4699

CHAPITRE IV

Etude expérimentale de la
déformation plastique du
polypropylène isotactique β

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE β

I – Etude expérimentale du comportement plastique en traction uniaxiale.....	130
I-1 Conditions expérimentales.....	130
I-2 Déformation des films de polypropylène isotactique à l'échelle macroscopique.....	132
I-2-1 Etude de l'évolution des courbes de contrainte-déformation nominale en fonction du taux de sphérolites β	132
I-2-2 Déformation en fonction de la température des films de polypropylène isotactique avec agents nucléants	135
I-2-3 Etude des courbes de déformation en fonction des épaisseurs de film.....	136
I-2-4 Quelques explications sur le processus de déformation des éprouvettes avant observation par microscopie à force atomique.....	137
I-3 Etude des mécanismes de plasticité à l'échelle sphérolitique dans les films de polypropylène isotactique majoritairement β	139
I-4 Etude des mécanismes de plasticité à l'échelle lamellaire dans les structures sphérolitique β	147
I-4-1 Mécanismes de plasticité en fonction d'une orientation lamellaire spécifique par rapport à l'axe de contrainte appliquée.....	147
I-4-2 Etude de la propagation des microcraquelures au niveau des limites intersphérolitiques.....	165
I-5 Etude des mécanismes de déformation des sphérolites α dans un film de polypropylène majoritairement β	170
I-6 Etude et caractérisation des mécanismes de transformation fibrillaire.....	179
I-6-1 Morphologies globales des structures fibrillaires dans les sphérolites β déformés.....	179
I-6-2 Structure interne des microfibrilles.....	182
I-6-3 Evolution de la longue période des microfibrilles en fonction de la température de déformation.....	185
II – Bibliographie du chapitre IV.....	194

Introduction

Maintenant que les études de mise en œuvre et de caractérisation des films et des structures sphérolitiques du polypropylène isotactique avec agents nucléants β sont effectuées, nous allons aborder le point central de notre étude : l'observation des morphologies adoptées par les diverses entités (cristallines et amorphes) présentes à la surface des échantillons après déformation plastique de ces dernières.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, selon les conditions de déformation et de cristallisation des échantillons, des mécanismes de plasticité tels que la formation et le développement de microcraquelures, la nucléation et propagation de bandes de cisaillement ont été observés dans le cas des polymères amorphes. A l'aide de techniques d'observation comme la microscopie à force atomique, notre étude tente de vérifier si ces mécanismes de plasticité se retrouvent aussi dans les polymères semi-cristallins et plus particulièrement le polypropylène isotactique de structure majoritairement β .

Nous avons décidé de présenter nos résultats en fonction de l'échelle de nos observations, c'est-à-dire en partant d'une échelle macroscopique (étude à l'échelle de l'éprouvette) puis en allant progressivement vers l'échelle lamellaire. La microscopie à force atomique se prête particulièrement à ce type de développement, comme nous le verrons ultérieurement.

Nous verrons que le mécanisme de déformation dominant au sein des sphérolites de structure β est la formation et le développement de microcraquelures. Nous mettrons en évidence que l'évolution de ce processus de déformation varie grandement en fonction de la disposition des lamelles par rapport à l'axe de sollicitation mais aussi par rapport à la surface. Cette hétérogénéité comportementale nous permettra aussi d'observer sur une même zone plusieurs étapes de l'évolution des mécanismes de plasticité.

Nous analyserons aussi le comportement plastique de sphérolites de structure α , lors de leur déformation dans un environnement essentiellement composé de sphérolites de structure β .

De plus, comme la formation de microcraquelures s'accompagne d'une transformation des structures lamellaires en structures fibrillaires, nous nous sommes intéressés à l'organisation et à la morphologie interne des microfibrilles et à leurs mécanismes de formation. Ce dernier point constitue toujours, à ce jour, une importante question de débat entre scientifiques.

I - Etude expérimentale du comportement plastique en traction uniaxiale

I-1. Conditions expérimentales

La traction uniaxiale est le mode de déformation utilisé au cours de cette étude.

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine Instron munie de mors pneumatiques. Les vitesses de traverse (V_{trav}) permettant d'étirer les éprouvettes de déformation vont de 0.005 à 100 mm/min.

Une chambre thermo-régulée permet d'effectuer des essais de traction à diverses températures. La température de la déformation de l'échantillon est déterminée à l'aide d'un thermocouple (de précision $\pm 1^\circ\text{C}$), mis au contact de l'éprouvette. Ce système permet de contrôler parfaitement la température tout au long de la déformation.

Remarque : Pour diverses raisons techniques liées à l'appareillage, la gamme de température à laquelle nous avons eu accès au cours de cette étude se situe à des températures égales ou supérieures à la température ambiante. Nous sommes donc dans le cas du polypropylène isotactique, à des températures de déformation supérieures à la température de transition vitreuse (aux alentours de -20°C pour le PPI).

Les éprouvettes de traction uniaxiale sont directement découpées dans le film de PPI et se présentent sous la forme d'haltères de longueur utile $L_0 = 24\text{mm}$ et de largeur $l = 5\text{mm}$.

La vitesse initiale de déformation est définie par $\dot{\epsilon} = (V_{\text{trav}} / L_0)$

Les courbes de contrainte sont présentées sous la forme nominale :

Contrainte nominale : $\sigma = F/S_0$

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

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 de l'échantillon avant déformation.

Nous allons voir, dans le paragraphe suivant, que quelques essais à diverses températures de déformation ont été réalisés au niveau macroscopique (courbes $\sigma=f(\epsilon)$). Néanmoins dans l'étude des mécanismes de plasticité par M.F.A., nous nous sommes limités et intéressés plus particulièrement aux mécanismes de *déformation à température ambiante* (20°C) et à une seule vitesse de traverse de $0,5\text{mm/min}$ (ce qui équivaut à une vitesse de déformation de l'éprouvette de $3,97 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Cette dernière valeur, relativement faible, a été choisie de telle sorte que l'on puisse aisément suivre l'évolution des mécanismes de plasticité

à une échelle microscopique, mais aussi parce que cet ordre de grandeur a été utilisé dans d'autres travaux sur les mécanismes de déformation du polypropylène isotactique [1].

Orientation de l'axe de traction par rapport aux images de microscopie à force atomique (M.F.A.)

Dans ce chapitre, sauf cas exceptionnel (§ I.6.2), l'axe de traction est vertical par rapport aux images M.F.A. obtenues sur des échantillons déformés (cf figure IV.1).

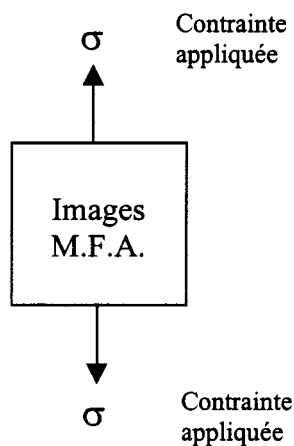


Figure IV.1 : Orientation de l'axe de traction par rapport aux images M.F.A.

Zones des sphérolites

Au cours de l'étude, nous utiliserons quelques dénominations permettant de repérer certaines zones spécifiques à l'intérieur d'un sphérolite, comme le montre la figure IV.2.

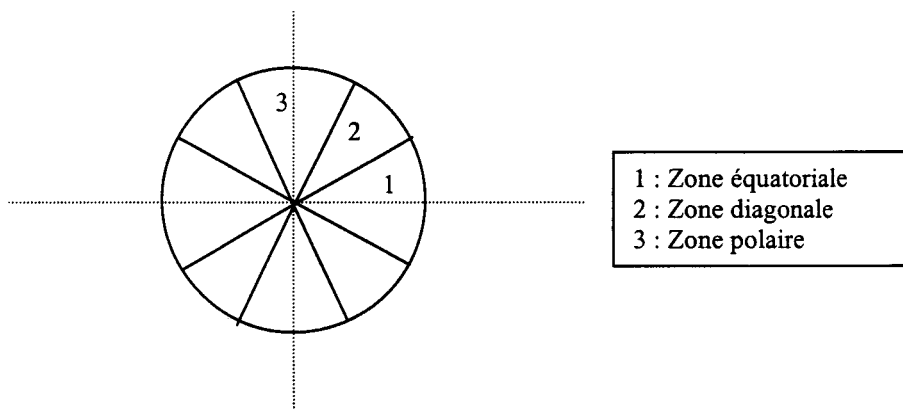


Figure IV.2 : Descriptif des 3 zones spécifiques à l'intérieur d'un sphérolite.

Remarque : Toute l'étude exposée dans ce chapitre concerne les films formés à partir des granulés de l'échantillon B. Nous n'avons pas étudié la déformation au niveau macroscopique

($\sigma=f(\epsilon)$) des films formés à partir de l'échantillon A. Néanmoins, nous avons vérifié, au niveau microscopique, que les mécanismes de plasticité dans les structures β étaient identiques quelle que soit la nature des agents nucléants.

I-2. Déformation des films de polypropylène isotactique à l'échelle macroscopique

I-2-1. Etude de l'évolution des courbes de contrainte – déformation nominale en fonction du taux de sphérolites β

Les trois éprouvettes de déformation que nous avons utilisées dans ces essais ne contiennent pas le même pourcentage de sphérolites α et β . Le premier échantillon est uniquement constitué de sphérolites α (même polypropylène isotactique que précédemment mais sans agents nucléants β), le deuxième de 30% de sphérolites α et 70% de sphérolites β , et enfin le troisième de 10% de sphérolites α et 90% de sphérolites β . Les pourcentages des structures en présence des 2 derniers échantillons ont été contrôlés en modifiant la vitesse de refroidissement lors de la cristallisation anisotherme induite par substrat polyimide (cf annexe 1). Nous avons de plus vérifié par D.S.C. que le taux de cristallinité global des trois échantillons était identique.

La figure IV.3 représente les courbes de contrainte-déformation $\sigma=f(\epsilon)$ au niveau du seuil de plasticité.

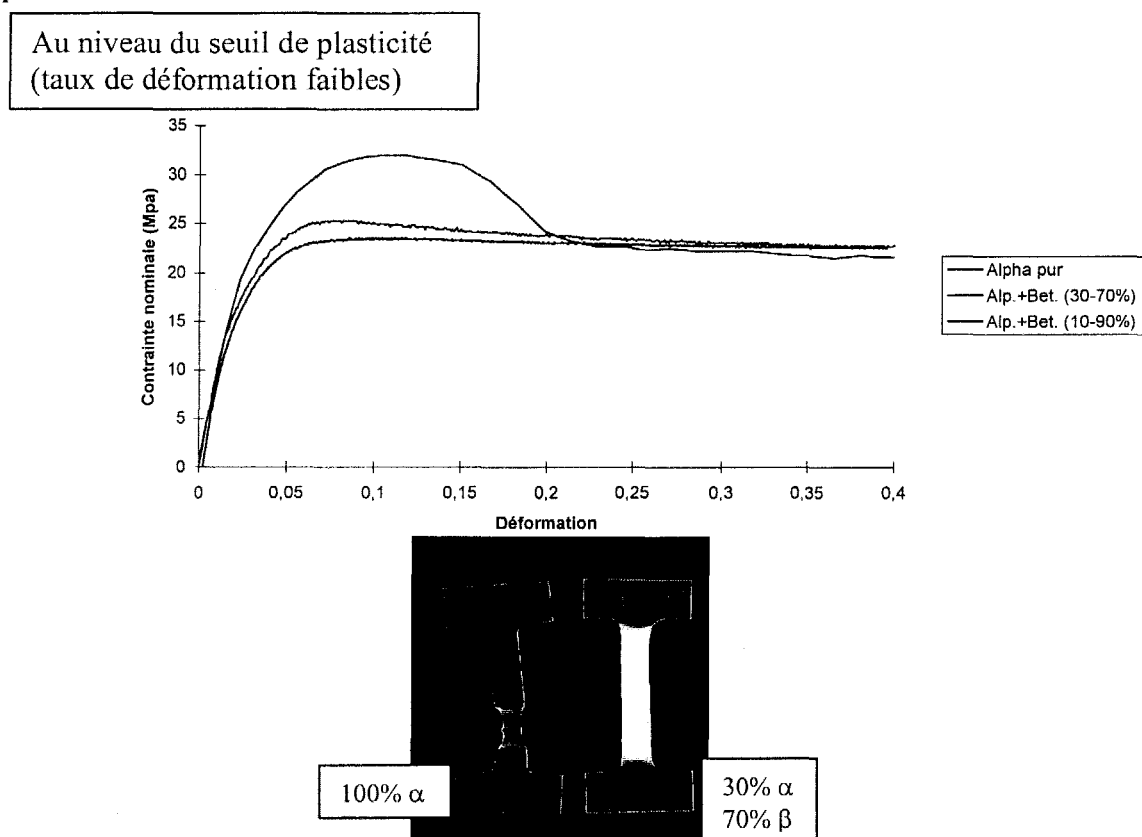


Figure IV.3 : Courbe $\sigma=f(\epsilon)$ à $T = 20^\circ\text{C}$ et à une vitesse de traverse de 0,5mm/min en fonction du pourcentage de sphérolites β . Le cliché ci-dessus représente l'allure des éprouvettes de traction à un taux de déformation de 40%.

On remarque très nettement sur ces courbes que le comportement au niveau du seuil d'écoulement plastique n'est pas le même pour les échantillons ne contenant pas de sphérolites β et ceux qui en possèdent :

① *L'échantillon (α 100%) présente un crochet de traction distinct, caractéristique de l'apparition d'une striction localisée sur l'éprouvette (cf figure IV.3). Quant à l'échantillon possédant 90% de sphérolites β , le crochet de traction est remplacé par un épaulement, sans chute de contrainte, qui aboutit directement sur le 'plateau' d'écoulement plastique. Cette absence de crochet de traction se manifeste notamment par une déformation beaucoup plus homogène sur l'éprouvette (la partie utile de l'éprouvette ne présente pas de striction). Dans le cas de l'éprouvette contenant 70% de sphérolites β , son comportement en traction uniaxiale s'apparente très fortement au précédent malgré l'existence d'une petite chute de contrainte mais nettement plus faible que pour l'échantillon (α 100%). Cependant, l'éprouvette ne présente pas de striction notable (cf figure IV.3).*

② *Plus le taux de sphérolites β est important, plus la valeur de la contrainte au seuil de plasticité est basse. Ainsi dans notre cas, l'échantillon (α 100%) possède un seuil de plasticité plus faible que l'échantillon (α 10%) d'environ 25%.*

③ *On remarque que la déformation homogène des échantillons possédant un taux de sphérolites β de 70% ou 90% s'accompagne d'un phénomène de 'blanchiment' ('stress-whitening' en anglais) beaucoup plus marqué que dans la striction localisée de l'éprouvette (α 100%).*

De par ces premières observations au niveau du seuil de plasticité, on peut se douter que les mécanismes de plasticité mis en jeu lors de la déformation en traction uniaxiale ne sont pas les mêmes pour les sphérolites α et β , mais aussi qu'il existe une évolution comportementale en fonction du pourcentage respectif de chacune des structures cristallines dans l'éprouvette.

De manière générale et sans se prononcer formellement sur la nature des mécanismes microscopiques à l'origine de cette différence comportementale, on peut déduire *que les structures β homogénéisent la déformation et que la présence de structures β dans un matériau composé de structures α abaisse le seuil de plasticité.* D'autre part, le blanchiment très prononcé des échantillons contenant majoritairement des structures sphérolitiques β , déformés en traction uniaxiale, met en évidence *un phénomène de nucléation et d'extension de porosité au cours de la déformation, ce qui laisse supposer que les structures β se déforment par des mécanismes de microcraquelage.* Le déclenchement précoce de la non-linéarité sur les courbes $\sigma=f(\epsilon)$ au niveau du domaine élastique est d'ailleurs une preuve indirecte de phénomènes de microcraquelage.

Nous vérifierons ultérieurement, lors de l'étude à l'échelle sphérolitique et lamellaire dans les échantillons de polypropylène isotactique β , la justesse de ces déductions.

Néanmoins, les résultats que nous venons d'exposer sont en bon accord avec ceux obtenus par Tjong et al [2], Karger-Kocsis [3] et Shi [4].

Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux taux de déformation élevés, c'est-à-dire au stade de durcissement, appelé aussi stade de consolidation ('strain-hardening' en anglais).

La figure IV.4 compare les courbes de contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour deux échantillons, l'un contenant 100% de sphérolites α et l'autre 90% de sphérolites β et 10% de sphérolites α .

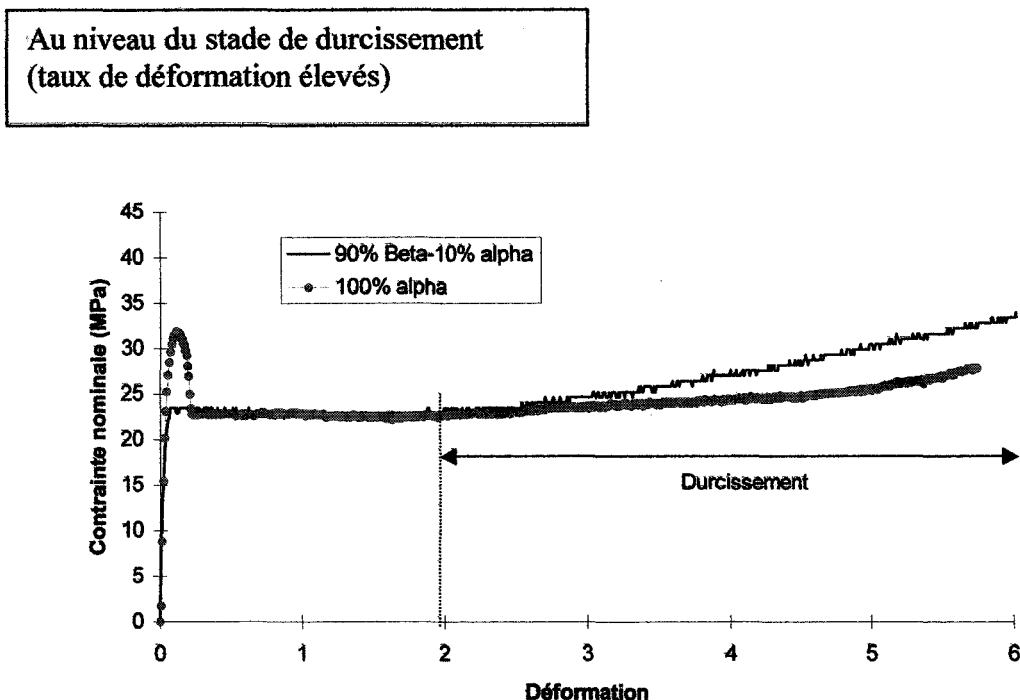


Figure IV.4 : Comparaison des courbes $\sigma=f(\epsilon)$ pour deux échantillons ayant des pourcentages de structures cristallines α et β totalement différents. Température de déformation 20°C, vitesse de traverse de 0,5mm/min.

On remarque que la phase de durcissement débute à peu près au même taux de déformation pour les deux échantillons (environ 200% de déformation par rapport à l'éprouvette initiale). Néanmoins, l'évolution de ce durcissement ne s'effectue pas de manière similaire entre les différentes éprouvettes. L'échantillon majoritairement β montre un durcissement plus marqué et accentué que l'échantillon majoritairement α .

Comme nous l'avons remarqué précédemment, les structures β semblent se déformer préférentiellement par microcraquelage. Le stade de durcissement est associé de façon générale à la déformation des fibrilles. Nous irons lors de l'étude microscopique vérifier si la structure fibrillaire existe et comment cette dernière se déforme.

Cette étude confirme les résultats obtenus par Shi [4].

Remarque : Concernant la rupture des éprouvettes à une vitesse de traverse de 0,5mm/min et à température ambiante, les échantillons contenant majoritairement des structures β ont un comportement plus ductile que les échantillons α pur. En moyenne, les échantillons α pur se rompent à un taux de déformation de 600%, alors que les échantillons majoritairement β dépassent souvent les 800% de déformation.

I-2-2. Déformation en fonction de la température des films de polypropylène isotactique avec agents nucléants β

Les films utilisés (200 μ m d'épaisseur) lors de cette étude sont ceux élaborés par cristallisation induite avec substrat polyimide, cristallisés de façon isotherme à 125°C (échantillon B) (cf chapitre II, §III.2.2). Ces derniers contiennent donc 90% de structures sphérolitiques β .

La figure IV.5 illustre l'évolution des courbes $\sigma=f(\epsilon)$ en fonction de la température de déformation dans la gamme de 20 à 110°C, au niveau du seuil de plasticité.

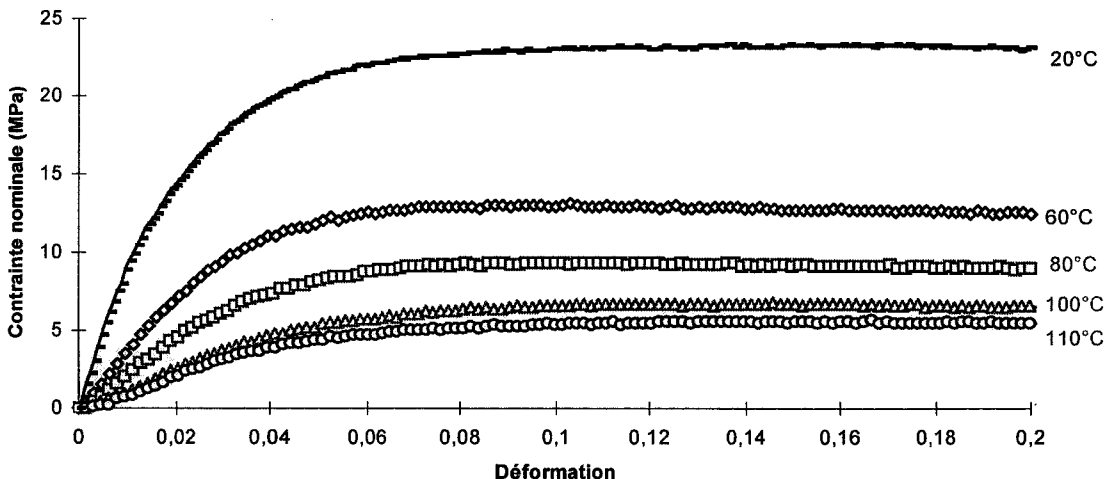


Figure IV.5 : Courbes $\sigma=f(\epsilon)$ de PPI majoritairement β (90%) à diverses températures de déformation. Vitesse de traverse de 0,5mm/min.

Le graphe ci-dessus montre que les températures de déformation comprises entre 20°C et 110°C ne semblent pas modifier la nature des mécanismes de plasticité intrinsèques à la déformation des structures β . On observe toujours un épaulement menant au plateau d'écoulement plastique quelle que soit la température. La déformation est donc toujours homogène dans cette gamme de températures, sans apparition de striction localisée.

Nous confirmerons ultérieurement cette constatation, et nous verrons que même si la température de déformation (entre 20°C et 100°C) ne change pas le mode de déformation des structures β , elle joue un rôle non négligeable sur l'organisation et la morphologie des structures plastiquement déformées (structures fibrillaires).

L'augmentation de la température facilite tout de même l'activation des mécanismes de plasticité (glissement intracristallin...), ce qui a pour effet de diminuer la contrainte du seuil de plasticité. On parle de mécanismes thermiquement activés.

I-2-3. Etude des courbes de déformation en fonction des épaisseurs de film

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, il nous est possible de contrôler l'épaisseur des films obtenus par cristallisation induite. Nous avons précédemment vérifié que ces derniers possédaient une bonne homogénéité au niveau de la répartition des tailles et des structures cristallines suivant l'épaisseur (chapitre II, § III.2.2). Nous allons analyser maintenant si le comportement mécanique au niveau du seuil de plasticité est identique quelle que soit l'épaisseur du film.

La figure IV.6 (page suivante) compare les courbes $\sigma=f(\epsilon)$ obtenues en déformation uniaxiale sur deux films, l'un d'une épaisseur de 100 μm , l'un autre d'une épaisseur de 1mm.

Remarque : Le film de 100 μm est le film de plus faible épaisseur que nous avons utilisé. Cette valeur minimale n'est pas conditionnée par la mise en œuvre mais par la sensibilité de la cellule de force de la machine de traction Instron. Nous pouvons d'ailleurs constater que la courbe de déformation obtenue avec ce type de film révèle un certain nombre d'instabilités suite à cet effet (cf figure IV.6).

Nous constatons par rapport au graphe de la figure IV.6 que les propriétés mécaniques des deux films semblent identiques aux alentours du seuil de plasticité. Nous avons donc confirmation de la bonne qualité de notre processus de fabrication, qui permet une bonne reproductibilité des propriétés aussi bien morphologiques que mécaniques quelle que soit l'épaisseur des films (entre 100 μm à 1mm).

Ces constatations nous apportent un certain nombre de renseignements concernant le type de déformation que subissent les échantillons. Nous avons vu dans le chapitre II §III.2.2 que la taille moyenne des sphérolites β était de 12 μm . Ainsi un film d'une épaisseur de 100 μm comptera 8 à 10 sphérolites dans l'épaisseur et un film de 1mm dix fois plus.

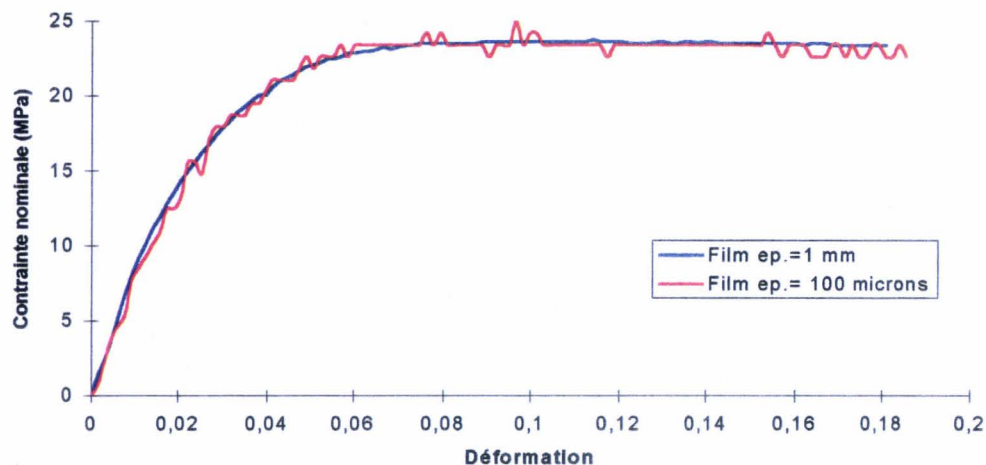


Figure IV.6 : Courbes $\sigma=(\epsilon)$ pour deux échantillons d'épaisseur différente. Le taux de cristallinité, le pourcentage de sphérolites β , la taille des sphérolites est identique pour les deux films.

Les films de 1 mm sont quasiment des échantillons massifs, et l'on remarque que les films de 100 μm se comportent mécaniquement de la même façon. Il est donc intéressant de remarquer que ces derniers se déforment bien suivant un tenseur de contrainte triaxial. Cette propriété est importante car elle nous permet de marquer la différence (et la complémentarité) avec certains travaux effectués sur des films nanométriques [1] où le tenseur de contrainte est souvent plus biaxial que triaxial. Les mécanismes de déformation que nous observerons seront donc peut-être différents, notamment à l'échelle microscopique.

Dans la suite de notre étude, nous avons comme précédemment utilisé des films d'une épaisseur moyenne de 200 μm .

I-2-4. Quelques explications sur le processus de déformation des éprouvettes avant observation par microscopie à force atomique

Comme nous l'avons précisé plus tôt, la température de transition vitreuse du polypropylène isotactique est de l'ordre de -20°C . Les températures de déformation que nous utilisons sont supérieures ou égales à 20°C , la phase amorphe présente dans les films est caoutchoutique. A la fin de toute déformation, cette dernière exercera donc localement une force de rappel non négligeable sur les structures déformées ou non, ce qui se manifestera par un effet de relaxation à l'échelle aussi bien microscopique que macroscopique. Il convient de tenir compte de ce phénomène lorsque l'on veut mener correctement une étude des mécanismes de plasticité, notamment pour s'assurer de la bonne reproductibilité des observations à un taux de déformation donné.

Ici, dans le cas de déformation à température supérieure à la température ambiante nous avons choisi de tremper et d'attendre la relaxation totale de l'éprouvette sous contrainte (à allongement de l'éprouvette constant) avant de décharger l'échantillon et de l'examiner.

Nous espérons ainsi limiter au maximum la modification des structures déformées par un effet de relaxation trop brutale (comme dans le cas d'une décharge de l'éprouvette immédiatement après déformation).

La figure IV.6bis représente l'évolution de la contrainte lorsque que l'on stoppe la déformation à différents taux de déformation, et que l'on laisse l'éprouvette à allongement imposé entre les mors de la machine de traction. Quel que soit le taux de déformation imposé, on remarque que, même dans les conditions où l'on conserve l'allongement de l'éprouvette fixe, il existe une forte relaxation d'une durée moyenne de 5 minutes, qui se manifeste par une chute de contrainte importante. La contrainte tend ensuite vers un comportement asymptotique, au bout d'une durée moyenne de 30 minutes.

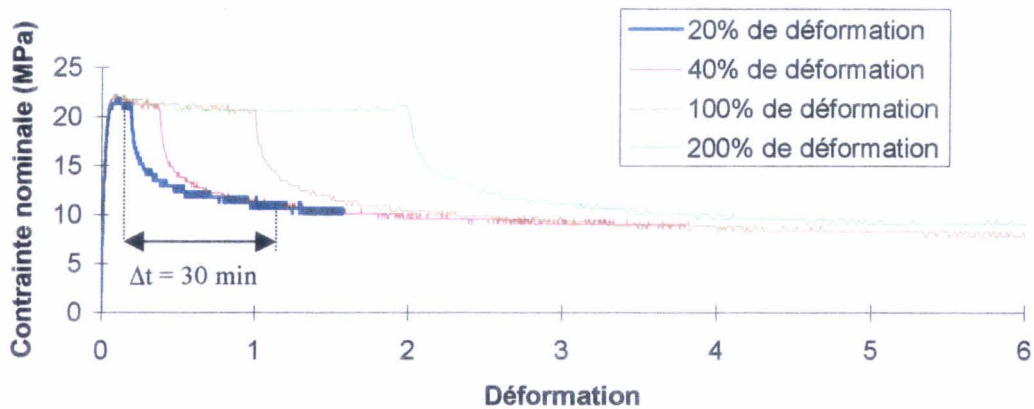


Figure IV.6bis : Relaxation de la contrainte nominale à différents taux de déformation imposés.

Nous venons de mettre en évidence, lors de cette étude macroscopique que les comportements mécaniques dépendent fortement des proportions de chacune des structures cristallines présentes dans les échantillons déformés. Les échantillons majoritairement β montrent une déformation ductile et homogène alors que les échantillons majoritairement α présentent une striction localisée.

Afin d'éclaircir ces différences comportementales lors de la déformation en traction uniaxiale, nous allons, dans le paragraphe suivant, nous intéresser plus particulièrement aux mécanismes de déformation dans les échantillons majoritairement β , à l'échelle sphérolitique et lamellaire. Cette étude sera menée par microscopie à force atomique.

I-3. Etude des mécanismes de plasticité à l'échelle sphérolitique dans les films de polypropylène isotactique majoritairement β

Nous allons tout d'abord observer la surface des films déformés à une échelle suffisamment importante ($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$), pour apprécier correctement les mécanismes de plasticité sur un ensemble de sphérolites.

La figure IV.7 présente 4 surfaces de films de PPI majoritairement β , étirés de façon uniaxiale à des taux de déformation différents allant de 20% à 200%.

Comme nous l'avons observé dans chapitre II § III.2.2 (cf figure II.22), lors de l'étude de l'état de surface des films non déformés produits par cristallisation induite avec substrat polyimide, dès les taux de déformation les plus faibles (par exemple 20%), la déformation plastique a tendance à faire apparaître à la surface les structures sphérolitiques, bien que leurs frontières soient difficilement discernables du fait de l'enchevêtrement lamellaire important aux limites intersphérolitiques.

De façon globale, on peut remarquer que la morphologie des structures présentes à la surface évolue fortement en fonction du taux de déformation. Ainsi, *la structure sphérolitique présente à 20% de déformation a totalement disparu à 200% de déformation pour laisser place à une surface relativement homogène composée d'une alternance de petits blocs parallélépipédiques, empilés suivant la direction verticale de traction. Cette organisation spécifique donne un aspect 'colonnaire' à la morphologie de surface (cf figure IV.7).*

Dès 20% de déformation, on remarque *l'apparition de microcraquelures à l'intérieur des sphérolites* (cf. fig.IV.7). Au fur et à mesure que le taux de déformation augmente, ces microcraquelures ont tendance se multiplier, phénomène visible plus particulièrement de 20% à 100% de déformation. Concernant leur taille, il convient de distinguer les évolutions respectives de leur longueur (dans la direction latérale, perpendiculaire à l'axe de traction) et de leur largeur (direction longitudinale). La largeur des microcraquelures augmente avec le taux de déformation. Ceci reste vrai pour la longueur ; néanmoins elle ne semble pas dépasser la longueur du diamètre sphérolitique. *Les microcraquelures ne semblent donc pas se propager à l'extérieur des limites sphérolitiques.*

On se rend compte aussi que la surface déformée à 100% semble être une étape intermédiaire dans la déformation : certaines zones possèdent un très grand nombre de microcraquelures (voir plus particulièrement la zone située dans le coin inférieur droit de l'image 'hauteur' sur la figure IV.7), alors que d'autres sont totalement épargnées par ces mécanismes de plasticité. *Certaines zones sont donc plus favorables à un phénomène de 'microcraquelage'*. Il est probable que les orientations diverses des sphérolites (et donc des lamelles) par rapport à la surface et l'axe de traction jouent un rôle non négligeable.

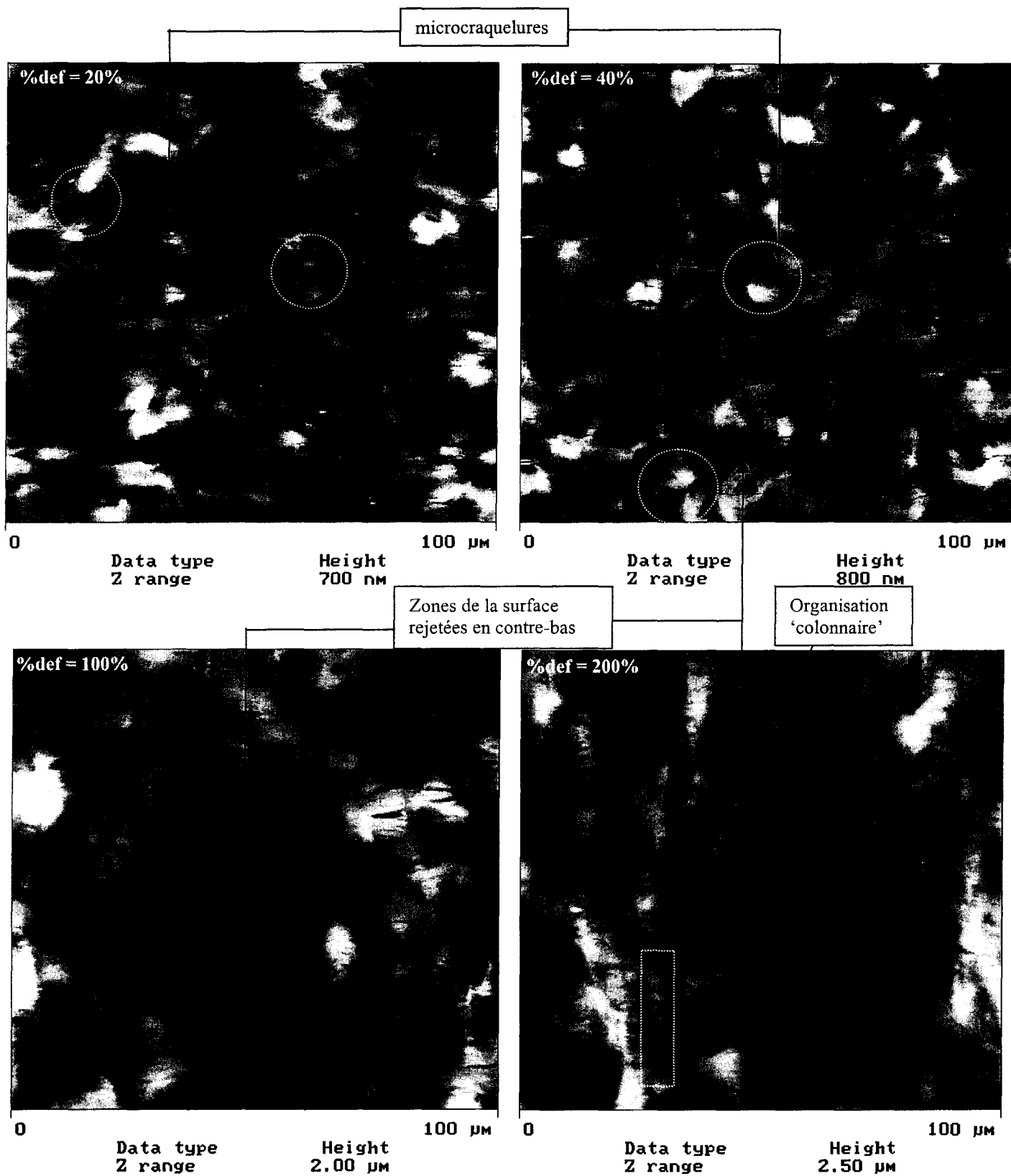


Figure IV.7 : Images 'hauteur' ($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$) de la surface de films de PPi contenant 90% de structures sphérolitiques β , étirés de façon uniaxiale à différents taux de déformation (%def). Température de déformation = 20°C . Vitesse de traverse de $0,5\text{mm}/\text{min}$.

Pour la même aire balayée ($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$), le relief augmente avec le taux de déformation. On passe ainsi d'un relief maximal de 700 nm pour un taux de déformation de 20% à $2,5\mu\text{m}$ pour un taux de déformation de 200%. Certaines zones sont d'ailleurs rejetées en contre-bas du niveau moyen de la surface (ces zones apparaissent en contraste très sombre sur les images 'hauteur' (cf figure IV.7)).

Afin de clarifier et de préciser ces constatations, nous allons étudier la surface à une échelle plus petite.

Comme nous venons de le préciser, les films déformés à 100% semblent constituer une bonne base d'étude, car leur surface présente une grande diversité de structures déformées ou non. La figure IV.8 montre un détail de l'image 'hauteur' présentée dans la figure IV.7 pour un taux de déformation de 100%. La zone étudiée est celle possédant une grande densité de microcraquelures.

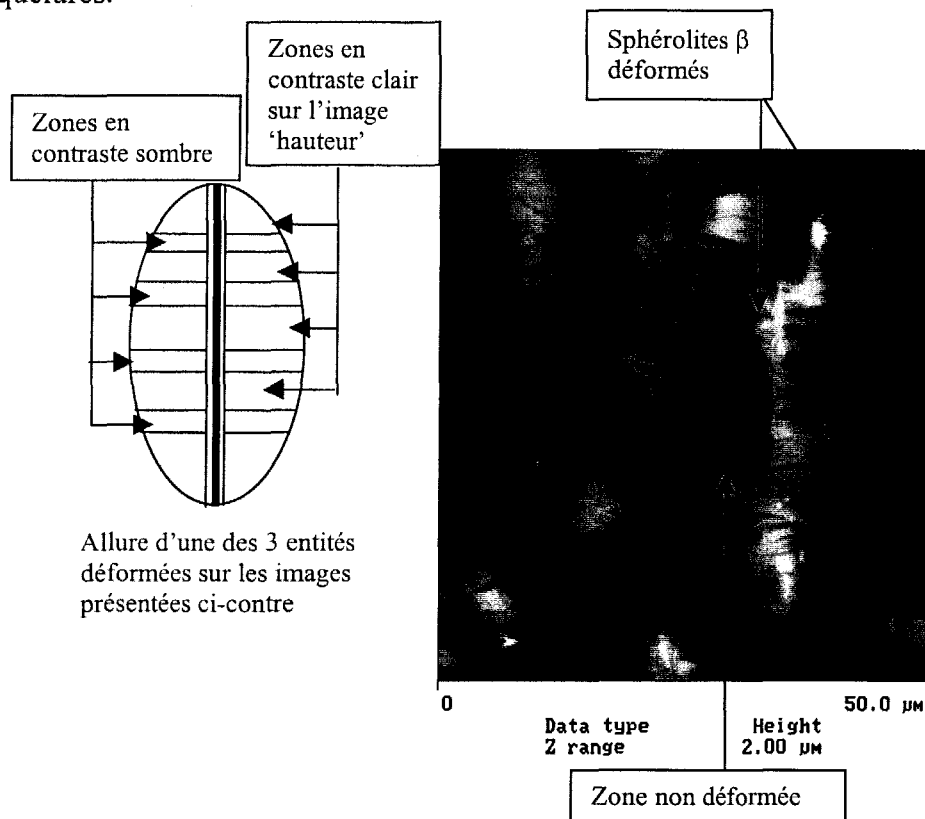


Figure IV.8 : Surface d'un film de PPI majoritairement β déformé à 100% (image 'hauteur'). Le schéma représente le mode de déformation d'une des trois entités observées sur les images M.F.A. ci-dessus.

A cette échelle, nous pouvons voir que la zone déformée, possédant une grande densité de microcraquelures, est en fait composée de 3 structures distinctes de forme ellipsoïdale. De par les dimensions des entités considérées ($\approx 12\mu\text{m}$), il s'agit de sphérolites β , dont la structure sphérolitique prend une allure ellipsoïdale sous l'action du champ de contrainte. Néanmoins, ce mode de déformation, réunissant à la fois une déformation

sphérolitique d'allure ellipsoïdale ainsi que des microcraquelures, semble assez inhabituel au niveau d'un sphérolite.

La figure IV.9 permet de mieux comprendre la nature et l'organisation des structures déformées et de rattacher la morphologie sphérolitique déformée étudiée précédemment à une orientation précise du sphérolite par rapport à la surface du film.

