

T0060
1970/DS

1970.7
(043)DE

T H E S E S
présentées à la
FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel SCHLENKER

Deuxième Thèse

DEFAUTS ET PROPRIETES PLASTIQUES
DES MONOCRISTAUX DE POLYMERES

Soutenues le 22 Décembre 1970 devant la Commission d'Examen :

MM. L. NÉEL	Président
A. AUTHIER	} Examineurs.
B. DREYFUS	
P. BRISSONNEAU	

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : Les monocristaux de polymères</u>	3
I.1. La cristallisation des polymères	3
I.2. Caractères communs des cristaux de polymères	4
I.3. Les monocristaux lamellaires obtenus en solution	5
I.3.1. Morphologie	5
I.3.2. Particularités de l'étude expérimentale	8
I.4. Cristaux à chaîne étendue	9
<u>CHAPITRE II : Les défauts des monocristaux de polymères</u>	11
II.1. Preuve de la bonne qualité des monocristaux	11
II.2. Défauts spécifiques aux monocristaux de polymères	12
II.2.1. La surface de pliage	12
II.2.2. "Dislocations ponctuelles" de Reneker	15
II.2.3. Effet des extrémités de chaînes	16
II.2.4. Dislocations de Zaukelies	16
II.2.5. Boucles de disinclinaisons	17
II.3. Défauts classiques	17
II.3.1. Dislocations	17
II.3.2. Maclage et transition de phase	20
<u>CHAPITRE III : Propriétés plastiques des monocristaux de polymères</u>	21
III.1. Technique expérimentale	21
III.2. Effets classiques	22
III.2.1. Rôle des dislocations	22
III.2.2. Maclage et transformation de phase	23
III.3. Effets propres aux polymères	24
<u>CONCLUSION</u>	26
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	27

I N T R O D U C T I O N

La première image qui se forme dans l'esprit d'un physicien du solide quand on lui parle d'un polymère est celle de la configuration aléatoire d'une macromolécule constituée de segments libres de tourner autour des atomes de carbone ; il se rappelle alors les propriétés thermoélastiques très particulières des élastomères, qui comprennent et la très grande valeur des allongements élastiques possibles (par exemple 1000 %), et les conséquences thermodynamiques du fait que les forces de rappel résultent en ce cas de l'effet du terme d'entropie de l'énergie libre et non, comme dans les matériaux auxquels il est habitué, du terme d'énergie interne.

Un peu plus tard, il se demande pourquoi sa chemise en nylon a le bon goût de ne pas jouir des mêmes propriétés. Flory (1953) lui apprend alors que c'est grâce à la présence de régions cristallisées.

L'importance pratique des régions cristallisées étant manifeste, il est naturel, pour tenter de comprendre leurs propriétés, de s'intéresser aux monocristaux de polymères, qui en sont la forme la plus simple. Leur nature diffère sur beaucoup de points de celle des monocristaux auxquels les physiciens du solide sont habitués.

Nous avons donc jugé utile de présenter d'abord la morphologie et les particularités des monocristaux de polymères que l'on sait préparer actuellement : ce sera l'objet du chapitre I, dans lequel nous discuterons également des difficultés spécifiques auxquelles se heurte leur étude. Dans le chapitre II, nous présenterons les divers types de défauts qui ont été prévus ou observés dans les monocristaux de polymères et, dans le chapitre III, nous analyserons les études des propriétés plastiques de ces matériaux et leur interprétation.

Plutôt que de passer en revue les différents matériaux, nous tenterons de mettre en lumière les phénomènes, en nous limitant le plus souvent au cas du polyéthylène, qui se distingue par sa simplicité, la facilité avec laquelle il cristallise, et le nombre des études qui lui ont été consacrées, ces particularités découlant évidemment l'une de l'autre.

CHAPITRE I : LES MONOCRISTAUX DE POLYMERES.

I.1. LA CRISTALLISATION DES POLYMERES.

Les techniques dont on dispose actuellement pour faire cristalliser les polymères utilisent toutes pour matériau de départ le polymère tel qu'il est livré par les fabricants, c'est-à-dire à l'état incomplètement cristallisé.

La cristallisation à partir du bain fondu ne conduit pas à des monocristaux mais, du moins lorsqu'elle est effectuée à la pression atmosphérique, surtout à des sphérulites qui, à la différence de ce qui se passe dans les matériaux à faible masse moléculaire, ne sont pas de petits cristaux mais des amas complexes constitués d'un grand nombre de cristaux.

On a montré récemment que la cristallisation à partir du bain fondu sous des pressions de l'ordre de 5 kbar fournit des assemblages de cristaux "énormes"... en comparaison de ceux qu'on sait obtenir par ailleurs : leur plus petite dimension n'est que de l'ordre du micron. Cependant, on peut ainsi espérer disposer prochainement de monocristaux ayant au moins cette taille, ce qui constituerait un net progrès.

En effet, les seuls monocristaux que l'on sache actuellement obtenir à l'état isolé sont ceux qui résultent de la précipitation à partir d'une solution diluée ; leur épaisseur est de l'ordre de 100 Å seulement.

Il semble que la médiocrité quantitative des résultats obtenus en cristallogénèse des polymères soit liée au fait que l'on parte du matériau déjà polymérisé. Pour reprendre l'image utilisée par Wunderlich (1964) dans un article de vulgarisation, ceci revient, si on grossit tout 10^7 fois, à essayer de ranger des ficelles de 10 mètres de long qu'on aurait au préalable consciencieusement embrouillées.

On envisage actuellement la possibilité de ranger les ficelles au fur et à mesure de leur fabrication, c'est-à-dire d'effectuer

simultanément la polymérisation et la cristallisation ; on pourrait alors obtenir en principe de très gros monocristaux [Wunderlich, 1968].

Notre étude sera nécessairement axée sur les monocristaux obtenus en solution diluée ; nous examinerons cependant brièvement, à la fin de ce chapitre, les cristaux obtenus en bain fondu sous pression.

I.2. CARACTERES COMMUNS DES CRISTAUX DE POLYMERES.

Quelle que soit la forme des cristaux, la maille élémentaire qu'on peut associer à un polymère donné est toujours la même, quelques cas de polymorphisme mis à part. C'est ainsi qu'on a pu déterminer leur structure cristallographique, bien avant de disposer de cristaux isolés, par l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles sur des échantillons partiellement cristallisés, par exemple sous l'effet d'une traction.

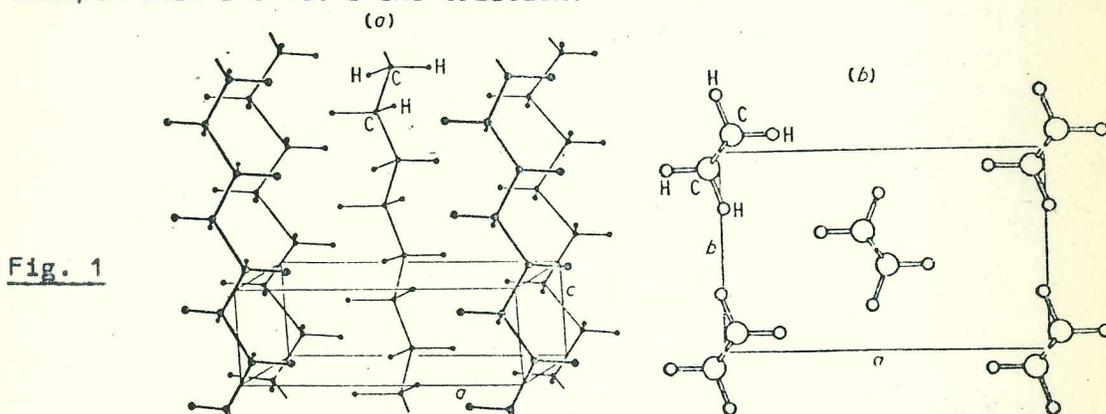


Fig. 1

Ainsi, la fig. 1, tirée de Keller (1968) représente l'arrangement des molécules et la maille élémentaire du polyéthylène $(-CH_2-CH_2-)_n$, en vue générale (fig. 1a) et en projection suivant l'axe c (fig. 1b).

