

## Compte-rendu de la journée de travail du **Jeudi 14 Juin 2007**

### **De nouvelles voies pour la caractérisation microstructurale des polymères solides : potentialités, conseils d'utilisation, difficultés...**

La connaissance fine de la microstructure à différents niveaux d'échelle constitue un impératif majeur en mécanique des polymères, tant pour la compréhension des relations structures – propriétés que pour la formulation de modèles mécaniques. Ce besoin s'exprime très fortement, par exemple, dans le cas des polymères multi-phasés, pour lesquels la nature et la distribution des phases et / ou charges en présence sont des paramètres clé. Le besoin d'informations à des échelles toujours plus fines constitue un autre enjeu.

Dans ce contexte, la dernière réunion du groupe de travail « Mécanique des Polymères » de MECAMAT, qui s'est tenue à Paris le Jeudi 14 Juin 2007 dans les locaux de l'ENSAM, avait pour objectif de faire un point sur les développements récents de certaines méthodes de caractérisation microstructurale des polymères, en particulier de techniques d'imagerie et de reconstruction tridimensionnelle de la microstructure. Le programme était composé de 4 exposés de 45 min chacun, suivi de 15min de discussion. Il se voulait prospectif, allant des derniers développements de techniques déjà éprouvées sur les polymères à d'autres instrumentations dont les potentialités pour cette famille de ont été peu, voire pas, explorées.

La journée a rassemblé 40 participants, dont un quart d'industriels, de secteurs d'activités variés (énergie, élaboration, cosmétique, revêtements de matériaux). Le programme de la journée était le suivant :

#### **10 h *Derniers développements en Microscopie Electronique à Balayage sur les polymères*** **Karine MASENELLI - VARLOT (Mateis – INSA de Lyon)**

Après avoir rappelé le principe de fonctionnement de la microscopie à balayage conventionnelle, elle a présenté celui du mode pression contrôlée (Environmental MEB), particulièrement intéressant pour l'observation des polymères puisqu'il permet d'éviter la métallisation des échantillons non conducteurs. Le gaz environnant sert à la fois de neutralisateur de charges, d'amplificateur de signal et peut permettre sous certaines conditions de travailler en mode complètement hydraté. En outre, elle a montré que la détection des électrons diffusés à grand angle permettait d'obtenir un bon contraste, même sur des échantillons de plusieurs microns d'épaisseur. Des exemples d'observation de particules dans l'eau (latex, émulsions) ont été présentés.

Parmi les derniers développements, figurait également :

- un montage développé pour la tomographie électronique en mode STEM. Cette technique permet d'atteindre, pour des matériaux non-conducteurs, des échelles inférieures de quelques dizaines de nanomètres. Elle présente l'avantage, pour certaines géométries d'échantillons, de permettre une rotation complète de l'échantillon, évitant ainsi certains artefacts de reconstruction tridimensionnelle. Les exemples présentés portaient sur des fils de tungstène (volume reconstruit  $50 \times 40 \times 40 \mu\text{m}^3$ ), du PVC choc et des mousses PU.
- un dispositif de traction in-situ, illustré ici dans le cas des grandes déformations de fibres de PA6, et donnant notamment accès à l'observation des mécanismes précurseurs de la rupture.

#### **11 h *Tomographie aux Rayons X appliquée à l'observation des matériaux à base polymère*** **Eric MAIRE (Mateis - INSA de LYON)**

La première partie de l'exposé portait sur les principes généraux et les avantages de la reconstruction tridimensionnelle à partir de radiographies aux rayons X sous différents angles (meilleure vision de la microstructure sans recours aux règles stéréographiques; accès à un plus grand nombre de paramètres et quantification).

Les spécificités de la mise en œuvre de la tomographie X sur des polymères ont été évoquées ensuite. Compte tenu de la difficulté que posent les matériaux polymères (faible absorption des RX) certains modes d'imagerie sont plus favorables. Les mode « contraste de phases », plus coûteux en nombre d'images, mais conduisant à de meilleures résolutions, a été largement développé. Des exemples d'exploitation en terme de forme, fraction volumique, détermination de tortuosité, ont été abordés.

Les illustrations portaient sur des mousses denses, mousses syntactiques (sphères de verre creuses dans une matrice polymère) et mousses PU. L'accent a été mis dans l'exposé sur les possibilités de couplage de ces techniques avec le

calcul par éléments finis, et illustré sur plusieurs études. La définition du maillage des parois de ces mousses (éléments de volume / éléments coques) a été largement discuté.