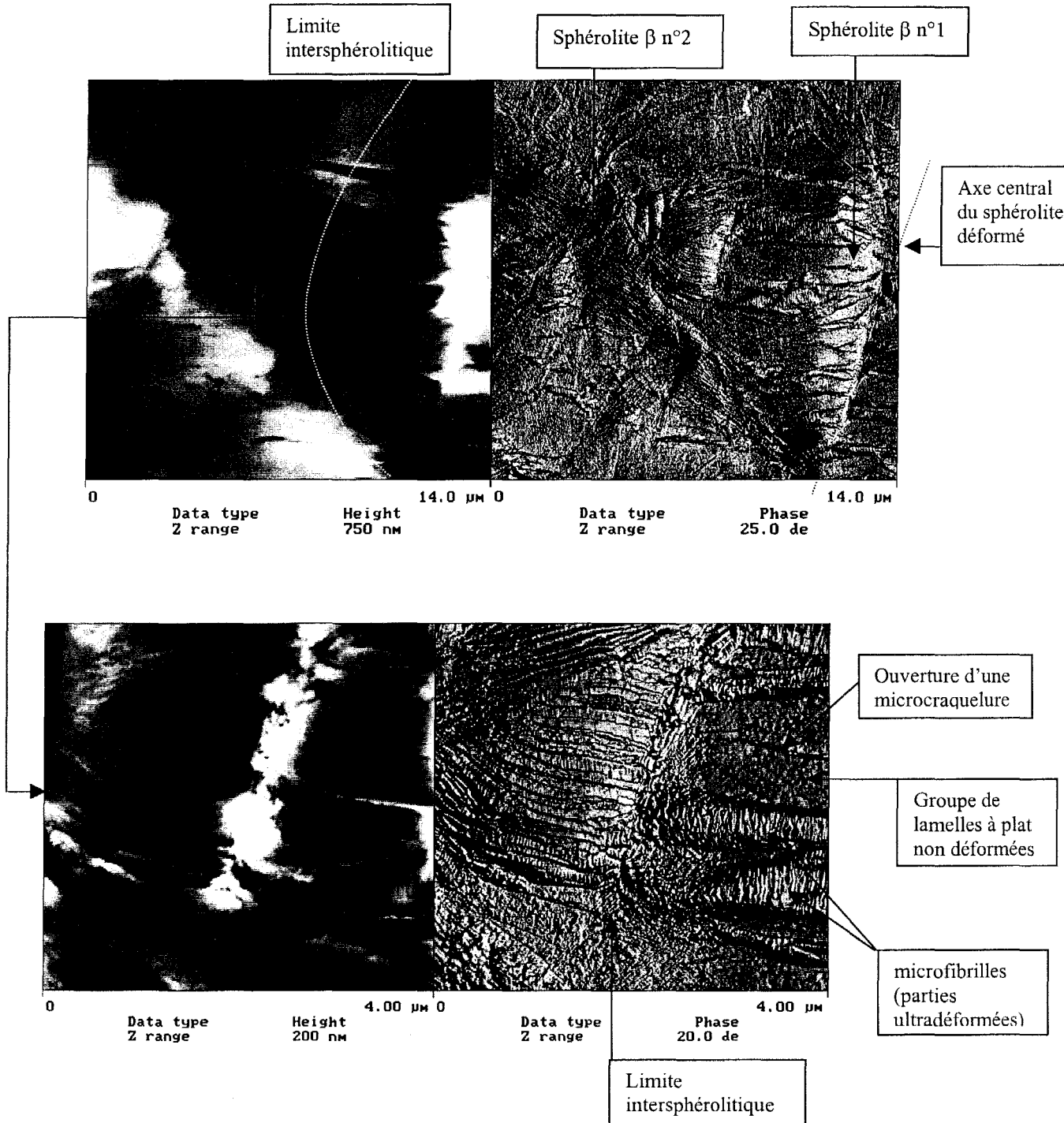


Figure IV.9 : Images 'hauteur' et 'phase' de M.F.A. représentant des sphérolites β déformés à 100%. Le sphérolite β n°1 déformé correspond à l'entité déformée de la figure IV.8.

Si l'on se réfère au schéma de la figure IV.8, on constate que les parties apparaissant en clair sur les images 'hauteur' sont en fait des groupes de lamelles à plat non déformées, alors que les parties sombres sont composées de microfibrilles (cf vue de détail que la figure IV.9). Néanmoins, le sphérolite considéré (sphérolite n°1 sur la figure IV.9) présente une morphologie particulière car il possède un taux de lamelles à plat très important et comme nous l'avons vu dans le chapitre II § III.2.2 (cf figure II.24), cette morphologie spécifique provient du fait que le cœur du sphérolite est légèrement sous la surface du film.

Dans ce cas particulier du sphérolite n°1, on observe bien que l'ensemble du sphérolite subit une déformation par 'multicraquelage'. En effet, les lamelles à plat sont déformées plastiquement en de multiples endroits par un processus de microcraquelage, qui donne ensuite, lors de la propagation latérale et longitudinale des microcraquelures, cette alternance entre des zones non déformées (groupes de lamelles à plat non déformées) et des zones ultradéformées (microfibrilles).

On peut remarquer aussi que les microcraquelures s'arrêtent à la limite intersphérolitique, ce qui semble bien confirmer le mécanisme de déformation individuel au niveau de chaque sphérolite.

Néanmoins, nous examinerons plus amplement ce phénomène lors de l'étude à l'échelle lamellaire (nous reprendrons entre autre ces images plus en détails).

Nous venons donc de repérer, de façon globale, comment évoluait, au cours de la déformation par traction uniaxiale, la morphologie d'un sphérolite ayant un cœur en volume, et possédant par conséquent un taux important de lamelles à plat à la surface. Nous avons vérifié par une étude statistique des surfaces déformées que ce type de sphérolite se déformait systématiquement de la même manière (ce qui n'est pas étonnant car le sphérolite présente toujours la même orientation lamellaire à la surface (lamelles à plat) quelle que soit la direction de son axe de croissance).

Cependant, la surface ne se compose pas uniquement de ce type de sphérolite, mais aussi de sphérolites ayant un cœur à la surface. Par différence avec le cas précédemment étudié, les sphérolites avec un cœur à la surface sont composés en grande partie de lamelles sur la tranche par rapport à la surface (axialite) ainsi que de quelques lamelles à plat (lobes de croissance, 'œil') (cf chapitre II §III.2.2). Dans ce cas précis, il nous a été impossible de mettre en évidence un caractère de déformation systématique à l'échelle sphérolitique : en effet, selon la direction de croissance de l'axialite par rapport à l'axe de traction, l'orientation des lamelles à l'intérieur des sphérolites est fortement variable par rapport à ce même axe de traction. Les mécanismes de déformation à l'échelle sphérolitique étant la conséquence des mécanismes de déformation des lamelles, l'allure des sphérolites déformés sera multiple en fonction de leur direction de croissance. Il convient plus d'étudier l'évolution de la déformation à l'échelle lamellaire dans ce type de sphérolite.

La figure IV.10 illustre brièvement la différence comportementale à l'échelle sphérolitique entre les 2 types de sphérolites cités plus haut. Nous sommes dans un cas particulier où le sphérolite avec un cœur à la surface a une direction axialitique dans le sens de l'axe de traction.

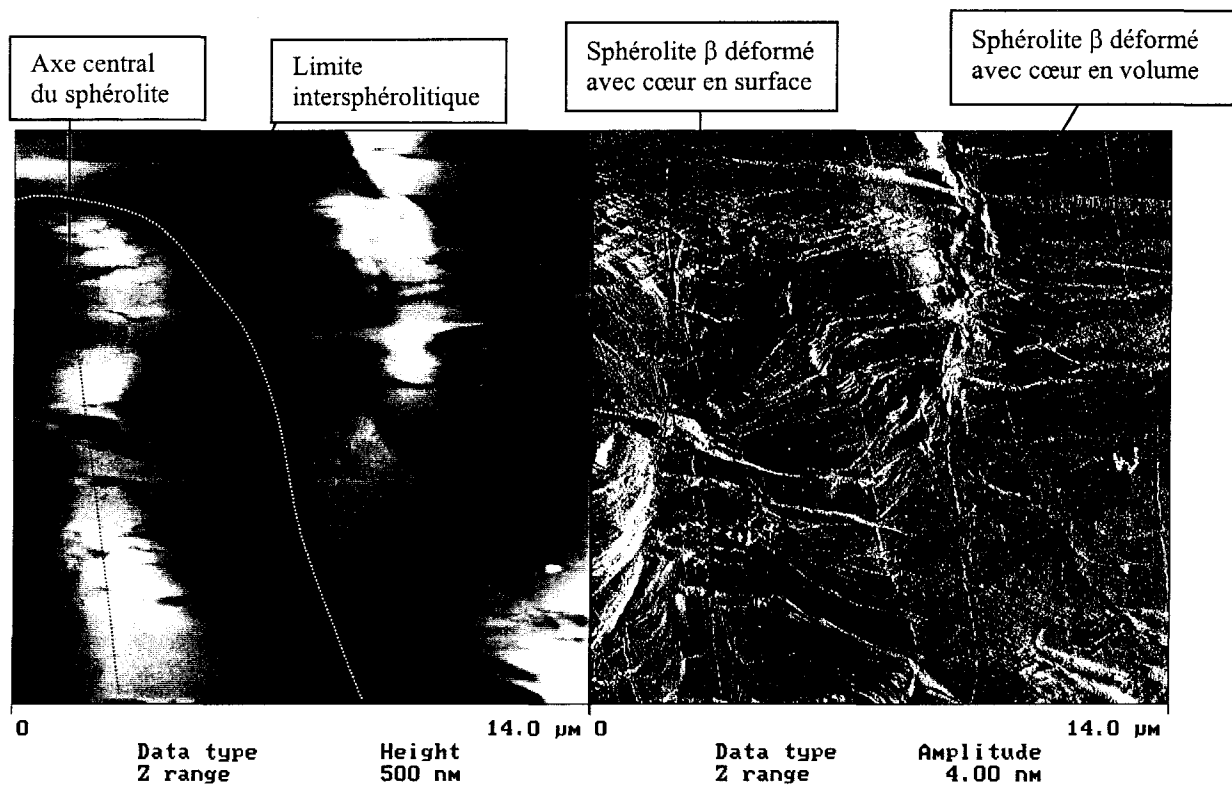


Figure IV.10 : 2 sphérolites β déformés à la surface d'un film déformé à un taux de 100%. Les sphérolites possèdent des dispositions différentes de leur centre de croissance par rapport à la surface. Le sphérolite situé dans la demi-portion droite des images de M.F.A. a un cœur légèrement en volume, alors que celui présent dans la portion gauche a une forme axialitique (il possède donc son cœur à la surface).

On remarque sur ces images que *la morphologie globale des deux sphérolites déformés n'est pas identique. Cette différence provient évidemment de l'orientation lamellaire différente dans les deux sphérolites par rapport à l'axe de traction uniaxiale.*

On constate cependant dans les deux cas que *le mécanisme de déformation à l'échelle locale reste toujours le microcraquelage.*

On peut observer dans les deux sphérolites que la direction moyenne des craquelures n'est pas toujours perpendiculaire à l'axe de traction, et que des déviations de l'ordre de 20° sont possibles.

Une étude à l'échelle lamellaire s'impose donc pour clarifier les différents mécanismes de plasticité selon l'orientation des lamelles par rapport à l'axe de traction.

Remarque : Quelle que soit la nature du sphérolite, on peut noter que les mécanismes de plasticité sont très hétérogènes car ils se produisent à de nombreux endroits de la structure sphérolitique et que leur stade de développement n'est pas toujours identique, même à une échelle très localisée (cf figure IV.9 et IV.10).

Finalement, suite à cette étude préliminaire à l'échelle sphérolitique, il nous est maintenant possible de comprendre la nature des objets présents sur la surface des films déformés à un taux de 200%.

La figure IV.11 représente l'allure que prennent les sphérolites β à la surface d'un film déformé à un taux de 200%.

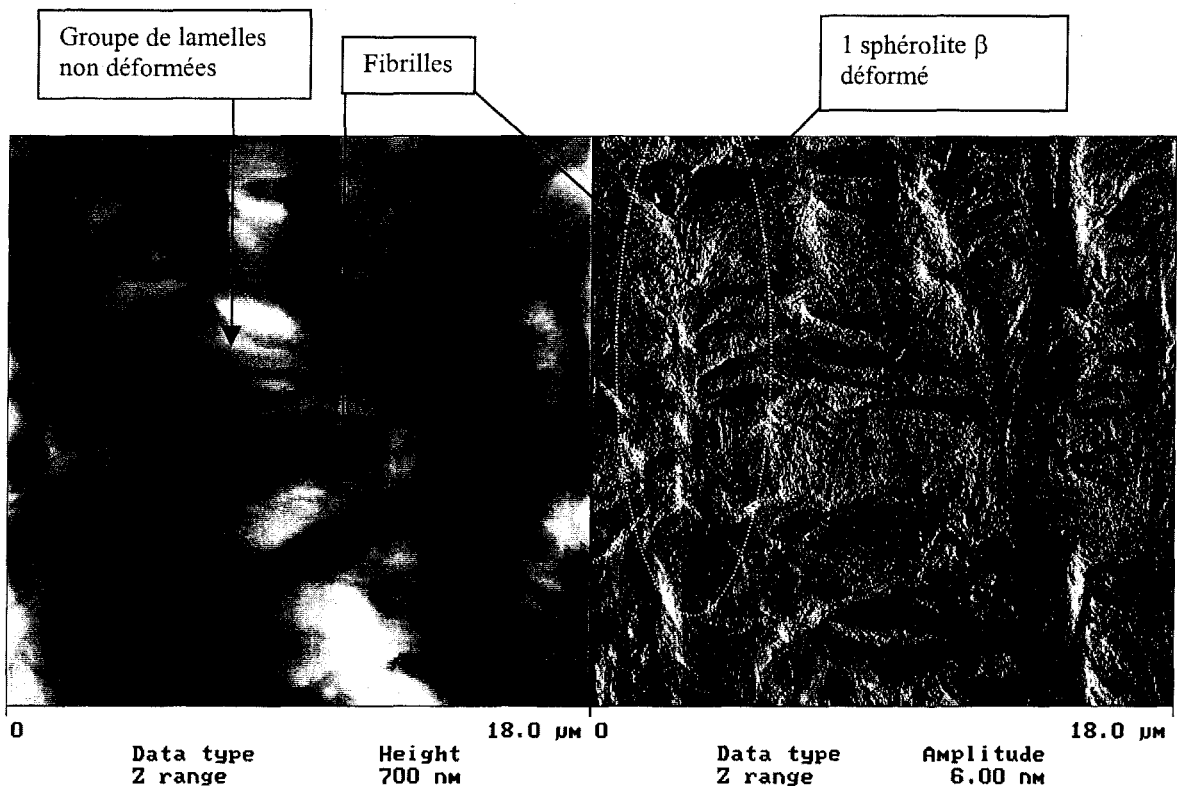


Figure IV.11 : Images 'hauteur' et 'amplitude' de M.F.A. de la surface d'un film de PPI déformé à un taux de 200%.

Face à cette image, on comprend l'organisation en alternance de blocs parallélépipédiques dans la direction de l'axe de traction que nous avons observée précédemment à plus grande échelle. On note qu'il y a de la matière entre les blocs, nous ne sommes donc pas en face de fissures. Nous montrerons, à plus petite échelle, qu'il s'agit en

fait de structures fibrillaires et que ces microfibrilles sont alignées parallèlement à l'axe de traction.

Dans la majorité des cas, les zones déformées sont essentiellement constituées de microfibrilles et ces dernières sont rejetées en contre-bas du niveau moyen de la surface. Nous reviendrons sur cet effet dans le paragraphe I.6.1.

De plus, l'aspect 'colonnaire' en 'tôle ondulée' de la surface semble dû à un phénomène d'individualisation de la déformation au niveau de chaque sphérolite, les frontières intersphérolitiques définissant le pas de l'ondulation latérale.

Concernant l'image 'amplitude' de la figure IV.11, on peut remarquer que les blocs non déformés semblent s'orienter selon des directions plus ou moins diagonales par rapport à l'axe de sollicitation vertical (ces directions ne sont pas visibles sur l'image 'hauteur'). Il faut se montrer prudent face à cette constatation. Cet effet 'directionnel' n'est visible que sur les images 'amplitude' à cette échelle intermédiaire (20 μm). Il s'agit donc d'un effet visuel : les contrastes très accentués au niveau des lèvres des microcraquelures masquent la courbure locale de ces dernières.

Nous avons pu aussi constater l'absence totale de fissures dans les films que nous avons observé. Cet élément est important car il semblerait alors que la transformation de la structure lamellaire en structure fibrillaire soit un processus relativement stable : même à des taux de déformation élevés l'évolution de la plasticité dans les structures β ne s'effectuerait pas par dégénérescence précoce des craquelures en fissures (par rupture des microfibrilles) comme cela est observé dans le cas des films à majorité α [5, 6].

Nous venons donc de montrer que les sphérolites β se déforment de façon très hétérogène, par un mécanisme d'ouverture et de propagation de microcraquelures à l'intérieur des structures sphérolitiques. Ces mécanismes de plasticité sont intensifs et multiples. Néanmoins, l'orientation des lamelles (à l'intérieur des sphérolites) par rapport à l'axe de traction semble jouer un rôle déterminant dans la déformation. Il convient donc d'étudier à l'échelle lamellaire ces divers mécanismes. Cette étude nous permettra aussi de caractériser les mécanismes de plasticité aux limites intersphérolitiques.

I-4. Etude des mécanismes de plasticité à l'échelle lamellaire dans les structures sphérolitiques β

Comme nous venons de le voir, les mécanismes de plasticité dans les sphérolites β sont très hétérogènes et semblent dépendre très fortement de l'orientation des lamelles cristallines à l'intérieur des sphérolites. Cette hétérogénéité n'est pas totalement désavantageuse car elle nous permet d'étudier divers mécanismes de plasticité à différents stades de leur évolution (taux de déformation local différent) sur une petite zone de la surface.

Au cours de cette étude, nous allons répertorier les divers mécanismes que nous avons pu détecter à l'échelle lamellaire grâce à la microscopie à force atomique.

Nous commencerons tout d'abord par détailler les mécanismes de plasticité d'un groupe de lamelles suivant leur orientation spécifique par rapport à l'axe de traction. Nous verrons ensuite comment au sein d'un même sphérolite ces différents mécanismes interagissent entre eux. Et nous nous intéresserons finalement aux mécanismes de plasticité au niveau des frontières intersphérolitiques.

Les surfaces observées sont celles de films déformés macroscopiquement à un taux de 100%.

Dans ce paragraphe, nous ne ferons que décrire la morphologie générale des structures fibrillaires que nous observons à l'intérieur des microcraquelures, suivant l'orientation des lamelles. Nous examinerons ce point plus en détail dans le paragraphe I.6.1 où nous nous intéresserons plus particulièrement aux mécanismes de formation de ces microfibrilles

I-4-1. Mécanismes de plasticité en fonction d'une orientation lamellaire spécifique par rapport à l'axe de contrainte appliquée

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I § III, les mécanismes de plasticité dans les semi-cristallins dépendent très fortement des orientations lamellaires par rapport à l'axe de traction, et quelques modèles théoriques ont essayé de retranscrire l'évolution plastique de ces polymères.

En nous basant sur nos observations par microscopie à force atomique, nous allons examiner si les modèles proposés s'appliquent à la déformation plastique des structures lamellaires β du polypropylène isotactique.

① Groupe de lamelles sur la tranche par rapport à la surface et parallèles à l'axe de traction

Dans ce cas de figure, l'axe des chaînes macromoléculaires est perpendiculaire à l'axe de traction uniaxiale (cf figure IV.12).

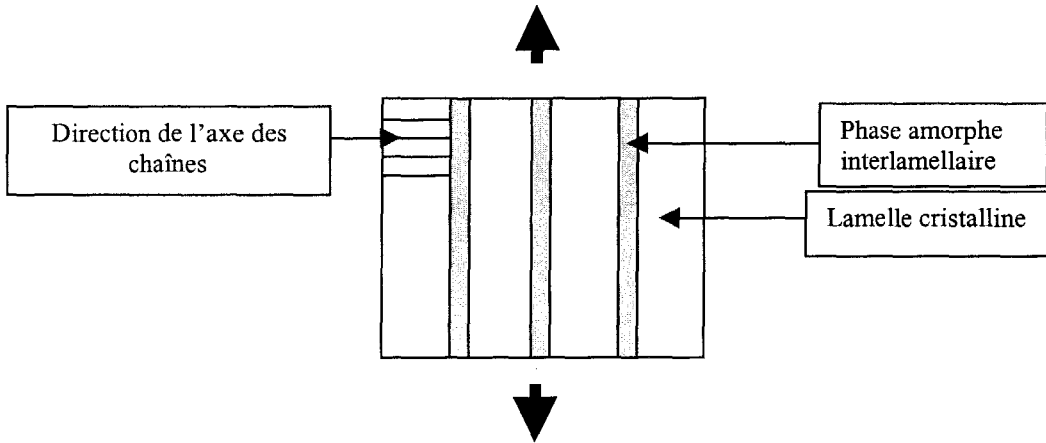


Figure IV.12 : Schéma de l'orientation des lamelles cristallines par rapport à l'axe de traction, avant déformation.

La figure IV.13 représente le mode de déformation des lamelles cristallines précédemment citées, observé par microscopie à force atomique.

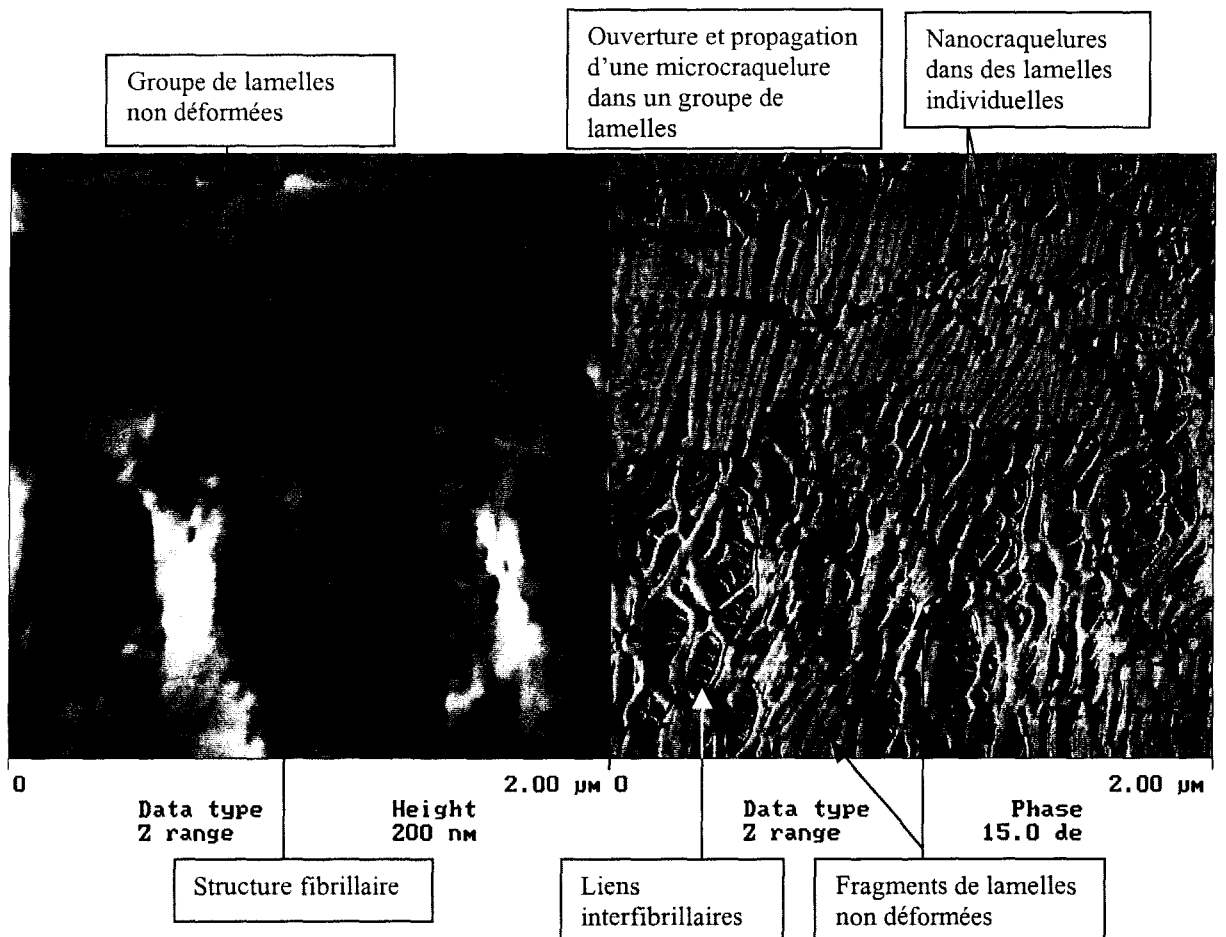


Figure IV.12 : Structure lamellaire déformée par ouverture et propagation de microcraquelures

On peut remarquer que le mode de déformation que nous observons est bien du microcraquelage.

A cause de leur orientation (axe des chaînes perpendiculaire à l'axe de traction), l'ouverture d'une microcraquelure par fragmentation des lamelles cristallines se révèle comme étant le processus privilégié d'accomodation de la déformation plastique. Néanmoins, le mode de propagation latérale de la microcraquelure peut s'interpréter de 2 façons : soit par propagation du front de croissance de la microcraquelure de proche en proche en fragmentant les lamelles voisines, soit par coalescence de zones fragmentées au sein de lamelles individuelles. On remarquera au passage que le nanocraquelage intralamellaire s'effectue bien perpendiculairement à l'axe des lamelles (suivant un plan contenant la direction des chaînes macromoléculaires repliées).

La structure fibrillaire est composée de microfibrilles alignées quasi-parallèlement à l'axe de traction et reliées entre elles par des liens interfibrillaires. On note aussi la présence de microcavités, ainsi que quelques fragments de lamelles non déformées qui n'ont pas encore été totalement transformées en microfibrilles. Nous reviendrons ultérieurement sur ces structures.

② **Groupe de lamelles sur la tranche orientées à 45° par rapport à l'axe de traction**

La figure IV.14 schématise l'orientation des lamelles cristallines par rapport à l'axe de traction uniaxiale.

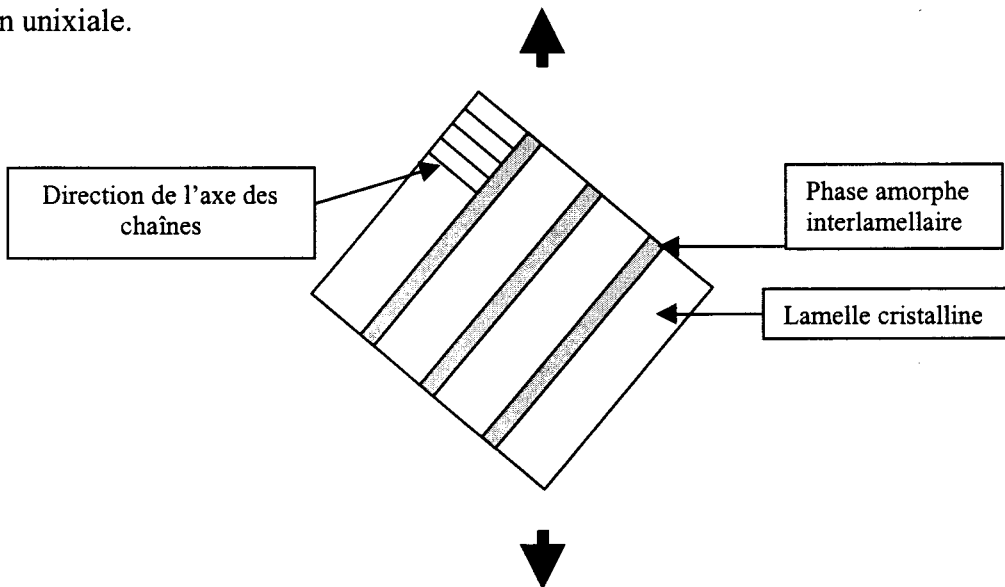


Figure IV.14 : groupe de lamelles cristallines à 45° par rapport à l'axe de contrainte appliquée, avant déformation.

Dans ce cas de figure, la direction des chaînes repliées est à 45° par rapport à l'axe de traction. Nous sommes donc dans une situation privilégiée pour une éventuelle nucléation et propagation de bandes de cisaillement (cf chapitre I § III).

La figure IV.15 représente le mode de déformation de ce type de lamelles.

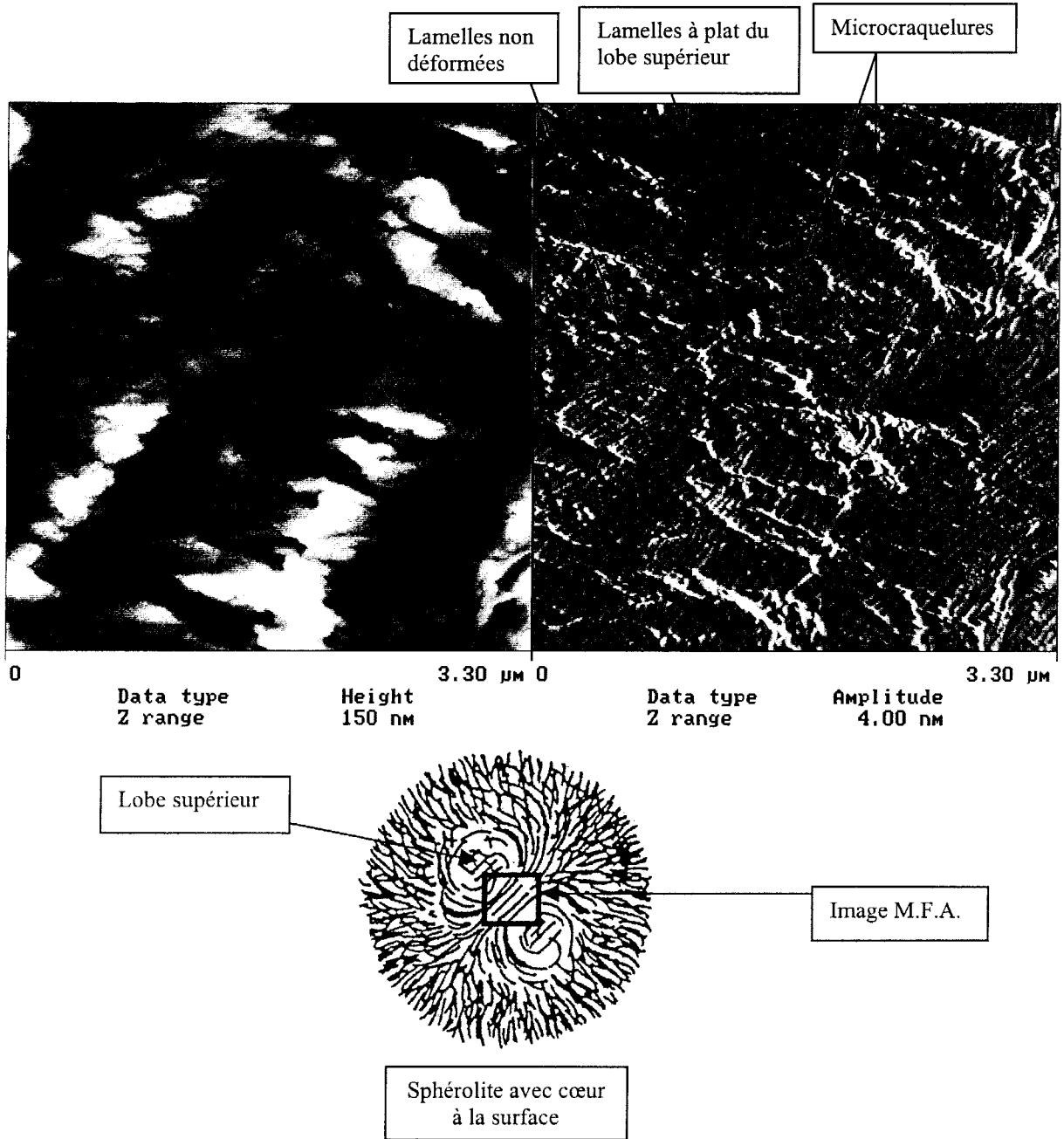


Figure IV.15 : Déformation plastique des lamelles cristallines par microcraquelage intensif et multiple. (Le schéma ci-dessus repère la zone du sphérolite où les images de M.F.A. ont été enregistrées).

Encore une fois, les images M.F.A. nous montrent très clairement que le mécanisme privilégié de déformation plastique est le microcraquelage des structures semi-cristallines. La direction moyenne des microcraquelures est suivant le plan contenant l'axe c , c'est-à-dire suivant la direction des chaînes macromoléculaires repliées au sein des lamelles et donc suivant la direction du glissement intracristallin privilégié dans ce cas (cf chapitre I § III).

Nous avons vérifié que ce mode de déformation se retrouvait bien dans des lamelles de même type (sur la tranche et orientées à 45° par rapport à l'axe de traction), mais à d'autres endroits du sphérolite (comme par exemple, dans les zones périphériques). *Nous avons pu en déduire que ce mécanisme de déformation par microcraquelage est représentatif du champ de contrainte appliquée. Les champs de contrainte locaux (liés à l'environnement morphologique proche de la zone étudiée) ne modifient pas le mécanisme de déformation mais peuvent jouer un rôle en augmentant le nombre d'ouvertures de microcraquelures.*

Néanmoins, même si un phénomène de glissement intracristallin par cisaillement individuel des lamelles est probable lors de l'initiation de la microcraquelure, nous n'avons pas remarqué de phénomènes de cisaillement à longue distance comme par exemple la présence de bande de cisaillement se propageant à travers un ensemble de lamelles cristallines.

③ Groupe de lamelles sur la tranche et perpendiculaires à l'axe de traction

La figure IV.16 schématise l'orientation des lamelles cristallines par rapport à l'axe de traction.

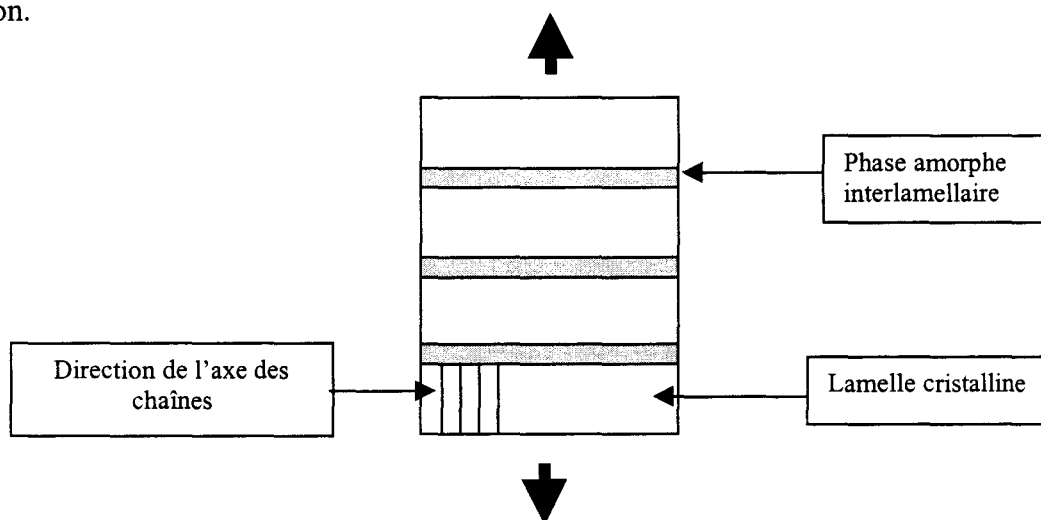


Figure IV.16 : Orientation des lamelles par rapport à l'axe de traction uniaxiale, avant déformation.

La figure IV.17 représente la morphologie déformée des structures lamellaires citées ci-avant.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I § III, la phase amorphe lorsque la déformation est réalisée au-dessus de sa température de transition vitreuse joue essentiellement un rôle de transfert de contrainte par rapport à la phase cristalline. Sa contribution à la déformation est élastique. Dans les deux cas précédents, de par l'orientation spécifique des lamelles cristallines par rapport à l'axe de traction, les mécanismes précurseurs mettant en jeu la phase amorphe n'étaient pas 'visibles'.

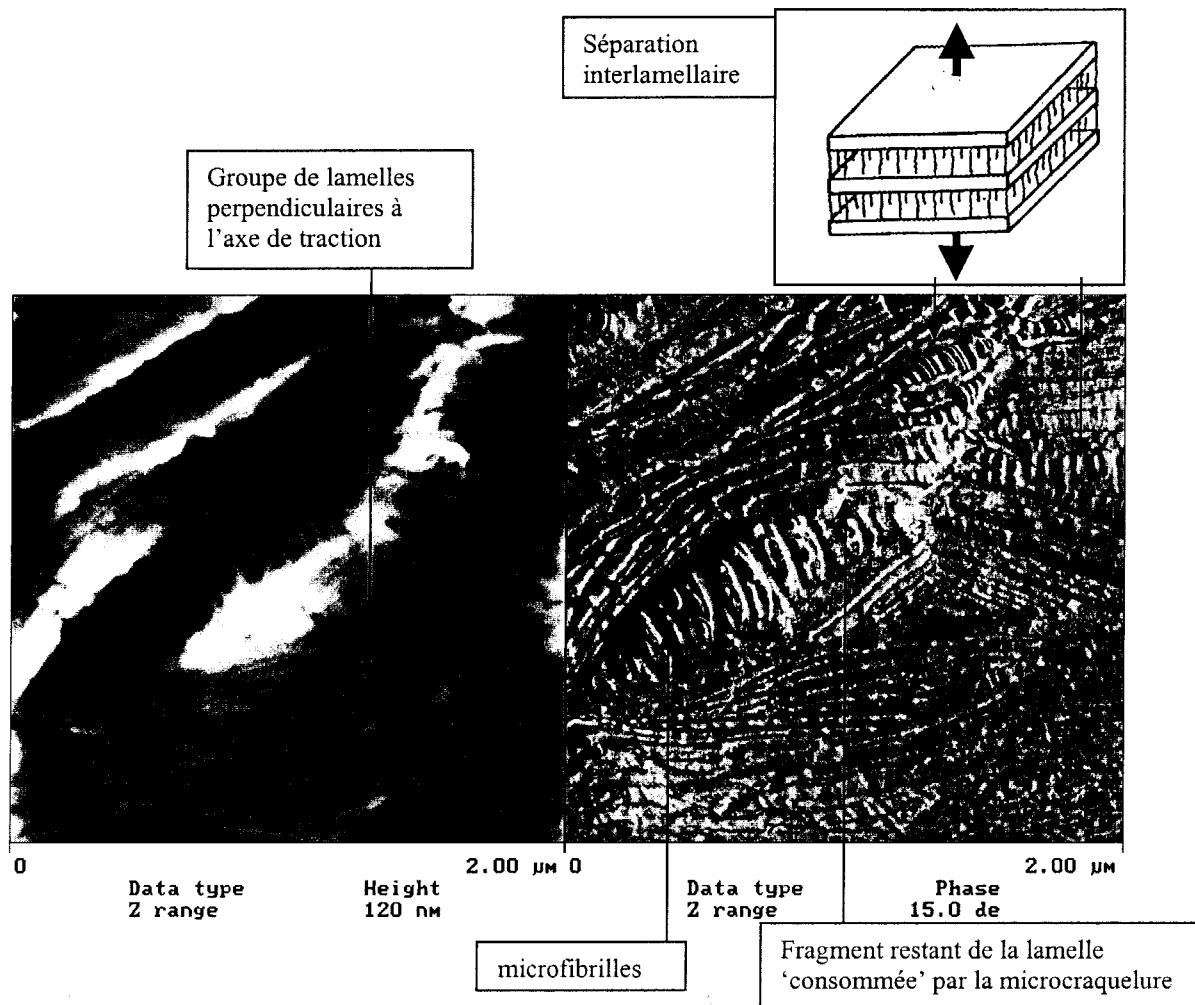


Figure IV.17 : Zone déformée avec microcraquelures et séparation interlamellaire.

Dans le cas précis, nous avons accès à cette information.

La figure IV.17 montre une zone présentant différents stades de déformation .

Déformation de la phase amorphe

Tout d'abord, on remarque assez nettement un phénomène de séparation lamellaire, les petites molécules reliant perpendiculairement les faces des deux lamelles sont des liens intercrystallins étirés (comme nous avons pu déjà l'observer à la surface de nos films suite à des contractions thermiques).

Déformation plastique

On peut aussi remarquer la présence d'une microcraquelure au centre de l'image. Il ne s'agit plus ici d'une simple séparation lamellaire car les liens entre les lèvres des 2 lamelles sont des microfibrilles (la présence de liens tangentiels interfibrillaires en témoigne). On peut d'ailleurs noter que ces microfibrilles proviennent certainement de la transformation en

structure fibrillaire d'une lamelle à l'origine située au centre de la microcraquelure. On peut voir un fragment restant de cette lamelle sur l'extrémité droite de la microcraquelure. Cette lamelle a donc certainement été divisée en petits blocs cristallins (par glissement intracristallin suivant le plan contenant l'axe des chaînes), sous la contrainte locale transférée par les liens intercristallins étirés, avant de se transformer en microfibrilles.

Que ce soit pour la séparation interlamellaire ou la microcraquelure, on remarquera que l'axe de symétrie de ces entités déformées n'est pas strictement perpendiculaire à l'axe de traction, comme le cas idéal le prévoit. Il faut prendre en compte le fait que les lamelles subissent notamment, pendant la déformation, des mécanismes de rotation lamellaire, qui provoquent ces changements de direction.

Ces observations sont en relativement bon accord avec le modèle de Schultz [7, 8] (cf chapitre I § III.2) concernant le rôle de la phase amorphe lors de la déformation plastique au niveau du seuil de plasticité.

A une échelle un peu plus importante, nous avons pu noter que les mécanismes de séparation lamellaire et de microcraquelures s'accompagnent quelquefois d'un phénomène de pliage localisé de ces lamelles dans la direction de compression (cf. figure IV.18). Ce type de comportement s'accorde avec celui qui a été observé sur le même type de lamelles sur la tranche, orientées parallèlement à la direction de compression dans des échantillons massifs de PPI cisailés [9].

Nous venons d'examiner les mécanismes de déformation de lamelles sur la tranche par rapport à la surface et possédant trois orientations spécifiques de l'axe de leurs chaînes repliées par rapport à l'axe de traction. Le mécanisme de déformation dominant est le microcraquelage comme nous avons pu le constater, quelle que soit l'orientation de l'axe des chaînes. Le rôle de la phase amorphe dans l'initiation de ces mécanismes de plasticité est certain. Néanmoins, nous n'avons pu le discerner que lors de la séparation interlamellaire, c'est-à-dire lorsque les lamelles possèdent une orientation sur la tranche avec l'axe de leurs chaînes parallèles à l'axe de sollicitation. Dans les autres configurations, les phénomènes de cisaillement de la phase amorphe interlamellaire ne nous sont pas accessibles. Cependant, suite à cette étape élastique, nous avons exposé que les parties cristallines semblaient se déformer, avant transformation fibrillaire, par nanocraquelage intralamellaire (cas ①), glissement inter- et intracristallin (cas ② et ③) suivant des plans contenant l'axe des chaînes.