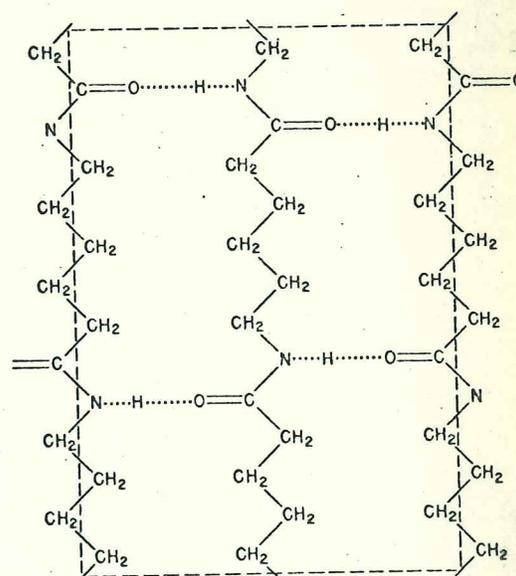
La maille est orthorhombique, ses paramètres à l'ambiante sont :

$a = 7,40 \text{ \AA},$
 $b = 4,93 \text{ \AA},$
 $c = 2,53 \text{ \AA}.$

Les chaînes prennent la forme de zig-zags plans, l'angle entre les liaisons carbone-carbone étant, comme dans le diamant, de 109° ; comme l'indique la fig. 1, l'axe des chaînes se dispose suivant l'axe c.

Un caractère tout à fait essentiel de cet arrangement est son anisotropie considérable. Les liaisons le long de la chaîne moléculaire sont des liaisons covalentes très fortes, tandis que les chaînes n'interagissent, dans le cas du polyéthylène, que par des forces de Van der Waals, beaucoup plus faibles. Dans le cas de polymères moins simples, comme les nylons, il peut se former des liaisons hydrogène entre les chaînes. La fig. 2, tirée de Geil (1963), en donne un exemple dans le cas du nylon 6.

Fig. 2



I.3. LES MONOCRISTAUX LAMELLAIRES OBTENUS EN SOLUTION.

I.3.1. Morphologie.

De tels monocristaux ont été obtenus simultanément par trois laboratoires en 1957, dans le cas du polyéthylène, et, par la suite, on a pu préparer des monocristaux du même type à partir d'à peu près tous les polymères suffisamment réguliers pour pouvoir cristalliser.

Ils ont la forme de lamelles, dont les dimensions latérales peuvent atteindre plusieurs microns, mais dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 Å (fig. 3).

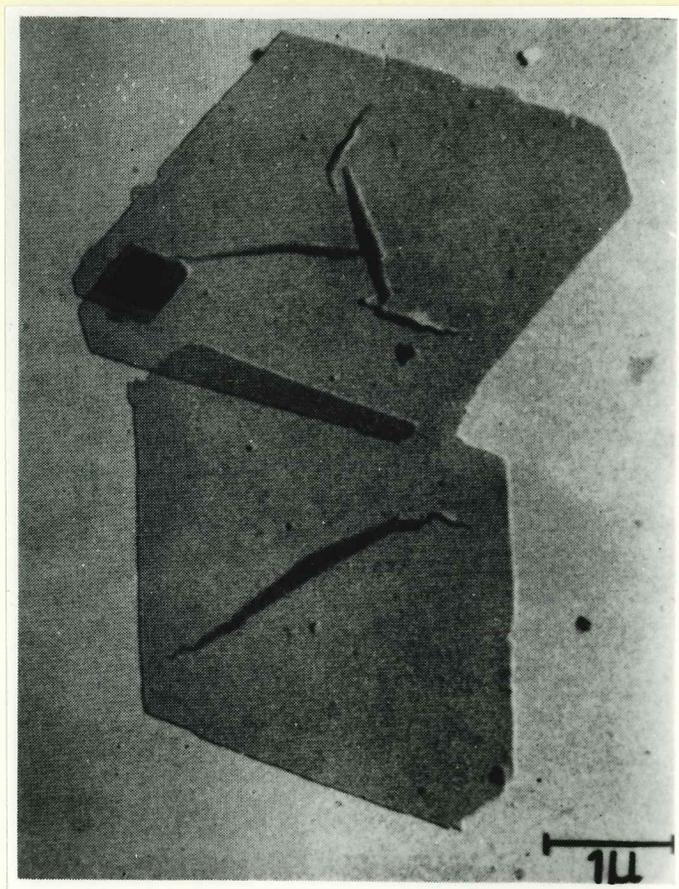


Fig. 3

Les études par diffraction électronique ont montré que l'axe c , qui est parallèle à la direction moyenne des chaînes (fig. 1), est perpendiculaire à la surface des plaquetteés. Or une molécule de polyéthylène comportant par exemple 10 000 atomes de carbone (et donc de masse molaire 140 000) a une longueur de 12 600 Å, ce qui est beaucoup plus que l'épaisseur des cristaux.

Ceci signifie que, dans le monocristal, les molécules sont repliées un grand nombre de fois : la fig. 4, tirée de Flory (1962), montre schématiquement leur arrangement, dans l'hypothèse où les plis seraient réguliers.

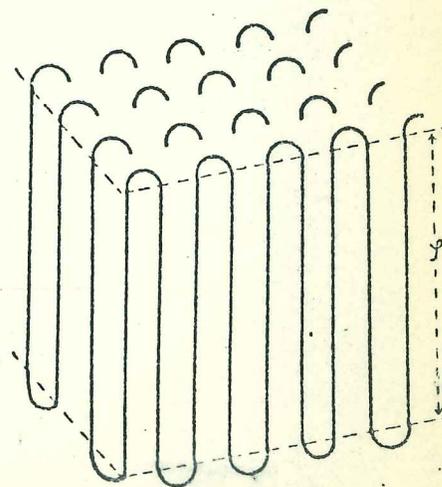


Fig. 4

La morphologie de ces monocristaux est souvent moins simple : on obtient fréquemment des agrégats de deux ou plusieurs lamelles superposées, ce qui est particulièrement précieux, comme nous le verrons au chapitre II, pour l'étude des défauts, ou encore des pyramides creuses ; dans ce cas l'axe c , c'est-à-dire l'axe des chaînes, a la même direction pour toutes les faces, ce qui signifie que le plan des plis est incliné par rapport aux chaînes.

L'épaisseur des cristaux, égale à la longueur de chaîne comprise entre deux plis, dépend de la température de cristallisation et du solvant ; elle est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Un recuit augmente l'épaisseur de cristaux déjà formés ; mais, bien entendu, il se forme alors des trous.

