

# Préparation des polymères



Alain Jadin

CERTECH

B7180 Seneffe

[alain.jadin@certech.be](mailto:alain.jadin@certech.be)

# Plan

- Contexte: propriétés des polymères
- Objectif: surfaces observables par MEB
- Méthodes de préparation: découpe, fracture
- En complément: marquage, métallisation, enrobage-polissage
- Applications

# Contexte: propriétés des polymères

- Isolants électriques : conductivité électrique jusqu'à  $10^{20}$  plus faible que les métaux
  - Isolants thermiques: conductivité thermique:  $\sim 10^3$  plus faible que les métaux (dégradation sous le faisceau)
  - Fragiles/Mous à température ambiante
  - Température de fusion peu élevée
  - Observation: a priori surfaces homogènes (lisses), mais:
    - Rugosité, fissures, défauts d'aspect...
    - Présence d'inclusions, fibres, pigments, charges minérales
- 
- Images en contraste topographique (SE): surface
  - Images en contraste de composition (BSE): surface, cœur

# Contexte: charge/dégradation

- Comparaison avec les autres isolants

	Isolant	fragile
Polymères	X	X
Éch. Biologiques	X	X
Papier/bois	X	X
Poudres oxydes/pigments	X	
Céramiques	X	

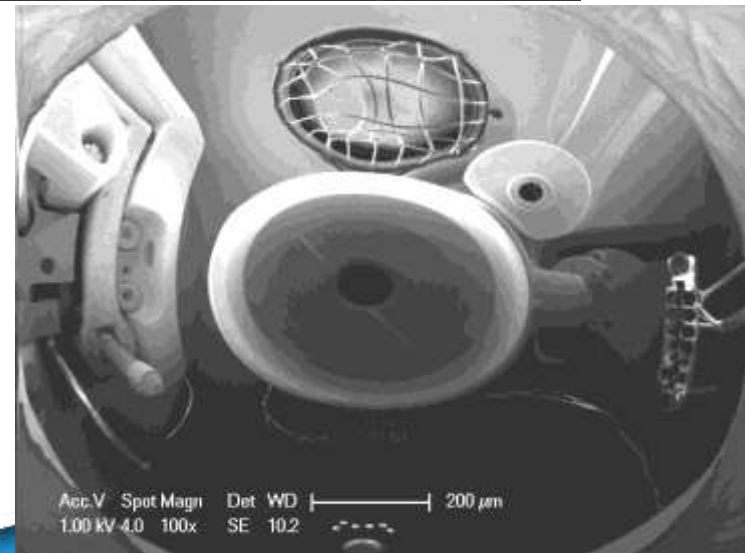
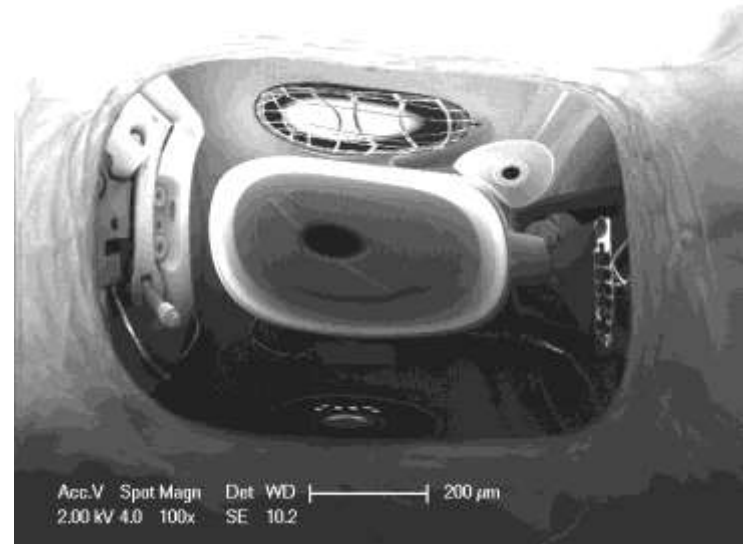
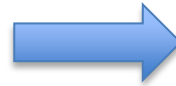
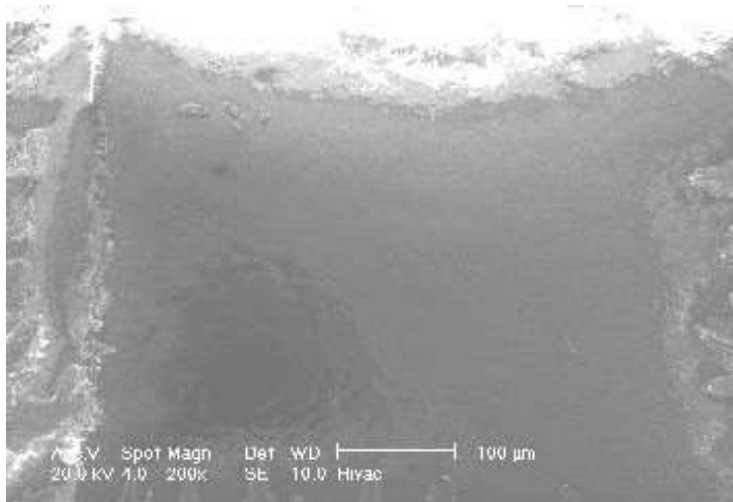