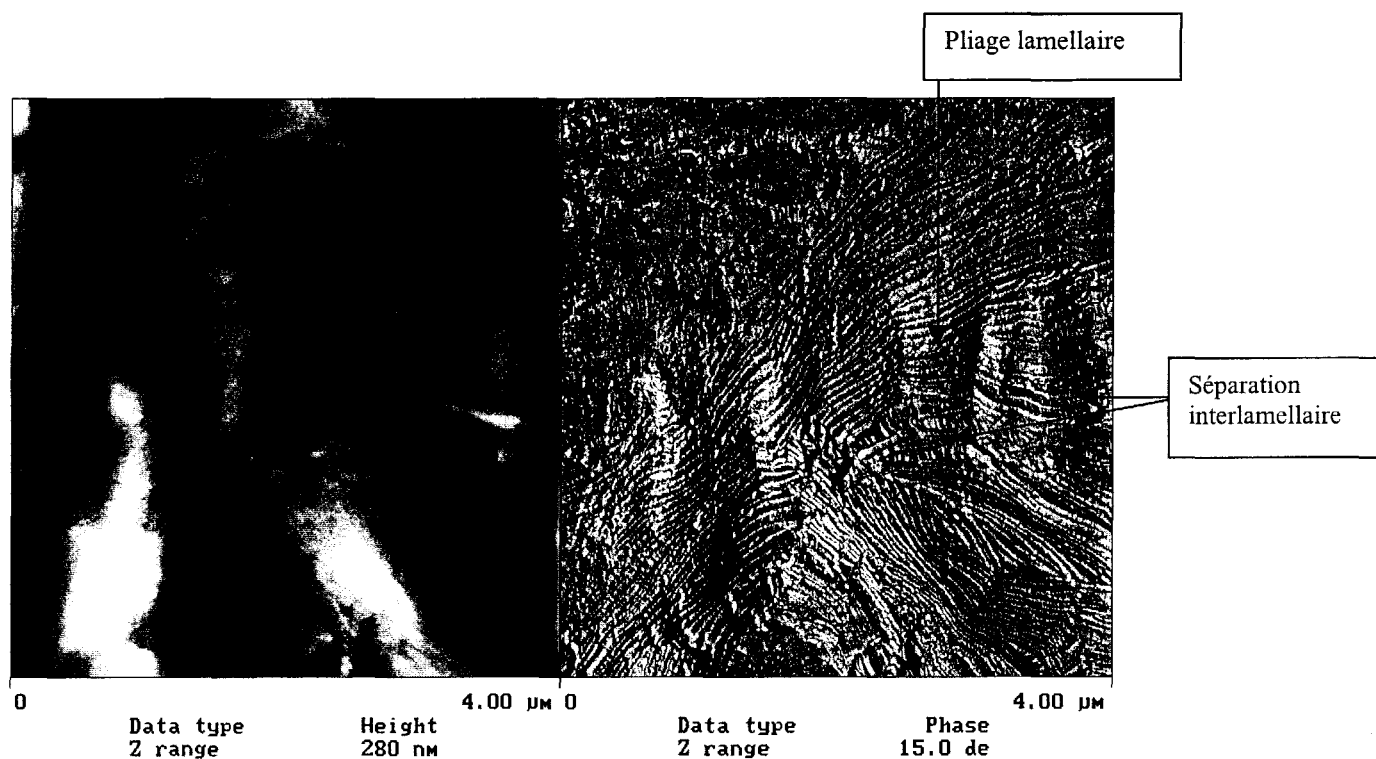


Figure IV.18 : Pliage de lamelles dans la direction de compression de la traction uniaxiale.

Nous allons examiner maintenant plus précisément le cas de la déformation de lamelles à plat par rapport à la surface, dont nous avons commencé à étudier le mécanisme dans le paragraphe précédent I.3.

④ Groupe de lamelles à plat par rapport à la surface

La figure IV.19 schématise la disposition des lamelles et de l'axe des chaînes par rapport à l'axe de contrainte appliquée.

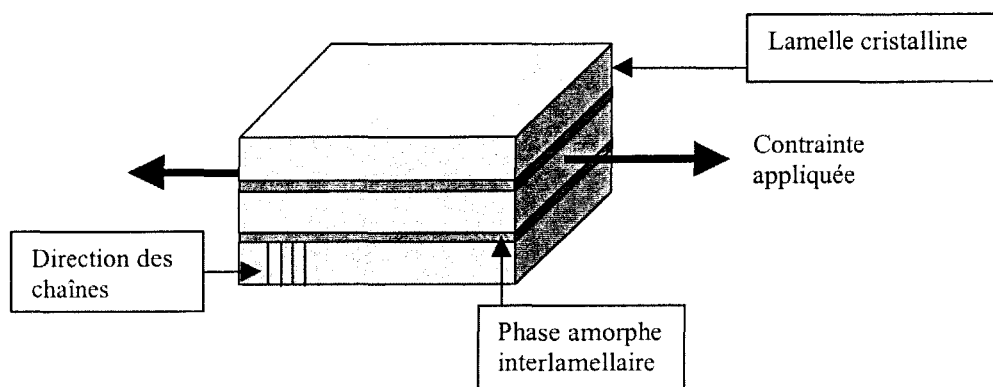


Figure IV.19 : Disposition des lamelles par rapport à l'axe de traction

La figure IV.20 représente un ensemble de lamelles à plat déformées.

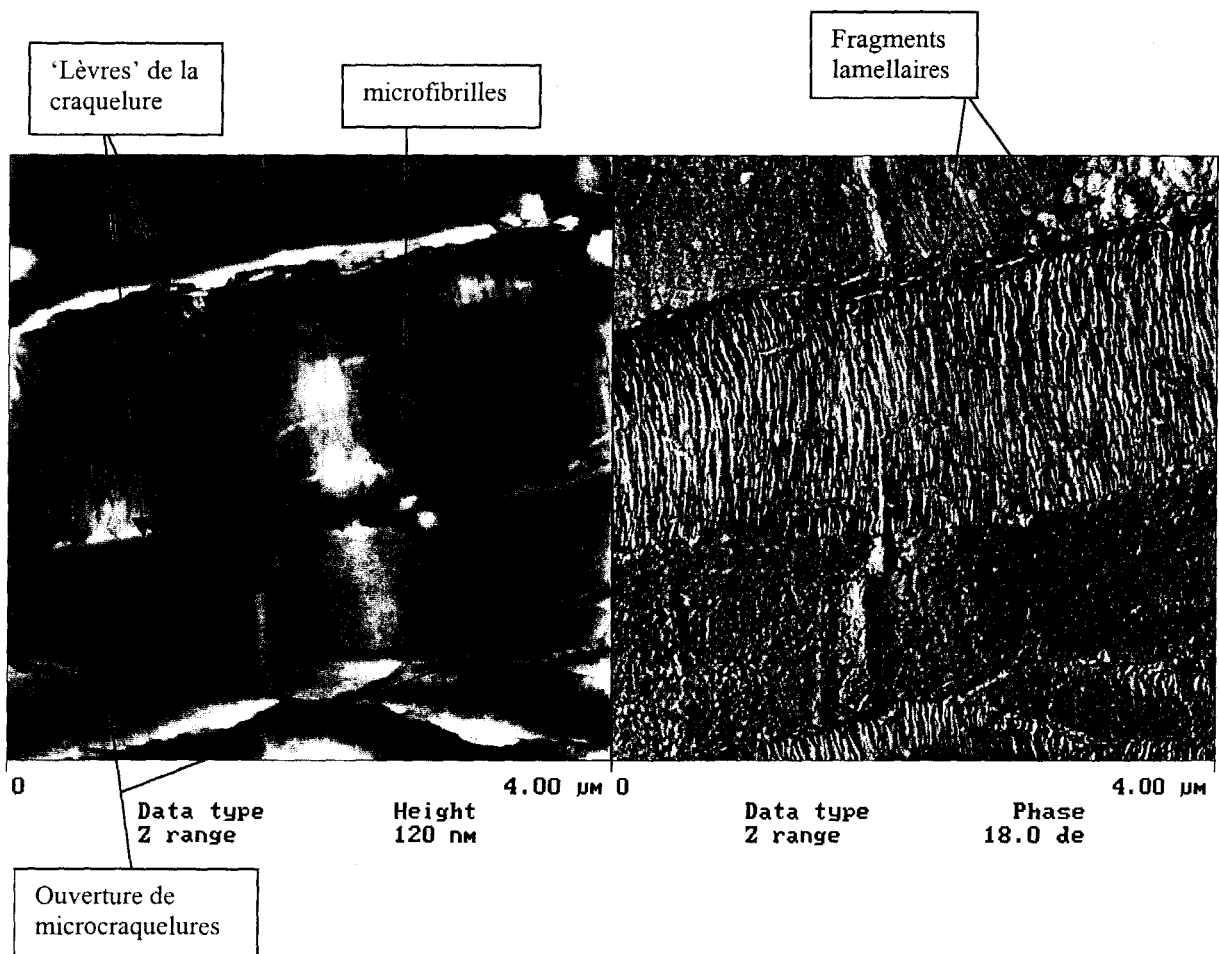


Figure IV.20 : Craquelure et microcraquelures à travers un groupe de lamelles à plat par rapport à la surface.

Les images de M.F.A. ci-dessus représentent la déformation d'un groupe de lamelles à plat. On retrouve d'ailleurs l'aspect 'crénelé' (voir plus particulièrement la figure IV.21) du bord des lamelles que nous avons précédemment observé (cf chapitre II, §III.2.2).

On peut cependant remarquer que l'ouverture et la croissance de microcraquelures se produisent toujours dans cette orientation cristalline précise. La structure fibrillaire présente un aspect différent de celles rapportées plus tôt : il y a ici une absence totale de microcavités et de liens interfibrillaires contrairement à ce que nous avons pu observer dans les cas précédents. Nous verrons comment peut s'expliquer cette morphologie ultérieurement (§ I.6.1).

Concernant les parties lamellaires non déformées présentes sur ces images, elles présentent une grande distribution de tailles allant du fragment de quelques dizaines de nanomètres de largeur à une portion de lamelle de quelques microns carré. Ceci met une nouvelle fois en avant la grande hétérogénéité de la déformation et la capacité

(énergétiquement parlant) qu'ont les structures lamellaires β de continuer à propager latéralement et longitudinalement une microcraquelure et de la transformer en craquelure, mais aussi d'ouvrir d'autres microcraquelures à d'autres endroits de la (ou des) lamelle(s).

La direction moyenne des microcraquelures et plus particulièrement des craquelures est perpendiculaire à l'axe de traction ; néanmoins localement des déviations sont possibles et les bords des lèvres des microcraquelures ne sont parfaitement perpendiculaires à l'axe de traction (cf figure IV.20 et figure IV.21).

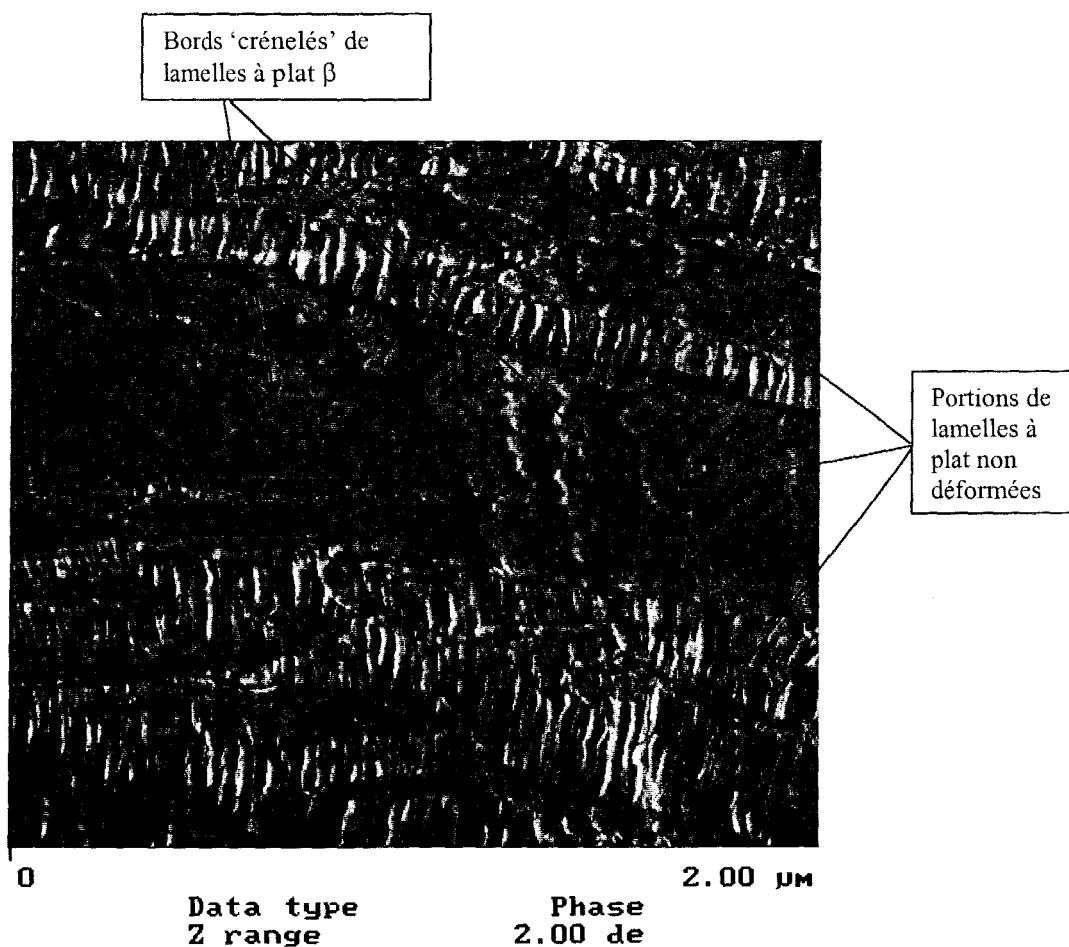


Figure IV.21 : Image 'phase' de M.F.A présentant l'ouverture et le développement de multiples microcraquelures à travers des lamelles à plat. On remarquera les 'lèvres' des microcraquelures ne suivent pas forcément une direction perpendiculaire à l'axe de traction.

Nous venons d'étudier 4 cas spécifiques dépendant de l'orientation lamellaire par rapport à l'axe de traction. Dans l'ensemble, nous avons remarqué que le microcraquelage était bien le mécanisme de plasticité en vigueur dans les structures cristallines β . Ce

avons remarqué que le microcraquelage était bien le mécanisme de plasticité en vigueur dans les structures cristallines β . Ce mécanisme se déclenche avec une très grande facilité, ce qui mène à l'apparition de multiples microcraquelures au sein d'un même groupe de lamelles.

Ces ouvertures multiples s'accompagnent dans le même temps de la propagation des microcraquelures déjà formées. De plus ce mécanisme de microcraquelage est très stable, nous ne constatons pas la dégénérescence précoce des craquelures en fissures par rupture des microfibrilles. Sans rentrer plus en avant dans la discussion et l'interprétation de ces résultats, ce mécanisme de plasticité par multicraquelage est très dissipateur d'énergie. Il permet de dissiper aussi bien le champ de contrainte appliquée que les champs de contrainte locaux.

Remarque : Nous avons vu que le processus de microcraquelage faisait apparaître des parties lamellaires non déformées, reliées entre elles par des structures fibrillaires. Grâce à cette hétérogénéité locale de morphologie, il nous a été possible de déterminer la largeur des lamelles cristallines. La figure IV.21bis donne un exemple de prise de mesure afin de déterminer la largeur moyenne des lamelles cristallines et la longue période.

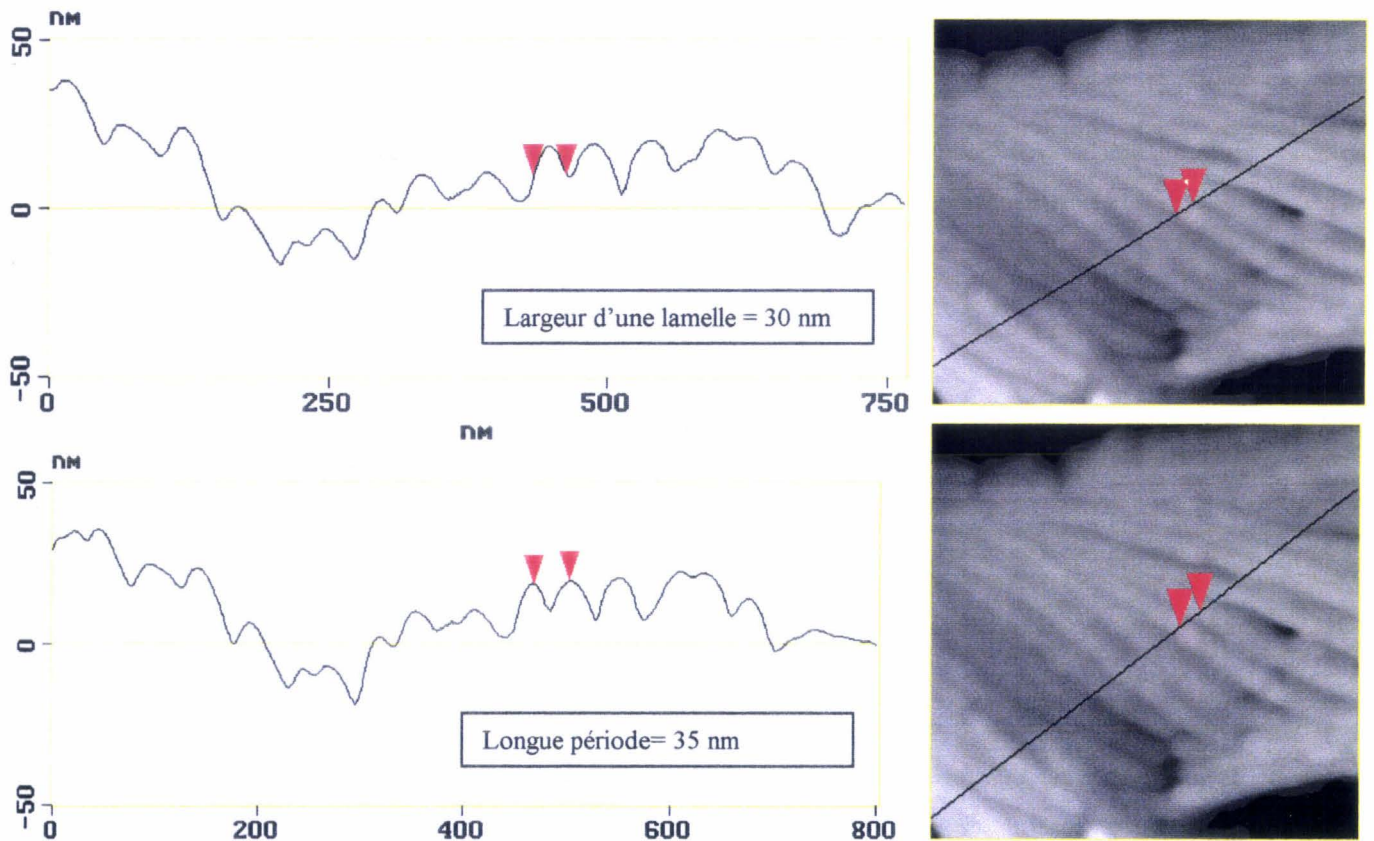


Figure IV.21bis : Exemple de prise de mesure afin de déterminer la largeur d'une lamelle cristalline et la longue période.

Lors de cette prise de mesure, nous supposons que le pouvoir discriminatoire de l'œil est suffisant pour déterminer les limites des lamelles et des longues périodes.

L'exemple de prise de mesure de la figure IV.21bis concerne des lamelles sur la tranche, mais une étude statistique a été effectuée sur l'ensemble des orientations lamellaires et nous avons obtenu les résultats suivants:

Longue période (cristal+amorphe) = 35 ± 3 nm

Largeur d'une lamelle = 30 ± 3 nm

On notera que la largeur des cristallites mesurée par M.F.A. n'est pas strictement identique à celle calculée à partir des mesures effectuées sur les thermogrammes de D.S.C. selon la formule de Gibbs-Thomson (cf chapitre II §III.2.2) (largeur calculée des lamelles 44nm). Cette différence concernant cette dernière mesure provient probablement du calcul qui nécessite l'utilisation de grandeurs déterminées à partir de matériaux différents des nôtres, mais aussi de la formule de Gibbs-Thomson établie pour des monocristaux et non pas pour des arrangements lamellaires au sein d'échantillons massifs.

Suite à son mode de croissance, l'organisation lamellaire au sein d'un sphérolite de structure β est variée comme nous avons pu le constater jusqu'à maintenant. Les cas que nous avons envisagés précédemment, bien que représentatifs, ne sont pas cependant les seuls existants. Les axes des lamelles cristallines ne sont pas toujours perpendiculaires à l'axe de la contrainte uniaxiale appliquée ; des orientations intermédiaires sont possibles. *De plus, à l'intérieur d'un sphérolite, il se peut, même à une échelle très locale, que les orientations des lamelles changent totalement, cela étant dû principalement au fait que les lamelles β puissent se recourber et se torsader au cours de leur croissance. Nous allons maintenant étudier les mécanismes de déformation qui se produisent dans quelques situations morphologiques particulières.*

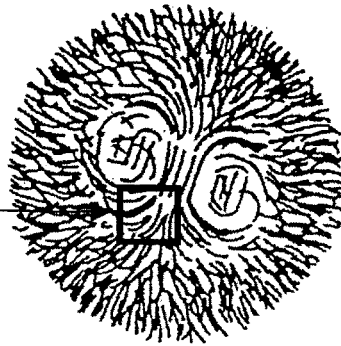
Mécanismes de déformation dans les zones où l'orientation lamellaire varie par rapport à la direction de traction

Cas ①

La figure IV.22 illustre le comportement d'un ensemble de lamelles au niveau du centre axial d'un sphérolite β (avec cœur à la surface).

De par cette disposition particulière (cœur du sphérolite à la surface), les lamelles changent de direction et, en plus, se torsadent au niveau de la surface. Il en résulte donc un ensemble de mécanismes de déformation intermédiaires entre les différentes étapes que nous avons repérées précédemment.

Ainsi, on retrouve bien les mécanismes de microcraquelage sur les lamelles sur la tranche.



Zone représentée sur les images M.F.A. de la figure IV.22

Sphérolite avec cœur à la surface

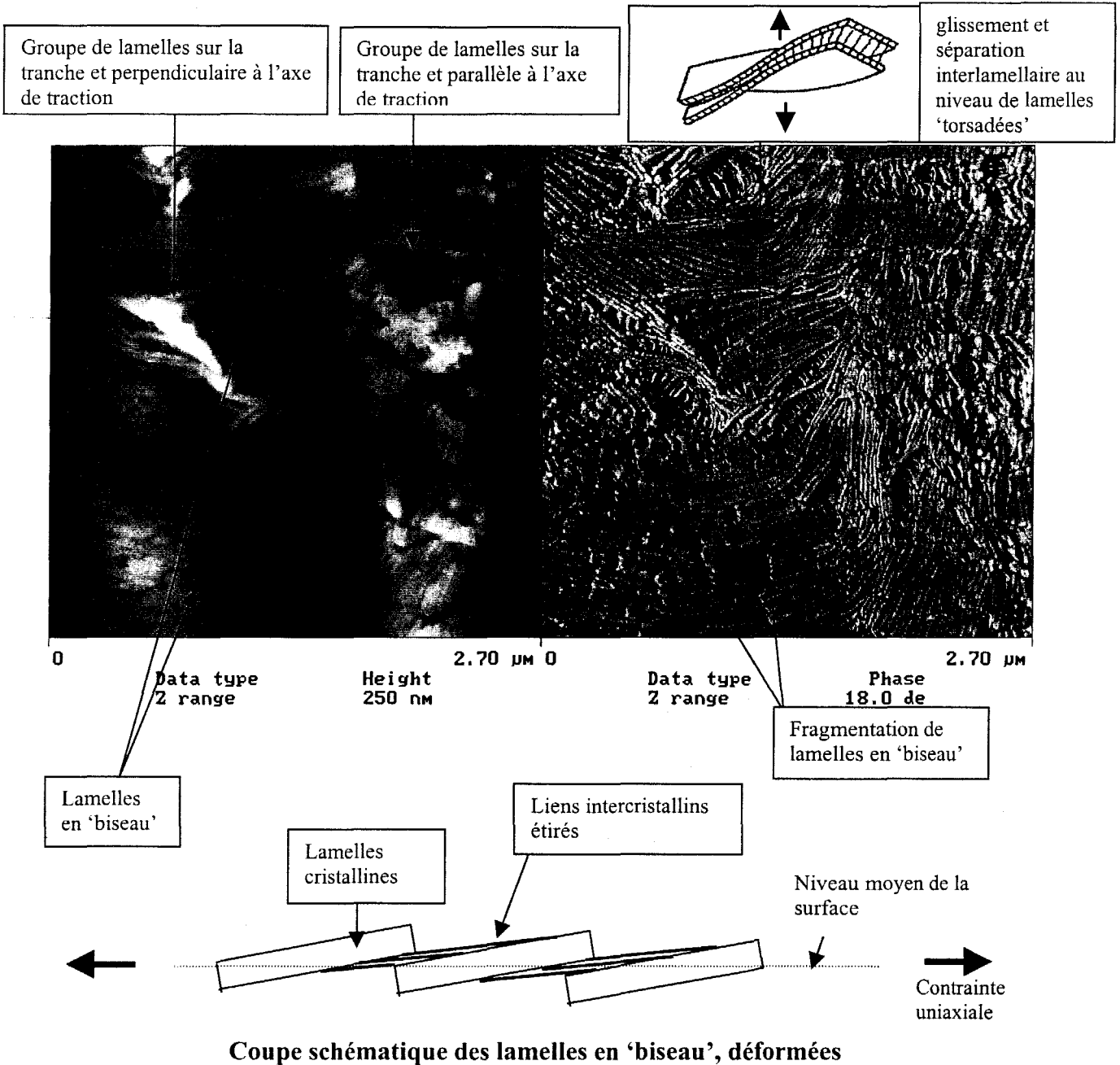


Figure IV.22 : Images 'hauteur' et 'phase' représentant divers mécanismes de déformation des lamelles cristallines et de la phase amorphe inter cristalline.

Nous pouvons constater aussi un phénomène de glissement interlamellaire entre des lamelles qui ne sont pas totalement à plat par rapport à la surface (lamelles en 'biseau'). Dans ce cas, de manière analogue à la séparation interlamellaire, la phase amorphe interlamellaire est étirée et l'on voit apparaître les liens intercrystallins perpendiculairement aux lamelles concernées (cf figure IV.22 et IV.22bis). On peut remarquer que ce mécanisme de glissement interlamellaire peut s'accompagner, selon le champ de contrainte local, d'un phénomène de fragmentation lamellaire dans une direction parallèle à l'axe de traction (cette direction contenant l'axe des chaînes des lamelles) (voir lamelles en 'biseau' dans le coin inférieur gauche de la figure IV.22).

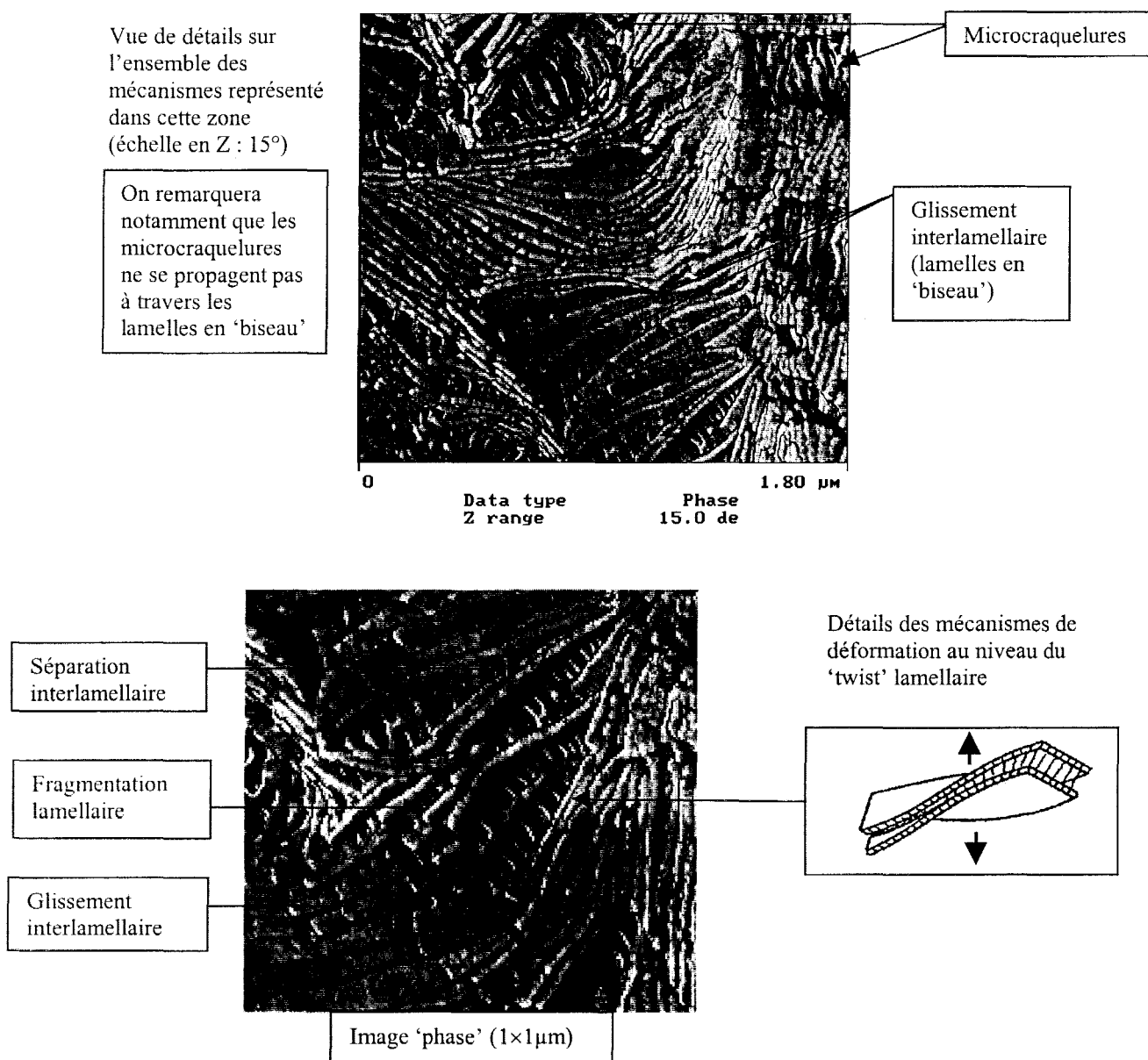


Figure IV.22bis : Détails des images de M.F.A. de la figure IV.22. Mécanismes de déformation dans les lamelles en 'biseau' et au niveau d'un 'twist' lamellaire.

Lorsque les lamelles cristallines se torsadent, nous retrouvons un cas de figure prévu par Schultz [7, 8] où très localement (de part et d'autre du 'twist' lamellaire), les lamelles n'ont plus la même orientation. Il en résulte, lors de la déformation, que l'on observe à la fois de la séparation interlamellaire et du glissement interlamellaire. Au niveau du 'twist' lamellaire, la déformation plastique des parties cristallines est accommodée par de la fragmentation lamellaire (cf figure IV.22 et IV.22bis).

Néanmoins, on peut remarquer que ces phénomènes de plasticité sont très localisés et que leur propagation d'un groupe de lamelles à l'autre dépend très fortement de l'orientation lamellaire respective.

A titre d'exemple, par rapport à la zone étudiée sur la première vue de détails de la figure IV.22bis, les microcraquelures formées dans les lamelles sur la tranche et parallèles à l'axe de traction ne se propagent pas dans les lamelles voisines qui, elles, sont en biseau. Ce phénomène n'est pas forcément surprenant car les axes des chaînes entre les 2 types de lamelles ne sont pas strictement parallèles. Il est donc probable que le nanocraquelage précurseur entre autre de l'avancée du front de la microcraquelure (dans les lamelles sur la tranche et parallèles à l'axe de traction), ne puisse continuer à se produire au-delà de la limite où les orientations lamellaires changent. Il faudra attendre que les lamelles en 'biseau' aient subi une rotation suffisante au cours de la déformation pour que cette propagation de microcraquelures se produise.

Cependant, on peut noter sur ces images que le champ de contrainte local, s'il n'est pas dissipé par propagation de la microcraquelure, l'est par un phénomène d'ouverture multiple de microcraquelures dans le groupe de lamelles sur la tranche (voir partie droite des images de M.F.A. sur la figure IV.22). *Cette observation est importante car elle permet de mettre à jour un point fondamental dans la déformation plastique des structures cristallines β , à savoir la capacité pour ces dernières d'accommoder très localement et apparemment rapidement un champ de contrainte (plus ou moins localisé) pour ouverture de microcraquelures.*

Cette conclusion sera vérifiée dans les cas suivants.

Cas ②

La figure IV.23 et IV.23bis représente un autre cas d'orientation lamellaire.

Là encore, nous sommes dans une zone où l'orientation de l'axe des chaînes varie à une échelle très locale. Sans détailler à nouveau l'ensemble des mécanismes selon l'orientation des lamelles, on remarque que la surface déformée présente de nombreuses microcraquelures, de toutes tailles. Plus particulièrement, on observe un nombre important de microcraquelures de petite taille, de part et d'autre des deux microcraquelures relativement développées qui traversent les lamelles sur la tranche, au centre de l'image.

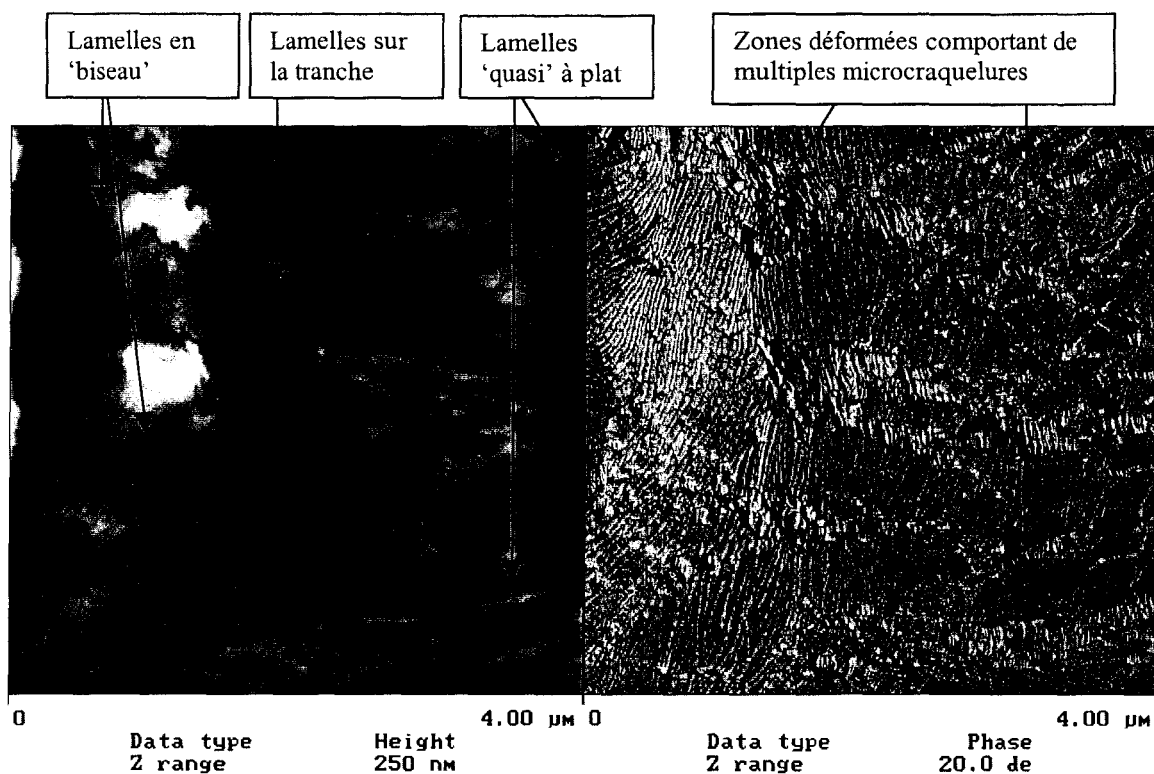


Figure IV.23 : Mécanismes de déformation dans des groupes de lamelles ayant des orientations variables de l'axe de leurs chaînes par rapport à la contrainte appliquée



Figure IV.23bis : Détail de la figure IV.23bis. Image de 'phase' ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$). On remarquera l'évolution des orientations lamellaires ainsi que les mécanismes de propagation des microcraquelures en fonction de ces dernières.

Cette observation rejoint la constatation que nous avons faite dans le cas ① ci-avant. *On remarque que les lamelles, quelle que soit leur orientation, 'n'attendent' pas que leurs proches voisines aient subi une rotation adéquate pour permettre l'avancée du front de croissance de la microcraquelure, mais elles dissipent le champ de contrainte par un mécanisme d'ouverture multiple de microcraquelures au sein de leur groupe*. Nous avons observé que ces dernières coalescent entre elles lorsque le taux de déformation augmente et créent à terme une craquelure comportant de nombreux fragments de lamelles non déformées d'orientations lamellaires différentes.

Cas ③

La figure IV.24 montre le processus de déformation à l'intérieur d'un lobe central d'un sphérolite β .

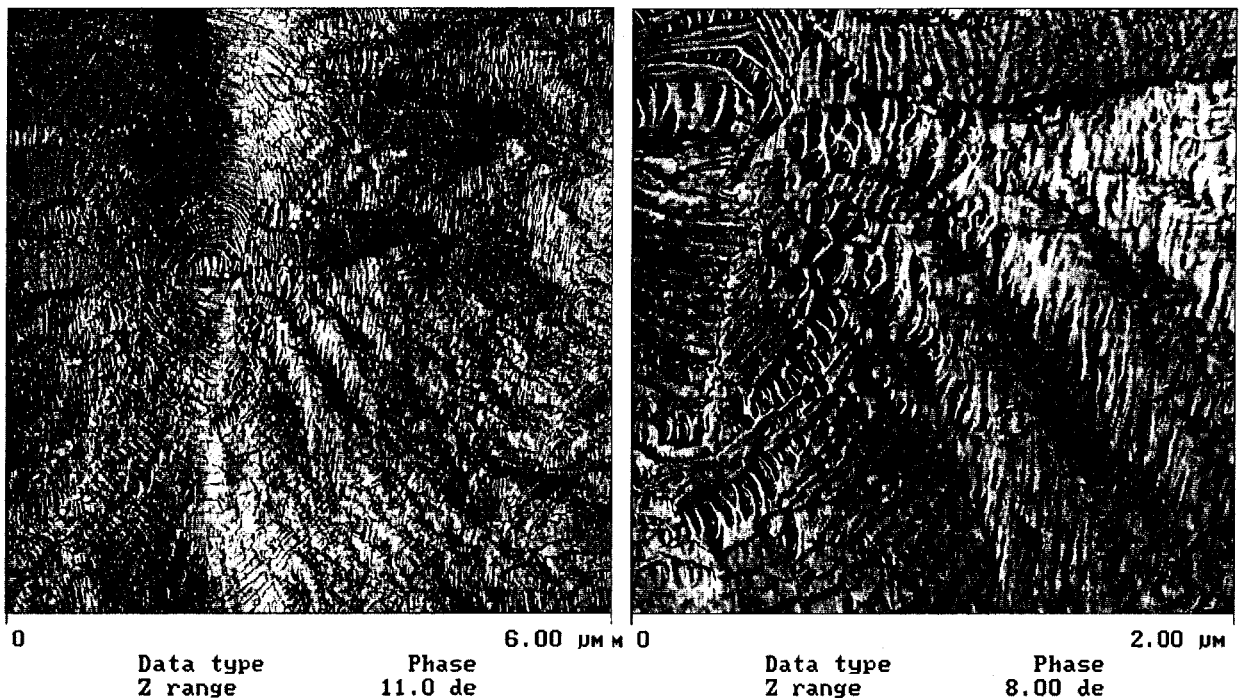


Figure IV.24 : Vue d'ensemble d'un lobe central d'un sphérolite β déformé ($6 \times 6 \mu\text{m}$) et détail du lobe ($2 \times 2 \mu\text{m}$).

Cette zone est particulièrement intéressante car elle rassemble, à une échelle locale, quasiment l'ensemble des orientations lamellaires que nous venons d'étudier. De plus, ces images constituent une sorte de résumé des structures déformées que nous avons recensées,

notamment les différentes morphologies fibrillaires avec ou sans microcavités apparentes selon que les lamelles sont sur la tranche ou à plat par rapport à la surface.

Nous venons donc de répertorier l'évolution des mécanismes de plasticité au sein d'un sphérolite β pour des lamelles torsadées par rapport à la surface et à l'axe de traction.

Nous avons montré que le mécanisme de plasticité dominant est le microcraquelage. Ce dernier est particulièrement intensif dans les structures cristallines β et se développe avec une très grande facilité, même à une échelle très locale. On peut donc parler de 'multicraquelage'. Cette particularité comportementale permet donc aux structures β de dissiper rapidement des champs de contrainte appliquée, même à une échelle très locale comme nous avons pu le voir auparavant. De plus, nous n'avons jamais noté la présence de microfissures, le mécanisme de transformation des structures lamellaires en structures fibrillaires est donc très stable dans cette structure cristalline.

Avant de passer à l'étude des structures fibrillaires, nous allons nous intéresser plus précisément à la façon dont les structures cristallines accommodent la déformation plastique aux frontières intersphérolitiques. Lors de l'étude à l'échelle sphérolitique, mais aussi à l'échelle lamellaire, nous avons remarqué que la propagation des craquelures semblait se stopper aux limites intersphérolitiques. Nous avons suggéré un phénomène 'd'individualisation' de la déformation à l'échelle sphérolitique. Une étude statistique a été effectuée, prenant en compte les orientations lamellaires possibles aux limites intersphérolites. Le paragraphe suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

I-4-2. Etude de la propagation des microcraquelures au niveau des limites intersphérolitiques

Nous avons vu que les limites sphérolitiques semblent mécaniquement stables du fait du bon enchevêtrement lamellaire au niveau des frontières intersphérolitiques (chapitre II, § III.2.2). Néanmoins, deux cas distincts sont à considérer : premièrement, le cas où les lamelles ont strictement la même orientation de l'axe de leurs chaînes de part et d'autre de la limite intersphérolitique, deuxièmement le cas où les orientations sont différentes.