Deux types de théories sont en compétition pour expliquer la longueur des plis ; les unes se préoccupent des conditions à l'équilibre, les autres, qui semblent mieux rendre compte des phénomènes observés, s'intéressent à la cinétique de la croissance.

Comme le suggère la fig. 4, la croissance des cristaux a lieu par dépôt successif de plans de molécules pliées ; ainsi, les bords naturels des lamelles indiquent immédiatement l'orientation des plans de pliage. Un cristal est donc constitué de plusieurs secteurs ou domaines qui diffèrent par la direction des plis : la fig. 5, tirée de Keller (1968), schématise cette subdivision.

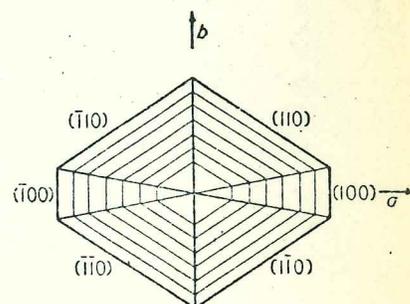


Fig. 5

Si l'accord est général en ce qui concerne les points précédents, il n'en est pas de même en ce qui concerne la structure des plis. Schématiquement, on peut dire que les chercheurs qui s'intéressent aux propriétés macroscopiques des cristaux de polymères, tels que Flory (1962), considèrent que la surface des plis doit être désordonnée (fig. 6), tandis que ceux qui les regardent au microscope électronique pensent que les plis doivent former un réseau ordonné (fig. 4).

Nous discuterons de la nature de cette surface en II.2.1. Mais nous retiendrons pour le moment que l'épaisseur d'un monocristal de polymère, égale à la longueur de chaîne comprise entre deux plis, constitue l'une de ses caractéristiques physique importantes ; c'est là une notion assez curieuse pour les physiciens du métal.

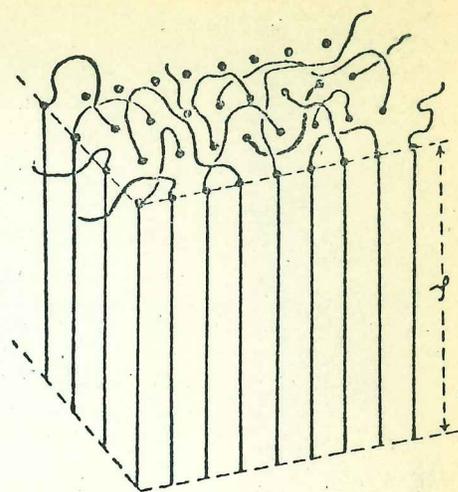


Fig. 6

I.3.2. Particularités de l'étude expérimentale.

Les dimensions des monocristaux lamellaires font que, si le microscope optique permet quelques études, l'outil de choix est le microscope électronique, qui permet à la fois l'observation morphologique et la détermination des structures et orientations cristallines par diffraction des électrons.

Malheureusement, l'irradiation par les électrons endommage ces cristaux de façon catastrophique. Dans le cas du polyéthylène, elle détruit en peu de temps leur aptitude à produire des taches de diffraction, sans toutefois modifier l'aspect des plaquettes tel qu'on peut l'observer en fond clair.

On est donc amené à réduire considérablement l'intensité des faisceaux et à travailler à l'aveuglette, en prenant des séries de photographies sans observations visuelles ; dans de bonnes conditions, on dispose de 90 secondes environ pour faire les photographies nécessaires sur un cristal, les temps de pose étant de quelque 15 secondes.

Deux autres problèmes sont à signaler. D'une part ces petits cristaux doivent être déposés sur des supports de carbone et des grilles ; ils se mettent alors à plat et, sans platine orientable,

le faisceau incident sera toujours parallèle à l'axe c ; en particulier, ceci signifie que certains défauts ne seront jamais visibles. D'autre part, lorsque des cristaux en forme de pyramides creuses sont déposés sur les supports avec du solvant, et qu'on évapore celui-ci, les échantillons s'écrasent, ce qui, bien entendu, modifie leur morphologie.

I.4. CRISTAUX A CHAINE ETENDUE.

Dans une série d'articles récents (Wunderlich et Davidson, 1969 ; Davidson et Wunderlich, 1969 ; Bruce Prime et Wunderlich, 1969 a et b ; Bruce Prime, Wunderlich et Melillo, 1969 ; Gruner, Wunderlich et Bopp, 1969), Wunderlich et ses collaborateurs ont montré que la cristallisation sous haute pression hydrostatique (jusqu'à 5 kbar) permet d'obtenir des assemblées de cristaux assez bien formés, mais non isolés ; comme dans les cristaux lamellaires que nous venons de décrire, l'axe des chaînes est dirigé selon l'épaisseur des cristaux, mais celle-ci peut atteindre 3 μ , c'est-à-dire que les molécules sont presque complètement étendues. La fig. 7, extraite de Davidson et Wunderlich (1969), représente une réplique d'une surface de fracture d'un tel polycristal.



Fig. 7

On peut penser qu'une technique analogue permettra prochainement d'obtenir des monocristaux de 3 μ d'épaisseur au moins, ce qui changera considérablement les conditions expérimentales de l'étude des monocristaux de polymères.

CHAPITRE II : LES DEFAUTS DES MONOCRISTAUX DE POLYMERES.

II.1. PREUVE DE LA BONNE QUALITE DES MONOCRISTAUX.

La notion de défaut n'est physiquement importante que si elle est appliquée à des cristaux relativement parfaits. Il nous paraît donc souhaitable de commencer par analyser le fondement de cette façon d'aborder les propriétés des monocristaux de polymères par analogie avec le cas des cristaux atomiques.

La preuve invoquée à l'appui de cette conception est l'observation d'images telles que celle reproduite sur la fig. 8 (tirée de Holland 1964 b), où les franges de moiré dues à la superposition des réseaux de deux cristaux lamellaires sont d'une régularité remarquable.

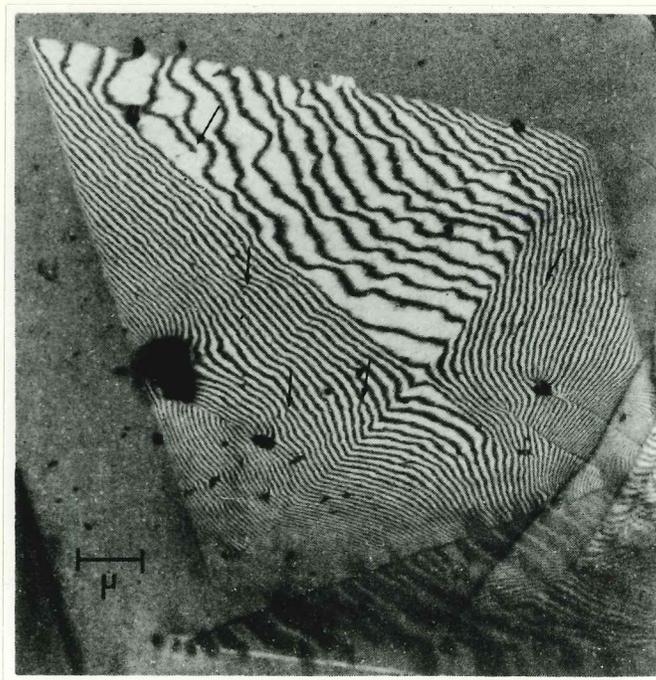


Fig. 8

On peut noter que ce point de vue n'est pas unanimement accepté. Ainsi, Hosemann, Wilke et Balta-Calleja (1966) tirent de mesures de largeurs de réflexion en rayons X la conclusion que les

cristaux doivent être constitués d'une mosaïque de blocs de 300 Å environ dans les directions perpendiculaires à l'axe des chaînes, séparés par des joints de torsion. Mais ces mesures ont été faites, non sur un monocristal, mais sur une assemblée d'un très grand nombre de cristaux, parmi lesquels quelques rares paires présentent la simplicité de la fig. 8 et la grande majorité a une morphologie inextricable dont on ne peut pas dire grand'chose.