Similitudes préparation/observation

# Contexte: charge

Haut vide, électrons secondaires

- Accentuation du contraste
- Image instable (dérive)



# Contexte: charge

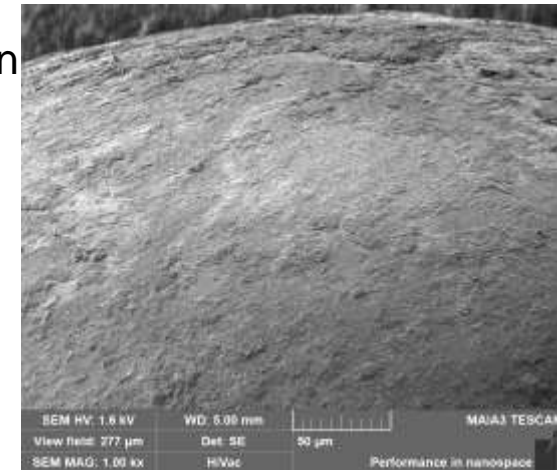
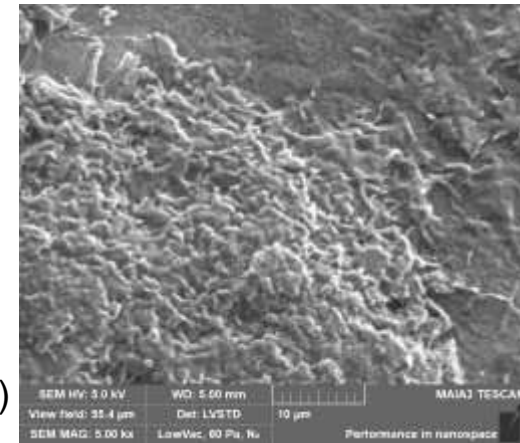
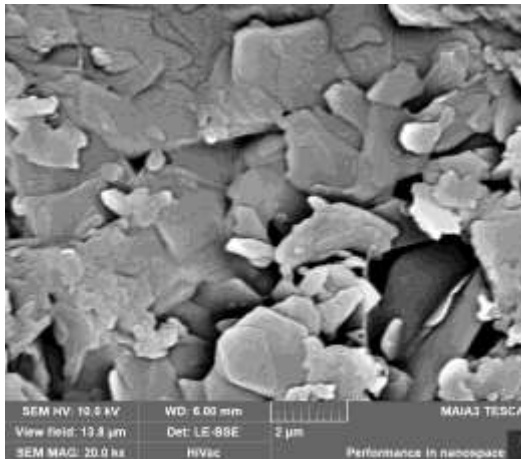
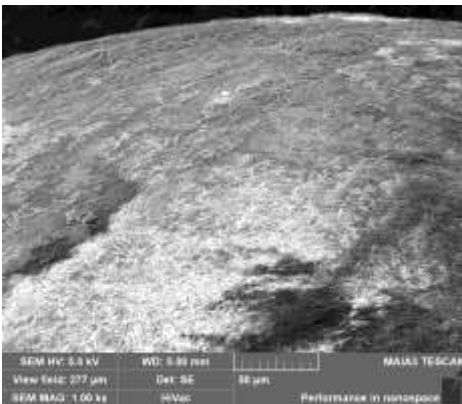
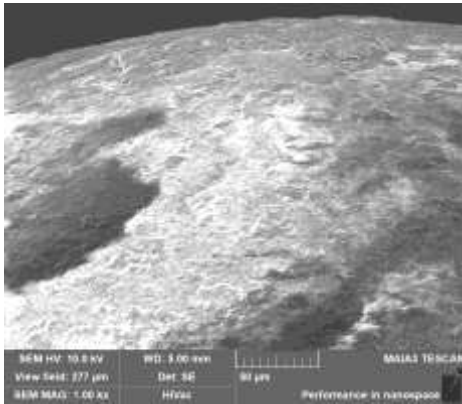
Haut vide, électrons secondaires