Cas où les orientations de l'axe des chaînes repliées des lamelles sont quasiment parallèles de part et d'autre de la limite intersphérolitique

Vu la très grande hétérogénéité de croissance des lamelles cristallines dans les sphérolites β , il nous a été difficile de trouver le cas de figure 'idéal' où les limites intersphérolitiques proposent, sur une zone suffisamment grande, une orientation de l'axe des chaînes strictement similaire. Cette configuration lamellaire, même si elle existe, est donc assez rare. Nous avons dû nous contenter de situations quasi-parfaites, où la différence d'orientation entre les chaînes des lamelles n'est que de quelques degrés, comme par exemple entre des lamelles à plat et des lamelles en 'biseau' quasiment à plat (cf figure IV.25).

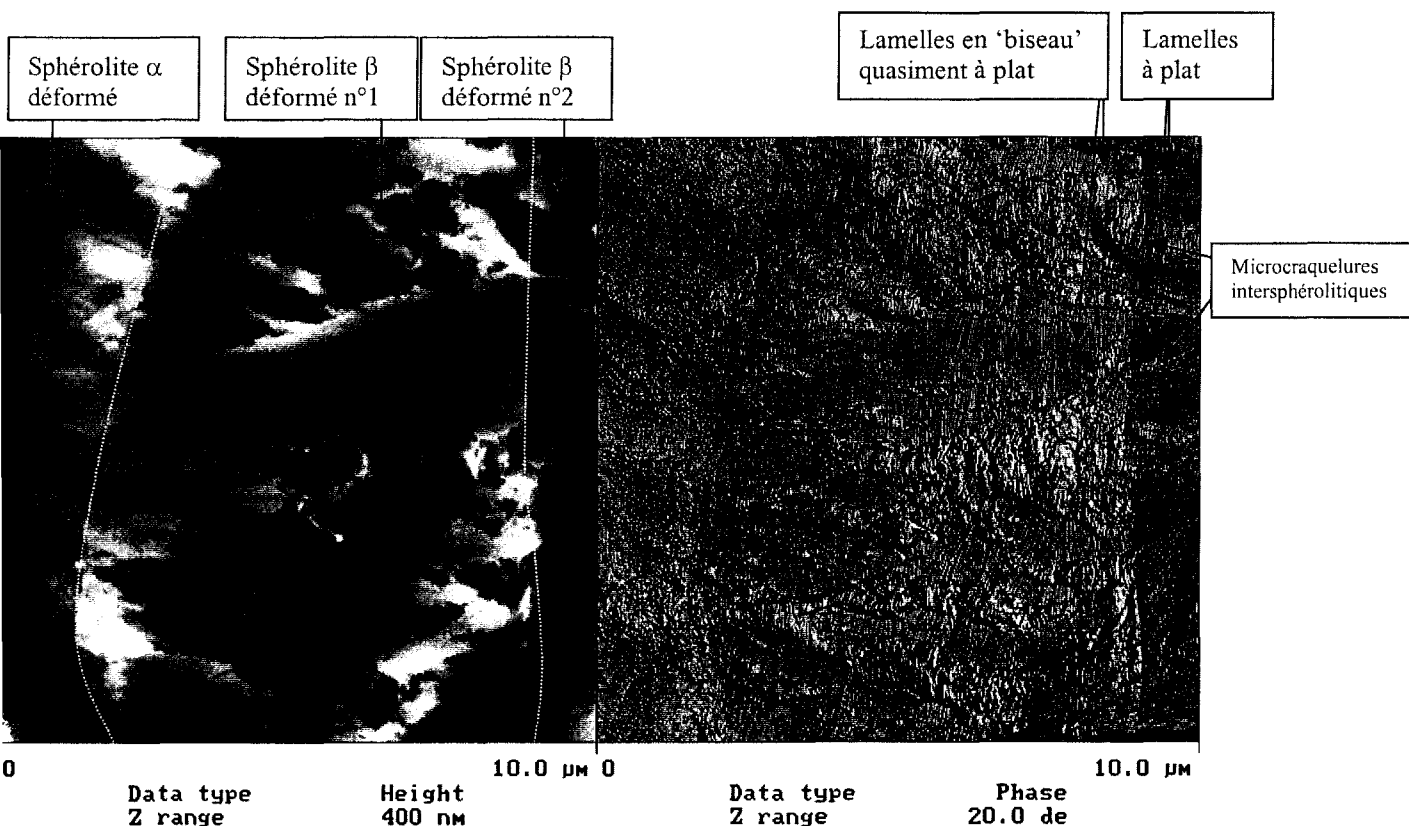


Figure IV.25 : Déformation des structures cristallines à l'intérieur de sphérolites et à leur frontière.

Les images de microscopie à force atomique ci-avant nous montrent une étape de la déformation des structures cristallines aussi bien à l'intérieur des sphérolites qu'à leur frontière (la déformation des structures cristallines α sera détaillée dans le paragraphe suivant). On peut remarquer l'existence d'un certain nombre de microcraquelures intersphérolitiques. Cependant leur nombre reste relativement restreint en comparaison de celui présent dans les zones intrasphérolitiques proches des frontières. Il semblerait donc que, même dans ce cas privilégié d'orientations lamellaires proches, il est moins coûteux en énergie d'ouvrir et de développer de multiples microcraquelures à l'intérieur du sphérolite et à la périphérie des frontières plutôt que de propager une microcraquelure déjà existante à travers un autre sphérolite.

Cas où les orientations des axes des chaînes ne coïncident pas de part et d'autre de la frontière intersphérolitique

Nous allons illustrer ce cas de figure à travers un exemple représentatif, que nous avons déjà commencé à examiner au paragraphe I.3. Nous allons reprendre dans la figure IV.26 la vue de détails présentée dans la figure IV.9.

Dans la zone étudiée, le sphérolite n°1 (cf figure IV.26) présente des lamelles sur la tranche (en bas de l'image) et des lamelles en biseau (sur les 2/3 supérieurs de l'image). Le sphérolite n°2 présente un groupe de lamelles à plat.

Avant de poursuivre l'étude des mécanismes de déformation, on peut observer la présence de structures α sous forme de petites quadrites posées à plat sur les lamelles du sphérolite n°2, ainsi qu'une structure en treillis lamellaire entre deux lamelles β (sur la tranche) du sphérolite n°1. L'apparition de ces structures 'décoratives' provient directement du processus discuté au chapitre II, §III.2.2. Bien que leur nombre soit limité, elles peuvent cependant jouer un rôle dans la déformation, mais à une échelle très locale comme nous l'approfondiront dans le paragraphe suivant. Nous nous occuperons donc ici essentiellement de la zone repérée par les 2/3 supérieurs des images M.F.A. de la figure IV.26.

Comme nous l'avons déjà noté, les quelques microcraquelures déjà fortement développées dans les lamelles du sphérolite n°2 ne se propagent pas dans le sphérolite voisin. Ce phénomène est similaire à celui rencontré lors de l'étude des mécanismes de propagation des microcraquelures au sein d'un même sphérolite. Entre les deux sphérolites de part et d'autre de la frontière, les seuls plans de glissement possibles menant à l'ouverture d'une microcraquelure et à son avancée sont ceux contenant l'axe des chaînes : on comprend aisément que la propagation ne soit pas réalisable dans ce cas de figure (cf Figure IV.26bis).

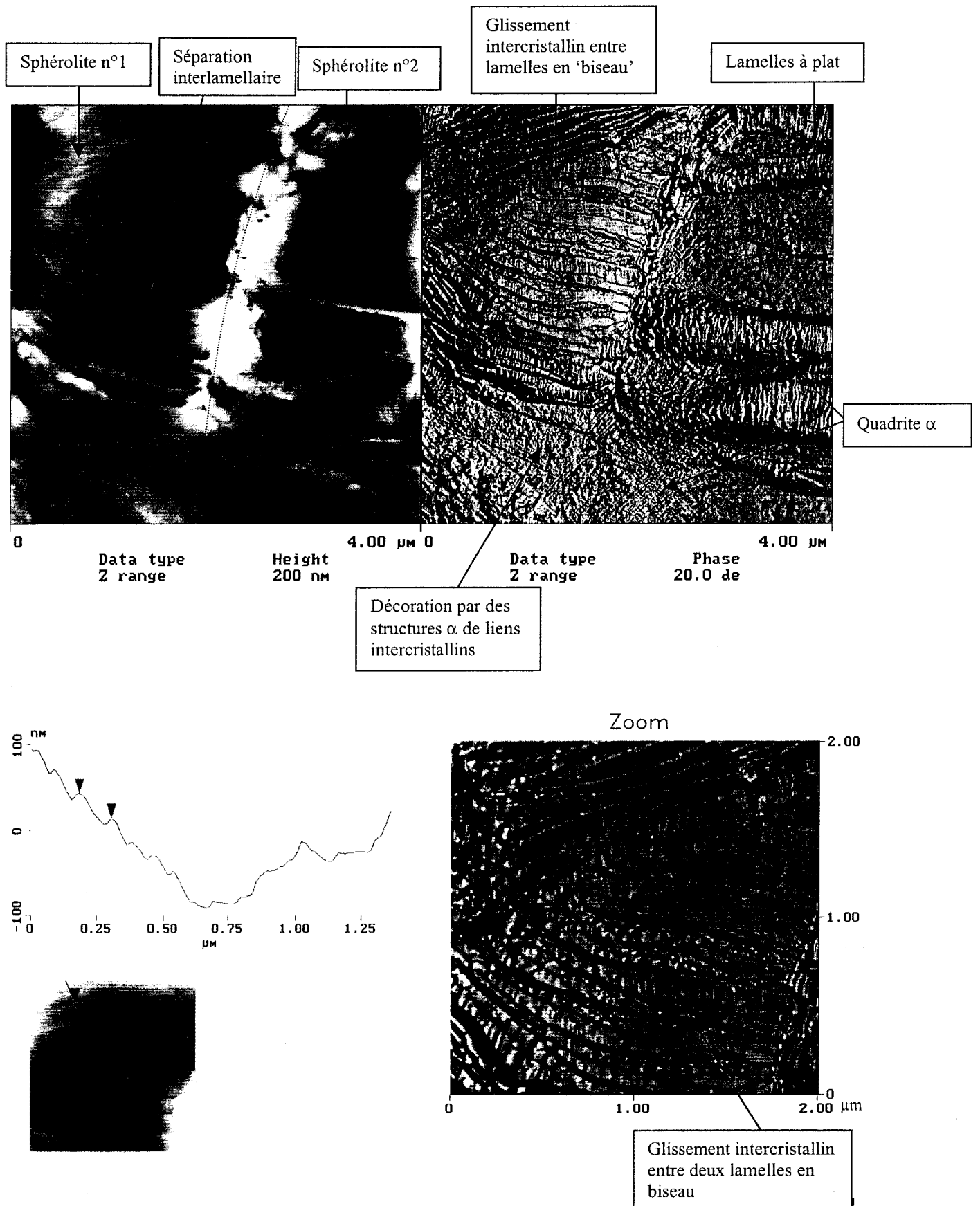


Figure IV.26 : Comportement plastique des limites intersphérolitiques (cas où les axes des lamelles de part et d'autre de la frontière n'ont pas la même direction). Détail du glissement inter cristallin et coupe transversale des lamelles en 'biseau'.

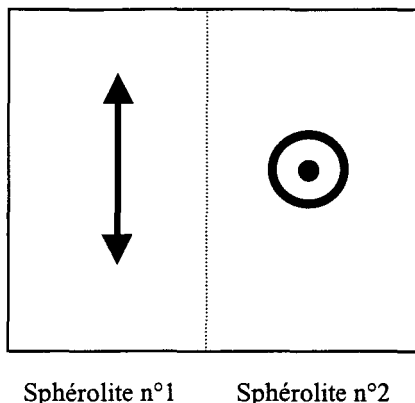


Figure IV.26bis : Direction moyenne de l'axe c des chaînes à l'intérieur du groupe de lamelles pour chacun de sphérolites

Cependant, au lieu de concentrer le champ de contrainte au niveau de la limite intersphérolitique et de mener à une rupture précoce de ce joint, la contrainte est immédiatement dissipée par un mécanisme de séparation lamellaire (pour les lamelles sur la tranche) et de glissement intercristallin (pour les lamelles en 'biseau') dans les lamelles du sphérolite n°1, proche de la frontière.

Au niveau du sphérolite n°2, le champ de contrainte semble être dissipé, non pas par un processus de glissement et séparation interlamellaire mais plutôt par élargissement longitudinal de microcraquelures déjà existantes. Néanmoins, il semblerait que ce soit le sphérolite n°1 qui accommode plus intensément la déformation plastique. Ce n'est pas toujours le cas, comme la figure IV.27 le montre, où la situation inverse peut se produire. C'est le sphérolite ayant des lamelles à plat qui dissipe le champ de contrainte par un multicraquelage multiple de ces lamelles à plat, alors que le sphérolite avec des lamelles sur la tranche se contente de quelques mécanismes de séparation interlamellaire.

Résumé

Lorsque les orientations de l'axe des chaînes sont similaires de chaque côté de la limite intersphérolitique, rien ne semble pouvoir s'opposer à la propagation de la microcraquelure d'un sphérolite à l'autre. Cette dernière est possible mais rarissime. Cependant, la très grande hétérogénéité de la déformation des structures β à l'intérieur des sphérolites ne permet pas d'être aussi catégorique. Nous avons vu que les microcraquelures s'initiaient à de multiples endroits à l'intérieur d'un même sphérolite et avaient tendance ensuite à s'étendre vers la périphérie de ce dernier. Au cours de notre étude, en fonction du taux de déformation, nous n'avons pas vu de microcraquelures bien définies traversant intégralement deux sphérolites. Il nous semble plus probable que nous soyons face à un mécanisme de coalescence de microcraquelures entre 2 sphérolites voisins, plutôt qu'à une propagation de microcraquelure à travers le sphérolite voisin. Bien que, dans les deux cas de figure, la structure déformée finale soit la même, cette distinction comportementale nous

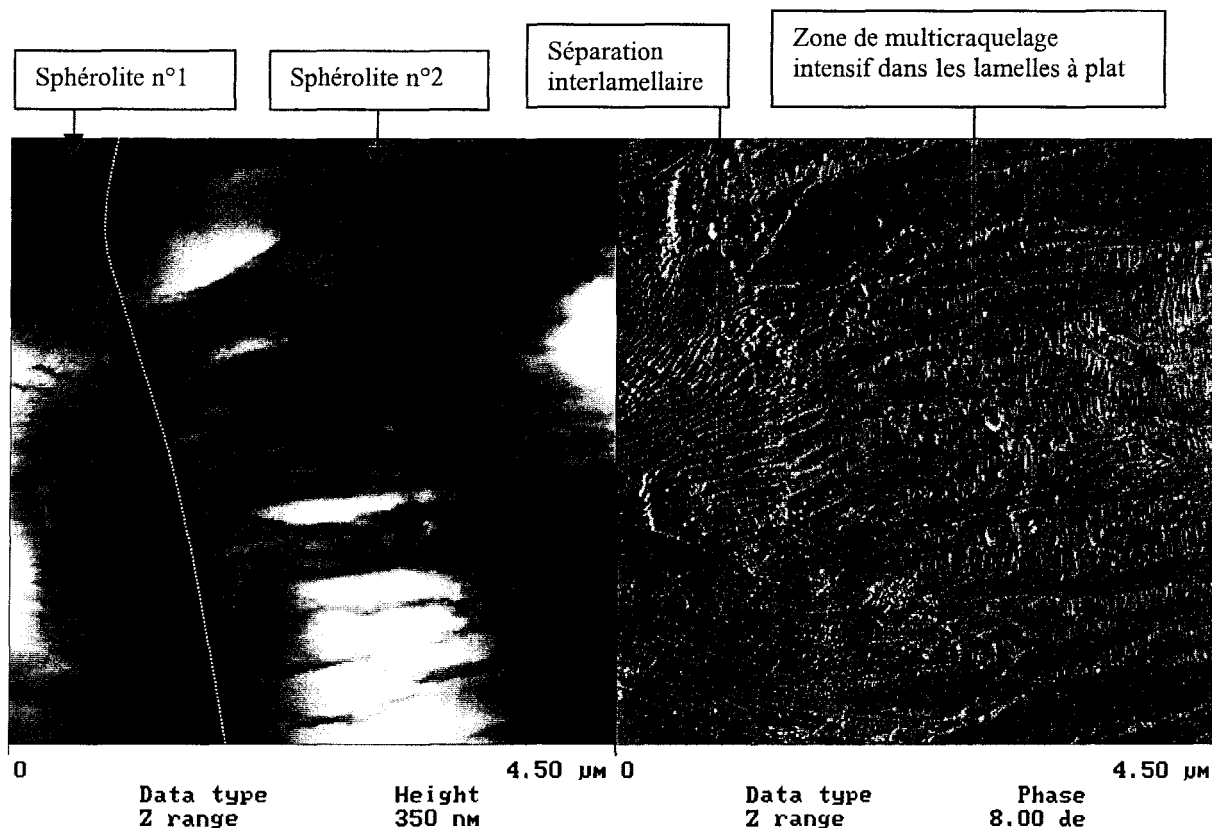


Figure IV.27 : Mécanismes de déformation des lamelles à la limite intersphérolitique

semble la plus plausible car elle englobe la plupart des autres configurations que nous venons d'étudier (notamment la situation peu courante dans laquelle nous avons strictement la même orientation lamellaire de part et d'autre de la frontière intersphérolitique).

Notre observation concernant un mécanisme d'individualisation de la déformation plastique au sein des sphérolites β semble donc confirmée. Ce processus est rendu possible par la grande capacité des structures cristallines, quelle que soit leur orientation par rapport à l'axe de traction uniaxiale, d'accommoder, même à une échelle très locale, le champ de contrainte appliquée et local par un mécanisme d'ouverture intensif et multiple de microcraquelures. De plus, ces dernières ne semblent pas mener à la formation de fissures et donc à une rupture précoce du matériau.

Avant de passer à la discussion et interprétation finale de ces résultats expérimentaux, nous allons nous intéresser brièvement au comportement plastique des quelques sphérolites α présents dans les films que nous venons d'examiner. Nous nous plaçons ici dans une configuration tout à fait particulière, car nous sommes dans le cas où les sphérolites α peuvent être considérés comme étant des inclusions semi-cristallines (de morphologie quadritique) dans une 'matrice semi-cristalline' de structure β . Ce type de comportement n'a, à l'heure actuelle, jamais été étudié.

I-5. Etude des mécanismes de déformation des sphérolites α dans un film de polypropylène isotactique majoritairement β

Les films que nous avons obtenus par cristallisation induite avec un substrat polyimide, bien que majoritairement composés de sphérolites β en majorité (90%), comportent à la surface quelques sphérolites α répartis de façon aléatoire.

La figure IV.28 représente la surface d'un de ces films (déformé à un taux de 100%, à une vitesse de traverse 0,5mm/min et à une température de 20°C).

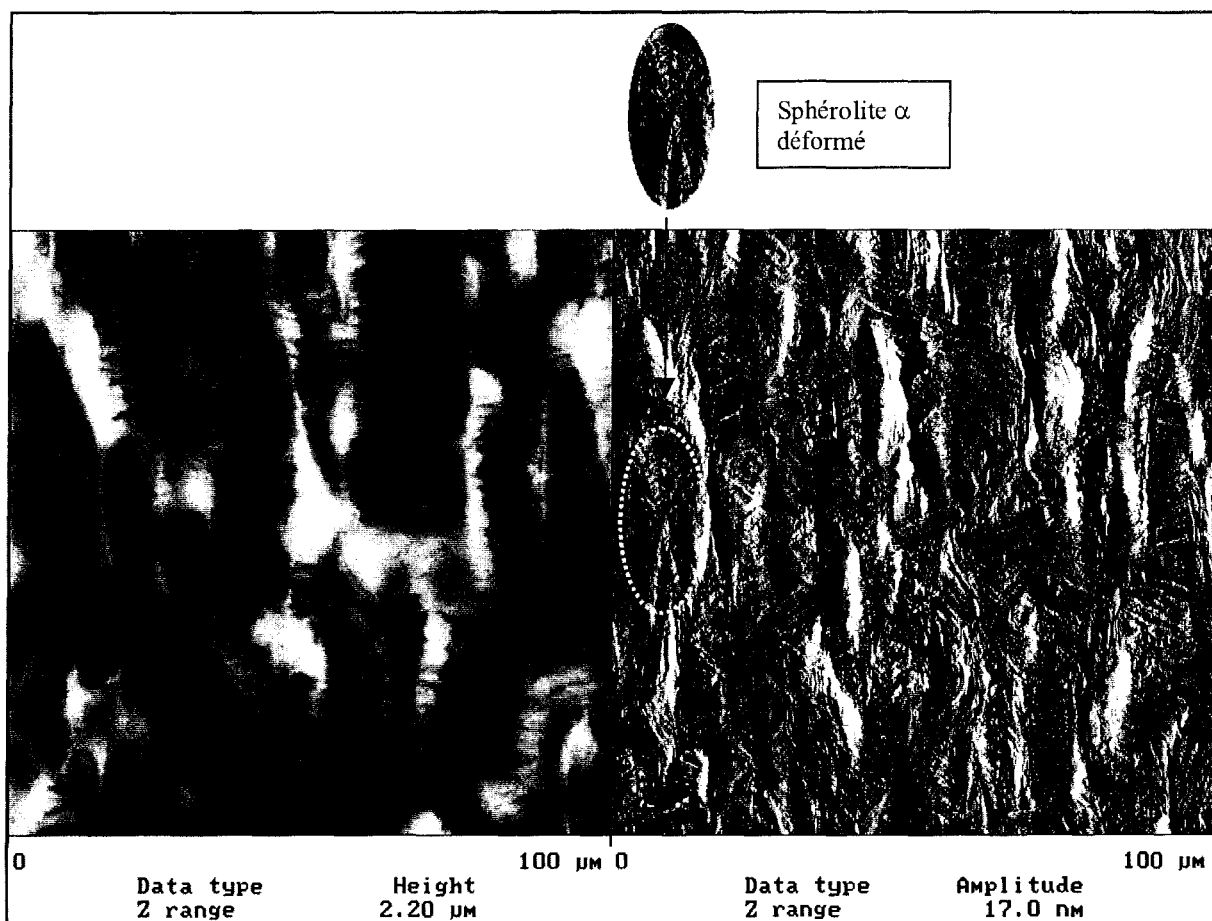


Figure IV.28 : Surface d'un film de PPI majoritairement β déformé à 100%. On remarque l'existence d'un sphérolite α déformé, de forme ellipsoïdale.

Les images de microscopie à force atomique ci-dessus nous montrent le mode de déformation d'un sphérolite α dans un environnement composé essentiellement de sphérolites β . A cette échelle sphérolitique, on observe que le sphérolite α semble se déformer de façon relativement homogène, il prend d'ailleurs une forme ellipsoïdale, contrairement aux sphérolites β qui tendent vers une morphologie sphérolitique déformée plus hétérogène, du fait du microcraquelage intensif.

Afin de préciser les mécanismes de déformation menant à cette configuration morphologique particulière, nous nous sommes intéressés à l'évolution des structures

cristallines α en fonction du taux de déformation. Cette étude est réalisable au sein de la surface d'un même film car, de par la grande hétérogénéité de déformation des structures β , les champs de contrainte locaux ne sont pas identiques : il est donc possible de distinguer localement des sphérolites α ne possédant pas exactement le même taux de déformation, le sphérolite α passant d'une morphologie sphérique à ellipsoïdale.

La figure IV.29 montre un sphérolite α , ne présentant pas encore la morphologie ellipsoïdale précédemment observée.

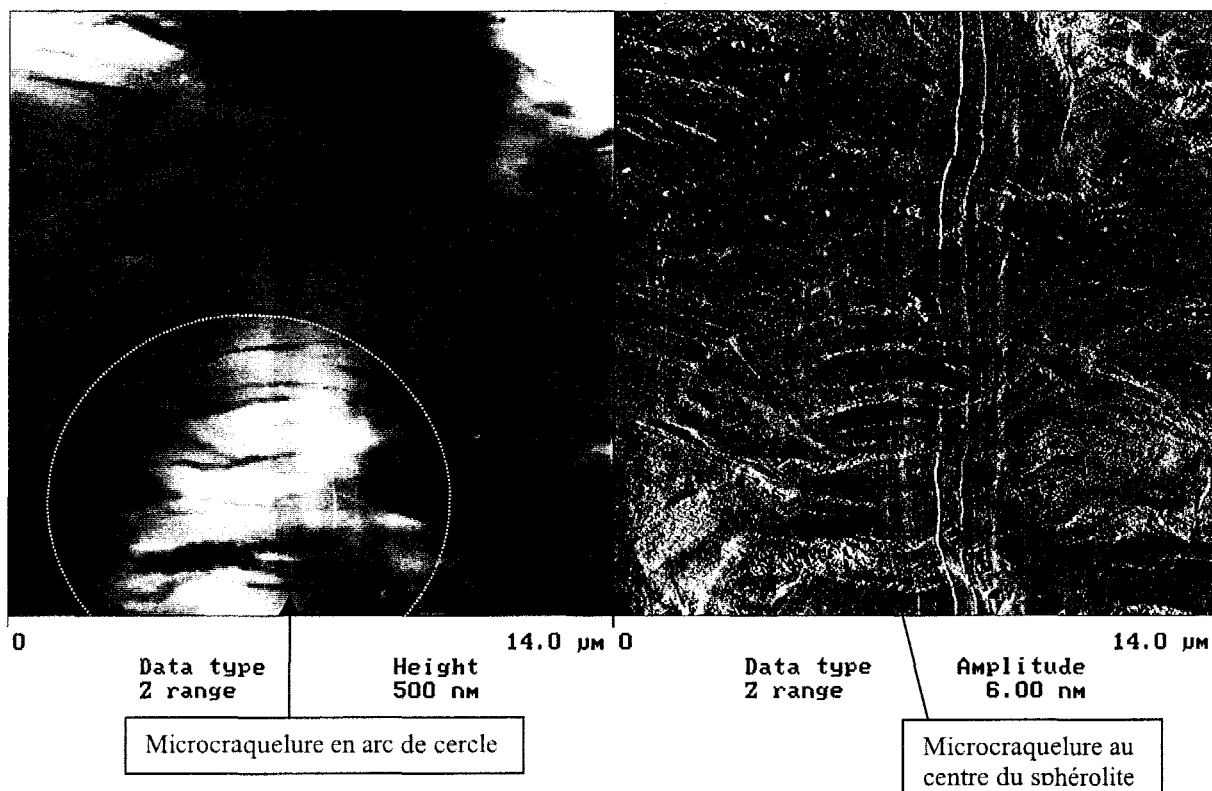


Figure IV.29 : Sphérolite α déformé.

Le stade de déformation présenté sur les images de la figure IV.29 est antérieur à celui de la figure IV.28 car le sphérolite α possède encore une forme circulaire.

On remarque que, selon les zones du sphérolites, les morphologies des lamelles déformées ne semblent pas similaires. Ainsi on peut observer que les zones polaires présentent des microcraquelures en arc de cercle. Le centre du sphérolite présente une microcraquelure de direction moyenne quasi-perpendiculaire à l'axe de traction. Les zones équatoriales, particulièrement celle de gauche, présentent une structure déformée assez homogène. Une étude à plus petite échelle devrait nous renseigner sur la nature de cette morphologie déformée.

La figure IV.30 montre une vue de détail de la zone équatoriale déformée.

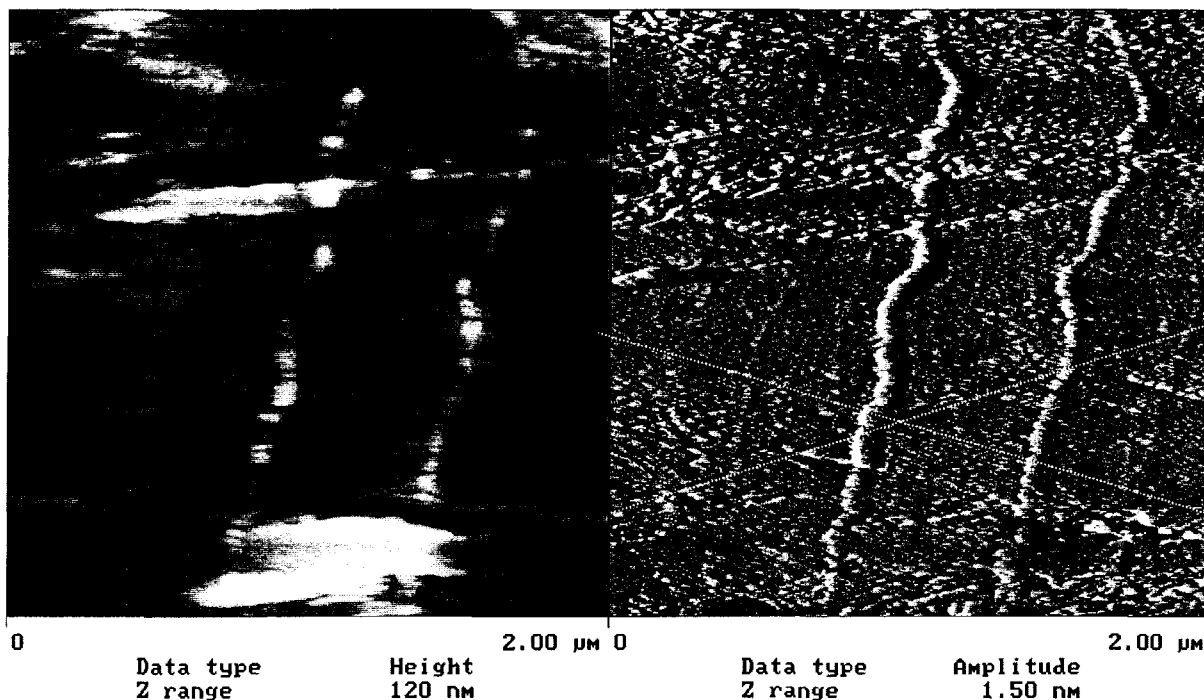


Figure IV.30 : Vue de détail de la zone équatoriale dans un sphérolite α déformé. Les directions moyennes de cisaillement sont repérées en pointillé blanc sur l'image 'amplitude'.

La structure déformée s'avère être une structure lamellaire cisailée. Ce phénomène est localisé dans les parties équatoriales du sphérolite, et on observe bien un ensemble de bandes de cisaillement traversant les lamelles.

Une preuve indirecte de ce cisaillement provient des lignes verticales laissées par le substrat de polyimide lors de la cristallisation. A l'origine, comme nous l'avons noté dans le chapitre II §III.2.2, ces lignes de marquage sont parfaitement verticales et homogènes. Nous les avons disposées de telle façon qu'elles soient dans une direction parallèle à l'axe de traction lors de la déformation. Ces dernières sont maintenant cisillées et découpées en petits blocs suite au passage des bandes de cisaillement (phénomène plus particulièrement visible sur l'image 'hauteur' de la figure IV.30).

Les parties équatoriales des sphérolites α déformés au sein d'un environnement majoritairement β sont donc des zones pouvant se déformer par un mécanisme de nucléation et propagation de bandes de cisaillement, et la structure cristalline en quadrite des lamelles ne semble pas empêcher ce mécanisme de plasticité de se produire.

Nous allons maintenant nous concentrer sur les microcraquelures des zones polaires et de la partie centrale du sphérolite α déformé.

La figure IV.31 montre le centre et une partie de la zone polaire supérieure d'un sphérolite α .

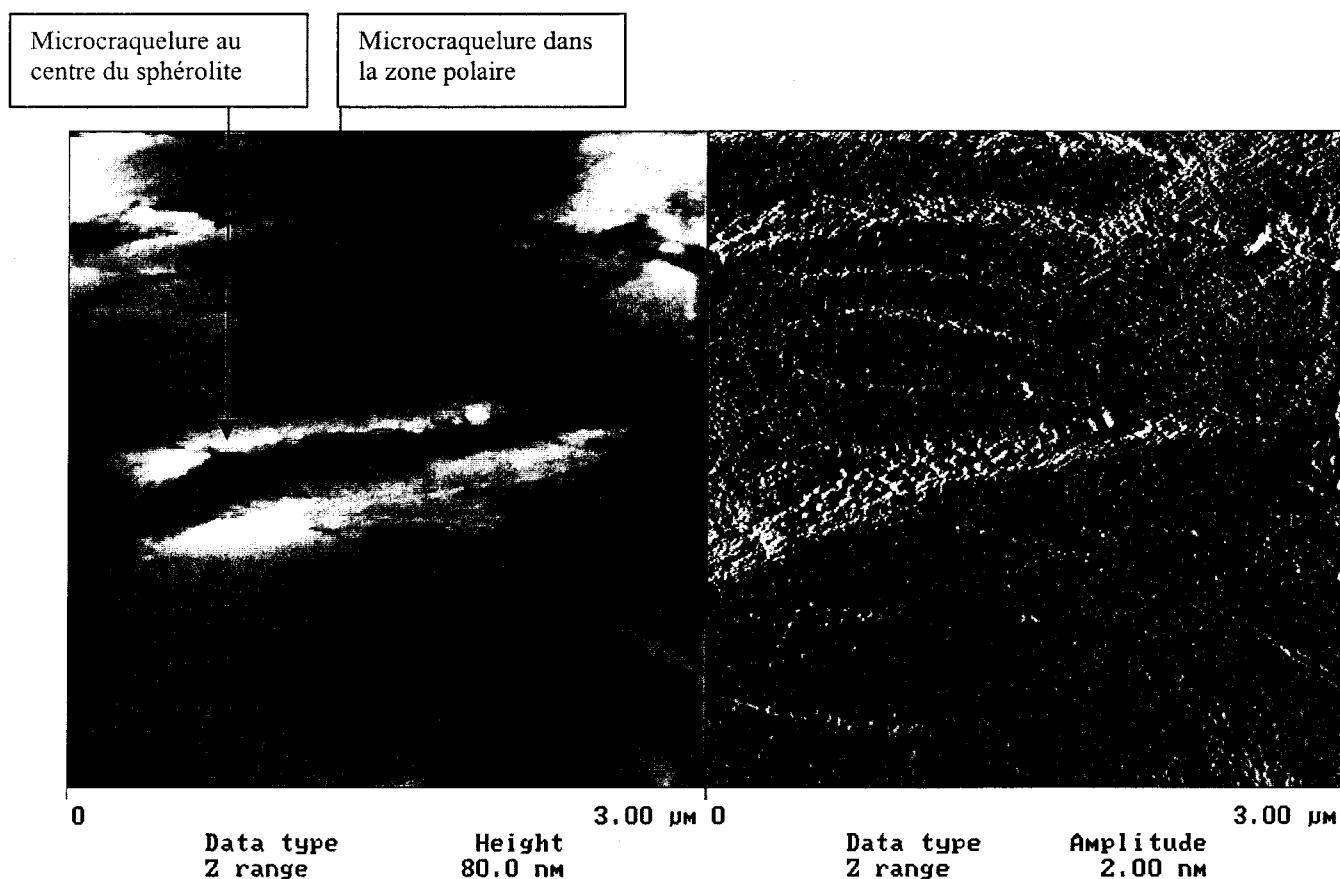


Figure IV.31 : Microcraquelures au centre et dans les parties polaires d'un sphérolite α déformé dans un environnement majoritairement composé de sphérolites β

Contrairement au cas précédent, nous n'observons plus de bandes de cisaillement mais des microcraquelures. Sans prendre en compte les différences de taille des microcraquelures, il est intéressant de remarquer que les formes de ces dernières dépendent de leur emplacement au sein du sphérolite. Ces géométries sont en fait gouvernées par la direction des lamelles par rapport à l'axe de contrainte uniaxiale appliquée.

Dans les sphérolites de structure α , les lamelles 'mères' s'organisent radialement par rapport au centre de nucléation. Il n'y a pas de lamelles torsadées.

Ainsi, au centre du sphérolites, les lamelles sont quasi perpendiculaires à l'axe de traction. Il se produit donc des mécanismes de séparation interlamellaire menant ensuite à l'ouverture d'une microcraquelure de direction pratiquement perpendiculaire à l'axe de traction.

Dans les zones polaires, les lamelles sont sur la tranche et parallèles à l'axe de sollicitation. La séparation interlamellaire n'apparaît pas mais on observe du nanocraquelage lamellaire. Ces nanocraquelures s'initient selon un plan contenant l'axe des chaînes de chaque lamelle cristalline, c'est-à-dire à 90° par rapport aux faces de la lamelle. On va donc tout

d'abord 'nanocraqueler' les lamelles qui sont parallèles à l'axe de traction uniaxiale et initier ainsi une microcraquelure. Cette dernière se propagera ensuite de proche en proche sur les lamelles suivantes, selon un plan contenant l'axe de leur chaîne. Ce mécanisme de propagation est donc responsable de la forme en arc de cercle des microcraquelures.

Ce type de déformation est différent de celui observé par Aboulfaraj et al [6] dans le cas des sphérolites α provenant d'échantillons massifs, contenant 50% de structures sphérolitiques α et 50 % de structures sphérolitiques β , déformées de façon uniaxiale. Dans ces échantillons, les sphérolites α se déformaient de façon très hétérogène, par microcraquelage menant à la formation de craquelures intra- et intersphérolitiques, dégénéralant rapidement en fissures.

La figure IV.32 résume l'ensemble des mécanismes de plasticité observé sur les sphérolites α .

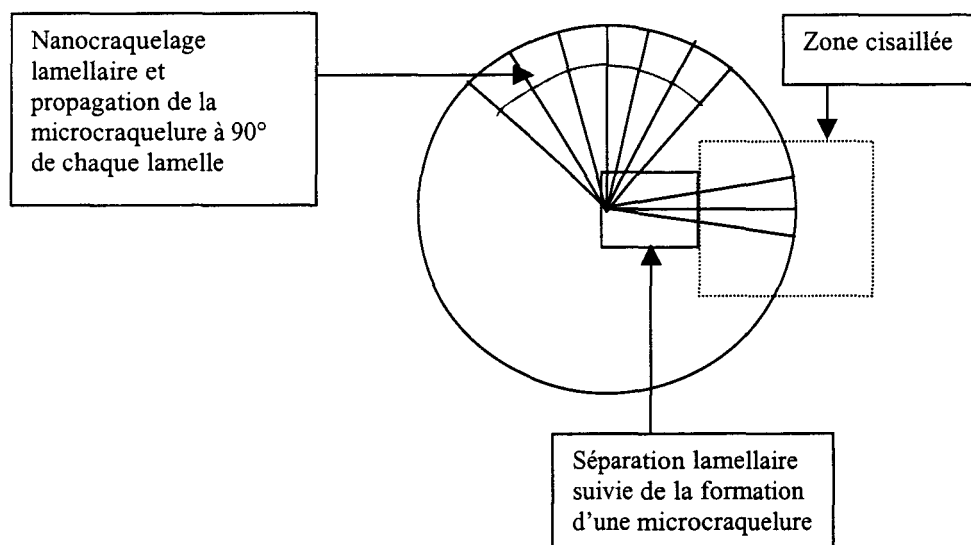


Figure IV.32 : Mécanismes de déformation observés sur les sphérolites α déformés en traction uniaxiale dans un environnement majoritairement composé de sphérolites β .

Au niveau de l'évolution de la forme sphérolitique au cours de la déformation, les sphérolites vont donc passer d'une forme circulaire à une forme ellipsoïdale. A un taux de déformation plus élevé, il y aura propagation latérale et longitudinale des microcraquelures et désagrégation de la structure sphérolitique en blocs cristallins (groupe de lamelles radiales et tangentiels non déformés) reliés entre eux par des structures fibrillaires (cf figure IV.33). Ces structures fibrillaires ne sont pas distinctement visibles à cette échelle, mais nous avons vérifié leur existence dans une étude à plus petite échelle comme le montre la figure IV.33bis.