Il est donc raisonnable de penser, comme Keller (1969), que les données contradictoires sur la perfection des cristaux se rapportent à des échantillons différents, et d'admettre que, lorsqu'ils sont assez simples pour être étudiés au microscope électronique, les monocristaux sont suffisamment bons pour que le concept de défaut isolé ait un sens.

II.2. DEFAUTS SPECIFIQUES AUX MONOCRISTAUX DE POLYMERES.

II.2.1. La surface de pliage.

Cette surface est sans doute le défaut le plus spécifique des monocristaux de polymères, et il nous semble utile de nous y attarder un peu.

II.2.1.1. Dislocations interfaciales

Nous avons vu (I.3.1.) que le caractère ordonné de la surface de pliage constitue un sujet très controversé. L'argument qui semblait étayer l'hypothèse de l'ordre était l'observation par Holland et Lindenmeyer (1965) de dislocations interfaciales, localisées à la surface de séparation entre deux lamelles superposées, et dont la fig. 9, tirée de cet article, est un exemple.

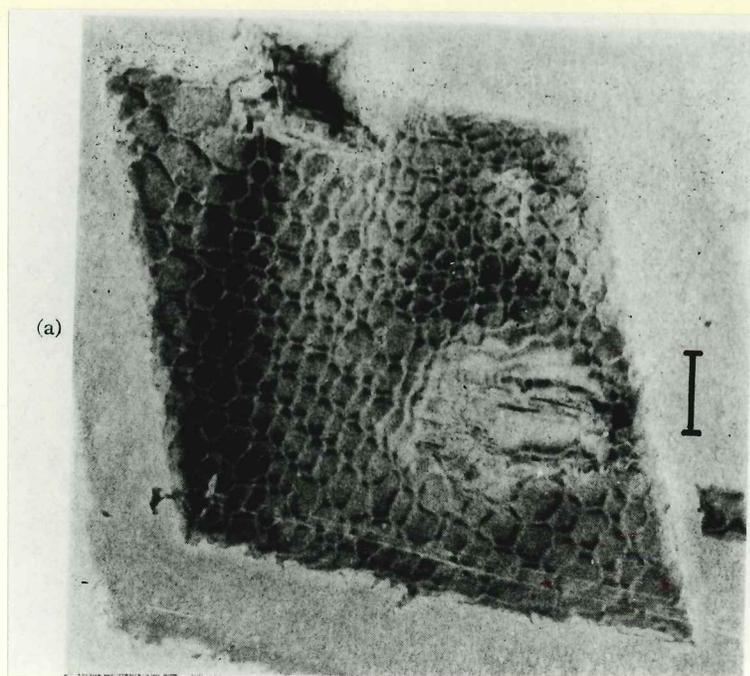


Fig. 9

Ces auteurs ont pu [Holland et Lindenmeyer, 1965 ; Holland, Lindenmeyer, Trivedi, Amelinckx, 1965] déterminer les vecteurs de Burgers de ces dislocations ; ils concluaient qu'il s'agissait de dislocations ayant un caractère vis prédominant, de vecteurs de Burgers $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, ces dernières étant décomposées en dislocations imparfaites de vecteurs de Burgers $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$ séparées par un ruban de faute d'empilement.

Ils se posaient des questions sur l'origine des images doubles qu'ils observaient parfois pour les dislocations $\langle 100 \rangle$, car le contraste double n'était pas justifié par le calcul des déplacements dans l'approximation isotrope.

Peterson et Lindenmeyer (1966) ont alors repris le calcul en élasticité anisotrope, en prenant les constantes élastiques, dont il n'existe évidemment aucune mesure, pour paramètres ajustables ; ils ont trouvé que le dédoublement de l'image peut s'expliquer, avec des valeurs raisonnables des rapports des constantes élastiques mises en jeu, sans faire appel à une décomposition en dislocations partielles. Notons que ce type de démarche était utilisé à la même époque par Willaime et Authier (1966) pour interpréter le contraste double des

images de dislocations dans le mica en topographie aux rayons X. Nous pouvons remarquer aussi, avec Peterson et Lindenmeyer, qu'on peut s'interroger sur la signification des constantes élastiques dont le rapport a ainsi été déterminé ; elles ne traduisent certainement pas les propriétés élastiques des monocristaux.

II.2.1.2. La surface de pliage doit-elle être très ordonnée ?

Holland et Lindenmeyer déduisaient de l'existence de dislocations que la surface de pliage doit être très ordonnée. Leur argumentation était à peu près la suivante : lorsque deux monocristaux lamellaires sont superposés, on observe généralement des franges de moiré (fig. 8) qui indiquent que les réseaux cristallins sont légèrement désorientés, ou de paramètre légèrement différent, ou les deux. Mais les cristaux eux-mêmes n'interagissent pas.

L'observation de dislocations interfaciales bordant des régions exemptes de franges de moiré, donc non désorientées, signifie que les deux surfaces de pliage sont en contact et que les différences d'orientation se concentrent en dislocations pour diminuer l'énergie élastique du système. Ils en déduisaient que les surfaces de pliage devaient se comporter comme des surfaces d'hémisphères, et donc être extrêmement ordonnées.

Sadler et Keller (1970) ont tout récemment réexaminé ce problème. Ils ont d'abord cherché les conditions de préparation reproductible de paires de cristaux comportant des dislocations interfaciales, qui n'étaient jusqu'alors obtenues qu'accidentellement. Ils ont trouvé qu'il fallait, pour obtenir des mélanges de paires à moirés et de paires à dislocations, utiliser des fractions de masse molaire faible, inférieure à 3 000.

Cherchant ensuite à caractériser quantitativement l'interaction entre lamelles, ils ont noté que cette interaction est d'autant plus forte que la période maximum l^* des franges de moiré observables dans une préparation soigneusement définie est plus grande. l^* correspond en effet à la désorientation θ^* la plus faible qui justifie le divorce entre les cristaux ; on peut dire aussi que

θ^* est la limite supérieure de la gamme de désorientations qui favorise énergétiquement leur union par un réseau de dislocations interfaciales. (1)
L'interaction sera donc d'autant plus forte que θ^* sera plus grand, donc l^* plus petit.

Or ils trouvent que, moyennant certaines réserves, l^* est proportionnel à la masse molaire moyenne M_N des macromolécules utilisées, et donc que l'interaction est d'autant plus grande que les extrémités de chaînes sont plus nombreuses.

Ils en déduisent que l'interaction entre les lamelles est due, non au contact des deux surfaces, mais à l'accrochage à la surface d'une couche des bouts de chaîne qui affleurent à la surface de l'autre et à l'interpénétration des réseaux.