- Accentuation du contraste
- Image instable (dérive)

Vide partiel

(pression contrôlée)

Basse tension  
(FEG)



Métallisation  
(artefacts)

# Objectif: surfaces observables par MEB

- Production de coupes et de surfaces pour l'observation et l'analyse
- Résoudre le problème de charge électrique: métallisation (réduit aussi la dégradation par augmentation de la conductivité thermique et accroît la production d'électrons secondaires)
- Obtention de surfaces « polies » pour l'analyse EDS
- Deux méthodes exposées: découpe (différents outils) et (cryo-)fracture
- Choisir la préparation adaptée (topographie, EDS, composition...)
- Remarque: certains matériaux peuvent être observés tels quels! (vieillessement, contamination...)

- Obtention d'une surface lisse (« polissage »)
- Vues en coupe: structure interne

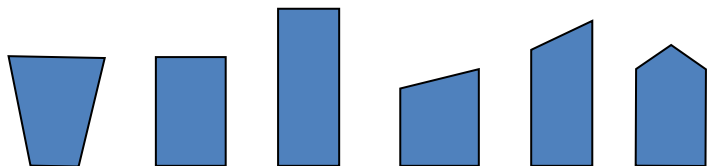


But premier : obtention de coupes (ultra-)fines pour la transmission (MET, optique)

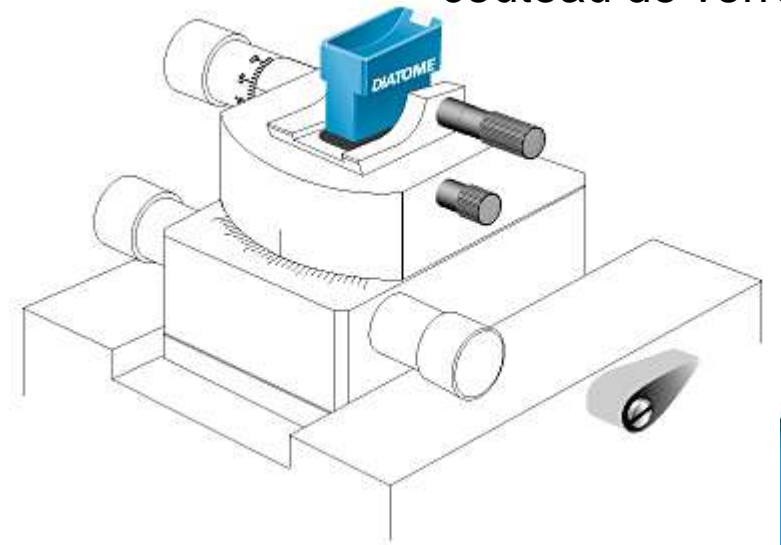
Application MEB: surface

**! Ultramicrotome: petites sections (mm<sup>2</sup>)!**  
→ **représentativité?**

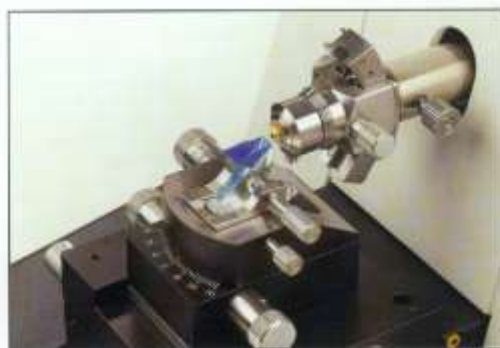
**Trimming** : formation d'une pyramide (forme de la section) de coupe à l'aide d'une lame de rasoir, d'un couteau de verre, d'un couteau de diamant.