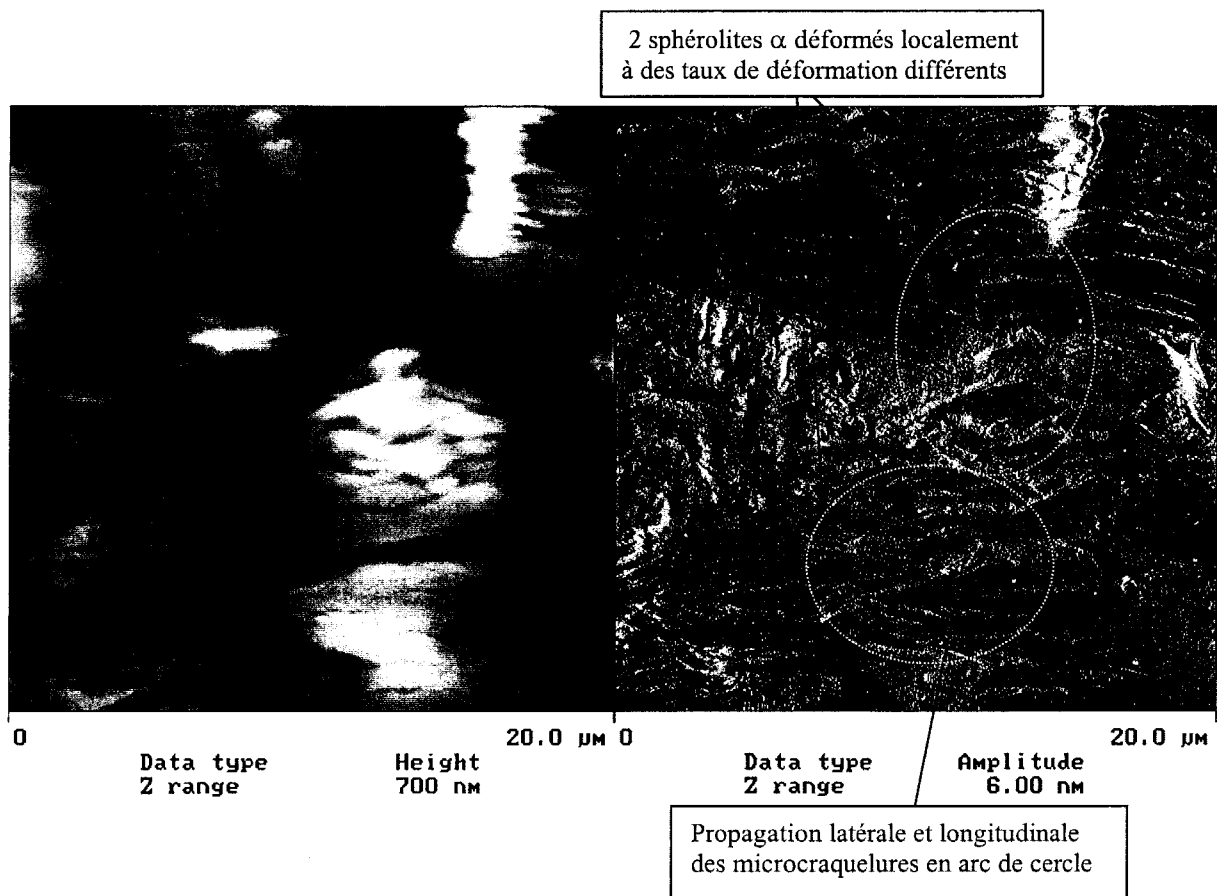


Figure IV.33 : Coalescence de microcraquelures des zones polaires des sphérolites α

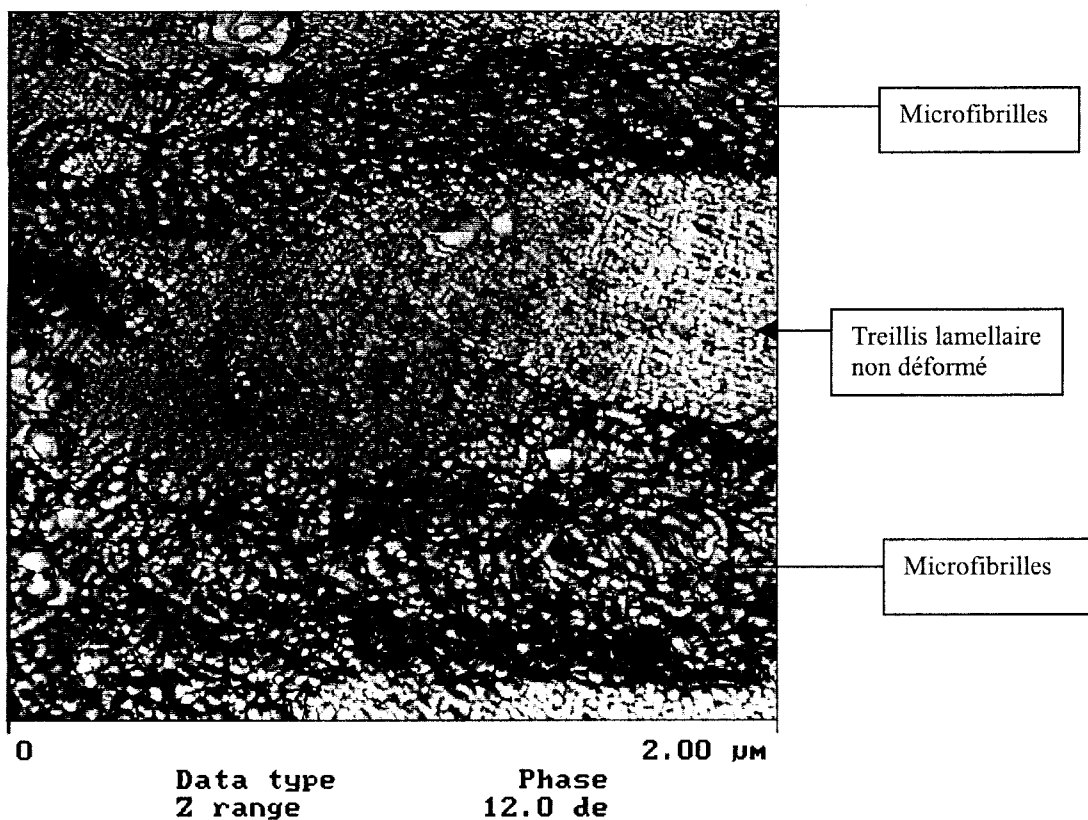


Figure IV.33bis : Microcraquelures dans une zone polaire d'un sphérolite α déformé

Le mode de déformation des sphérolites α dans un environnement essentiellement composé de structures sphérolitiques β est donc beaucoup plus homogène et ductile que celui adopté lorsque l'environnement est composé de 50% de structures α et 50% de structures β [6]. Dans ce dernier cas, les sphérolites α montrent un comportement de microcraquelage dégénéralant rapidement en fissuration. Le pourcentage des structures en présence ainsi que la taille élevée de sphérolites (100 μm) est probablement responsable de cette différence comportementale avec nos échantillons. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion et interprétation des résultats expérimentaux.

Nous allons revenir maintenant succinctement sur la présence de liens intercrystallins et de quadrites α au sein des structures β , et examiner leur comportement lors de la déformation.

Influence mécanique locale des 'décorations' de structures α sur les structures β

Comme nous l'avons déjà précisé, les structures β peuvent ne pas être totalement 'vierges'. Par un processus de cristallisation secondaire (chapitre II, §III.2.2), il est possible de rencontrer des 'décorations' par des quadrites α , des zones intra et interlamellaires β . Ces dernières, peu nombreuses, ont une influence négligeable au niveau du comportement mécanique macroscopique d'un film. Néanmoins, nous allons voir qu'à une échelle très locale, ces structures peuvent se démarquer mécaniquement du reste de leur environnement.

La figure IV.34 représente la structure qu'adopte ces entités cristallines lors d'une déformation par traction uniaxiale. On peut aussi se reporter à la figure IV.26, où le même type de surcroissance α a été repéré.

Concernant les surcroissances quadritiques sur les lamelles à plat, on constate qu'elles ne semblent pas gêner le processus de microcraquelage intensif, même localement. Ceci n'est pas étonnant car les quadrites sont de petites tailles par rapport à lamelles β , et de faible épaisseur (généralement, l'épaisseur de la quadrite n'excède pas celle d'1 lamelle).

Cependant, au niveau des liens intercrystallins décorés par des treillis lamellaires α , on peut noter que ces derniers semblent provoquer une sorte de consolidation locale des structures β , ou plutôt des liens intercrystallins étirés reliant les lamelles cristallines β . On remarque en effet, sur les images IV.26 et IV.33, que de nombreuses microcraquelures sont générées par séparation lamellaire dans les lamelles β situées autour de la zone considérée, mais que ce même processus ne s'enclenche pas entre les lamelles β dont les liens intercrystallins étirés sont 'décorés' par des structures α . Cette surcroissance doit donc consolider ces liens, empêchant localement la séparation interlamellaire, initiée lors de la contraction thermique (chapitre II, §III.2.2, figures II.20 et II.21), de se poursuivre.

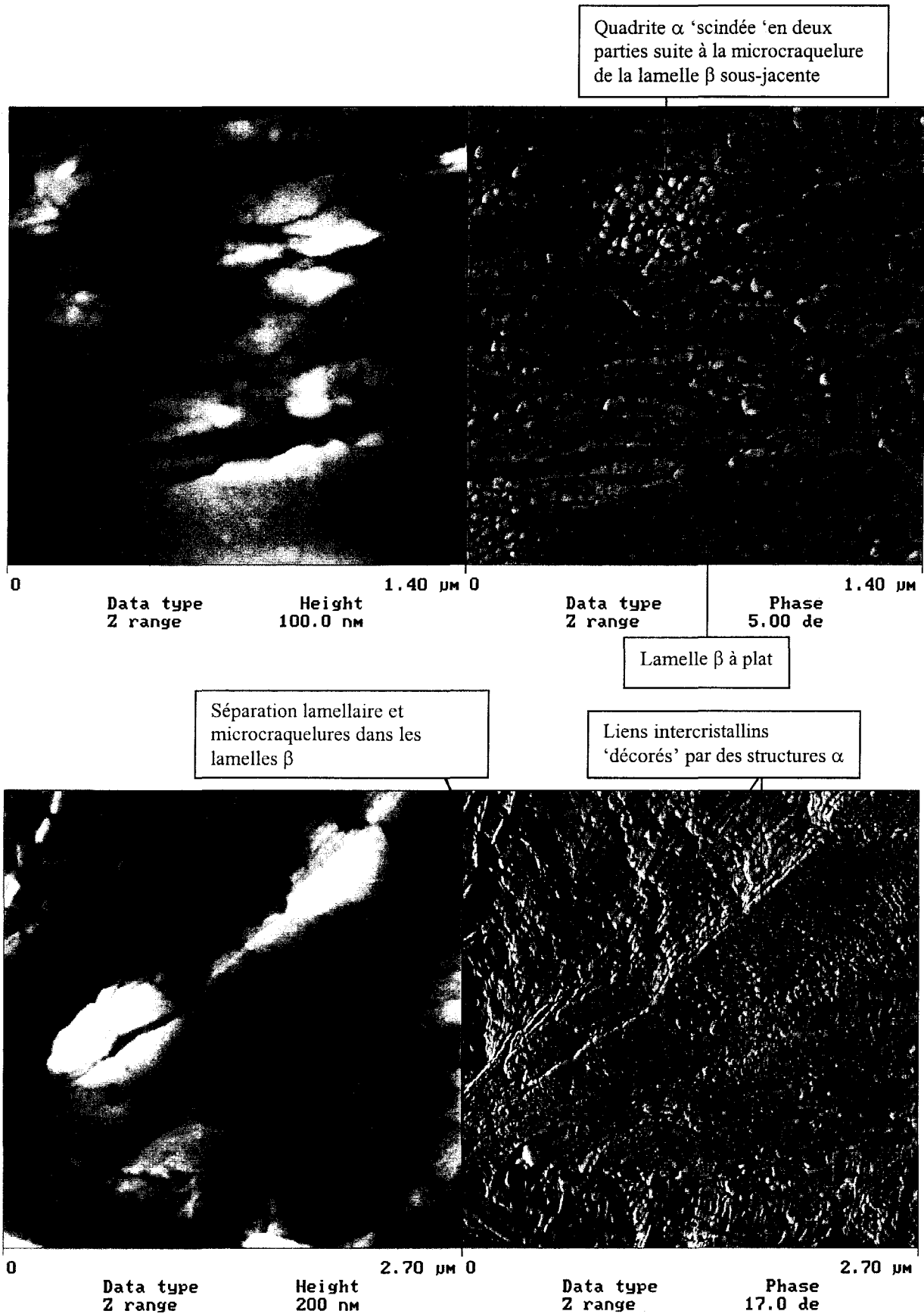


Figure IV.34 : Déformation des structures α dans les zones inter et intralamellaires des structures β .

Nous avons donc localement une bonne vérification des conclusions obtenues par Aboulfaraj et al [6], qui indiquent que les sphérolites α supportent une déformation élastique à des taux plus élevés que les sphérolites β . Nos observations montrent qu'à une échelle lamellaire ces propriétés mécaniques semblent vérifiées.

Remarque importante : Sans prendre en compte le mécanisme de déformation locale de ces structures 'contaminantes', il est important de savoir qu'elles existent avant même la déformation. Cette constatation aura d'autant plus de valeur lorsque l'on abordera le problème d'une éventuelle transformation des structures β en structure α lors de la déformation. Cette remarque est faite en référence à certaines publications scientifiques [10, 11] stipulant que les structures que nous venons d'étudier proviennent de la déformation plastique et sont les preuves d'une transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Nous savons maintenant que ceci est loin d'être le cas.

Maintenant que nous avons répertorié l'ensemble des phénomènes de plasticité dans les films de polypropylène isotactique majoritairement β , nous allons nous concentrer sur la transformation des structures lamellaires en structures fibrillaires.

I-6. Etude et caractérisation des mécanismes de transformation fibrillaire

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le mécanisme de déformation dominant dans les sphérolites de structures β est le microcraquelage intensif. Ce processus de déformation conduit à transformer les structures lamellaires provenant de la cristallisation en une structure fibrillaire orientée dans la direction de l'axe de sollicitation. Comme nous l'avons exposé au chapitre I § III, il est maintenant reconnu que chaque microfibrille est composée de blocs cristallins reliés entre eux par des parties liantes de phase amorphe. Les microfibrilles peuvent elles-mêmes être interconnectées par des liens dits 'interfibrillaires' provenant de liens intercrystallins (cf chapitre I).

Bien que la morphologie finale des fibrilles soit acceptée de tous, les différentes étapes menant à leur formation est loin d'être un débat totalement clos.

Au cours de cette étude, nous allons examiner tout d'abord l'organisation globale des structures fibrillaires observées à la surface des films déformés. Nous essaierons de comprendre pourquoi nous observons deux types d'organisation fibrillaire dépendant de l'orientation des lamelles d'origine par rapport à la surface et à l'axe de sollicitation.

Ensuite, nous nous intéresserons à la structure interne des microfibrilles. Nous verrons que la microscopie à force atomique se révèle être un moyen d'observation particulièrement adapté à ce type d'étude et qu'elle nous permet de mesurer les longues périodes, dans l'espace direct, avec une relative précision, mais aussi les dimensions des blocs cristallins composant les microfibrilles.

Finalement, afin de mieux appréhender le processus de transformation fibrillaire, nous exposerons les mesures expérimentales que nous avons obtenues sur les microfibrilles en comparaison avec des travaux effectués dans les années 70 par Peterlin et al. [12, 13]

I-6-1. Morphologies globales des structures fibrillaires dans les sphérolites β déformés

Comme nous l'avons succinctement noté dans le paragraphe IV.1.4.1, les structures fibrillaires ne présentent pas la même organisation entre elles selon l'orientation des lamelles cristallines β par rapport à la surface.

La figure IV.35 représente les deux organisations fibrillaires distinctes que nous avons détectées.

L'image A présente une structure fibrillaire 'conventionnelle' où l'on voit apparaître des microcavités, et des liens interfibrillaires en nombre relativement important reliant tangentiellement les microfibrilles entre elles. Ce type d'organisation fibrillaire provient de la transformation par microcraquelage de lamelles ayant des axes de chaînes perpendiculaires à la surface.

L'image B présente une structure fibrillaire assez spéciale, qui se caractérise par l'absence de microcavités entre ses microfibrilles .

Néanmoins, la largeur latérale des microfibrilles dans les deux cas est similaire et égale à 40 ± 4 nm.

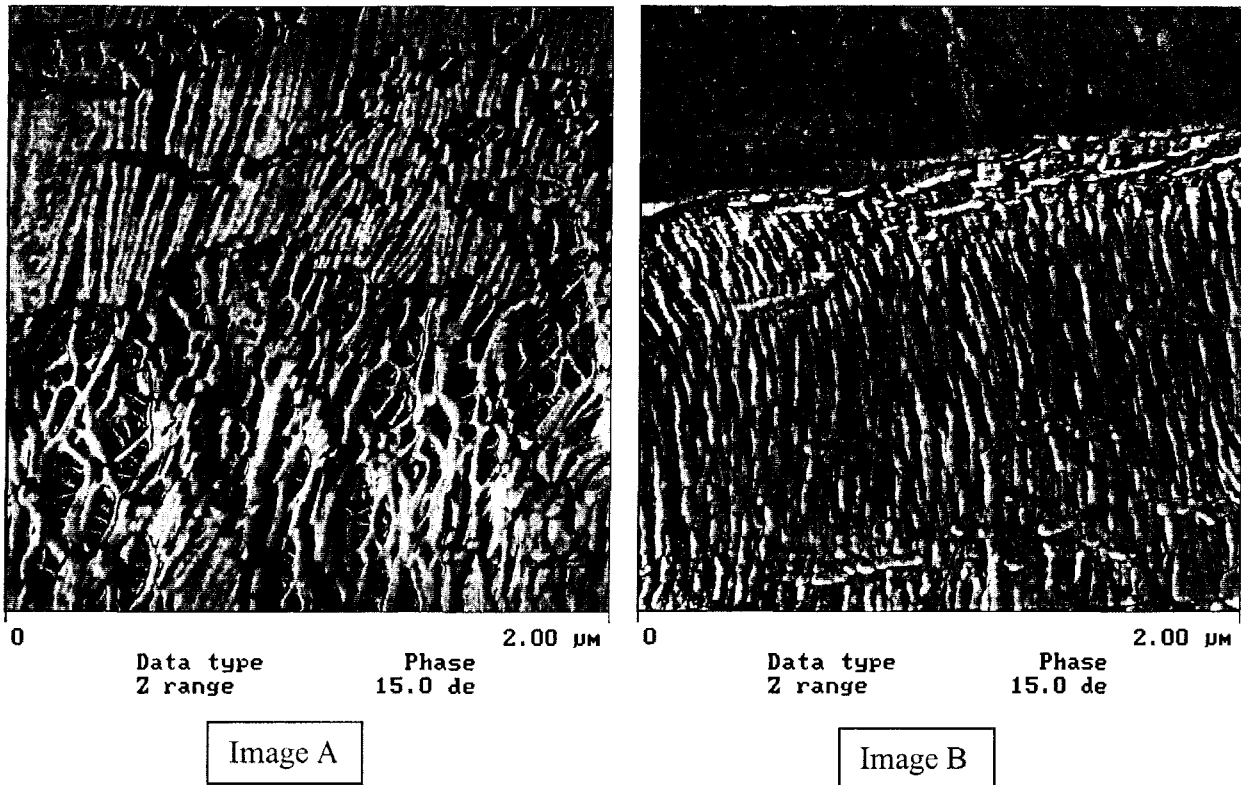


Figure IV.35 : Comparaison de l'organisation fibrillaire en fonction de l'orientation des lamelles par rapport à la surface et l'axe de traction

Comme les largeurs fibrillaires sont identiques dans les deux cas de figure, il est peu probable que ce soit le mécanisme de transformation fibrillaire qui soit la cause de cette organisation fibrillaire différente.

Il faut plutôt considérer avec soin d'une part la disposition des lamelles par rapport à la surface et d'autre part le fait que l'on visualise ces structures après la relaxation complète de l'échantillon.

En effet, dans le cas des lamelles se trouvant à plat par rapport à la surface (Image B), il s'agit de la première lamelle cristalline apparaissant à la surface : donc seule sa face inférieure est solidaire de ses proches voisines, sa face supérieure restant libre. De par cette disposition particulière, en se référant au mécanisme de formation des microfibrilles (cf chapitre I § III), on comprend l'absence de microvides à la surface. Ceux-ci ne sont pas visibles car ils se forment juste en dessous de la structure fibrillaire que nous visualisons (cf schéma IV.36). De plus, la structure fibrillaire est fortement rejetée en contre-bas par rapport

niveau moyen de la surface. Ce dénivelé est montré sur la figure IV.37. Il est évident que cette allure en 'corde à linge détendue' est due à la relaxation de microfibrilles après déformation.

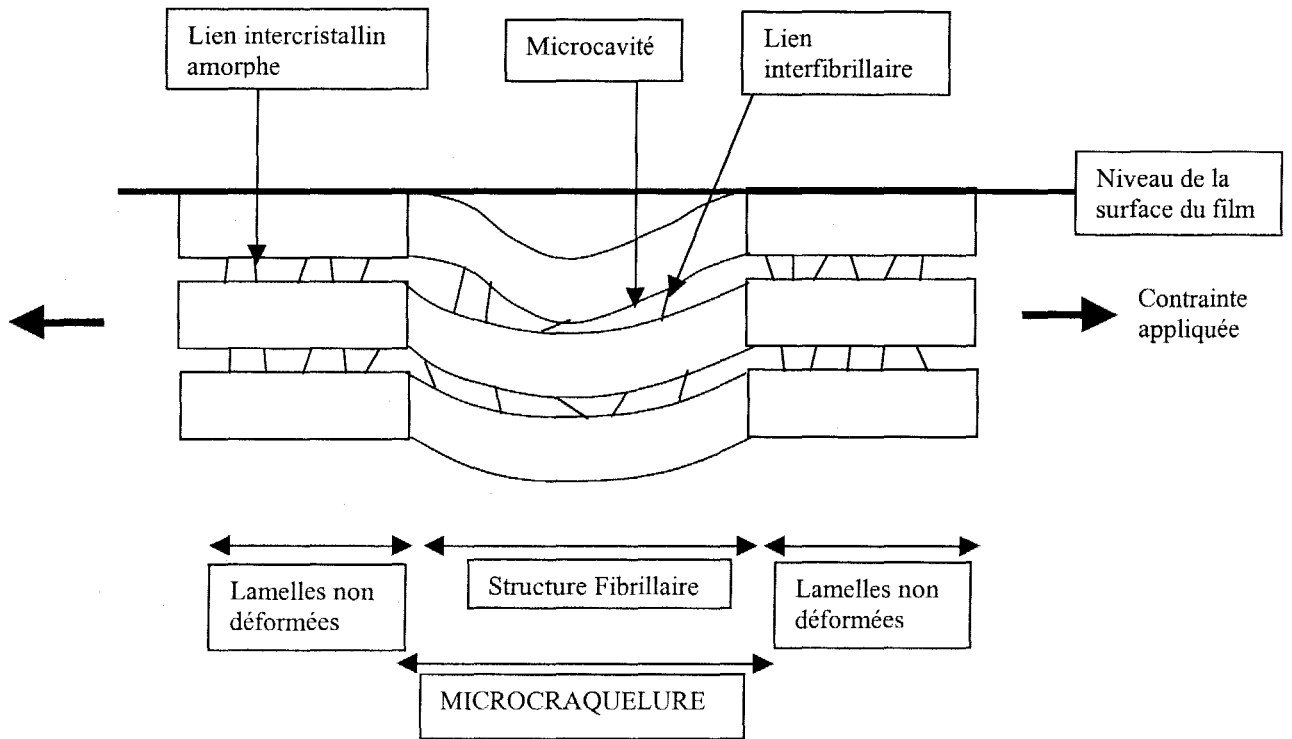


Figure IV.36 : Schéma simplifié de l'allure des structures d'une microcraquelure dans le cas où les lamelles se présentent à plat par rapport à la surface.

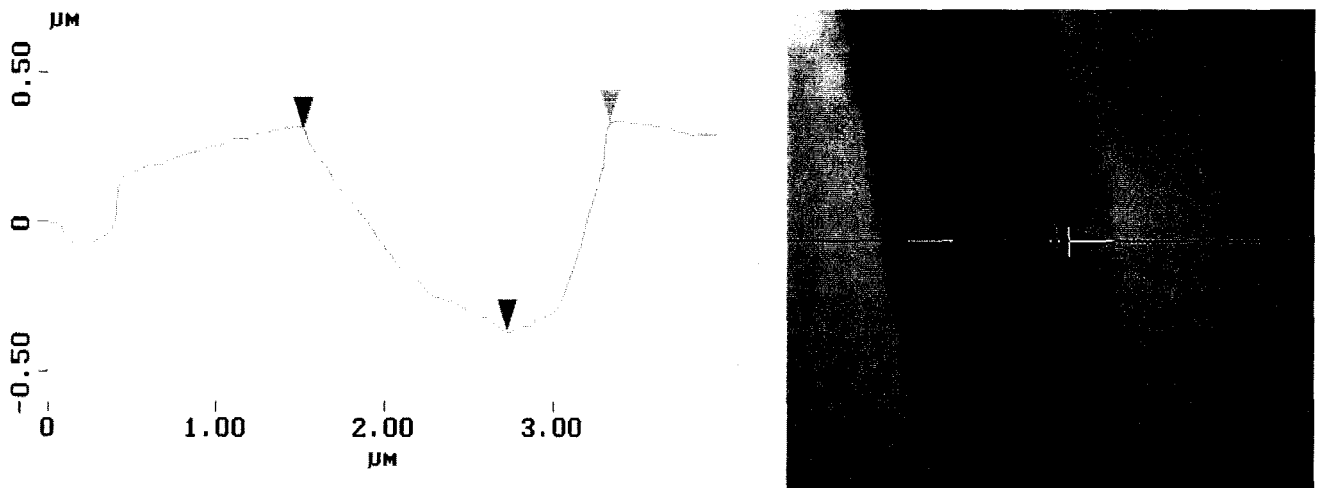


Figure IV.37 : Coupe transversale d'une microcraquelure traversant la première lamelle à plat par rapport à la surface.

Nous venons donc de voir pourquoi les microfibrilles s'organisaient de façon différente selon la disposition des lamelles d'origine par rapport à la surface. Néanmoins, le mécanisme général de transformation des lamelles en fibrilles n'est pas en cause ici et ne dépend pas de l'orientation des lamelles. *En effet, un point très important est de constater que la diamètre des microfibrilles est constant (à vitesse de traverse et température de déformation fixée ici respectivement 0,5mm/min et 20°C) et ceci quelle que soit l'orientation des lamelles d'origine par rapport à l'axe de traction.*

Nous allons nous intéresser maintenant à la structure interne des microfibrilles.

I-6-2. Structure interne des microfibrilles

*Dans toute cette étude concernant la structure interne des microfibrilles, l'axe de traction uniaxiale sera disposé dans la direction **horizontale** par rapport aux images de microscopie à force atomique.*

La figure IV.38 représente la morphologie des microfibrilles à petite échelle.

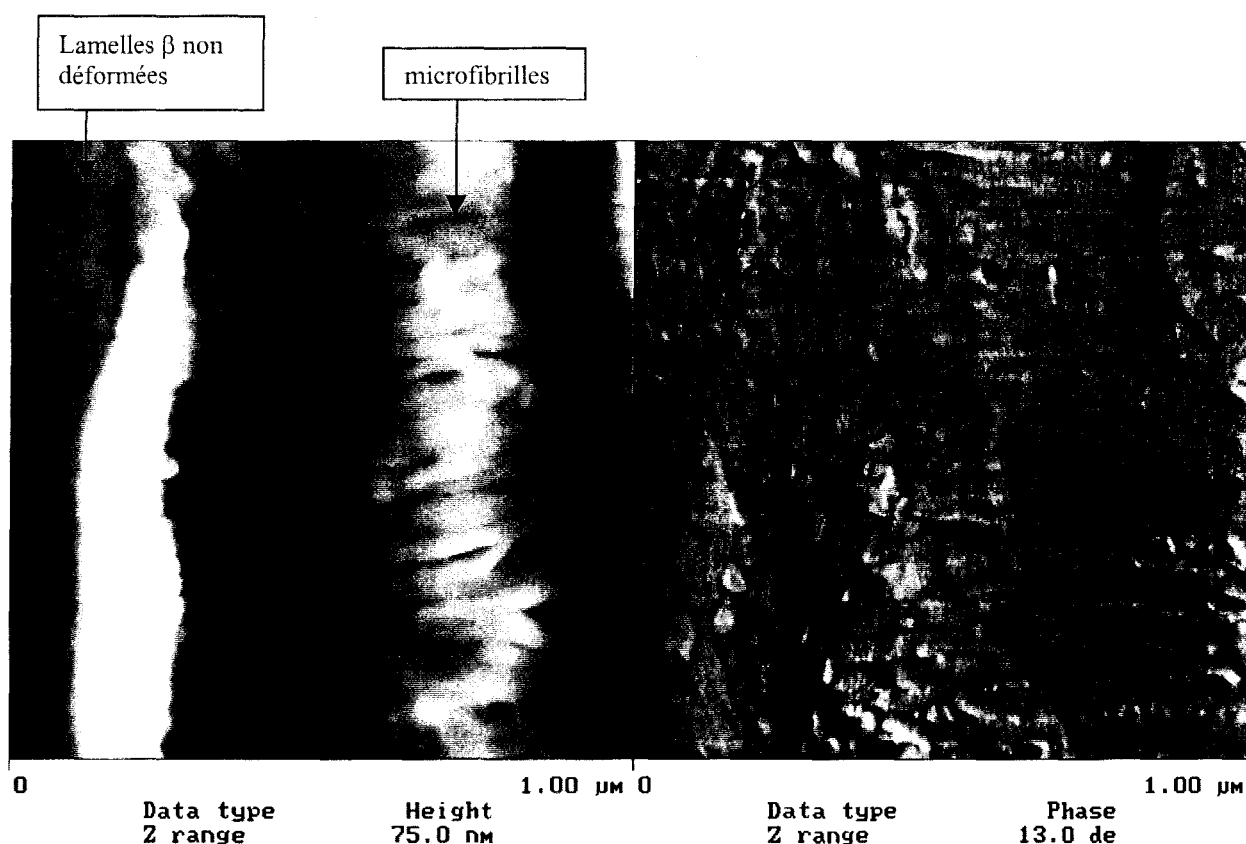


Figure IV.38 : Morphologie interne des microfibrilles provenant de la transformation fibrillaire de lamelles β . (Film déformé à 20°C, à une vitesse de 0.5 mm/min, taux de déformation imposé de 100%).

Les microfibrilles proviennent d'une transformation fibrillaire se déroulant au niveau des lèvres d'une microcraquelure traversant une lamelle à plat. Nous avons privilégié ce type de structures fibrillaires au cours de cette étude car elle présente, comme nous avons pu le constater, peu voire pas de microcavités, par conséquent le relief moyen est relativement peu accidenté sur de petites surfaces. Ceci facilite donc l'investigation par microscopie à force atomique. Néanmoins, nous avons vérifié que la structure que nous observions, ainsi que les grandeurs mesurées étaient identiques dans le cas d'une organisation fibrillaire 'conventionnelle' avec de nombreuses cavités (même si l'acquisition des images dans ce cas est nettement plus difficile).

Sur la figure IV.38, on remarque que les images 'hauteur' et 'phase' ne présentent pas le même type d'informations. Les images de 'phase' font clairement ressortir, avec une très bonne définition latérale, une structure périodique dans chaque microfibrille. Cette structure n'apparaît pas clairement sur les clichés 'hauteur'. Cette différence de résolution latérale s'inscrit directement dans le cadre de notre étude sur l'interprétation des contrastes dans les images de M.FA. (cf chapitre III). Les images de 'phase', de par leur mode d'acquisition, permettent dans notre cas, de faire ressortir des détails topographiques avec une très bonne définition latérale. Dans le cas des images 'hauteur' ces détails sur les microfibrilles qui ont localement un très faible dénivelé relatif par rapport au dénivelé moyen de la surface sont 'noyés' dans le relief moyen de la zone balayée.

Il faut cependant bien prendre en compte qu'au niveau topographique, seules des mesures latérales sont réalisables sur les images 'phase' (cf chapitre III).

Cette structure périodique que nous observons sur les images 'phase' au niveau des microfibrilles est en bon accord avec le modèle structural des fibrilles proposé par Peterlin [13]. On retrouve bien un empilement de blocs cristallins de même taille (largeur et longueur) alignés dans la direction de sollicitation uniaxiale. Ces blocs sont reliés entre eux par de la phase amorphe. La figure IV.39 présente plus clairement cette morphologie spécifique.

Grâce à ces images, il nous est possible de mesurer les longues périodes des microfibrilles mais aussi la taille des blocs cristallins et donc d'en déduire l'épaisseur de la phase amorphe liante.

Remarque : la largeur des blocs cristallins est prise dans la direction perpendiculaire à l'axe de traction, et la longueur dans la direction parallèle.

Pour un échantillon déformé, à température ambiante (20°C) et à une vitesse de traverse de 0,5mm/min, nous avons trouvé :

Longue période des microfibrilles: $11 \pm 1,5$ nm

Longueur des blocs cristallins : 10 ± 1 nm

Largeur des blocs cristallins (=largeur de la microfibrille) : 40 ± 4 nm

Epaisseur de la couche amorphe liante : ≈ 1 nm

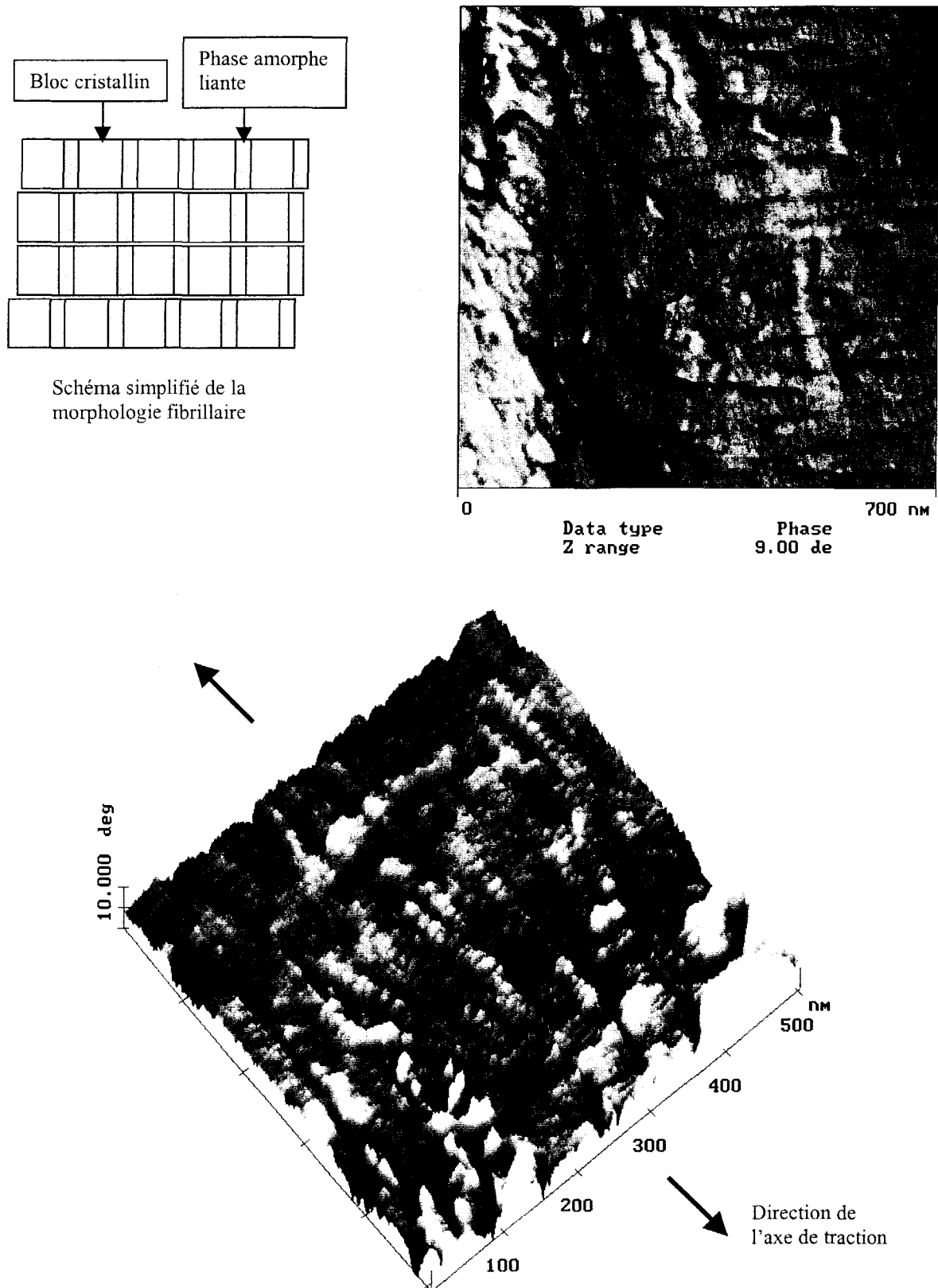


Figure IV.39 : Morphologie interne des microfibrilles. L'image tridimensionnelle présentée ici révèle clairement la périodicité bloc cristallin-phase liante amorphe (Attention : la dimension verticale de cette vue de détail tridimensionnelle ne contient aucune information sur la topographie verticale des microfibrilles (cf chapitre III))

On remarquera donc que la phase amorphe liant les blocs cristallins est extrêmement confinée entre ces derniers.

Nous venons de voir que la microscopie à force atomique nous donnait accès à plusieurs informations. Elle nous permet de mesurer les longues périodes des lamelles cristallines non déformées, mais aussi les longues périodes des microfibrilles.

Face aux mesures que nous avons réalisées, nous pouvons remarquer que la longue période des microfibrilles (11 nm) est totalement différente de celle des lamelles cristallines (35 nm). Cela laisse donc supposer qu'il se produit un réarrangement des chaînes macromoléculaires lors du processus de transformation lamellaire en structure fibrillaire. C'est à ce processus de transformation que nous allons nous intéresser dans le paragraphe suivant, à travers l'étude de l'évolution de la longue période des microfibrilles en fonction de la température.

I-6-3. Evolution de la longue période des microfibrilles en fonction de la température de déformation

Le processus de transformation de lamelles cristallines en structures fibrillaires est un mécanisme qui suscite encore de nombreuses questions. En 1967, Peterlin et al [12, 13] montrent très clairement, à partir d'une étude en rayons X, que la longue période des microfibrilles dans les échantillons massifs de polymères semi-cristallins est intimement liée à la température de déformation, et ne dépend absolument pas de la longue période des lamelles cristallines d'origine. Ce résultat semble donc mettre en évidence qu'il existerait un phénomène de 'fondu partiel – recristallisation' au cours de la transformation d'une structure lamellaire en une structure fibrillaire, qui effacerait totalement la mémoire des arrangements cristallins présents avant déformation.

Comme ces expériences ont été majoritairement effectuées sur des échantillons de polypropylène isotactique de structure α et que nous avons accès directement, grâce à la microscopie à force atomique, aux grandeurs définissant la longue période (lamellaire et fibrillaire), il nous a semblé intéressant de reproduire ces dernières à la fois sur des films de PPI de structure α ainsi que sur les films majoritairement β , et de comparer nos résultats à ceux obtenus par Peterlin et al [12].

Conditions expérimentales

Nous avons utilisé deux sortes de films. Les films obtenus à partir de polypropylène isotactique nucléé β par cristallisation induite avec substrat polyimide contenant 90% de structures sphérolitiques β et les films de polypropylène isotactique sans agent nucléant β ne contenant que des sphérolites α (cristallisation effectuée par refroidissement lent à 10°C/min). Une seule vitesse de traverse a été utilisée. Elle est toujours de 0,5mm/min. Le taux de déformation est de 100%.

Deux températures de déformation ont été sélectionnées : 20°C et 100°C. Ces dernières sont celles utilisées également par Peterlin et al [12].

L'observation a été effectuée après relaxation et trempe, des éprouvettes de déformation, à allongement constant.

Longues périodes et épaisseurs des lamelles cristallines avant déformation

Films majoritairement β

Épaisseur des lamelles β : 30 ± 3 nm

Longue période : 35 ± 3 nm

Films de PPI α

Épaisseur des lamelles radiales : 22 ± 3 nm

Longue période / lamelles radiales α : 24 ± 3 nm

Remarque : ① Les longues périodes des lamelles radiales α ont été mesurées sur les parties lamellaires non déformées des microcraquelures présentes dans les sphérolites α déformés, situées au niveau des épaulements de la striction localisée sur l'éprouvette. De plus, ces mesures ont été effectuées sur des treillis lamellaires peu denses, ce qui permet ainsi de rencontrer des lamelles radiales côte à côte, sans qu'il y ait de lamelles tangentielles entre elles.

② Les taux de cristallinité mesurés localement par M.F.A. sont de $85 \pm 9\%$ pour les structures β et de $90 \pm 9\%$ pour les structures α . Les taux de cristallinité mesurés par D.S.C. sont de l'ordre de 70% respectivement pour les 2 structures. On remarque que même en prenant les marges d'erreurs maximales des mesures locales de M.F.A., nous ne retrouvons pas totalement une partie commune avec les taux de cristallinité obtenus par D.S.C.. Ces divergences proviennent d'une part de l'échelle différente des mesures, globale et moyenne pour la D.S.C. et locale pour la M.F.A. mais certainement plus du mode de mesure spécifique à la M.F.A.. En effet, il est fort probable qu'un phénomène de convolution de la pointe avec les arrangements lamellaires 'masquent' un certain pourcentage de phase amorphe notamment la phase amorphe 'liée' (proche des cristallites). Dans ce cas, la proportion relative de cristal présent dans les arrangements lamellaires semi-cristallins sera surévaluée.

Quelques informations sur l'organisation fibrillaire dans les films de structure α , déformés à 20°C, et à un taux de déformation de 100%.

Au niveau macroscopique, comme nous l'avons observé précédemment, les films de structure α présentent une striction localisée. Les structures cristallines à l'intérieur de cette dernière ne sont plus composées que de microfibrilles et de quelques petites parties lamellaires non déformées. La morphologie sphérolitique a totalement disparu dans cette zone

du fait du taux de déformation très élevé dans cette partie de l'éprouvette. Ici donc la structure fibrillaire est très localisée et elle s'étend sur toute la longueur de la striction, alors que dans les éprouvettes β , déformées à un même taux de 100%, les microfibrilles sont localisées dans les microcraquelures au sein des sphérolites.

La figure IV.40 représente l'allure des structures fibrillaires dans la striction localisée des éprouvettes α et dans une microcraquelure d'une lamelle à plat β .

Concernant les microfibrilles à l'intérieur de la striction de l'éprouvette α , on remarquera que celles-ci sont serrées les unes contre les autres du fait de la contraction volumique à l'intérieur de la striction. Les microfibrilles contiennent aussi des petits fragments cristallins non déformés. Ces derniers sont en grande partie des portions de lamelles tangentielles non déformées.

C'est dans ce type de structure fibrillaire que nous avons mesuré les longues périodes des microfibrilles provenant de lamelles cristallines α .

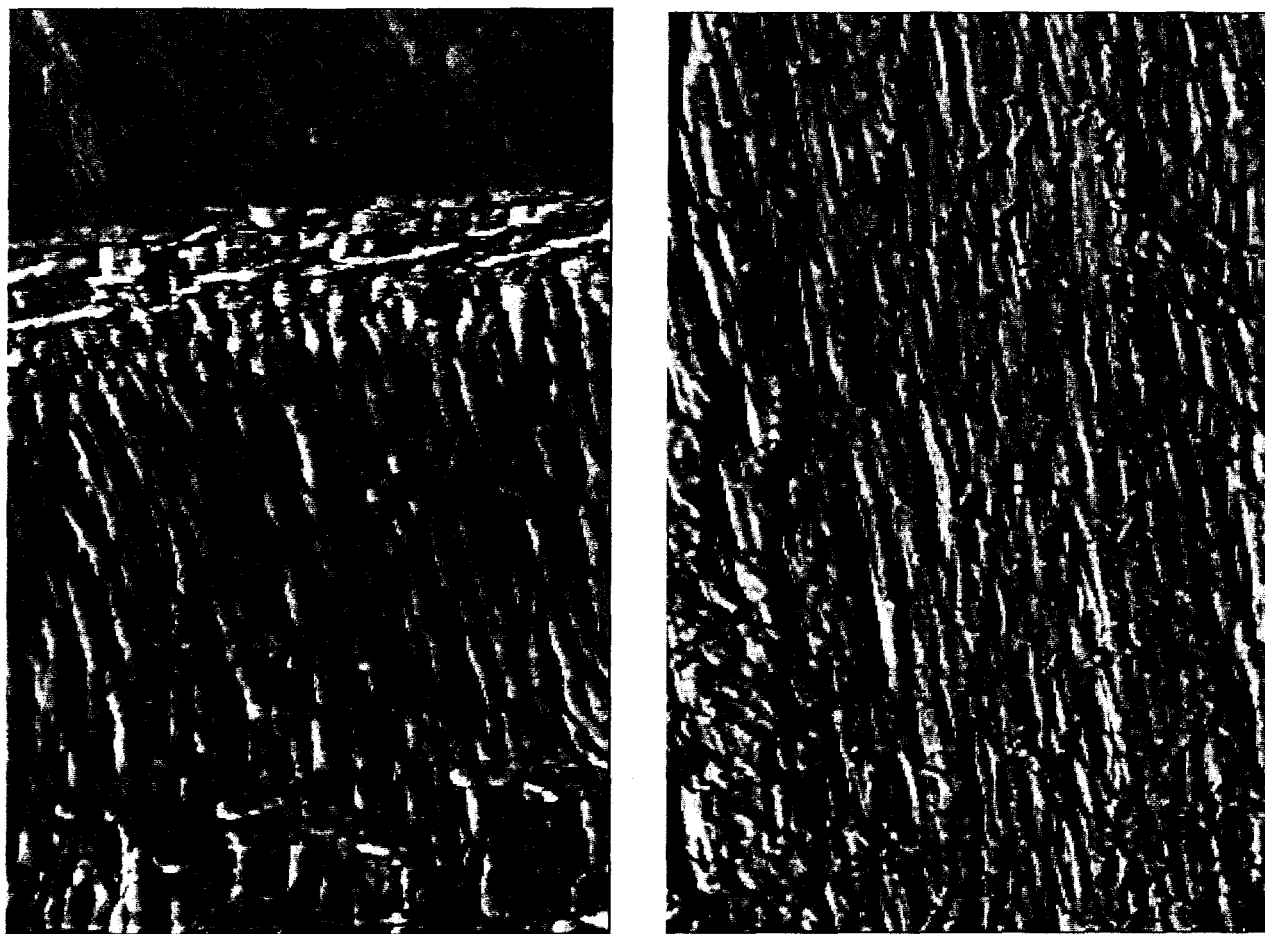


Figure IV.40 : Structure fibrillaire présente au centre de la striction d'éprouvette de déformation α (à droite) et dans une microcraquelure d'une lamelle à plat β (à gauche). (axe de traction vertical). Image de 'Phase'. Echelle ($1 \times 2 \mu\text{m}$).