Dans ces conditions, il n'est plus nécessaire que la surface de pliage soit très ordonnée, et il est même utile qu'elle comporte des creux, qui serviront de sites d'ancrage. Les auteurs se gardent bien, cependant, de dessiner une surface de pliage qui leur convienne, et précisent seulement qu'une structure très désordonnée et très lâche est peu compatible avec leur nouveau modèle.

II.2.2. "Dislocations ponctuelles" de Reneker.

Reneker (1962) a tenté d'expliquer l'allongement des segments de chaînes compris entre les plis, et donc l'augmentation d'épaisseur des cristaux, lors des recuits par la présence de défauts qu'il appelle "dislocations ponctuelles" ; on se les représente aisément et de façon pas trop fautive en pensant à la bosse que certaines chenilles propagent pour se déplacer.

Ces défauts n'ont jamais été observés directement, ce qui n'enlève rien à la vraisemblance de leur existence.

(1) le fait que les moirés aient une période plus grande que le réseau de dislocations peut surprendre lors d'une analyse superficielle ; dans l'examen en microscopie électronique de joints de torsion dans les métaux, on observe en effet des dislocations espacées ou, pour des désorientations plus grandes, des moirés, et Thölen (1970) a d'ailleurs montré que la distinction n'a pas grand sens. La différence nous semble être due au fait que, dans ce cas, les grains n'ont pas la liberté de divorcer.

II.2.3. Effet des extrémités de chaînes.

Predecki et Statton (1966) ont étudié la réorganisation du réseau autour des extrémités de chaînes ; ils prévoient la formation de dislocations-vis, de dislocations-coin, et de systèmes couplés associés à deux extrémités de chaînes voisines. On peut signaler que leurs dislocations ne satisfont pas la condition de conservation du vecteur de Burgers, ce qui nous semblerait mériter réflexion.

En introduisant la densité d'extrémités de chaînes qui correspondrait à une masse molaire de 15 000 pour le nylon 66 dans trois plans empilés de façon à minimiser les distorsions, ils arrivent au schéma de la fig. 10, qui comporte des distorsions assez effrayantes.

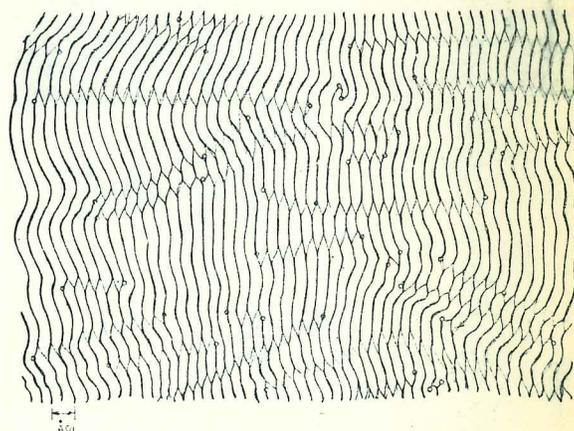


Fig. 10

Ils envisagent ensuite des arrangements ordonnés des extrémités de chaîne, pouvant conduire à une subdivision du cristal en une mosaïque.

Leurs considérations sont basées sur le cas des nylons, dans lesquels, nous l'avons vu, les chaînes sont liées assez fortement. Mais, dans un article ultérieur [Predecki et Statton (1967)], ils utilisent le même modèle pour analyser les mécanismes de déformation du polyéthylène.

Ce type de défaut devrait logiquement être d'autant plus visible que les extrémités de chaînes sont plus nombreuses, donc que les chaînes sont plus courtes. Keller (1969) tire de leur non-visibilité la conclusion que les extrémités de chaînes doivent avoir tendance à être rejetées hors du cristal plutôt qu'incorporées.

II.2.4. Dislocations de Zaukelies.

Zaukelies (1962) a proposé dans le cas des nylons 66 et 610 des dislocations-vis et coin particulières, qui semblent spécifiques

des polymères dont le motif chimique contient deux groupements différents : dans le cas du nylon 66, ce sont $(\text{CH}_2)_6(\text{NH})_2$ d'une part, $(\text{CH}_2)_4(\text{CO})_2$ d'autre part [la dénomination de nylon 66, qui se lit 6,6, traduisant le fait que chacun des groupements contient 6 carbones].

Nous ne discuterons pas en détails ce cas assez particulier.

II.2.5. Boucles de disinclinaisons.

Tout récemment, Li et Gilman (1970) ont montré qu'il pouvait exister dans les polymères, outre les déplacements qui sont traduits par les dislocations, des ondulations et des torsions des chaînes (fig. 11) qu'on peut exprimer en termes de disinclinaisons.

Ils ont calculé les propriétés de boucles de disinclinaisons.

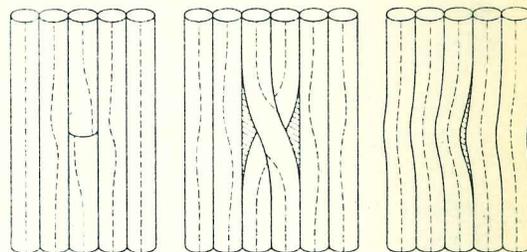


Fig. 11

II.3. DEFAULTS CLASSIQUES.

II.3.1. Dislocations.

II.3.1.1. Dislocations proposées.

Frank, Keller et O'Connor (1958) ont, les premiers, analysé les dislocations possibles dans les cristaux de polymères. Ils ont, à partir des dimensions de la maille du polyéthylène, déterminé les vecteurs de Burgers possibles pour les dislocations, soit $[010]$, $[100]$, et $[110]$, cette dernière devant se dissocier en $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \gamma]$ et $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\gamma]$.

La très grande énergie des liaisons le long des chaînes entraîne, dans leur analyse :

a) que les dislocations de vecteur de Burgers $[001]$ risquent d'avoir une grande énergie bien qu'elles correspondent à la translation la plus courte ;

b) que le choix des plans de glissement est très limité par la condition que les dislocations, au cours de leur glissement, ne doivent pas couper les chaînes.

Keith et Passaglia (1964) ont établi la liste des dislocations possibles dans les monocristaux de polymères, et analysé leurs déplacements en tenant compte du pliage des chaînes. Nous aurons l'occasion, au chapitre III, d'examiner leur argumentation.

Nous pouvons noter qu'une étude des dislocations possibles a été faite par Di Persio, Doukhan et Saada (1967) pour un cas assez analogue à celui des polymères : celui du Tellure, dans lequel les atomes se disposent en hélices parallèles à l'axe c de la maille hexagonale ; les liaisons entre atomes d'une chaîne sont covalentes, tandis que les chaînes n'interagissent que par des forces de Van der Waals.

II.3.1.2. Dislocations observées.

Holland (1964 a, 1964 b) a observé par microscopie électronique en champ sombre des paires de monocristaux faisant apparaître des franges de moiré, et noté que certaines franges se terminent, ce qui signifie évidemment que la différence de désorientation entre les deux cristaux varie, et implique donc la présence de dislocations dans l'un ou l'autre des cristaux. La fig. 12 en donne un exemple ; les dislocations sont marquées par des flèches.

On peut remarquer que seules seront visibles les dislocations qui déforment la série de plans utilisée pour la réflexion, et on peut donc déterminer leurs vecteurs de Burgers.