Les améliorations récentes évoquées ici concernent principalement les résolutions spatiale (recours à des dispositifs de focalisation) et temporelle.

## **Déjeuner**

### **14h *L'étude des polymères par SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires) : sensibilité et résolution spatiale***

**Jean-Nicolas AUDINOT (Centre G. Lippman – Luxembourg)**

Le principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires a été présenté dans un premier temps. La séparation et détection de particules ionisées ré-émises par la surface impactée permettent notamment d'imager la composition chimique de la surface observée. Selon le mode utilisé statique ou dynamique selon que le faisceau incident est continu ou pulsé) donne accès à des entités de taille variable, de la molécule à l'élément, y compris jusqu'à la distinction d'isotopes. L'analyse donne accès à une image de la surface en terme de composition chimique à chaque endroit de cette surface. Cette technique permet une grande sensibilité en terme de composition (ppm voire ppb), une grande résolution en masse et également spatiale. L'exemple a été donné d'un film polymère pour lequel la résolution en profondeur atteint 10 nm.

Contrairement aux méthodes précédentes, le SIMS est une technique essentiellement destructive, puisque la surface observée est érodée au fur et à mesure de l'analyse. Cette érosion progressive permet d'accéder aux couches de matière immédiatement sous la surface et renforce l'intérêt de cette technique pour les problématiques de chimie de surface, de revêtements et multicouches. Outre le temps d'acquisition, un problème récurrent dans le cas de matériaux qui relaxent comme les polymères, le phénomène d'érosion progressive en SIMS constitue un inconvénient majeur pour l'étude de processus évolutifs tels le suivi *in situ* des mécanismes de déformation.

### **15h *Principes, développements et applications en Tomographie Electronique en Transmission***

**Sergio MARCO (Institut Curie - Paris)**

La tomographie électronique en transmission permet la reconstruction tridimensionnelle d'objets à partir de leurs projections sous différents angles de rotation imagées dans un microscope électronique en transmission. Présentée dans cette exposé par un spécialiste de biologie, cette technique permet d'accéder à des échelles très fines jusqu'alors hors de portée, comme celles de l'organisation supramoléculaire de composés cellulaires, ou à l'analyse de structures complexes irrégulières inaccessibles par cristallographie RX ou RMN.

Les bases théoriques ont d'abord été présentées, suivies d'exemples d'applications et de développements récents tels que la reconstruction 3D de protéines ou la distribution spatiale de fer dans des bactéries (diamètre 100nm), obtenue par la méthode de filtration des niveaux d'énergie (energy filter transmission electron tomography (EFTET)). En outre, la possibilité de combiner les rayons X et la microscopie électronique en transmission a été illustrée sur l'étude de structures macromoléculaires complexes. Les deux voies majoritaires de développements actuels de la technique concernent la haute résolution spatiale et l'analyse chimique.

Les exemples décrits ici illustrent la maturité de la technique pour la biologie et du même coup son caractère hautement prospectif pour les polymères... Dans cet esprit, une partie de la discussion a donc porté sur les potentialités de cette technique pour des matériaux polymères étudiés sous l'angle de la déformation et de la tenue mécanique. L'apport de ces techniques pour ces systèmes semble devoir se heurter au problème du contraste électronique entre phases, apparemment acceptable dans le cas de charges minérales ou de copolymères très marqués, mais plus délicat dans le cas de semi-cristallins par exemple.

### **16h *Travaux Pratiques de reconstruction tridimensionnelle sur le logiciel TomoJ***

Pour les personnes intéressées, Sergio MARCO a proposé un exemple de reconstruction tridimensionnelle sous forme de « travaux pratiques » sur le logiciel TomoJ qu'il était possible de télécharger préalablement pour travailler simultanément sur son propre ordinateur.

## ***Quelques points abordés lors des discussions***

Concernant les techniques présentées proprement dites, les discussions ont beaucoup porté sur les difficultés de préparation et manipulation des échantillons, les voies d'amélioration des résolutions spatiales et temporelles, la minimisation d'artefacts. La discussion a été élargie à des confrontations avec la microscopie à force atomique, notamment pour l'accès aux propriétés mécaniques locales.

Par rapport aux problématiques habituellement traitées dans le groupe de travail, un intérêt manifeste s'est exprimé pour le potentiel que représentent ces techniques dans l'imagerie des structures semi-cristallines. La faible taille des entités à imager (lamelles) et le faible contraste de phases constituent encore des verrous mais plusieurs exemples encourageants ont été montrés. L'apport pour l'étude de systèmes copolymères ou renforcés par des charges minérales apparaît également prometteur.