On note aussi, pour une même vitesse de traverse (0,5 mmin) et pour une même température de déformation (20°C), que le diamètres des microfibrilles (largeur latérale) ne sont pas les mêmes entre les deux structures. Nous avons mesurées 40 ± 4 nm (§ I.6.1) pour la largeur latérale des microfibrilles provenant de lamelles β , et nous avons mesuré 30 ± 3 nm pour les largeurs latérales de microfibrilles provenant de structures α .

Effet de la température (100°C) sur l'aspect des structures fibrillaires

L'organisation des microfibrilles, lorsque la déformation est effectuée à une température de 100°C est différente de celle observée à 20°C. La morphologie globale de la structure fibrillaire est beaucoup plus 'uniforme' que celle observée précédemment. Dans ce cas précis, il devient difficile de discerner distinctement chaque microfibrille individuelle, comme le montre la figure IV.41. Ce changement de morphologie globale se retrouve aussi bien dans les éprouvettes des films de PPI α que β .

Du fait de la température de déformation plus élevée, la phase amorphe interlamellaire et les molécules intracristallines possèdent une plus grande mobilité, et permettent notamment un meilleur arrangement interfibrillaire.

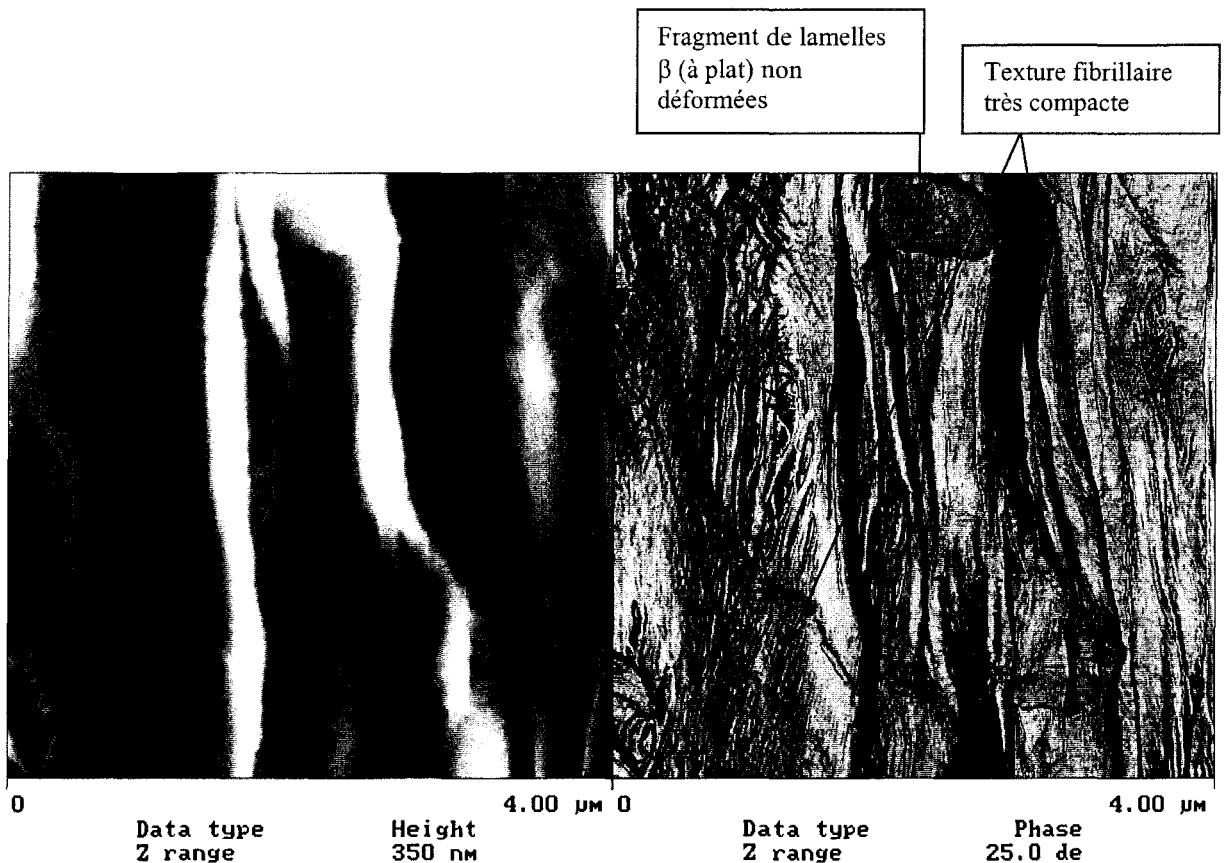


Figure IV.41 : Morphologie fibrillaire dans une craquelure à l'intérieur d'un sphérolite β . (Axe de traction vertical).

La figure IV.42 représente à une échelle très locale les diverses structures internes des microfibrilles en fonction de la nature des lamelles d'origine et des températures de déformation. On remarque que les images de 'phase' font toujours apparaître les empilements périodiques des blocs cristallins à l'intérieur des microfibrilles. Cependant les longueurs moyennes de ces blocs ne semblent pas être les mêmes selon la température de déformation.

La figure IV.43 donne un exemple de mesure des longueurs des blocs cristallins effectuée sur les différentes images de 'phase'. Les mesures de la longue période ont été effectuées de manière similaire, mais en calculant la distance horizontale entre le centre de 2 blocs cristallins successifs. Cela revient à mesurer, sur le profil des figures IV.43, la distance horizontale entre le sommet de 2 pics successifs (1 pic = 1 bloc cristallin).

Le tableau ci-dessous regroupe les mesures expérimentales que nous avons obtenues lors de l'étude statistique ainsi que ceux obtenus par Peterlin et al [12].

	Lamelles de structure α		Lamelles de structure β	
	L.p. = 24 ± 3 nm		L.p. = 35 ± 3 nm	
	Tdef = 20°C	Tdef = 100°C	Tdef = 20°C	Tdef = 100°C
L.p. fibrilles (1)	$11,5 \pm 1,5$ nm	$16,5 \pm 1,5$ nm	$11 \pm 1,5$ nm	$16 \pm 1,5$ nm
L.p. fibrilles (2)	10,5 nm	15,7 nm	-	-

L.p. = longue période

(1) = nos mesures expérimentales par M.F.A.

(2) = mesures expérimentales par R.X. obtenues par Peterlin et al [12]

Chaque valeur de longue période est la moyenne provenant d'une centaine de mesures. Ces dernières ont été réalisées sur des microfibrilles différentes de plusieurs microcraquelures (éprouvette β), ou de striction localisée différente (cas des éprouvettes α). Nous avons aussi pris soin de bien positionner nos axes de coupes transversales suivant la direction des microfibrilles.

De plus, nous avons pu constater que les valeurs de longues périodes que nous avons obtenues étaient identiques dans des microfibrilles provenant d'éprouvettes β étirées à 100%, 200% et 400% (stade de durcissement sur les courbes $\sigma=f(\epsilon)$). Il en est de même pour des microfibrilles localisées dans la striction des éprouvettes α et dans les épaulements de la striction (à cet endroit, présence de larges blocs cristallins non déformés reliés entre eux par des microfibrilles).

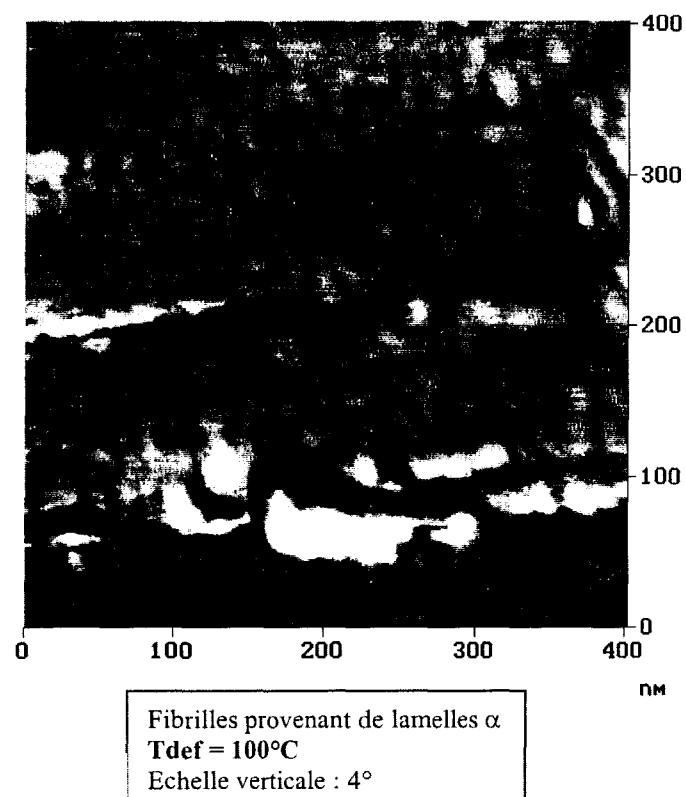
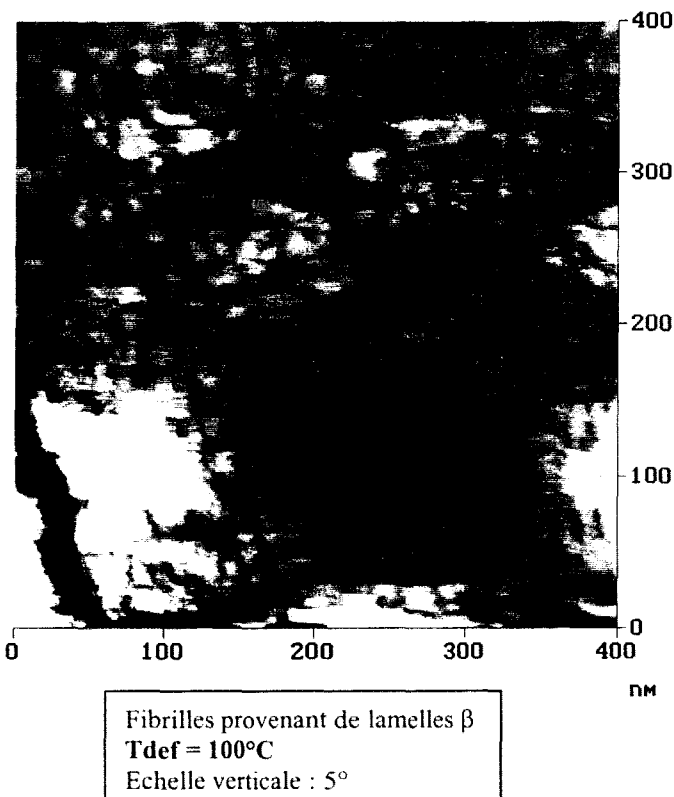
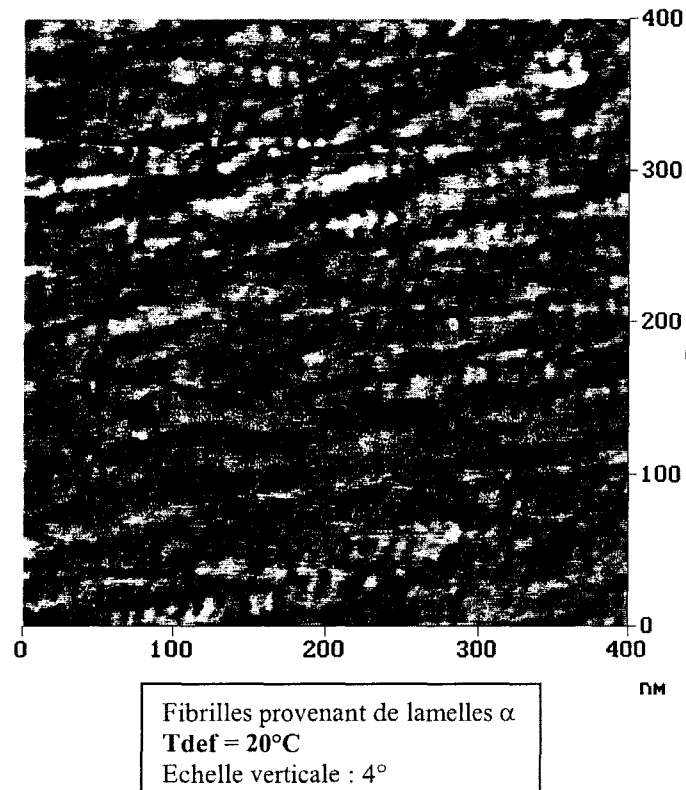
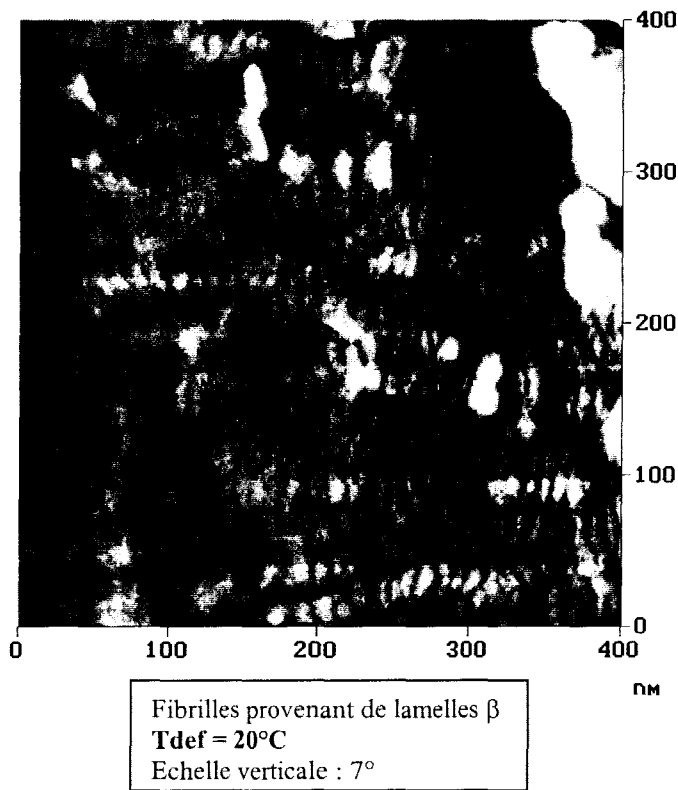


Figure IV.42 : Structures internes des microfibrilles en fonction de la nature cristallographique des lamelles d'origine et de la température de déformation

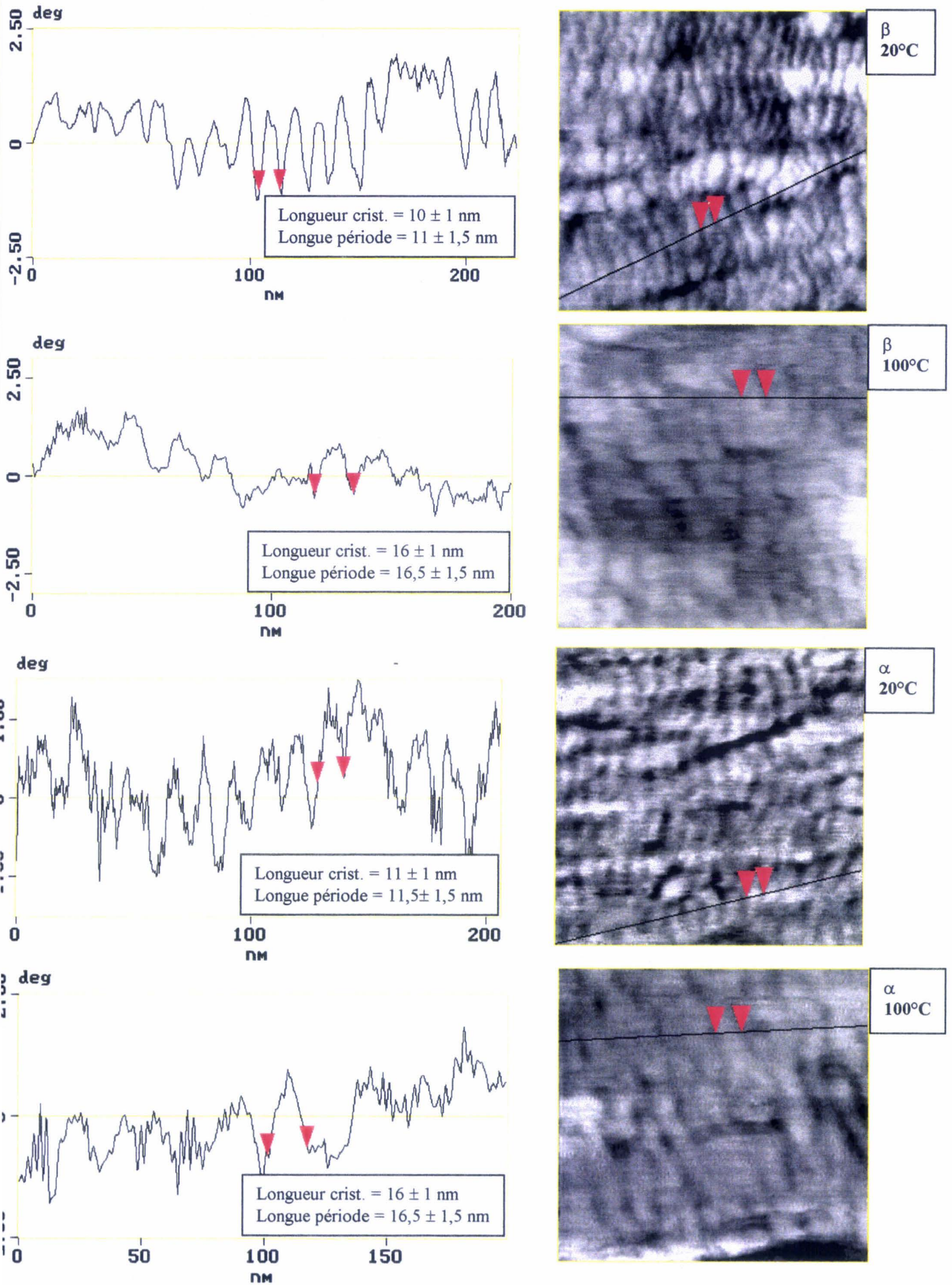


Figure IV.43 : Exemples de prise de mesures sur la largeur des blocs cristallins et résultats de l'étude statistique sur les différentes fibrilles

Concernant nos mesures expérimentales de longue période des microfibrilles effectuées sur les films de polypropylène isotactique α , on se rend compte, aux incertitudes près, que ces dernières sont quasi-similaires à celles obtenues par Peterlin.

De plus, les mesures de longues périodes effectuées sur les microfibrilles des films de polypropylène isotactique majoritairement β , sont identiques à celles obtenues sur les microfibrilles provenant de structures lamellaires α .

De ces résultats nous pouvons déduire un certain nombre d'hypothèses.

- ① La température de déformation joue un rôle important dans le mécanisme de transformation fibrillaire. En dualité avec la contrainte appliquée, elle gouverne la longueur des blocs cristallins et donc le réarrangement des chaînes à l'intérieur de ceux-ci.
- ② En considérant respectivement chaque structure cristalline, le mécanisme de transformation lamelles \rightarrow fibrilles efface la longue période des lamelles cristallines.
- ③ La longue période des microfibrilles provenant de lamelles cristallines ayant des structures cristallographiques différentes (α ou β) est la même.

Face à cette dernière remarque, on s'aperçoit que l'on rentre dans un autre domaine de recherche d'actualité. Les blocs cristallins composant les microfibrilles sont composés de chaînes macromoléculaires repliées. La question qui se pose est : ce repliement s'effectue-t-il selon une maille cristallographique bien définie type α ou selon un registre plus désordonné du type smectique ? Cela nous amène aussi à soulever le problème d'une éventuelle transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ lors du processus de fibrillation à partir des lamelles β ?

Nous discuterons de ces points dans le chapitre suivant, en regard de différents travaux effectués sur ce sujet.

Néanmoins, dans notre étude par microscopie à force atomique, il nous est impossible actuellement de répondre avec certitude à cette question, car l'indice nous permettant de différencier les 2 structures du polypropylène isotactique réside dans la morphologie très spécifique en quadrite de la structure α . Or dans le cas des blocs cristallins des microfibrilles cette structure n'apparaît pas!

Une étude prospective par rayon synchrotron I.R. est envisagée. Elle nous permettra peut-être d'apporter des éléments de réponse à ce problème de transformation de phase.

On peut aussi remarquer que, si la structure interne des microfibrilles est la même pour les deux structures les largeurs latérales des microfibrilles diffèrent, pour les mêmes conditions de déformation. Nous avons mesuré 40nm pour les microfibrilles provenant de structures β et 30nm pour les microfibrilles provenant de structure α .

Comme les lamelles β sont plus épaisses (30nm) que les lamelles α (22 nm), on peut se demander si cette différence n'est pas à l'origine du diamètre respectif des microfibrilles.

Cependant, on aussi s'interroger sur le rôle éventuel joué dans ce phénomène par une différence de densité d'enchevêtrements entre les 2 structures α et β .

Nous reviendrons sur ces hypothèses dans le chapitre V.

La figure IV.44 résume schématiquement nos résultats, et nous servira de base lors de la discussion de nos travaux expérimentaux.

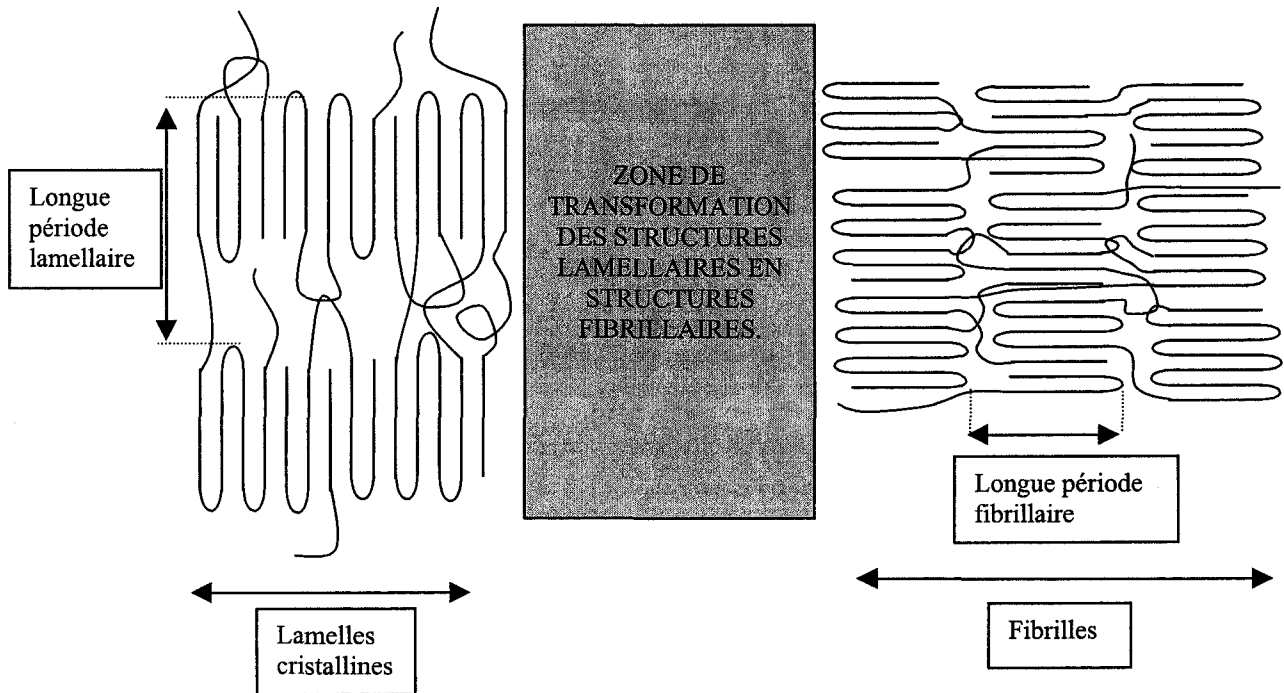


Figure IV.44 : Schéma récapitulatif

CHAPITRE IV

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] Plummer, J.G.H., Kausch, H.-H., *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 2047
- [2] Tjong, S.C., Shen, J.S., Li, R.K.Y., *Polym. Eng. Sci.* **36(1)** (1996) 100
- [3] Karger-Kocsis, J., *Polym. Bull.* **36** (1996) 119
- [4] Shi, G., *Makromol. Chem.* **190** (1989) 907
- [5] Labour, T., Thèse, Ecole centrale de lyon, n°99ISAL0012 (1999)
- [6] Aboulfaraj, M., G'Sell, C., Ulrich, B., Dahoun, A., *Polymer* **36** (1995) 731
- [7] Schultz, J., Prentice-hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1974)
- [8] Schultz, J., *Pol. Eng. Sci.* **24** (1984) 770
- [9] Castelein, G., Thèse, Université de Lille I (1996)
- [10] Li, J.X., Cheung, W.L., Chan, C.M., *Polymer* **40** (1999) 2089
- [11] Li, J.X., Cheung, W.L., Chan, C.M., *Polymer* **40** (1999) 3641
- [12] Peterlin, A., *J. Polym. Sci. Part A2*, **7** (1969) 1275
- [13] Peterlin, A., *J. Mat. Sci.* **6** (1971) 490

CHAPITRE V

Discussion sur les mécanismes
de plasticité dans le
polypropylène isotactique β

CHAPITRE V : DISCUSSION SUR LES MECANISMES DE PLASTICITE DANS LE POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE β

I – Pourquoi les structures α et β du PPI ne se déforment pas de façon identique?	196
II. Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et cristalline du polypropylène isotactique.....	204
III – Bibliographie du chapitre V.....	213

Introduction

Suite à l'étude expérimentale exposée dans le chapitre IV, nous avons remarqué que le mécanisme dominant de déformation plastique des structures cristallines β est le microcraquelage intensif et multiple. Ce processus de plasticité mène à une transformation de la structure lamellaire à une structure fibrillaire ultraorientée. L'organisation des microfibrilles entre elles, ainsi que leur structure interne dépend très fortement de la température de déformation.

De plus, le microcraquelage présent dans les échantillons déformés de polypropylène isotactique β n'est pas endommageant. C'est un phénomène stable. Ce 'multicraquelage' permet d'éviter d'une part la transformation précoce d'une craquelure en fissure (par rupture des fibrilles), mais aussi la concentration de déformation entre craquelures voisines qui mènerait à la formation d'une macrocraquelure, dégénéralant ensuite en fissure (comme il est possible de le rencontrer dans les structures cristallines α [1]).

Nous avons pu cependant observer, que des sphérolites α déformés au sein d'un environnement essentiellement composé de sphérolites β , se comportent de façon assez ductile (craquelage non endommageant) et montrent même des traces de cisaillement local. Ces observations sont différentes de celles rapportées par Aboulfaraj et al [1], lors de l'étude, par microscopie électronique à balayage, des mécanismes de déformation des sphérolites α dans des échantillons massifs de PPI (contenant 50% de structures α et 50% de structures β) en traction uniaxiale. Les précédents auteurs ont remarqué que les sphérolites α se déformaient élastiquement à des taux de déformation plus élevés que les sphérolites β , mais qu'il apparaissait très rapidement un phénomène de craquelage dégénéralant en fissuration. Ces fissures se propageaient aussi bien au centre qu'à la périphérie des sphérolites. Ils n'ont de plus pas noté la présence de cisaillement, même à une échelle très locale. Nous discuterons de ces différences comportementales dans la suite.

Néanmoins, l'originalité comportementale si marquée entre les deux structures cristallines d'un même matériau est assez surprenante. A l'aide des travaux déjà existants (cf chapitre I) et de nos résultats expérimentaux déterminés dans le chapitre précédent, nous allons essayer de mieux comprendre la raison de cette différence, mais aussi d'appréhender pourquoi les structures β ont intrinsèquement une si grande capacité d'accommodation de la déformation plastique par microcraquelage. Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement au mécanisme de microcraquelage à une échelle plus locale : comment est-il initié, comment se propage-t-il, comment crée-t-on des microfibrilles...?

I. Pourquoi les structures α et β du PPI ne se déforment pas de façon identique?

Nous allons exposer les arguments permettant de comprendre pourquoi les structures β , contrairement aux structures α peuvent se déformer par un mécanisme d'ouverture multiple de microcraquelures.

Aspect microstructural

Afin d'expliquer la différence comportementale entre les 2 structures (et morphologies) α et β du polypropylène isotactique, il convient de s'intéresser en premier lieu à leurs *propriétés microstructurales respectives*.

Au niveau cristallographique, les mailles des 2 structures sont différentes. La structure α est une maille monoclinique, et la structure β une maille trigonale 'frustrée'. La structure α possède donc une compacité plus importante de ses chaînes macromoléculaires à l'intérieur de sa maille cristallographique que la structure β .

Dans la maille β , comme les hélices sont plus espacées et ont des orientations azimuthales différentes, on peut déduire que les liaisons de Van der Waals entre les groupements latéraux des hélices 3_1 seront plus fortes dans les arrangements cristallographiques α que β . Ce raisonnement comparatif est possible car les deux structures sont composées d'hélices comportant le même type d'atomes et de groupements latéraux.

D'autre part, du fait de l'arrangement plus compact des chaînes macromoléculaires, on peut s'attendre à ce que la dureté du cristal provenant de la structure cristallographique α soit plus grande.

Des essais par nanoindentation réalisés par T.Labour [2] sur des structures α et β , avec des taux de cristallinité identiques, ont montré *que les sphérolites β possèdent bien une dureté inférieure de 10% à celle des sphérolites α* .

Jacoby et al [3], de leur côté, ont mis en évidence *que les cristallites β possèdent une plus grande mobilité moléculaire intracristalline que les cristallites α* . Ces essais ont été réalisés par spectrométrie mécanique. La mobilité moléculaire intracristalline est assimilée à la diffusion de défauts cristallins à l'intérieur des lamelles cristallines.

Au niveau de la cinétique de cristallisation, on sait que la vitesse de croissance des lamelles β est plus élevée que celle des lamelles α . En s'appuyant sur le modèle de cinétique de croissance lamellaire développé par Hoffman (cf chapitre I § I.4), on peut donc supposer que les repliements non adjacents et non rentrants sont plus importants dans le cas des cristallites β . Cela suppose aussi que le nombre de liens intercristallins sera plus élevé entre 2 lamelles β que 2 lamelles α [3]. Selon ce raisonnement, *il est donc probable qu'il existe une*

meilleure qualité du couplage entre la phase amorphe et la phase cristalline dans le cas de la structure β .

Concernant la nature de ces *liens intercrystallins*, nous englobons sous cette dénomination : *les molécules liantes intercrystallines et les nœuds d'enchevêtrement*.

Le premier type de liaison est celui habituellement formé par des molécules liantes intercrystallines ('tie chains', et 'taut tie chain') (cf chapitre I § I.4). Ces liens sont composés d'une seule chaîne macromoléculaire individuelle passant d'une lamelle à l'autre en traversant la phase amorphe.

Le deuxième type de lien intercrystallin est formé par les nœuds d'enchevêtrement, leur nombre provient directement de la densité d'enchevêtrements d'origine de la pelote statistique du polymère. Cette dernière semble être conservée au cours de la cristallisation (en régime II ou III) (cf chapitre II) [4] et les nœuds d'enchevêtrement sont majoritairement rejetés dans la partie amorphe. On comprend que les nœuds d'enchevêtrement constituent des liens intercrystallins 'double', car ils peuvent transférer localement les contraintes, non pas à deux chaînes macromoléculaires de deux lamelles différentes, mais à 4 portions de chaînes macromoléculaires dans deux lamelles différentes. (cf figure V.1).

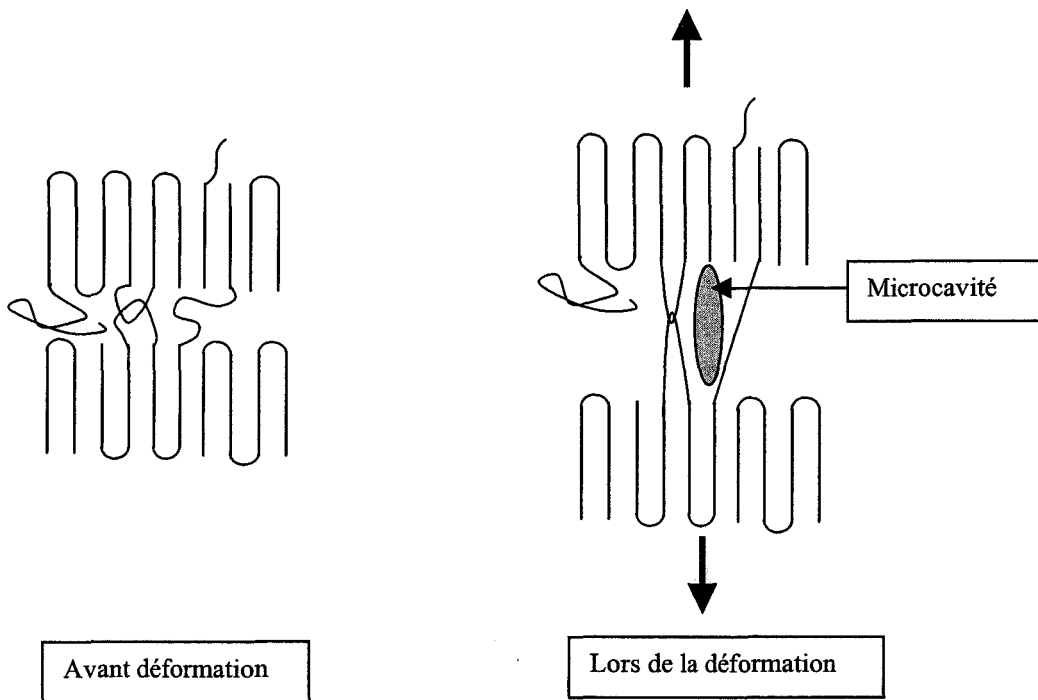


Figure V.1 : Rôle des liens intercrystallins ('tie chains' et 'nœuds d'enchevêtrement') lors de la déformation (stade élastique)

Face à ces constatations, on se rend compte que les structures β possèdent une plus grande mobilité moléculaire intracristalline, ainsi qu'un probable meilleur couplage amorphe-cristal que les structures α . Ces propriétés microstructurales font que l'ensemble des structures lamellaires présentes dans les sphérolites β ont le même potentiel d'accommodation de la déformation plastique. Il sera donc aussi facile dans les structures β d'accommoder cette dernière, soit en continuant de propager le front de croissance d'une microcraquelure déjà formée, soit en ouvrant d'autres microcraquelures à d'autres endroits du sphérolite.

Conséquence des propriétés microstructurales, et des mécanismes de déformation qui en découlent, sur la déformation macroscopique

Au niveau macroscopique, nous avons remarqué que les éprouvettes majoritairement β présentaient un seuil de plasticité plus faible que les éprouvettes α pur (cf Chapitre IV, §IV.1.2.1). Cette tendance peut s'expliquer à l'aide des propriétés microstructurales que nous venons d'examiner ci-dessus. En effet, comme les structures α possèdent une moins bonne mobilité moléculaire intracristalline et moins de liens intercrystallins que les structures β , ces propriétés auront pour conséquence de retarder la déformation plastique dans les cristallites α en maintenant la réponse élastique jusqu'à de plus hauts niveaux de contrainte.

Nous avons aussi noté l'absence de chute de contrainte après le seuil de plasticité dans les courbes $\sigma=f(\epsilon)$ des éprouvettes majoritairement β . Ce phénomène trouve directement son origine dans les propriétés microstructurales et le mécanisme de plasticité qui en découle : le 'multicraquelage'. Ce processus de déformation allie à la fois la création de nouvelles microcraquelures et la propagation des craquelures déjà existantes. Cette dualité permet de dissiper rapidement le champ de contrainte imposé aux structures sans qu'il y ait relaxation de contrainte. Dans le cas des structures α , il est plus coûteux en énergie d'activer les défauts cristallins et d'ouvrir une microcraquelure (seuil de plasticité plus élevé) mais une fois cette dernière ouverte, sa propagation nécessite un taux de contrainte moins élevé (que celui nécessaire pour nucléer une nouvelle microcraquelure) d'où la chute de contrainte après le seuil de plasticité.

Concernant l'ouverture des microcraquelures plus 'tardive' et nettement plus localisée dans les structures sphérolitiques α , certains auteurs ont avancé que la morphologie spécifique en quadrite lamellaire était un facteur causal essentiel [1, 2]. Selon eux, la présence des lamelles tangentielles aurait d'une part tendance à rigidifier les structures lamellaires α , d'autre part d'empêcher la propagation de systèmes de glissement de proche en proche. Sans développer ce point de la discussion que nous aborderons ultérieurement, cette morphologie provenant d'un branchement lamellaire n'est pas pour nous un argument de poids. Une faible mobilité moléculaire et des liens intercrystallins peu nombreux suffisent à expliquer ce comportement plastique.

Avant de discuter des mécanismes locaux (à l'échelle moléculaire) menant à l'ouverture, la propagation de la microcraquelure, nous allons nous concentrer sur la stabilisation de la texture fibrillaire et son éventuelle dégénérescence.

La stabilisation des structures fibrillaires

Aspect statique : taux de déformation respectifs des entités présentes dans une microcraquelure.

Lorsque l'on observe une microcraquelure à un instant précis de la déformation (situation statique) les lèvres de cette dernière sont reliées par des microfibrilles, orientées et étirées la plupart du temps dans une direction parallèle à l'axe de traction.

On assimile souvent une microcraquelure à une microstriction, par analogie au phénomène de striction localisée dans les éprouvettes macroscopiques. Cette comparaison provient du fait que les microcraquelures proposent à une échelle microscopique le même type de structures (morphologiquement différentes et possédant respectivement divers taux de déformation) qu'aux alentours d'une striction localisée macroscopique.

Ainsi les bords de la microcraquelure sont déformés, en se référant à la courbe $\sigma=f(\epsilon)$, à des taux allant du seuil de plasticité à la fin du palier d'écoulement plastique (200% de déformation, ce qui équivaut au taux de déformation naturel du polymère).

Quant à elles, les microfibrilles situées entre les lèvres de la microcraquelure se situent à des niveaux de déformation élevés, où les contraintes qui leur sont appliquées sont certainement équivalentes localement à celles du stade de durcissement des courbes macroscopiques $\sigma=f(\epsilon)$. Généralement, ce stade de consolidation est assimilé, macroscopiquement, à la déformation de la structure fibrillaire qui se produit par des mécanismes de coalescence et de glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres [5].

Il faut préciser dans notre cas, que notre étude par M.F.A. ne nous permet pas d'avoir accès au taux de déformation précis des structures présentes dans les microcraquelures, d'autant plus que l'on visualise des structures fibrillaires qui sont relaxées. Ainsi, même si les microfibrilles étaient, lors de la déformation, collées les unes contre les autres avec des liens interfibrillaires ultraétirés dans la direction de traction, nous observons la plupart du temps des microfibrilles qui ont relaxé, séparées les unes des autres avec des liens interfibrillaires de direction majoritairement perpendiculaire à l'axe de traction.

Aspect dynamique : propagation d'une microcraquelure et critère de stabilité de la structure fibrillaire

Nous considérons maintenant l'évolution de la microcraquelure au cours de la déformation.

Une fois la microcraquelure individuelle formée, plusieurs situations se présentent : soit celle-ci continue à se propager (latéralement et longitudinalement) à une vitesse plus ou moins importante, soit elle dégénère en fissure.

Remarque : cette fissure peut aussi se produire à partir de la dégénérescence d'une craquelure provenant de la coalescence de diverses microcraquelures entre elles.

En fait le critère de stabilité de la propagation d'une craquelure est rempli quand la nucléation du craquelage en aval survient à un niveau de contrainte plus bas que la rupture des microfibrilles en amont [6] (cf figure V.1bis). Il convient donc de s'intéresser à la ténacité des structures microfibrillaires.

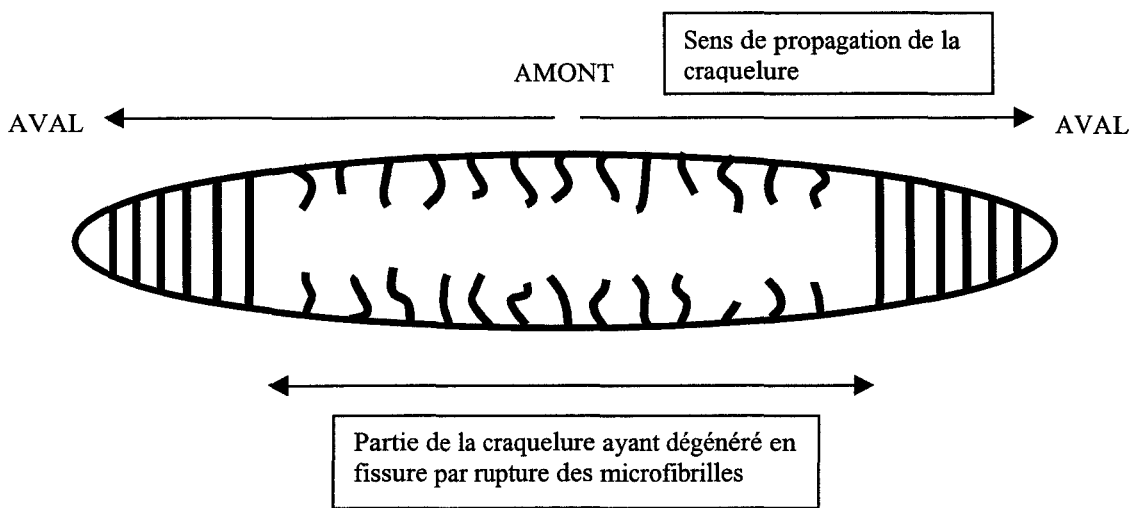


Figure V.1bis : Schéma représentant le mécanisme de dégénérescence d'une craquelure en fissure lorsque le critère de stabilité de la propagation d'une craquelure n'est pas rempli.