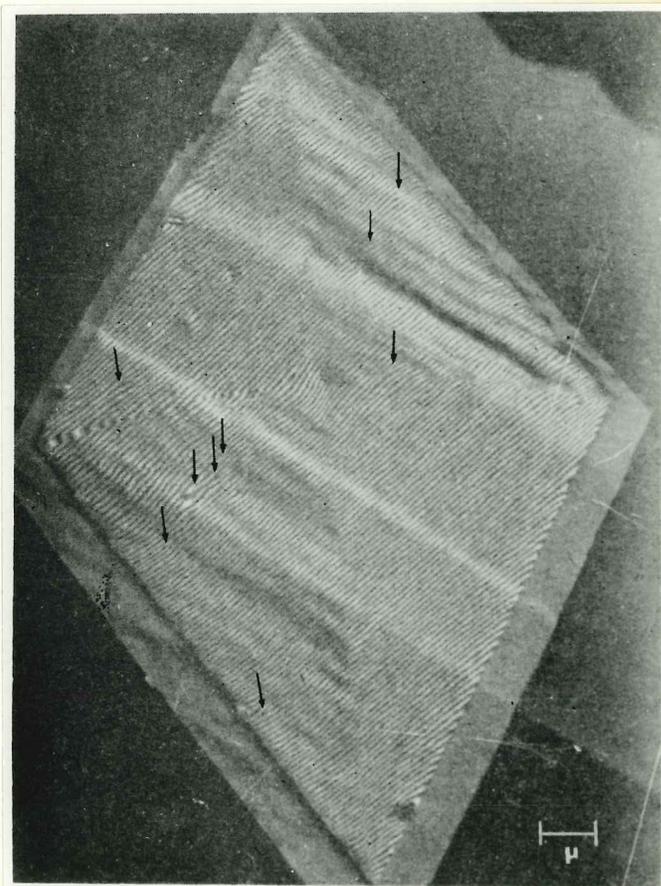


Fig. 12

Holland (1964 b) a ainsi trouvé que les dislocations qu'il observe ont pour vecteur de Burgers $\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \gamma \rangle$, la valeur de γ étant indéterminée. Il s'agit là de dislocations-coin imparfaites, qui doivent être reliées par un ruban de faute d'empilement soit à une autre dislocation $\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\gamma \rangle$, soit à un bord du cristal ; n'ayant pas observé de paires, il conclut que c'est le deuxième cas qui correspond à la réalité, et que la faute d'empilement a donc une énergie superficielle faible.

La densité de ces dislocations est de l'ordre de 10^7 cm^{-2} dans le cristal brut de cristallisation ; après un recuit d'une heure à 95°C sur substrat de carbone, la densité passe à 10^{10} cm^{-2} .

Holland attribue l'origine de ces dislocations à divers mécanismes analogues à ceux qui interviennent dans les cristaux habituels ; l'un d'eux nous semble mériter l'attention, et c'est l'effet d'une variation brusque de la température de cristallisation. Nous avons vu que l'épaisseur des cristaux obtenus diminue avec la température de cristallisation (I.3.1.), et Holland (1964 a) a observé une accumulation de dislocations sur la ligne de séparation entre les régions d'épaisseur différente. Il suggère qu'il se produit là des contraintes importantes ; cette hypothèse pourrait être étayée par les observations de Davis, Eby et Martin (1968) qui ont montré que les paramètres de la maille élémentaire varient avec l'épaisseur des cristaux.

Quant à l'effet du recuit, il est probablement dû aux contraintes que le substrat de carbone exerce, en se dilatant, sur le cristal.

En résumé, si l'on met à part les dislocations interfaciales, un seul type de dislocations sur les dix prévus par Keith et Passaglia (1964) a été observé. Il est vrai que la technique utilisée ne permet pas de voir les quatre familles dont les vecteurs de Burgers sont $[001]$, et que d'autre part l'extrême minceur des cristaux pourrait rendre très instables, sous l'effet des forces image, les dislocations parallèles à la surface. Mais on aurait dû pouvoir observer des dislocations-coin de ligne parallèle à $[001]$ et de vecteurs de Burgers $[100]$ ou $[010]$.

II.3.2. Maclage et transition de phase.

Frank, Keller et O'Connor (1958) ont indiqué que les cristaux de polyéthylène peuvent se macler sous l'effet d'une contrainte. Les deux plans de macles sont (110) et (310).

Ils montrent aussi qu'une contrainte peut induire une transition de phase, mais ils ne précisent pas quelle phase doit apparaître. Nous réexaminerons cette question au chapitre III.

CHAPITRE III : PROPRIETES PLASTIQUES DES MONOCRISTAUX DE POLYMERES.

III.1. TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

Une analyse critique des résultats publiés sur les propriétés plastiques des monocristaux de polymères est impossible sans un aperçu des méthodes utilisables.

L'expérimentateur qui veut faire une étude de la contribution des défauts aux propriétés plastiques de monocristaux métalliques n'a guère de difficultés : il existe dans le commerce des dispositifs de traction pouvant opérer dans le microscope électronique ; pour la technique de Lang, il faut beaucoup de patience, mais on peut soumettre l'échantillon à des contraintes variées et suivre l'évolution des défauts.

Il n'est pas question pour les spécialistes des polymères de mener leur étude de la même façon, du moins avec les minuscules cristaux dont ils disposent actuellement.

Ils en sont donc réduits à coller leurs cristaux sur une feuille plastique, à tirer sur la feuille, à récupérer ensuite leurs cristaux ou à en faire des répliques, et enfin à les observer. Ceci signifie en particulier qu'il est impossible de comparer un même cristal avant et après déformation ; que, le contact avec le substrat de traction étant vraisemblablement peu régulier, on ne sait pas comment les déformations sont transmises ; et qu'on ne peut imposer qu'une déformation moyenne, celle du substrat, et jamais la contrainte.

Plusieurs travaux ont été faits sur des "tapis" obtenus en desséchant un sédiment de petits cristaux [Ishikawa, Miyasaka, Maeda - 1969 ; Vadimsky, Keith, Padden - 1969] ; mais, dans ce cas, on connaît fort mal la nature des liaisons entre les cristaux.

Enfin, on peut opérer sur des échantillons non monocristallins mais orientés, par exemple précisément par la contrainte, et, à partir des résultats macroscopiques de diffraction des rayons X,

chercher à comprendre. C'est ainsi que Frank, Keller et O'Connor (1958) ont procédé, et leurs conclusions ont été en grande partie confirmées par les expériences sur les monocristaux.

III.2. EFFETS CLASSIQUES.

III.2.1. Rôle des dislocations.

Nous avons déjà signalé (II.3.1.1.) l'analyse des dislocations et de leurs déplacements, par Frank, Keller et O'Connor (1958).

Keith et Passaglia (1964) ont repris le problème des dislocations en tenant compte du pliage des chaînes. Ils notent que le seul vrai plan de glissement possible dans un domaine de pliage donné est le plan de pliage, et que les limites de ces domaines constituent des parois impénétrables à toutes les dislocations, sauf bien sûr aux dislocations-vis de vecteur de Burgers $[001]$. Ils remarquent d'autre part que la montée de dislocations est pratiquement impossible dans les polymères, puisqu'elle implique le mouvement de lacunes ou d'interstitiels ; or, disent-ils, les interstitiels n'existent pas et les lacunes ne peuvent se déplacer qu'avec des segments de chaînes, ce qui nécessiterait une énergie considérable et ne serait possible qu'à haute température. Ils notent enfin que le nombre de dislocations qui peut exister dans des monocristaux aussi minuscules est faible, que leur déplacement ne correspondrait qu'à des déformations plastiques très petites, et qu'un mécanisme de multiplication des dislocations tel que la source de Frank et Read est exclu, la surface de plan de glissement nécessaire à son fonctionnement étant supérieure à celle des plaquettes.

Ils concluent que le rôle des dislocations dans la déformation des monocristaux de polymères doit être faible.

Ces conclusions peuvent être critiquées. D'une part, en ce qui concerne la montée des dislocations, il nous semble qu'il existe un défaut qui ressemble fort à un interstitiel : c'est, malgré le nom que lui a donné son auteur, la "dislocation" ponctuelle de Reneker [II.2.2.].

D'autre part, dans des cristaux aussi petits que ceux dont on dispose, on peut imaginer un mécanisme de création de dislocations autre que la source de Frank et Read : Peterson (1966) a montré que des dislocations-vis parallèles à $[001]$ peuvent apparaître sous l'effet de fluctuations thermiques.

Par ailleurs, Peterson (1968) a calculé la contrainte de Peierls, c'est-à-dire la contrainte qu'il faut appliquer à une dislocation pour la faire glisser, dans le polyéthylène et pour ce type de dislocation-vis $[001]$. Le calcul est évidemment assez imprécis, faute de données expérimentales sérieuses sur les constantes élastiques ; Peterson pense néanmoins que le mouvement de ces dislocations peut jouer un rôle non négligeable dans le processus de déformation.

On peut relever que Peterlin (1967) propose un "mécanisme moléculaire" de déformation du polyéthylène qui consiste dans le glissement de segments rectilignes de chaîne, parallèlement à leur axe, d'une longueur égale au paramètre c , ou éventuellement à sa moitié, et conduit à une inclinaison des chaînes par rapport à la surface de pliage. Nous ne voyons pas en quoi ce mécanisme, qui aurait un rôle prépondérant dans la déformation plastique, diffère d'un glissement des dislocations-vis $[001]$ étudiées par Peterson.

Aucune observation visuelle n'a pu être confrontée à ces modèles.

III.2.2. Maclage et transformation de phase.

Frank, Keller et O'Connor (1958) avaient signalé, parmi les mécanismes de la déformation plastique du polyéthylène, le maclage, avec pour plans de macle (310) ou (110), et une transformation de phase martensitique.

Ces deux phénomènes ont été observés sur des monocristaux. Kiho, Peterlin et Geil (1964) ont étudié un lot de cristaux qui avaient été soumis à traction sur une feuille de Mylar et, grâce à une utilisation fine de la technique d'ombrage, pu déterminer pour chaque cristal la direction suivant laquelle la traction avait été appliquée.

Ils ont observé du maclage (110) et des phases monocliniques.

Dans une étude ultérieure [Kiho, Peterlin et Geil (1965)], ces mêmes auteurs ont constaté que la persistance de la phase monoclinique en l'absence d'une traction volontairement appliquée était due au relâchement imparfait des contraintes lors de la série d'opérations destinée à ombrer les cristaux et à les transférer du Mylar au substrat de carbone. Lorsque la contrainte est complètement relâchée, la phase monoclinique disparaît, mais il n'en est pas de même de la macule.

Holland (1964 b) avait également observé une phase monoclinique au voisinage du bord des cristaux soumis à un recuit sur substrat de carbone ; il l'attribuait à la contrainte anisotrope que subissait l'échantillon.

Il faut noter que ces mécanismes sont, à eux seuls, incapables de justifier les très grandes déformations que l'on peut obtenir.

III.3. EFFETS PROPRES AUX POLYMERES.

Nous avons déjà mentionné le mécanisme d'inclinaison des chaînes (par rapport à la surface des cristaux), qui était présenté par Peterlin (1967) comme un mécanisme "moléculaire" ; nous avons avoué à cette occasion que nous ne voyons pas clairement en quoi ce processus serait différent d'un glissement classique de dislocations.

Kobayashi (1963) a suggéré que les molécules pourraient se déplier complètement (fig. 13) ; mais le désaccord des expérimentateurs avec ce mécanisme est unanime.

Ishikawa, Miyasaka et Maeda (1969) ont, sur la base des résultats obtenus en étirant des "tapis", c'est-à-dire des agrégats, de monocristaux, suggéré le

mécanisme représenté sur la fig. 14 : il se produirait d'abord une inclinaison des chaînes, puis un déploiement, et enfin un réarrangement.

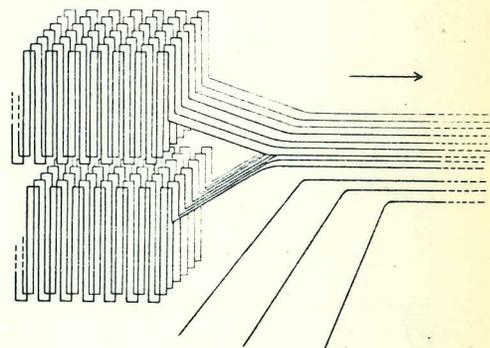


Fig. 13

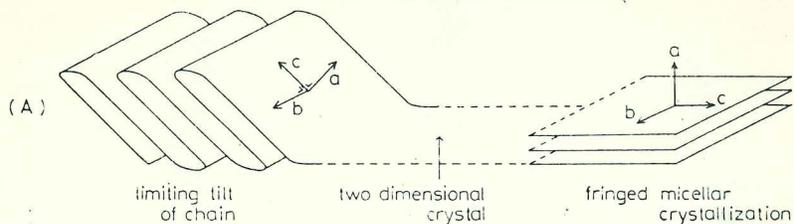


Fig. 14

Par ailleurs, les inventeurs de chacun des défauts spécifiques aux polymères que nous avons présentés en II.3. ont, soit indiqué, sans plus de précision, que leur défaut doit avoir un effet sur le comportement mécanique des cristaux, soit proposé des processus de déformation particuliers [Predecki et Statton - 1967 ; Zaukelies - 1962].

CONCLUSION.

L'étude des propriétés des monocristaux de polymères est un sujet difficile, qui semble être loin de l'épuisement.

Du point de vue fondamental, ils se distinguent des monocristaux usuels par le fait que leur anisotropie s'étend à la nature même des liaisons : liaison covalente le long de la chaîne, forces de Van der Waals entre chaînes ; on peut cependant remarquer que cette situation se présente dans au moins deux éléments : le sélénium et le tellure, et que la comparaison de ces deux catégories de matériaux très différents chimiquement paraît séduisante. Dans le cas des polymères, il y a bien sûr un aspect supplémentaire : le caractère fini des chaînes.

Le fait que les seuls monocristaux de polymères que l'on sache préparer actuellement se présentent sous la forme de lamelles dans lesquelles les chaînes sont repliées un grand nombre de fois complique la situation, et fait aussi apparaître une situation originale où l'épaisseur d'un cristal est une de ses caractéristiques fondamentales.

Les expériences sur les monocristaux de polymères sont, du fait de leur petite taille, difficiles ; c'est particulièrement vrai, et pour la mise en évidence de leurs défauts, et pour l'étude de leurs propriétés plastiques. Il n'est donc pas surprenant que le lien entre ces deux aspects soit encore incomplètement élucidé.

Cependant, l'existence des monocristaux de polymères ne date que de treize ans, et les perspectives d'obtention de gros monocristaux semblent se préciser.