Que nous montrent nos résultats expérimentaux concernant la ténacité des fibrilles?

Pour cela, nous pouvons nous référer aux courbes de déformation macroscopique $\sigma=f(\epsilon)$ effectuée en traction uniaxiale (cf chapitre IV § IV.1.2.1), et plus particulièrement au stade de durcissement. A des taux de déformation identiques (>200% de déformation), nous avons remarqué que la déformation des structures fibrillaires provenant de structures lamellaires β se produisait à des taux de contraintes supérieurs à ceux caractérisant les structures fibrillaires provenant de structures lamellaires α . Cela signifie que l'arrangement fibrillaire issu de structures lamellaires β se déforme différemment de celui provenant de structures lamellaires α .

Or nous n'avons pas observé de phénomènes de fissuration des arrangements fibrillaires ou d'amincissement des microfibrilles, même à des taux de déformation macroscopique allant de 400% à 600%. On peut donc supposer que le stade de durcissement correspond à des déplacements coopératifs et des réarrangements de microfibrilles entre elles

et que ce durcissement est gouverné essentiellement par la ténacité des arrangements fibrillaires. Selon cette hypothèse, lorsqu'une microcraquelure est ouverte *dans les structures β , la structure fibrillaire étant relativement résistante, il est plus facile pour les structures lamellaires de continuer à se transformer en fibrilles (soit par propagation du front de croissance de la microcraquelure, soit par ouverture d'une nouvelle microcraquelure) plutôt que de déformer et éventuellement rompre les fibrilles déjà formées.* Le critère de stabilité de la microcraquelure est ainsi respecté.

Ces déductions sont d'ailleurs en bon accord avec nos observations microscopiques concernant le mécanisme de multicraquelage dans les structures β (cf chapitre IV).

De plus, d'après les courbes de déformation macroscopique $\sigma=f(\epsilon)$, si l'on suppose que le durcissement est gouverné essentiellement par la ténacité des arrangements fibrillaires, les structures fibrillaires provenant de structures lamellaires α sont donc moins 'résistantes' que celles provenant de lamelles β . Celles-ci ont plus de chance de se rompre et de mener à la formation d'une fissure précoce que dans le cas de microcraquelures β . Nous discuterons ultérieurement des critères structuraux pouvant expliquer cette différence de ténacité des structures microfibrillaires entre les 2 structures du polypropylène isotactique.

Individualisation de la déformation à l'échelle sphérolitique dans les structures β

Comme nous venons de le rappeler, il est aussi facile pour les structures β , d'accommoder la déformation plastique, en continuant de propager une microcraquelure longitudinalement ou/et latéralement, qu'en initiant une nouvelle microcraquelure. Ces processus dissipateurs d'énergie semblent nécessiter des niveaux de contrainte équivalents et faibles.

Ces propriétés jouent un rôle très important aux frontières intersphérolitiques. En effet, quand un 'obstacle' s'oppose à la propagation latérale, comme cela est le cas aux limites intersphérolitiques où la plupart du temps les orientations lamellaires diffèrent de part et d'autre de la frontière, plutôt que de dissiper le champ de contrainte par une rupture précoce des microfibrilles par exemple, ce dernier sera dissipé par une extension longitudinale de la microcraquelure ou par l'initiation de nouvelles microcraquelures (cf chapitre IV §IV.1.4.2).

Ainsi, tel que nous l'avons remarqué lors de notre étude microscopique, la dimension transversale des microcraquelures dans les structures β ne dépassera pas celle d'un diamètre sphérolitique, d'où un mécanisme de déformation 'individualisé' au sein de chaque sphérolite.

En résumé de cette partie, nous venons donc d'exposer quelles sont les propriétés microstructurales permettant aux structures β de stabiliser de façon plus efficace leur mécanisme de déformation plastique par 'multicraquelage' par rapport aux structures α . Les structures β possèdent une meilleure mobilité intracristalline, et probablement un meilleur couplage amorphe-cristal que les structures α . Les structures fibrillaires provenant de

structures lamellaires β se déforment à des taux de contrainte plus élevés que les structures fibrillaires provenant de structures lamellaires α .

Le multicraquelage dans les sphérolites β : un mécanisme de plasticité intrinsèque?

Nous avons observé que le multicraquelage se montrait très présent et efficace dans des échantillons contenant 90% de structures β . Cette constatation va à l'encontre de l'hypothèse faite par T.Labour [2], stipulant que l'absorption considérable d'énergie due aux structures β n'était efficace uniquement lorsque les sphérolites β pouvaient être considérés comme des inclusions dans une matrice composée de sphérolites α . Il indiquait qu'une structure sphérolitique β seule n'est plus le siège de concentrations de contraintes favorisant le multicraquelage. Par conséquent, il en déduisait qu'il existait certainement une concentration optimale en sphérolites β , garantissant un maximum d'absorption d'énergie, compte tenu notamment du recouvrement des champs de contrainte (induisant une intensification du craquelage), donc de la distance entre sphérolites β .

Notre étude montre clairement que la dissipation des divers champs de contraintes dans les sphérolites β , se fait toujours par un processus de microcraquelage intensif même si l'environnement de ces derniers est majoritairement constitué de sphérolites β .

Nous pensons donc que le multicraquelage est le mécanisme de déformation dominant et intrinsèque aux structures β et que celui-ci se produit quel que soit le taux de structures α présents dans l'échantillon.

Remarque : Nous partageons cependant l'avis de T. Labour, qui considère que les sphérolites β , s'ils sont en minorité par rapport aux sphérolites α , peuvent être considérés comme étant des inclusions très dissipatrices d'énergie, assimilables à des nodules élastomériques introduits dans une matrice rigide. Dans ce cas, un sphérolite β a tendance à attirer une fissure se propageant dans les sphérolites α et à développer un surcroît de craquelage, ce qui provoquera un retard de la fissuration résultant de l'énergie absorbée par le craquelage supplémentaire [2].

La structure lamellaire α en quadrite empêche-t-elle le cisaillement coopératif?

Comme nous l'avons déjà précisé dans l'introduction de ce chapitre, selon plusieurs auteurs [1, 2], la présence des lamelles tangentielles aurait pour rôle de rigidifier la structure lamellaire et d'empêcher la propagation de proche en proche des bandes de cisaillement. Nous ne sommes pas de cet avis et plusieurs raisons nous portent à le croire.

Tout d'abord, concernant la rigidité lamellaire accrue de par la structure en quadrite, ces conclusions ont été tirées à partir de modèles de branchement lamellaire qui ne sont maintenant plus valables (modèles de Padden et Keith, et de Khoury, cf figure I.12 chapitre I

§ II.1) mais aussi peut-être en ne considérant pas précisément la nature du contact épitaxique. En effet, Lotz et al [7] ont rectifié les précédents modèles et ont montré que le branchement de lamelles tangentielles se faisait par un mécanisme épitaxique sur les faces (040) de la maille monoclinique (cf chapitre I § II.1). L'angle entre les axes des chaînes des deux types de lamelle de part et d'autre de la face de contact est de 100° . *Ce nouveau modèle met en évidence une plus faible tenue mécanique* que dans le modèle de Khoury. On peut en effet noter que le contact entre les 2 types de lamelles est assuré par une *interaction épitaxique du type Van der Waals* et que *l'aire de contact entre une lamelle fille et mère ne dépasse pas le produit de la longue période de la structure lamellaire fille par la longue période de la structure lamellaire mère*. Ainsi, il suffira d'une contrainte égale ou supérieure à celle nécessaire pour fragmenter une lamelle de structure α (radiale ou tangentielle) pour désolidariser les deux familles de lamelles l'une de l'autre, et assurer leurs mobilités relatives les unes par rapport aux autres. Ce type de tenue mécanique n'était pas appréciable dans le modèle de Khoury où les faces de contact entre les lamelles mère et fille étaient les faces de repliements de la lamelle mère et donc donnait lieu à une tenue mécanique entre les deux lamelles beaucoup plus importante.

Concernant la non-propagation de bandes de cisaillement à travers une structure quadritique, le raisonnement, même s'il s'appuyait sur un modèle en partie erroné [1] (modèle de Padden et Keith), n'en reste pas moins adaptable au nouveau modèle de Lotz. Ainsi l'idée de base est de montrer que les systèmes de glissement dans les lamelles radiales ne peuvent pas se propager dans les lamelles tangentielles voisines car les directions entre les axes des chaînes des 2 lamelles ne sont pas les mêmes. Ceci reste toujours le cas dans le modèle de Lotz et al [7] où les axes des chaînes font un angle de 100° entre eux.

Néanmoins, lorsque nous avons étudié les mécanismes de déformation des sphérolites α dans un environnement essentiellement composé de sphérolites β , nous avons observé que les zones équatoriales des structures sphérolitiques α présentaient des bandes de cisaillement (cf figure IV.30 chapitre IV § I.5).

Même si l'environnement rend les conditions de déformation très spécifiques, il n'en reste pas moins que la morphologie des structures lamellaires α en quadrite n'est pas un obstacle au cisaillement et ne constitue pas un facteur morphologique suffisant pour expliquer la non propagation coopérative de systèmes de glissement interlamellaire.

Nous n'avons pas pu observer les mécanismes exacts permettant d'expliquer avec certitude ce cisaillement coopératif. Toutefois, dans notre cas, plusieurs paramètres permettent d'avancer dans cette voie.

Tout d'abord, ce processus de déformation est certainement rendu possible par la présence majoritaire des sphérolites β autour du sphérolite α . De par le mécanisme de déformation des sphérolites β , *le champ de contrainte local imposé au sphérolite α est de faible intensité, relativement homogène et uniforme, ce qui permet au sphérolite de se déformer par des processus moins endommageants et plus coopératifs tel que le cisaillement.*

De plus, ce mécanisme de déformation se produit dans les zones diagonales et équatoriales du sphérolite α où l'angle entre les lamelles mères et tangentielles est proche de 45° (suite à des rotations lamellaires plus ou moins importantes pendant la déformation), c'est-à-dire là où la contrainte de scission résolue est faible, c'est une situation privilégiée pour le cisaillement (des déviations par rapport à cet angle sont possibles au niveau microscopique, car cet angle de 45° est établi à partir d'un critère macroscopique).

Enfin, l'éventuelle perte de contact entre les 2 espèces de lamelles peut peut-être aider à ce processus de cisaillement.

Remarque : Il convient de se montrer prudent par rapport à l'absence totale de cisaillement dans les sphérolites α . Peu d'études microscopiques sont à ce jour disponibles sur les mécanismes de déformation des structures cristallines d'échantillons massifs de PPI α en traction uniaxiale. Par exemple, les travaux de Aboulfaraj et al [1] ont été effectués par M.E.B.. Cette technique ne permet d'avoir une résolution suffisante et d'être donc sensible à ce type de cisaillement local. De plus les taux de déformations qui ont été utilisés, sont certainement trop élevés et les tailles de sphérolites trop importantes ($100\mu\text{m}$). A l'heure actuelle, même si le microcraquelage et la fissuration ultérieure restent les mécanismes de déformation prédominants des structures α , tel que nous avons pu nous aussi le constater, rien ne prouve que des mécanismes de cisaillement coopératif de certaines zones du sphérolite α ne puissent se produire de façon systématique.

En conclusion de cette partie concernant la déformation des structures α , nous tenons juste à rappeler que la structure lamellaire en quadrite ne constitue pas, à notre sens, une propriété microstructurale responsable de la non-propagation de bandes de cisaillement.

II. Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et cristalline du polypropylène isotactique

Nous allons maintenant tenter de comprendre quels sont les mécanismes menant à l'ouverture et à la propagation des microcraquelures.

Quelques mots sur le rôle de la densité d'enchevêtrements

Bien que les polymères semi-cristallins possèdent une organisation lamellaire, il semblerait que la densité d'enchevêtrements présente dans le polymère fondu d'origine, soit conservée en grande partie lors de la cristallisation, sur une gamme de températures assez importante (cf chapitre II § I.4). Ceci reste probablement applicable lorsque le régime de croissance est du type III, voir au début du type II. Un régime de croissance de type I, avec une organisation des extrémités des chaînes en repliement serré mène certainement à un désenchevêtrement important de la pelote statistique (cette hypothèse reste cependant à prouver expérimentalement). Donc, lorsque le régime de croissance est adapté, la densité d'enchevêtrements est conservée et les nœuds d'enchevêtrement sont rejetés dans la phase

amorphe. Toutefois, même si la densité d'enchevêtrements est en moyenne (sur un volume contenant plusieurs sphérolites) identique à celle de la pelote statistique, localement, c'est-à-dire dans la phase amorphe, elle est beaucoup plus élevée. Nous avons donc un nombre très important de liens intercrystallins susceptibles de transférer les contraintes locales à la phase cristalline. Comme le rôle des liens intercrystallins est primordial dans la déformation d'un polymère semi-cristallin [8], on peut donc considérer que la densité d'enchevêtrements est un facteur 'clé' dans les mécanismes de plasticité et que son rôle est certainement important dans la formation de microcraquelures et dans les mécanismes de fibrillation qui l'accompagnent.

Néanmoins, contrairement aux mécanismes d'ouverture et de propagation des microcraquelures dans les polymères amorphes, l'anisotropie semi-cristalline du polypropylène isotactique complique la compréhension de tels processus.

Depuis peu, Plummer et al [9, 10] tentent de tirer certains parallèles entre les deux familles de polymères (amorphes et semi-cristallins) notamment par rapport au rôle de la densité d'enchevêtrements dans les processus de microcraquelage et de fibrillation. Comme dans le cas des polymères amorphes, le paramètre de référence gouvernant le mécanisme de fibrillation dans les polymères semi-cristallin serait le rapport d'extension λ_{\max} ('draw ratio') (cf chapitre I §III). Ce dernier permet de savoir si la fibrillation se produit par désenchevêtrement ou pas. Certains résultats sont encourageants ; néanmoins, ceux-ci ont été obtenus à partir de films nanométriques et il se pourrait donc qu'ils ne soient pas forcément applicables aux échantillons massifs.

Dans notre cas, nous n'avons pas pu réaliser d'étude sur le rôle de la densité d'enchevêtrements sur les mécanismes de microcraquelage. Ce type de recherche reste néanmoins délicat car il est difficile de faire varier de façon significative les densités d'enchevêtrements du polypropylène isotactique. A l'heure actuelle, la méthode utilisée consiste à faire varier la température de cristallisation (de 80°C à 130°C) afin de modifier les densités d'enchevêtrements [9, 10]. Une étude par diffusion de neutrons serait toutefois nécessaire, afin de vérifier avec certitude, si la densité d'enchevêtrements change réellement avec la température de cristallisation (entre 80°C et 130°C).

L'ouverture des microcraquelures

Concernant maintenant le mécanisme d'ouverture des microcraquelures, il faut prendre en compte l'orientation d'origine des lamelles par rapport à l'axe de traction.

Déformation de la phase amorphe (stade élastique)

Avant de déformer plastiquement le cristal par des mécanismes de glissement par exemple, nous savons que la phase amorphe se déforme. En effet, au niveau macroscopique, nous avons pu constater que les éprouvettes de PPI β blanchissaient dès le stade élastique. Ce

blanchiment, à ce niveau de déformation, est évidemment réversible. Ce phénomène semble nous indiquer que *la phase amorphe se déforme par microcavitation*.

A l'échelle microscopique, nous avons pu vérifier la présence d'un tel phénomène dans le cas où les lamelles sont sur la tranche par rapport à la surface et les axes des chaînes parallèles à l'axe de sollicitation uniaxiale.

En effet, nous avons pu observer un mécanisme de séparation interlamellaire menant à l'étirement vertical des liens intercrystallins et l'apparition de microcavités (cf figure V.1). Ici donc, la cavitation apparaît avant même que les lamelles cristallines commencent à se déformer. Ces résultats (même si la structure cristallographique considérée n'est pas la même) sont en bon accord avec les observations effectuées par Plummer et al [10], sur des films minces de PPI α dont les lamelles cristallines radiales étaient orientées de façon similaire (le film mince de PPI α ainsi déformé ne présentait pas de lamelles tangentielles).

Considérons maintenant les deux autres cas où les lamelles sont sur la tranche mais avec l'axe de leurs chaînes perpendiculaire (cas A) ou à 45° (cas B) de l'axe de traction.

Ici, nous n'avons pas expérimentalement (avec la M.F.A.) accès au comportement de la phase amorphe lors de sa déformation élastique. Cependant, la question est la suivante : *dans ces orientations cristallines précises, la microcavitation est-elle un mécanisme dissipatif (énergétiquement parlant) se produisant avant la déformation plastique ou pendant?*

Nous n'avons à l'heure actuelle pas pu en connaître la réponse. Nous nous contenterons donc d'énoncer le mécanisme de déformation globale de la phase amorphe pour les cas A et B, en laissant la présence éventuelle de microcavitation en suspens.

Ainsi, lorsque les lamelles sont dans le cas A, il est très probable que la phase amorphe se déforme par glissement interlamellaire suivant l'axe de traction.

Dans le cas B, où l'axe de chaînes fait un angle de 45° par rapport à l'axe de traction, nous sommes dans une situation intermédiaire où la contrainte appliquée peut être décomposée en deux composantes par rapport à la face des lamelles cristallines : une composante normale à la face des lamelles et une autre tangentielle. La contrainte normale à la face de lamelles pourra contribuer éventuellement à l'initiation et au développement d'un phénomène de cavitation au sein de la phase amorphe interlamellaire avant déformation plastique du cristal.

Maintenant, juste à la fin du stade élastique et avant de passer à la déformation du cristal, quelle que soit l'orientation des lamelles par rapport à l'axe de traction, les liens intercrystallins sont totalement étirés et c'est à la partie cristalline d'accommoder la déformation.

Remarque : Les situations d'orientations intermédiaires existent mais la contrainte de compression lors de la déformation uniaxiale a tendance la plupart du temps à incliner ces lamelles afin de les amener dans les situations précédemment citées.

La déformation des régions cristallines lamellaires

Nous allons maintenant passé à la déformation du cristal. Il faut cependant différencier deux étapes. La première concerne les mécanismes de plasticité se produisant au niveau du seuil de plasticité, le deuxième la transformation fibrillaire.

• Déformation du cristal au niveau du seuil de plasticité

Lorsque les lamelles sont sur la tranche et que l'axe de leur chaîne est perpendiculaire à l'axe de traction, nous avons vu qu'elles se 'coupaient' à différents endroits selon un plan contenant l'axe des chaînes. Comme nous l'avons déjà précisé, il nous semble important de distinguer deux types de séparation : soit la séparation lamellaire par fragmentation (les 2 fragments se séparent et mènent rapidement à une nanofissure lamellaire), soit séparation des blocs par 'amorphisation' ('decristallisation' en anglais) menant à la formation par la suite d'une microcraquelure (cf figure V.5). Dans notre cas, nos observations microscopiques (cf figure IV.12 chapitre IV) nous portent à croire que nous sommes face à un processus d'amorphisation où les chaînes à l'origine repliées retournent momentanément à un état désorganisé amorphe avant de se transformer en fibrilles. Dans ce type de déformation, la phase amorphe de part et d'autre de la lamelle transfère le champ de contrainte grâce ses liens intercrystallins ultra-étirés et 'decristallise' ainsi les repliements de macromolécules à l'intérieur de la lamelle.

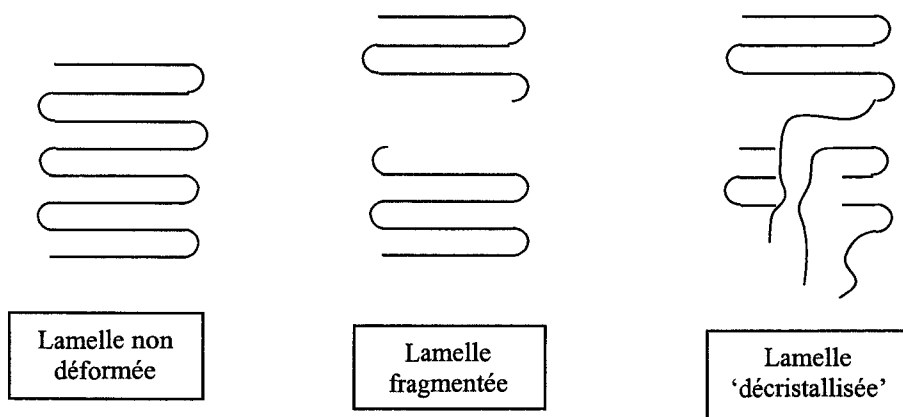


Figure V.5 : Fragmentation lamellaire et 'amorphisation' lamellaire

Concernant les lamelles sur la tranche avec un axe des chaînes parallèle à l'axe de traction, comme la contrainte de scission résolue est nulle, le cisaillement est impossible et c'est seulement de la fragmentation selon un plan contenant l'axe des chaînes qui peut se produire (cf chapitre I § III).

Par contre, dans les lamelles disposées à 45° par rapport à l'axe de traction uniaxiale, il est probable que ce soit du cisaillement intracristallin qui se produise avant l'initiation d'une microcraquelure. Dans ce dernier cas, nous n'avons pas eu accès directement à cette

information par M.F.A. Néanmoins, dans l'hypothèse du glissement intracristallin, le résultat de ce premier stade plastique aura pour effet de cisailer les lamelles en petits blocs (glissement hétérogène) (cf chapitre I §III).

Nous allons passer maintenant à la transformation de ces structures lamellaires prédéformées en structure fibrillaire.

• La transformation fibrillaire : 'amorphisation – recristallisation'?

Nous savons que la morphologie sphérolitique est totalement différente de la morphologie ultraorientée fibrillaire. La transformation fibrillaire implique donc que l'on détruit obligatoirement les lamelles d'origine et que l'on incorpore les débris de cette destruction dans les microfibrilles. La manière exacte selon laquelle cette transformation se déroule est encore actuellement un sujet de débat et les avis semblent se répartir selon deux courants de pensée. Certains auteurs pensent que l'on fragmente les lamelles en blocs suffisamment petits pour ensuite les réarranger dans les microfibrilles. D'autres auteurs sont partisans d'une transformation par un processus de 'quasi-fusion' locale et de recristallisation sous forme de blocs cristallins dans les fibrilles (cf chapitre I § III).

D'après nos résultats et observations, tout nous porte à croire que la transformation fibrillaire ne peut être un simple processus de réarrangement de blocs cristallins provenant directement de fragments de lamelles cristallines. *Nous pensons qu'il se produit un mécanisme d' 'amorphisation' des chaînes repliées et une recristallisation qui mène à la formation de microfibrilles.* Nous allons détailler ci-dessous nos arguments.

Comme nous venons de le mentionner, des processus de séparation et glissement interlamellaire, de glissement intracristallin, de 'décristallisation' préparent les structures amorphe et cristalline à la transformation fibrillaire. Expérimentalement, de par la très grande hétérogénéité de la déformation, nous avons globalement seulement accès à la structure non déformée et à la structure fibrillaire et notamment sa structure interne (longue période). Il nous faut donc reconstituer indirectement les mécanismes de transformation fibrillaire.

Nous avons constaté, comme l'avaient montré les travaux de Peterlin [5, 11] que les longues périodes des fibrilles sont complètement indépendantes de l'épaisseur des lamelles d'origine, mais en plus qu'elles varient avec la température de déformation. En plus, pour une même température de déformation, les longues périodes que nous avons obtenues que ce soit sur les fibrilles provenant de lamelles α ou β sont les mêmes, alors que les épaisseurs de lamelles et les morphologies étaient différentes avant déformation. L'ensemble de ces constatations expérimentales sont difficilement explicables sans considérer un processus de 'quasi-fusion' et de recristallisation.

Néanmoins, le terme de ‘quasi-fusion’ [12] ne nous semble pas forcément le mieux adapté pour la dénomination de ce processus de transformation. *Il nous semble plus correct de parler d’‘amorphisation’ ou de ‘décristallisation’ locale. En effet, il est probable que le travail mécanique (provenant de la contrainte appliquée) soit localement (à l’échelle lamellaire) suffisamment élevé pour provoquer l’extirpation de quelques hélices repliées (provenant d’une ou plusieurs lamelles) qui perdront ainsi leur registre cristallographique en retournant dans un état amorphe et ensuite recristalliseront localement à la température de déformation. Cette recristallisation sera induite aussi par la traction uniaxiale qui aura pour effet d’orienter les nouveaux repliements suivant l’axe de traction de sollicitation (axe c des chaînes repliées, à l’intérieur des blocs cristallins des microfibrilles, parallèles à l’axe de traction). Ce terme d’‘amorphisation’ a de plus l’avantage de mettre en évidence la dualité entre la contrainte appliquée et la température (mécanismes thermiquement activés), alors que le terme ‘quasi-fusion’ propose plutôt un concept de transformation uniquement gouvernée par la température.*

Nous avons aussi choisi le terme d’‘amorphisation’ à cause d’une constatation que nous avons faite sur le PPI. Dans le paragraphe I.1, nous avons remarqué que les microfibrilles provenant de lamelles cristallines β se déformaient à des taux de contrainte plus élevés que celles provenant de lamelles α . Or si l’on invoque un processus de ‘quasi-fusion’ qui serait localement une sorte de retour à un état identique à l’état fondu de la chaîne macromoléculaire, suivi d’une recristallisation qui ne dépend que de la température, cela suppose que les microfibrilles obtenues devront avoir le même registre cristallographique, la même organisation microstructurale et donc les mêmes propriétés mécaniques, et ceci quelle que soit leur structure d’origine. *Nos observations ne vont pas dans ce sens, la transformation fibrillaire n’est donc pas identique à une recristallisation à partir d’un état fondu tel que cela se produit lors de la cristallisation d’un échantillon, qui dans ce cas effacerait toutes les différences topologiques et donnerait des fibrilles se déformant à des taux de contrainte équivalents.*

En supposant que la déformation des structures fibrillaires est associée à la ténacité des arrangements fibrillaires, la différence de résistance entre les 2 types de structure fibrillaire provient certainement du fait que la transformation fibrillaire conserve la mémoire topologique des lamelles d’origine. Le processus conserve donc le nombre de liens intercrystallins (nœuds d’enchevêtrements et molécules liantes intercrystallines) présent dans le matériau d’origine. Ainsi, en prenant comme hypothèse que les lamelles cristallines β ont un taux de liens intercrystallins plus élevé que les lamelles α , on peut supposer que les fibrilles posséderont à leur tour un meilleur couplage intra- et interfibrillaire, d’où leur meilleure tenue mécanique. Néanmoins, des études plus approfondies sont nécessaires afin de certifier ces déductions car comme nous avons pu le constater le diamètre des fibrilles provenant des lamelles β est plus élevé que celui des fibrilles issues de lamelles α . Cette différence de diamètre peut jouer un rôle non négligeable sur le comportement mécanique microscopique des fibrilles et donc sur la déformation des structures fibrillaires.

Nous venons de voir que la contrainte appliquée et la température de déformation était à l'origine de la grandeur de la longue période des microfibrilles. On peut aussi supposer que la température de déformation devrait gouverner l'arrangement cristallographique des chaînes macromoléculaires 'décristallisées' lors de la phase de recristallisation. Ainsi les blocs cristallins composant les microfibrilles auraient la même structure cristallographique quelle que soit la nature de la maille cristallographique des lamelles d'origine.

On peut s'intéresser maintenant aux différences que nous avons observées au niveau des largeurs latérales (diamètre) des microfibrilles provenant de lamelles α et celles provenant de lamelles β , déformées à 20°C.

Epaisseur lamelles β = 30 nm Largeur latérale des microfibrilles = 40 nm
Epaisseur lamelles α = 22 nm Largeur latérale des microfibrilles = 30 nm

Nous ne connaissons pas la masse moléculaire de nos échantillons, mais nous savons que le polypropylène isotactique utilisé avec ou sans agent nucléant β est identique. Les granulés des 2 échantillons ont donc à l'origine la même densité d'enchevêtrements. En supposant que la cristallisation n'a pas fait varier cette densité, les éprouvettes α et β possèdent en moyenne le même nombre de nœuds d'enchevêtrement (répartis dans la phase amorphe). *D'après nos hypothèses, la transformation fibrillaire semble conserver la mémoire topologique de l'arrangement lamellaire d'origine. De plus, la longue période des microfibrilles est gouvernée par la température de déformation et la recristallisation réarrange probablement les macromolécules dans les blocs cristallins suivant un même registre cristallographique. Il est probable par conséquent que les diamètres des microfibrilles sont dépendants (à densité d'enchevêtrement constant) uniquement de la longue période des structures lamellaires d'origine.* Des études complémentaires sont évidemment nécessaires pour confirmer cette hypothèse, comme par exemple l'analyse de l'évolution du diamètre des microfibrilles à partir d'échantillons, de masse moléculaire identique, cristallisés ou recuits à des températures différentes.

En résumé de ce paragraphe, nos observations, confrontées aux travaux scientifiques extérieurs nous ont permis de plaider pour une transformation fibrillaire suivant un processus d' 'amorphisation locale' et de recristallisation.

Remarque : Il faut préciser que l'ensemble des comportements plastiques du PPI β et les conclusions que nous en avons tirées ne concernent qu'une gamme de déformation en traction uniaxiale bien précise : celle des températures de déformation de 20°C à 100°C et des vitesses de traverse peu élevées (ne dépassant pas 5 mm/s). L'élargissement de nos déductions à d'autres conditions de déformation demandent des études complémentaires.

• Transformation $\beta \rightarrow \alpha$

A cette étape de la déformation, il convient aussi de se poser la question suivante : si il y a recristallisation, cela suppose, comme nous l'avons déjà énoncé, que les chaînes repliées à l'intérieur de chaque bloc cristallin des fibrilles vont s'organiser suivant un arrangement cristallin bien précis dépendant de la température de déformation. Sur ce point, les avis divergent à nouveau. Y-a-t-il transformation de la structures cristalline $\beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow$ la structure désordonnée smectique? [13, 14].

La microscopie à force atomique ne nous donne pas accès au registre cristallographique des arrangements des chaînes à l'intérieur des cristaux. Il nous est donc difficile de répondre à cette question. Néanmoins, en regard des processus de cristallisation des polymères semi-cristallins et d'une transformation fibrillaire par 'amorphisation-recristallisation', il est certainement plus probable que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se produise à une température de déformation de 100°C qu'à une température de 20°C où l'on tendra certainement plus vers une organisation désordonnée smectique.

Nous avons aussi pensé à une éventuelle transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du type solide-solide lors de la déformation des fibrilles. Néanmoins, il faut considérer que les hélices à l'intérieur d'une maille trigonale 'frustrée' β sont isochirales, alors qu'elles sont antichirales suivants les plans (040) de la maille monoclinique α . La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ suppose le retournement des hélices. Si ce processus peut s'effectuer à haute température, par contre à température ambiante, il est peu probable que cela puisse se produire.

PERSPECTIVES

→ Analyser les évolutions des mécanismes de microcraquelage dans les structures α et β du polypropylène isotactique en fonction de la température de déformation, et si possible à des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g . A ces températures, il semblerait que les mécanismes de fibrillation soit similaires à ceux présents dans les polymères amorphes [9, 10] et donc très dépendants de la densité d'enchevêtrements. La microscopie à force atomique, capable d'identifier la structure interne des microfibrilles, devrait apporter un certain nombre de renseignements par rapport à cette approche.

→ Faire varier le taux de structures α et β en présence au sein d'un même échantillon et analyser l'évolution des mécanismes de plasticité par microscopie à force atomique.

→ Structures fibrillaires : analyse et identification de l'arrangement cristallographique à l'intérieur des fibrilles provenant de structures β en fonction de la température de déformation.

→ Suivre l'évolution de la structure interne des microfibrilles et de leur organisation globale à des taux de déformation élevés macroscopiquement (>500%) et voir si les mécanismes de rupture des fibrilles s'effectuent par fragmentation ou désenchevêtrement.

→ Voir si la longue période des microfibrilles dépend de la densité d'enchevêtrements.

Question ouverte

On peut se demander, dans l'absolu, pourquoi le polypropylène isotactique β possède de telles propriétés mécaniques. Par cela, il faut probablement s'intéresser à la structure très particulière de la maille cristallographique β .

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre I §II.1, la maille cristallographique β est une maille trigonale 'frustrée'. Cependant, en plus de cette particularité, cette structure possède une option tout à fait inhabituelle : il existe deux possibilités de créer une structure 'frustrée', caractérisée par les formes NEE et NWW. Ces deux structures 'orientées' coexistent dans un même cristal (ce qui conduit à l'apparition de stries dans les clichés de diffraction électronique $hk0$ [15]). Il semblerait que ces cristaux soient faits de petits domaines cristallins avec ces deux structures, qui se développeraient à des vitesses différentes (d'où l'aspect crénelé des bords des lamelles β (cf chapitre II §III.2.2)). Ainsi, au sein d'un même cristal, il y aurait localement des orientations azimuthales opposées. Ainsi, on peut penser que les liaisons interhélices (liaisons de Van der Waals entre les groupements CH_3) sont certainement plus faible que dans le cas d'une maille cristallographique non frustrée. La propagation d'un défaut conformationnel le long de l'axe d'une hélice, dans un empilage cristallographique frustré, sera donc probablement plus aisé. Il en résulterait une meilleure mobilité moléculaire intracristalline. La question peut donc se formuler de la façon suivante : *sans prendre en compte la différence de compacité entre la maille monoclinique α et la maille trigonale 'frustrée', la structure spécifique du PPI β pourrait-elle être à l'origine d'une mobilité moléculaire intracristallite élevée, notamment de par les désorientations azimuthales qu'elle comporte?*

CHAPITRE V

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] Aboulfaraj, M., G'Sell, C., Ulrich, B., Dahoun, A., *Polymer* **36** (1995) 731
- [2] Labour, T., Thèse, Ecole Centrale de de Lyon, n° 99 ISAL 0012 (1999)
- [3] Jacoby, P., Bersted, B.H., Kissel, W.J., Smith, C.E., *J. Polym. Sci.* **24** (1986) 461
- [4] Schelten, J., Wignall, G.D., Ballard, D.G.H., Longman, G.W., *Polymer* **17** (1976) 751
- [5] Peterlin, A., *J. Mat. Sci.* **6** (1971) 490
- [6] Sugimoto, M., Ishikawa, M., Hatada, K., *Polymer* **36** (1995) 3675
- [7] Lotz, B., Wittmann, J.C., *J. Pol. Sci., Phys. Edn.* **24** (1986) 1541
- [8] Nitta, K-H., Takayanagi, M., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **37** (1999) 357
- [9] Plummer, C.J.G., Kausch, H-H., *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 2047
- [10] Plummer, C.J.G., *Polym. Sci.* **2** (1997) 125
- [11] Peterlin, A., *J. Polym. Sci. Part A2*, **7** (1969) 1275
- [12] Juska, T., Harrison, I.R., *Polym. Eng. Sci.* **2** (1982) 13
- [13] Shi, G., *Makromol. Chem.* **190** (1989) 907
- [14] Karger-Kocsis, J., *Polym. Eng. Sci.* **36(2)** (1996) 203
- [15] Lotz, B., communication privée.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail a été de caractériser et d'analyser les mécanismes de plasticité dans le polypropylène isotactique β . Les études que nous avons effectuées ne sont pas exhaustives mais elles apportent un certain nombre de renseignements et de résultats.

Tout d'abord, le processus de mise en œuvre des granulés de polypropylène isotactique avec agents nucléants β nous a permis d'obtenir des films de 200 μm à 1mm, ne présentant pas de gradient de taille sphérolitique suivant l'épaisseur et contenant 90% de sphérolites β . La cristallisation induite par substrat polyimide provoque la nucléation et la croissance de sphérolites à la surface du film de PPI. 50% des sphérolites β présents à la surface possèdent un cœur dans le plan de la surface, l'autre moitié un cœur légèrement en volume. La taille moyenne des sphérolites est de 12 μm et l'enchevêtrement lamellaire intersphérolitique est très dense. De plus, grâce à la microscopie à force atomique et la différence morphologique entre les structures α et β , nous avons pu révéler un mécanisme de 'décoration' intra- et interlamellaire de structure β par des structures α . Ce phénomène semble avoir pour origine une cristallisation secondaire à partir de germes α provenant de la bifurcation de croissance $\beta \rightarrow \alpha$ lorsque l'on refroidit le film cristallisé en dessous de 100°C. Nous avons pu imager très nettement le bord des lamelles cristallines β , mettant en évidence un aspect 'crénelé' de ce dernier. Cette morphologie semble provenir de l'option structurale de la maille cristallographique β . Il existe 2 orientations cristallographiques β ('NEE' et 'NWW'), qui coexistent dans un même cristal et qui possèdent des vitesses de croissance différentes. C'est ce dernier point qui est responsable de l'allure crénelée des lamelles.

L'étude visant à déterminer les modes de fonctionnement de la microscopie à force atomique nous a permis de contrôler et de comprendre la nature des contrastes présents sur les images de M.F.A.. Nous avons détecté la présence de plusieurs modes de fonctionnement, expérimentalement accessibles. Ainsi lorsque l'on est à une fréquence supérieure à la fréquence de résonance, on a la possibilité de travailler soit en mode attractif dominant soit répulsif dominant selon l'amplitude de référence sélectionnée. Les domaines d'existence de ces modes respectifs varient en fonction de la fréquence, de l'amplitude libre à la résonance. Concernant ce dernier paramètre, nous avons distingué deux comportements dynamiques selon que l'on choisit une amplitude libre à la résonance (Ares) supérieure ou inférieure à 30 nm. Lorsque $Ares < 30\text{nm}$, la dynamique du système pointe-surface évolue en fonction de la morphologie de la surface et provoque l'apparition de contrastes évoluant très fortement avec l'amplitude de référence. Ce phénomène pourrait être dû à une interaction entre les rayons de courbure de la pointe et de la surface.

Si l'on se place à des fréquences supérieures à la fréquence de résonance (mais avec $Ares > 30\text{nm}$) ou à des fréquences inférieures à la fréquence de résonance, les contrastes présents sur les 'images' hauteur et les images 'phase' ne contiennent, dans notre cas, que des informations topographiques. En effet, ici, la dynamique du microlevier n'est pas sensible aux différences de module viscoélastique entre la partie lamellaire cristalline et la phase amorphe interlamellaire. Cet effet est probablement dû à un rayon de courbure de la pointe trop élevé.

Les contrastes provenant de la détection de phase constituent donc uniquement un complément topographique, mais latéral (direction X, Y). De plus, de par leur mode d'acquisition, les images de 'phase' permettent de révéler, avec une très bonne résolution latérale, des petits détails topographiques habituellement noyés dans le relief moyen des images 'hauteur'. Cette propriété a été décisive dans notre cas.

L'étude des mécanismes de plasticité par microscopie à force atomique dans le polypropylène isotactique β nous a révélé que le 'multicraquelage' était le processus de déformation plastique intrinsèque et dominant. En effet, nous avons observé que les structures β ont la capacité d'accommoder la déformation plastique en ouvrant de multiples microcraquelures quelle que soit l'orientation lamellaire par rapport à la direction de sollicitation et/ou de continuer à propager une microcraquelure déjà existante. Cette propagation est très stable, et il n'y a pas d'endommagement précoce par transformation de la microcraquelure en fissure (par rupture des microfibrilles). Ce phénomène de 'multicraquelage' permet aux structures β de dissiper rapidement les champs de contrainte appliquée et locaux. Nous avons mis aussi en évidence que le 'multicraquelage' dans les structures β était un mécanisme de plasticité peu coûteux en énergie, ce qui permettait un processus d'individualisation de la déformation à l'échelle du sphérolite.

Les processus de déformation menant à la formation de microcraquelures dépendent de l'orientation lamellaire par rapport à l'axe de traction uniaxiale. Nous avons pu observer par microscopie à force atomique des mécanismes de séparation lamellaire et de nanocraquelage lamellaire. Les microcraquelures s'ouvrent toujours selon un plan contenant l'axe des chaînes repliées. Bien que nous n'ayons pas eu accès directement à ce type d'information, il semblerait que des mécanismes de fragmentation, et de glissement intracristallin accommode la déformation plastique avant la transformation fibrillaire.

Nous avons ensuite tenté de comprendre pourquoi les structures β ont une meilleure ténacité que les structures α . Des données, disponibles dans la littérature, concernant les propriétés moléculaires et microstructurales de chacune des structures, peuvent nous aider à comprendre ce phénomène. Les structures β ont une meilleure mobilité intracristalline que les structures α . Cette propriété semble provenir d'une plus faible compacité et peut-être de l'arrangement cristallographique spécifique selon une maille trigonale 'frustrée' présentant deux orientations coexistantes (forme 'NEE' et 'NWW'). De plus, les structures β , de par leur vitesse de croissance lamellaire plus grande, possèdent probablement un taux de liens intercrystallins plus élevé. En plus de la mobilité intracristalline, cette propriété pourrait intervenir dans la stabilisation du processus de microcraquelage et assurer une meilleure ténacité des structures fibrillaires.

La microscopie à force atomique nous a permis de mesurer les longues périodes des arrangements lamellaires ainsi que le diamètre et les longues périodes des microfibrilles. Ces

informations nous ont apporté un certain nombre de renseignements sur la transformation des lamelles en microfibrilles. Tout d'abord nous avons constaté qu'à vitesse de déformation et température de déformation fixée, le diamètre des microfibrilles est constant quelle que soit l'orientation lamellaire d'origine par rapport à l'axe de sollicitation. Nous avons constaté que la longue période des microfibrilles variait avec la température de déformation. La transformation fibrillaire ne dépend donc pas de la longue période des lamelles d'origine ni de la nature de la structure cristallographique d'origine (α ou β). Nous avons donc suggéré que la transformation lamelles→fibrilles pouvait être assimilée à un processus d'amorphisation locale suivie d'une recristallisation. Le terme d'amorphisation a été préféré à celui de 'fusion' d'une part car il permet de mettre en évidence la dualité entre la contrainte appliquée et la température (mécanismes thermiquement activés), d'autre part parce que le mécanisme de transformation fibrillaire semble conserver l'arrangement topologique des lamelles d'origine.

Par contre, la microscopie à force atomique ne nous a pas permis de connaître la nature de l'arrangement cristallographique des blocs cristallins composant les microfibrilles. La question d'une éventuelle transformation de structure $\beta\rightarrow\alpha$ reste donc entière.

ANNEXE I

Evolution du pourcentage de structures β dans le polypropylène isotactique en fonction de la vitesse de refroidissement

Lors de l'élaboration du processus de mise en œuvre des films de polypropylène isotactique avec agents nucléants β , nous nous sommes intéressés à l'influence de la vitesse de refroidissement sur le pourcentage de structures β .