Il est donc fort probable que, bien avant que treize autres années ne se soient écoulées, les processus de déformation plastique, les défauts et aussi bien d'autres aspects de la physique des monocristaux de polymères, seront beaucoup mieux compris.

B I B L I O G R A P H I E

- BRUCE PRIME, R. ; WUNDERLICH, B. - (1969 a) - Extended-chain crystals.III.
Size distribution of polyethylene crystals grown under elevated pressure.
J. Polymer Sci., A 2, 7, 2061-2072.
- BRUCE PRIME, R. ; WUNDERLICH, B. - (1969 b) - Extended-chain crystals.IV.
Melting under equilibrium conditions.
J. Polymer Sci., A 2, 7, 2073-2089.
- BRUCE PRIME, R. ; WUNDERLICH, B. ; MELILLO, L. - (1969) - Extended-chain crystals ; V. Thermal analysis and electron microscopy of the melting process in polyethylene.
J. Polymer Sci., A 2, 7, 2091-2097.
- DAVIDSON, T. ; WUNDERLICH, B. - (1969) - Extended-chain crystals. II.
Crystallization of polyethylene under elevated pressure.
J. Polymer Sci., A 2, 7, 2051-2059.
- DAVIS, G.T. ; EBY, R.K. ; MARTIN, G.M. - (1968) - Variations of the unit-cell dimensions of polyethylene : effect of crystallization conditions, annealing and deformation.
J. Appl. Phys., 39, 4973.
- DI PERSIO, J. ; DOUKHAN, J.C. ; SAADA, G. - (1967) - Les dislocations dans la structure du tellure.
J. de Phys., 28, 661-666.

- FLORY, P.J. - (1953) - Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press.
- FLORY, P.J. - (1962) - On the morphology of the crystalline state in polymers. J. Amer. Chem. Soc., 84, 2857-2867.
- FRANK, F.C. ; KELLER, A. ; O'CONNOR, A. - (1958) - Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity. Phil. Mag., 3, 64-74.
- GEIL, P.H. - (1963) - Polymer single crystals. Interscience.
- GRUNER, C.L. ; WUNDERLICH, B. ; BOPP, R.C. - (1969) - Extended-chain crystals : VI. Annealing of polyethylene under elevated pressure. J. Polymer Sci., A 2, 7, 2099-2113.
- HOLLAND, V.F. - (1964 a) - Dislocation arrays in polymer single crystals. J. Appl. Phys., 35, 1351.
- HOLLAND, V.F. - (1964 b) - Dislocations in polyethylene single crystals. J. Appl. Phys., 35, 3235-3241.
- HOLLAND, V.F. ; LINDENMEYER, P.H. - (1965) - Direct observation of dislocation networks in folded-chain crystals of polyethylene. J. Appl. Phys., 36, 3049-3056.
- HOLLAND, V.F. ; LINDENMEYER, P.H. ; TRIVEDI, R. ; AMELINCKX, S. - (1965) - Contrast effect at dislocation networks in very thin polyethylene single crystals observed in the electron microscope. Phys. Stat. Sol., 10, 543-569.
- HOSEMANN, R. ; WILKE, W. ; BALTA-CALLEJA, F.J. - (1966) - Twist-Korngrenzen und andere parakristalline Gitterstörungen in Polyäthylen-Einkristallen. Acta Cryst., 21, 118-123.

- ISHIKAWA, K. ; MIYASAKA, K. ; MAEDA, M. - (1969) - Drawing of single-crystal mats of linear polyethylene. J. Polymer Sci., A 2, 7, 2029-2041.
- KEITH, H.D. ; PASSAGLIA, E. - (1964) - Dislocations in polymer crystals. J. Res. Nat. Bur. Stand., 68 A, 513-518.
- KELLER, A. - (1968) - Polymer Crystals. Reports on Progr. in Phys., 31, 623-704.
- KELLER, A. - (1969) - Solution-grown polymer crystals. Koll.-Z.u.Z.f. Polymere, 231, 386-421.
- KIHO, H. ; PETERLIN, A. ; GEIL, P.H. - (1964) - Polymer deformation.VI. Twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as a function of stretching direction. J. Appl. Phys., 35, 1599-1605.
- KIHO, H. ; PETERLIN, A. ; GEIL, P.H. - (1965) - Polymer deformation.VIII. Stability of the monoclinic phase of polyethylene. J. Polymer Sci., B, 3, 157-160.
- KOBAYASHI, K. - (1963) - Article cité comme "à paraître" dans Geil (1963), chap. VII.
- LI, J.C.M. ; GILMAN, J.J. - (1970) - Disclination loops in polymers. J. Appl. Phys., 41, 4248-4256.
- LINDENMEYER, P.H. - (1963) - Crystallization in Polymers. J. Polymer Sci., C, 1, 5-39.
- MANDELKERN, L. - (1964) - Crystallization of polymers. McGraw-Hill.
- PETERLIN, A. - (1967) - Molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene. J. Polymer Sci., C, 18, 123-132 (1967).

- PETERSON, J.M. - (1966) - Thermal initiation of screw dislocations in polymer single crystals. J. Appl. Phys., 37, 4047-4050.
- PETERSON, J.M. ; LINDENMEYER, P.H. - (1966) - Screw dislocations in anisotropic media. J. Appl. Phys., 37, 4051-4053.
- PETERSON, J.M. - (1968) - Peierls stress for screw dislocations in polyethylene. J. Appl. Phys., 39, 4920-4928.
- PREDECKI, P. ; STATTON, W.O. - (1966) - Dislocations caused by chain ends in crystalline polymers. J. Appl. Phys., 37, 4053-4059.
- PREDECKI, P. ; STATTON, W.O. - (1967) - A dislocation mechanism for deformation in polyethylene. J. Appl. Phys., 38, 4140-4144.
- RENEKER, D.H. - (1962) - Point dislocations in crystals of high polymer molecules. J. Polymer Sci., 59, S 39-S 42.
- SADLER, D.M. ; KELLER, A. - (1970) - Polyethylene crystals with dislocation networks : their origin structure and relevance to polymer crystallization. Part I. Kolloid-Z.u.Z.f.Polym., 239, 641-654.
- THOLEN, A.R. - (1970) - On the ambiguity between Moiré fringes and the electron diffraction contrast from closely spaced dislocations. Phys. Stat. Sol. (a), 2, 537-550.
- VADIMSKY, R.G. ; KEITH, H.D. ; PADDEN, F.J., Jr. - (1969) - Electron microscopic study of deformation in polyethylene. J. Polymer Sci., A 2, 7, 1367-1378.
- WILLAIME, C. ; AUTHIER, A. - (1966) - Observations par topographies aux rayons X de dislocations dans le mica. Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 89, 269-270.

WUNDERLICH, B. - (1964) - The Solid State of Polyethylene.
Scientif. Amer., 211, N° 5, 80-94.

WUNDERLICH, B. - (1968) - Fortschr. Hochpolym. Forsch. 5, 568 (1968).
Cit  dans Wunderlich et Davidson 1969.

WUNDERLICH, B. ; DAVIDSON, T. - (1969) - Extended-chain crystals.
I. General crystallization conditions and review of pressure
crystallization of polyethylene.
J. Polymer Sci., A 2, 7, 2043-2050.

ZAUKELIES, D.A. - (1962) - Observation of slip in Nylon 66 and 610
and its interpretation in terms of a new model.
J. Appl. Phys., 33, 2797-2803.