La figure I reporte les endothermes que nous avons obtenues après cristallisation des films sous presse, à des vitesses de refroidissement de $-20^\circ\text{C}/\text{min}$, $-10^\circ\text{C}/\text{min}$, $-1^\circ\text{C}/\text{min}$. Les granulés utilisés pour cette étude sont ceux provenant des échantillons B.

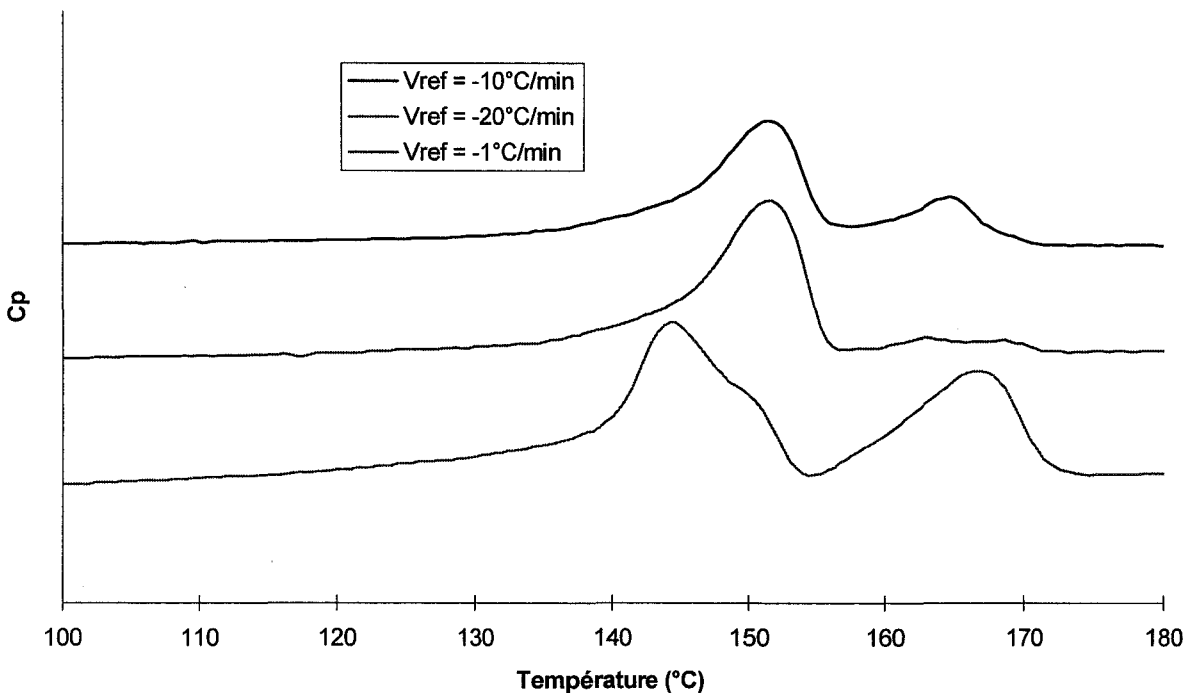


Figure I : Endothermes obtenues à des vitesses de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Une vitesse de refroidissement de $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ donne le même pourcentage de structures β qu'une cristallisation isotherme réalisée à 125°C , c'est-à-dire 90% de sphérolites β et 10% de sphérolites α .

Une vitesse de refroidissement de $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ donne un pourcentage de 70% de structures β et 30% de structures α .

L'échantillon cristallisé à une vitesse de refroidissement de $-20^\circ\text{C}/\text{min}$ présente un épaulement sur le pic de fusion β ainsi qu'un exotherme de recristallisation entre les 2 pics. Ces effets, montrent que les cristallites présents dans le film ainsi préparé sont imparfaits et subissent des phénomènes de fusion partielle et de recristallisation suite à la cinétique de chauffe. Il est donc difficile dans ce cas de quantifier avec précision les pourcentages de structures en présence.

ANNEXE II

Images de microscopie à force atomique ‘reconstruites’ à l’aide de la méthode des rayons de courbure

Cette étude s’inscrit dans le cadre de travaux préliminaires qui visaient, à l’origine, à savoir si les contrastes très marqués présents sur les images ‘phase’ de la surface d’échantillons massifs de polypropylène isotactique préalablement polie et attaquée chimiquement (cf chapitre II § III.1) pouvaient provenir d’une interaction importante entre les rayons de courbure de la pointe et ceux de la surface.

A l’époque où cette étude a été effectuée, nous n’avions pas encore déterminé avec précision les divers modes de fonctionnement du microscope à force atomique par rapport aux échantillons de polypropylène isotactique, ainsi que l’impact de l’attaque chimique sur les structures α préalablement polies.

Nous allons tout de même exposer les résultats que nous avons obtenus. Nous verrons qu’ils nous apportent un certain nombre d’éléments et qu’il est possible de les relier à l’étude ultérieure réalisée sur les modes de fonctionnement de la M.F.A. par rapport aux films de polypropylène isotactique. Néanmoins cette étude ne nous permet pas de répondre avec certitude à la question que nous nous sommes posée dans le chapitre III, à savoir : les modes de fonctionnement pour des amplitudes de travail inférieures à 30 nm sont-ils liés à un effet de rayon de courbure? En effet, d’une part nous ne contrôlions pas avec certitude les modes de fonctionnement, d’autre part le matériau utilisé n’était pas strictement le même que celui étudié dans le chapitre III.

L’étude part de l’hypothèse suivante : il est possible qu’il se produise une interaction importante entre le rayon de courbure de la pointe (R_p) et celui de la surface (R_s) lorsque la pointe entre en contact avec la surface. Certaines morphologies surfaciques (comme par exemple une morphologie nodulaire) s’y prêtent particulièrement. Dans ce cas, les rayons de courbure présents à la surface des images ‘hauteur’ ne seront pas véritablement ceux existant à la surface de l’échantillon. Ces rayons de courbures (R) seront à la fois composés d’une contribution provenant des rayons de courbure de la pointe et d’une autre partie provenant du rayon de courbure de la surface suivant la relation ($1/R = 1/R_s + 1/R_p$). Sans rentrer dans les détails, cette dualité serait responsable de l’apparition d’un certain nombre de contrastes ‘parasites’ voire de la modification des contrastes ‘réels’ sur les images ‘phase’, selon l’aire de contact considérée entre les deux rayons de courbure.

Lorsque nous avons débuté notre caractérisation à l’échelle lamellaire de la surface du polypropylène isotactique, nous ne disposions alors que d’échantillons massifs qui devaient être préalablement polis et attaqués chimiquement afin de révéler les structures cristallines à la surface. C’est sur ce type de surface que l’étude a été menée. Les images de microscopie à force atomique que nous obtenions étaient très surprenantes, car elles présentaient des contrastes particulièrement accentués sur les images ‘phase’ et révélaient une structure de

type nodulaire à l'intérieur des lamelles de structure cristallographique β . De plus, le bord de ces lamelles étaient toujours très clair, alors que la surface des lamelles apparaissait plutôt sombre (cf figure I.2 et I.3). Concernant les treillis lamellaires α , leur allure n'était pas strictement nodulaire et les contrastes sur les images 'phase' étaient eux aussi très variés (cf figure I.1).

Ludovic Odoni et Jean-Luc Loubet de l'École Centrale de Lyon ont mis au point une méthode de reconstruction de ces images 'parasitées' afin d'éliminer l'information perturbatrice due aux interactions entre les différents rayons de courbure. La méthode consiste à relever l'ensemble des rayons de courbures présents sur les images 'hauteur' (R) en supposant que ses derniers proviennent à la fois de celui de la pointe et celui de la surface. À l'aide d'un histogramme, on peut obtenir le rayon de courbure moyen présent sur l'image 'hauteur' et ensuite traiter l'image, à l'aide d'un algorithme adapté, pour enfin obtenir l'image 'reconstruite' en rayon de courbure, appelée 'image en rayon de courbure équivalent'. Cette image est donc calculée à partir de la topographie reportée sur les images 'hauteur' et sa comparaison avec les images de 'phase' doit nous renseigner sur la nature des contrastes présents sur cette dernière (en sachant que l'image en rayon de courbure équivalent devrait uniquement présenter les rayons de courbures réels de la surface).

Ludovic Odoni a traité pour nous 3 images de microscopie à force atomique.

La figure I.1 présente un treillis lamellaire α , la figure I.2 et I.3 des lamelles β respectivement sur la tranche et à plat par rapport à la surface de l'échantillon. L'ensemble des images représente les images 'hauteur' et 'phase' telles que nous les avons obtenues, ainsi que l'image en rayon de courbure équivalent.

La figure I.1 est inexploitable, non pas à cause de l'image reconstruite mais tout simplement à cause de la nature même de la surface analysée qui est bien un treillis lamellaire α , mais totalement endommagé par la phase de polissage et d'attaque chimique. On ne reconnaît pratiquement pas les structures nodulaires caractéristiques d'un treillis lamellaire dense. Cette dégradation modifie donc totalement l'état de surface rendant l'analyse de l'image reconstruite hasardeuse.

À partir de maintenant, nous allons nous intéresser uniquement aux figures I.2 et I.3.

Lorsque l'on compare l'ensemble des images 'reconstruites', on constate que ces dernières sont en bonne corrélation avec la topographie révélée aussi bien sur les images 'hauteur' que 'phase'. Concernant la structure en assemblage de blocs cristallins des lamelles β , elle est toujours apparente. On remarque aussi que les petits nodules apparaissant en blanc sur l'image 'phase' de la figure I.3 sont toujours présents sur l'image 'reconstruite'. Ces observations confirment donc que la morphologie observée est bien réelle (nous rediscuterons de ce point ultérieurement). D'un autre côté, elles ne permettent pas de comprendre la grande

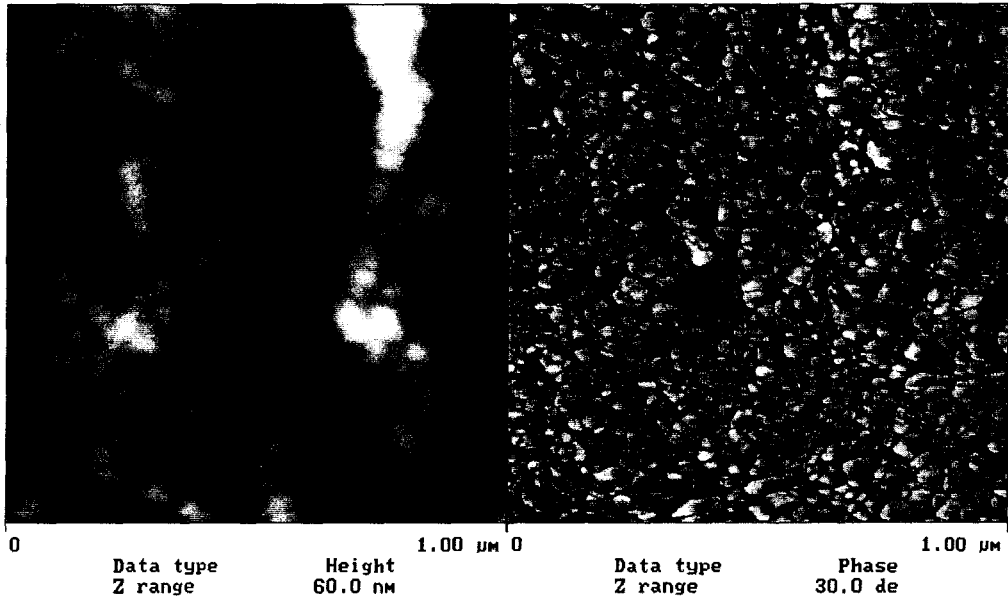


Image 'hauteur' et 'phase' avant traitement de l'image

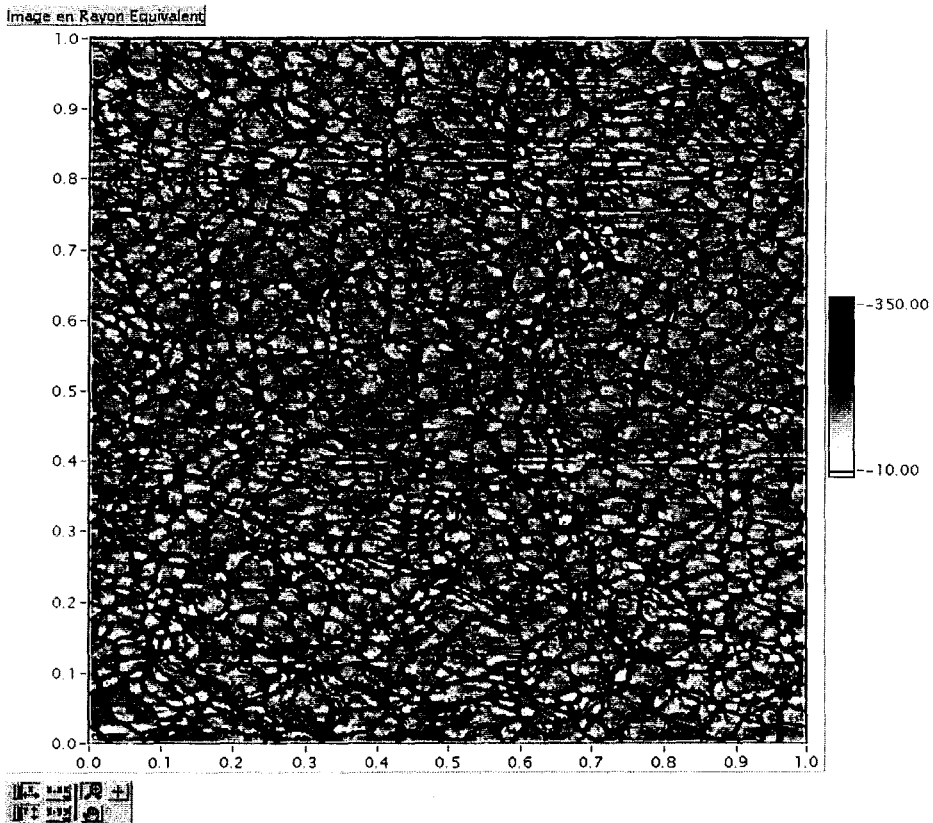
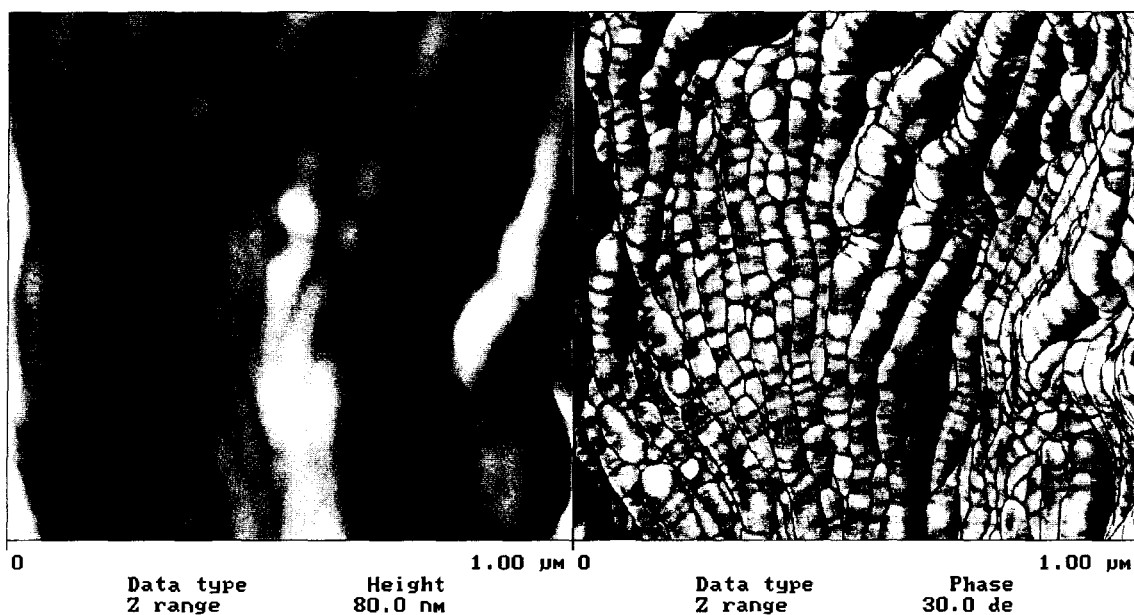


Figure I : Treillis lamellaire α très dense et dégradé (au centre d'un sphérolite α avec cœur en volume, préalablement poli et attaqué chimiquement)



Images 'hauteur' et 'phase' avant traitement

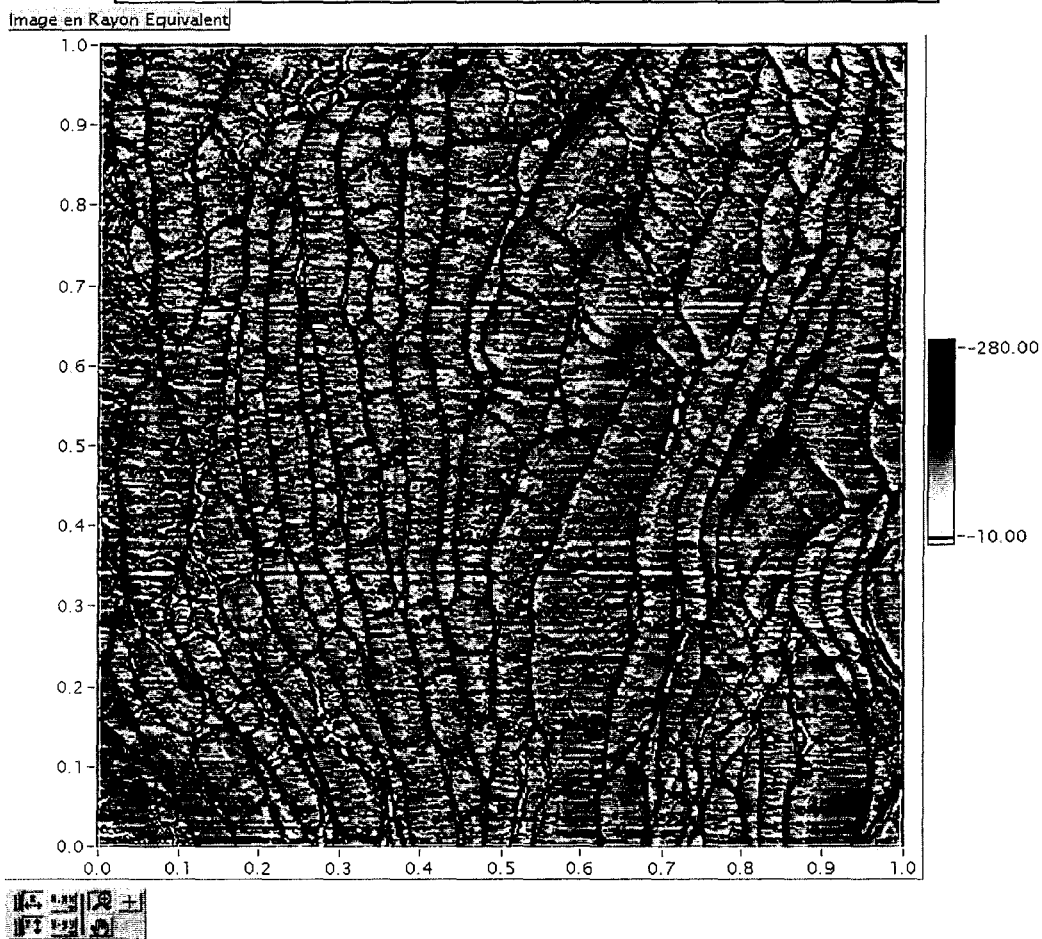


Figure I.2 : Lamelles β sur la tranche par rapport à la surface (provenant d'un sphérolite préalablement poli et attaqué chimiquement)

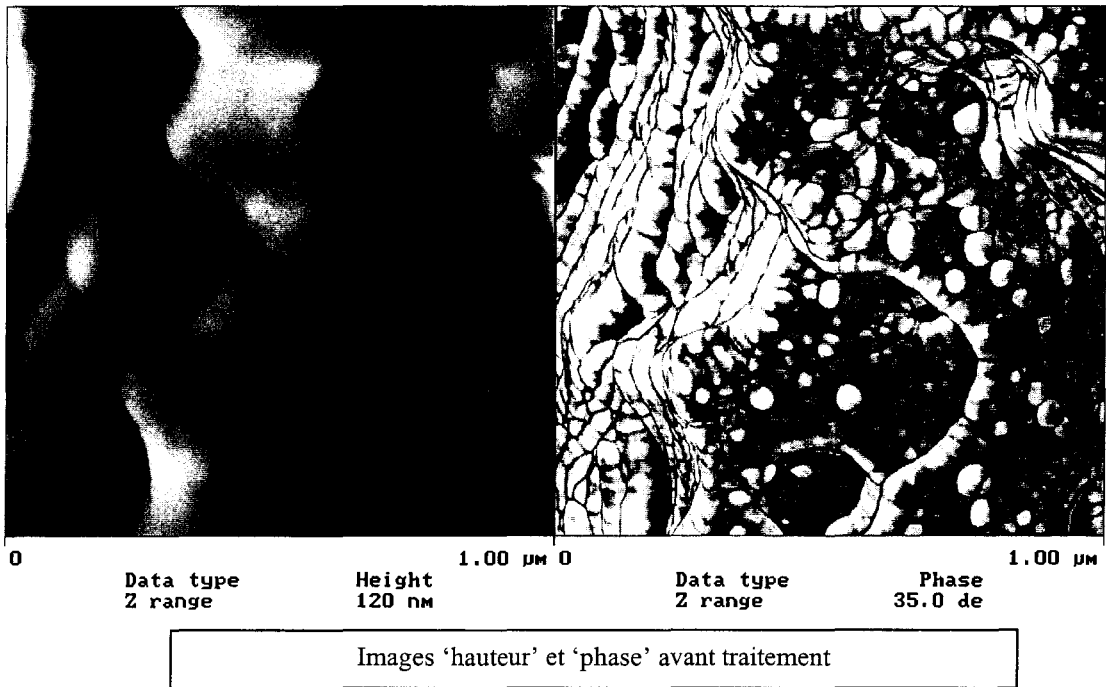


Image en Rayon Equivalent

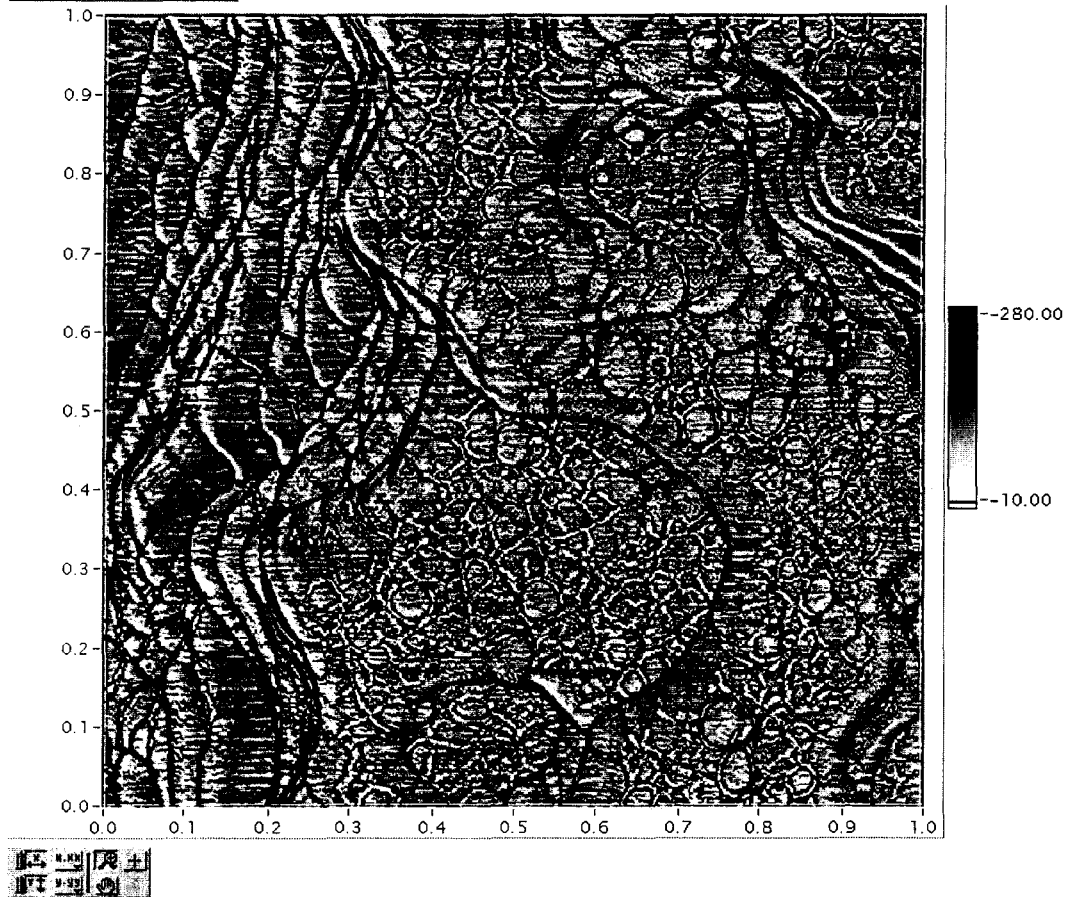


Figure I.3 : Lamelles β à plat par rapport à la surface (provenant d'un sphérolite préalablement poli et attaqué chimiquement)

différence de contraste entre le bord des lamelles et leur surface (ainsi que le contraste très clair des petits nodules).

Toutefois, si l'on regarde attentivement les images en rayon de courbure de la figure I.2 et I.3, on note la présence d'une sorte de structure 'en filet' (en contraste plus clair) qui délimite le pourtour de chaque bloc cristallin et des petits nodules (à plat sur les lamelles de la figure I.3). Cette structure ne semble pas apparente sur les clichés 'hauteur'. Pourtant si l'image en rayon de courbure la révèle, c'est qu'elle doit exister.

Nous n'avons pas trouvé immédiatement une explication. Ce n'est que lorsque les modes de fonctionnement ont été clairement déterminés que nous nous sommes aperçus que les images de microscopie que nous observions avaient probablement été enregistrés dans un mode de fonctionnement bien particulier ; lorsque la fréquence de travail est supérieure à la fréquence de résonance et lorsque l'amplitude libre à la résonance est inférieure à 30nm. Nous avons montré dans ce cas (cf chapitre III §V.3.1.2), que des contrastes en 'halo' pouvaient apparaître sur chaque 'nodule' d'un treillis lamellaire α dense, et que ces 'halos' pouvaient se dilater en abaissant la valeur de l'amplitude de référence.

C'est exactement le même effet que nous observons ici, mais dans le cas d'une structure lamellaire β . Les lignes blanches qui délimitent les blocs cristallins sur les bords et la surface des lamelles (image en rayon équivalent) sont des 'halos ultra-dilatés' dont les frontières extérieures forment alors des couronnes entourant les blocs cristallins de la lamelle (comme il est possible de le voir sur la figure III.19 pour le setpoint Asp(4) dans le chapitre III § V.3.1.2). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons repris l'image 'hauteur' de la figure I.3 que nous avons traitée par un filtre 'planefit' d'ordre 3, et représentée en vue tridimensionnelle en accentuant les contrastes et la luminosité (cf figure I.4). En regardant attentivement, on remarque la présence de la structure en 'filet' délimitant les blocs cristallins de la lamelle. Cette constatation prouve que l'on est en face d'une image acquise en mode de fonctionnement 'inter-modes', que nous avons décrit précédemment. Dans ce cas, on comprend mieux les contrastes présents sur les images de M.F.A.. Les 'halos', contrairement aux images acquises sur des surfaces de treillis lamellaire α (cf chapitre III § V.3.1.2) qui avaient un relief très faible (10 à 20 nm), ne sont pas visibles sur les images 'hauteur' des lamelles β . Ils sont en fait noyés dans le relief moyen qui est de 120 nm. Par contre, comme les contrastes de 'phase' sont plus sensibles à ces changements de mode de fonctionnement, les 'halos ultra-dilatés' apparaissent sur les images de 'phase'. Ces dernières zones sont des parties des lamelles acquises en mode attractif dominant, elles sont donc rejetées en contre-bas, ce qui a pour effet de dilater complètement l'échelle verticale de contraste des images 'phase'.

La figure I.5 donne un autre exemple de ce phénomène sur les contrastes des images de M.F.A..

On peut se rendre compte que nous sommes encore devant un exemple assez frappant d'images de M.F.A. acquises dans un mode de fonctionnement marqué par des changements de dynamique pointe-surface, liés à la morphologie de la surface. De plus ce phénomène se retrouve sur des lamelles β , montrant ainsi qu'il peut se produire sur n'importe quelle structure du polypropylène isotactique α ou β . Un autre point est intéressant à noter : même

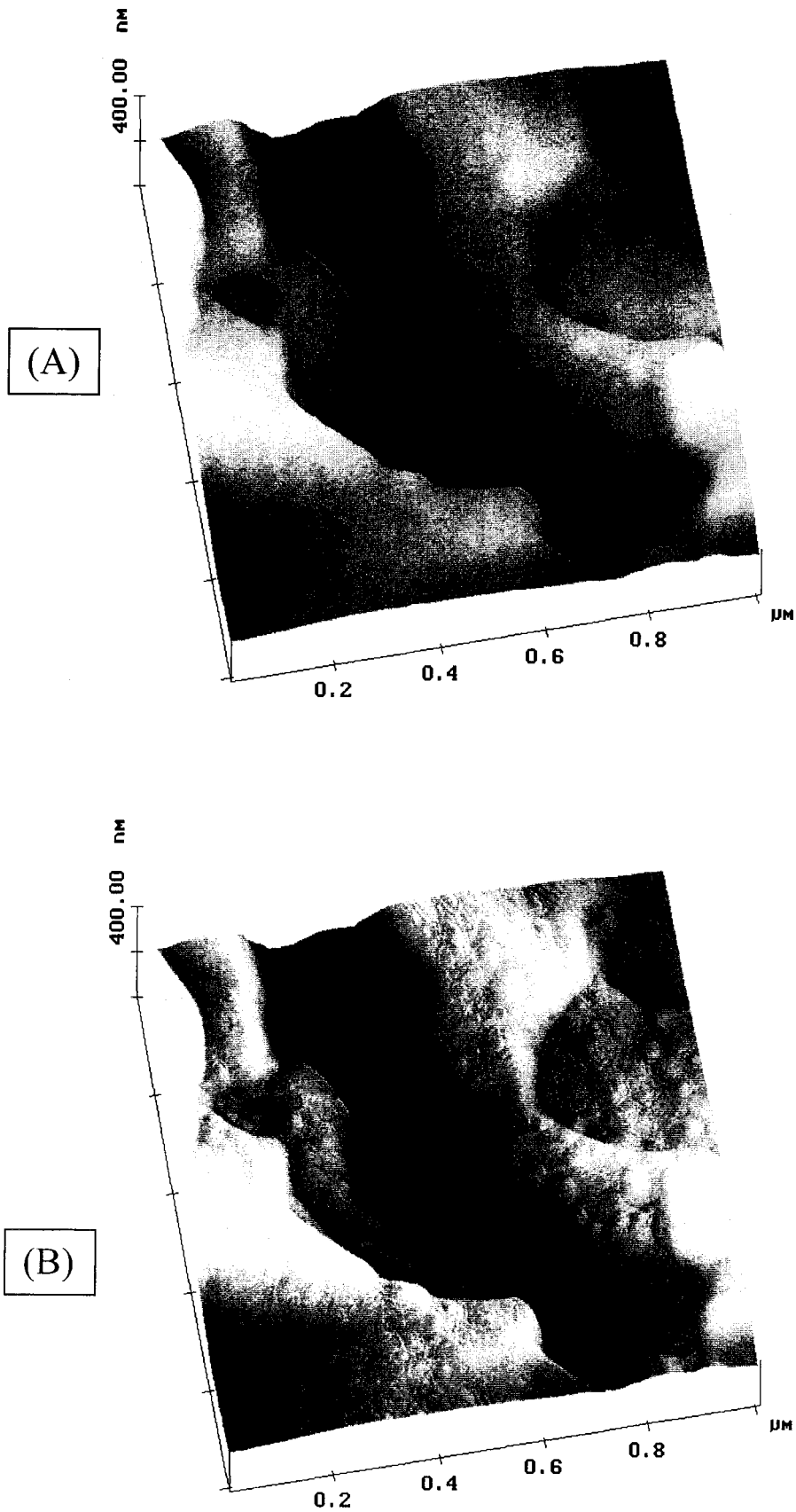


Figure I.4 : (A) Image tridimensionnelle sans modification des contrastes et de la luminosité
(B) Image tridimensionnelle traitée par accentuation des contrastes et de la luminosité

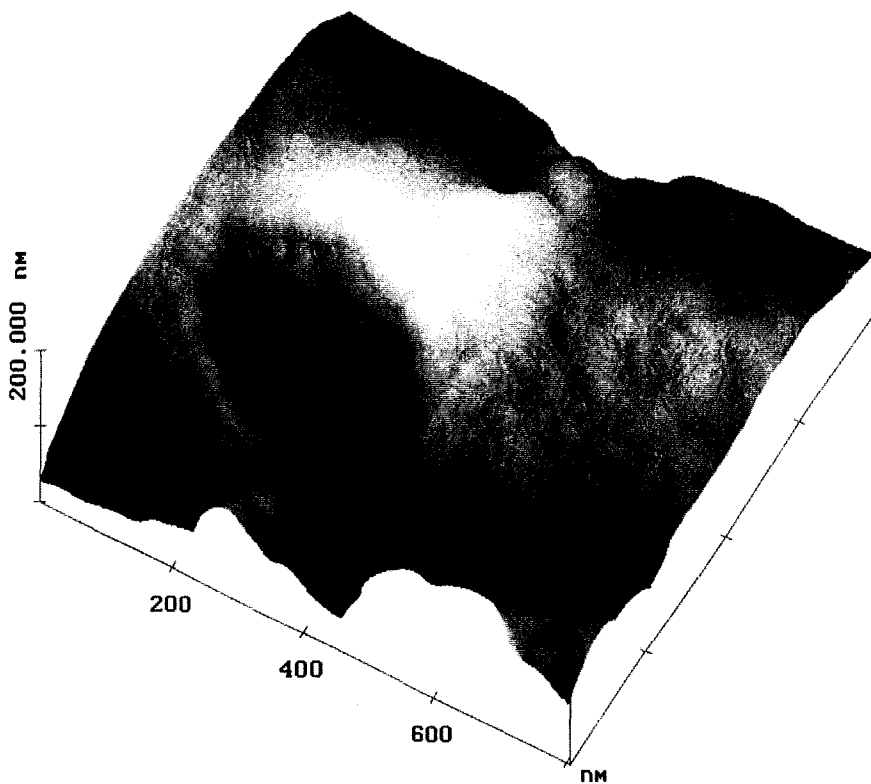
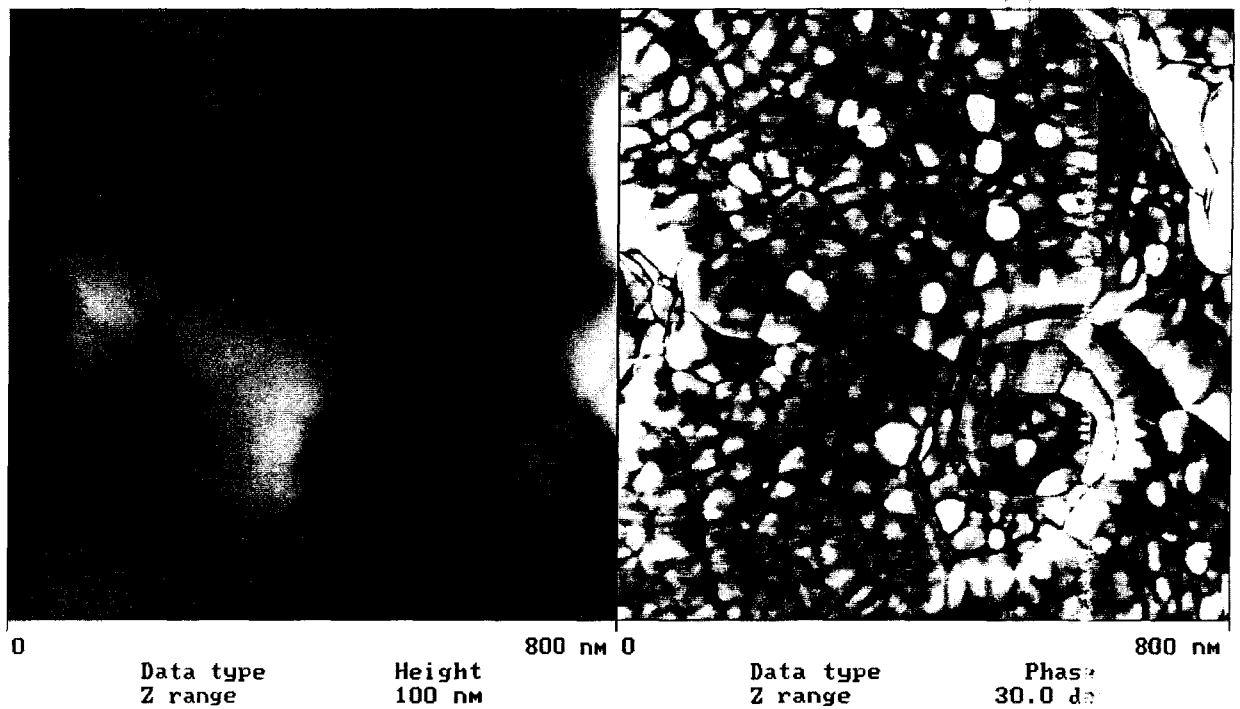


Figure I.5 : Dislocation vis dans une lamelle à plat de structure β . Images acquises en mode de fonctionnement 'intermodes' à une fréquence de travail $>F_{res}$ et une amplitude libre à la résonance inférieure à 30 nm.

avec une image reconstruite, on n'élimine pas les 'halos' sur cette dernière. Le changement de dynamique pointe-surface lié à la morphologie ne proviendrait donc pas d'un effet de rayon de courbure...

Concernant la structure en blocs cristallins ou nodules des lamelles cristallines β , il ne s'agit certainement pas d'un artéfact. En effet, nous avons vu que les lamelles de structures β étaient constituées de petits domaines ayant des structures cristallographiques orientées différemment (forme NEE et NWW). Cette option structurale semble d'ailleurs être à la base de l'aspect crénelé des bords des lamelles cristallines β . Il n'est donc pas étonnant, même après attaque chimique des arrangements lamellaires, que l'on retrouve un aspect nodulaire ou en blocs cristallins du moins sur les bords des lamelles. En ce qui concerne les zones intralamellaires, les 'halos ultradilatés' délimiteraient peut-être les petits domaines cristallins possédant des orientations cristallographiques différentes. Dès lors les petits nodules qui apparaissent très clairs sur les images de 'phase' des lamelles à plat seraient des résidus de petits domaines cristallins s'étant détachés de la lamelle cristalline suite à l'attaque chimique.

TITRE

Etude par Microscopie à Force Atomique des mécanismes de plasticité dans le polypropylène isotactique β

Atomic Force Microscope study of plastic mechanisms in isotactic polypropylene β

RESUME

Ce travail propose une approche expérimentale des mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins, et plus particulièrement dans le polypropylène isotactique β . La technique d'observation utilisée est la microscopie à force atomique (M.F.A.) en mode intermittent. Une démarche scientifique spécifique a été adoptée lors de cette étude afin de contrôler les paramètres expérimentaux nécessaires à l'analyse et la compréhension des modes de déformation du polymère. Des films de polypropylène isotactique contenant 90% de structures cristallines β ont été réalisés par thermocompressage et cristallisation induite par substrat. Cette mise en œuvre particulière nous a permis d'obtenir des échantillons ne nécessitant pas de traitement de surface préalable, telle qu'une attaque chimique. Les différents modes de fonctionnements de la M.F.A., par rapport aux films réalisés, ont été déterminés afin de connaître la nature des différents contrastes présents sur les images de M.F.A.. Ensuite, une étude réalisée en traction uniaxiale et à température ambiante a été effectuée afin de répertorier et d'analyser la microdéformation des structures semi-cristallines β et son rapport avec la morphologie semi-cristalline. Le 'multicraquelage' des arrangements lamellaires β , quelle que soit leur orientation par rapport à l'axe de traction, s'avère être le mécanisme de plasticité privilégié. Cette grande capacité d'acomodation de la déformation plastique semble provenir essentiellement des caractéristiques cristallographiques et microstructurales de la structure β . Ce craquelage intensif, s'accompagne d'un processus stable de transformation de structures lamellaires en structure fibrillaire ultraorientée. La M.F.A. nous a permis de caractériser, avec une bonne résolution, la structure interne des microfibrilles. Nos résultats expérimentaux confrontés aux données bibliographiques semblent privilégier un mécanisme d'amorphisation–recristallisation lors de la transformation fibrillaire.

Abstract

The aim of this work is to propose an experimental approach of the plastic mechanisms in semi-crystalline polymers, more precisely in isotactic polypropylene β . Atomic Force Microscope (A.F.M.) in intermittent contact mode has been used for this study. A specific investigation has been selected in order to control the experimental parameters which are relevant to the understanding of the deformation mechanisms in the polymer. Isotactic polypropylene β containing 90% of crystalline structures β has been processed by thermocompression and epitaxial induced crystallization. Thanks to this two-step crystallization process, samples need no more surface treatment as chemical etching. The various A.F.M. dynamical modes have been considered and analyzed to access to true information revealed by the AF.M. image contrasts. Endly a uniaxially tensile deformation tests at room temperature has been performed in order to analyze the microdeformation mechanisms of the semi-crystalline β structures and there link to the semi-crystalline morphology. 'Multi-crazing' of β amorphous and lamellar layers is the main and dominant mechanism of plasticity whatever the lamellar orientation versus the tensile axis. This particular plastic property seems to be linked to the crystallographic and microstructural characteristics of the β structure. This intensive crazing is responsible of a stable process which transforms lamellar morphology to ultraoriented fibrillar structure. The internal microfibrillar structure has been resolved thanks to A.F.M.. Our experimental results compared with literature reveals that the fibrillar transformation could be assimilated to a 'amorphization-recrystallisation' mechanism.

MOTS-CLES : Polypropylène isotactique – cristallisation – microstructure – Microscopie à force atomique – craquelage – microfibrilles

Keywords : *Isotactic polypropylene – crystallization – microstructure – Atomic Force Microscopy – crazing – microfibrils*

Laboratoire de recherche : *L.S.P.E.S. Bât. C6 UPRESA 8008*

*Université des Sciences et Technologies de Lille I
59655 Villeneuve d'Ascq.*