Couteau à lame de diamant, couteau de verre



# Découpe: la microtomie

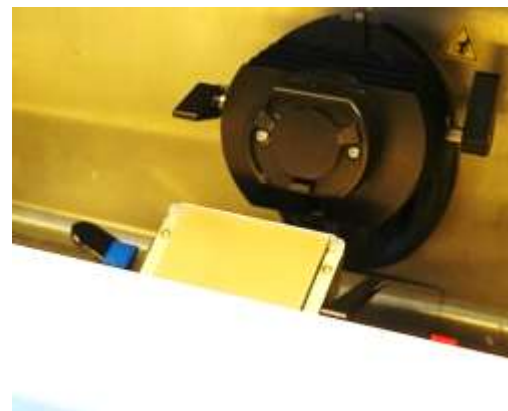


Couteau verre ou diamant



→ MEB

→ MET



Lame métallique ou carbure de W

## Paramètres opératoires

Le choix est guidé par les propriétés physico-chimiques des matériaux:

- température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui peut être  $< T$  ambiante
- composition, échantillon pur ou mélange, présence de charges (**dégâts**)

### **Questions avant de commencer:**

- **Matériau?**
- **Présence de charges/pigments?**
- **Mélange?**
- **Type de mise en œuvre?**
- **Morphologie (multicouche, poreux...)?**
- .....

→ Type de lame, épaisseur, **température**, sens de la coupe...

Choix de la température: lié à  $T_g$

***Coupe à température ambiante***  
***( $T_g > T_{amb}$ )***

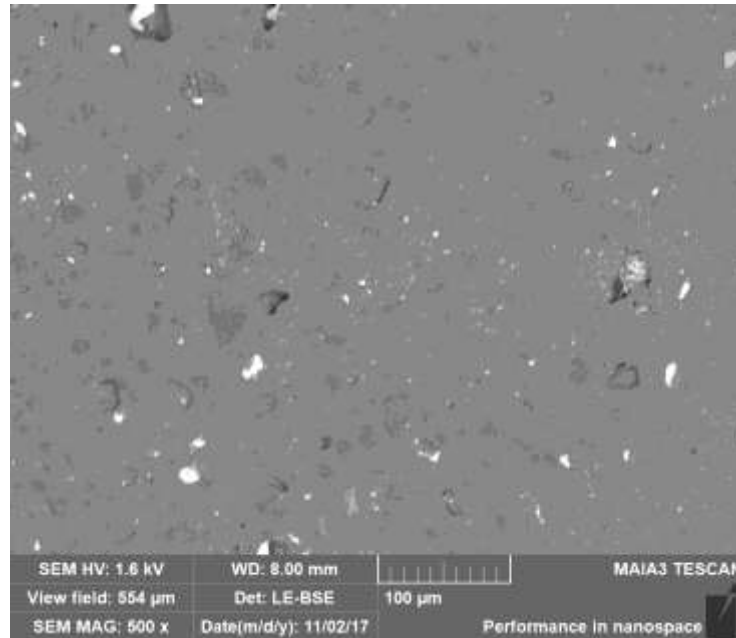
Polycarbonate.  
Polyméthylmétacrylate.  
PC/ABS.  
Nylons.  
Epoxy (enrobage..).  
PP / HDPE + RuO<sub>4</sub>  
HIPS, ABS + OsO<sub>4</sub>  
..

***Coupe à basse température***  
***( $T_g < T_{amb}$ )***

Polypropylènes (PP).  
Polyéthylènes (LDPE, LLDPE,  
HDPE).  
Elastomères.  
PTFE.  
Nylons.  
ABS, HIPS  
Latex, peintures  
...

- **Moins critique en MEB qu'en MET**
- **Composites/mélanges: trouver un compromis !**

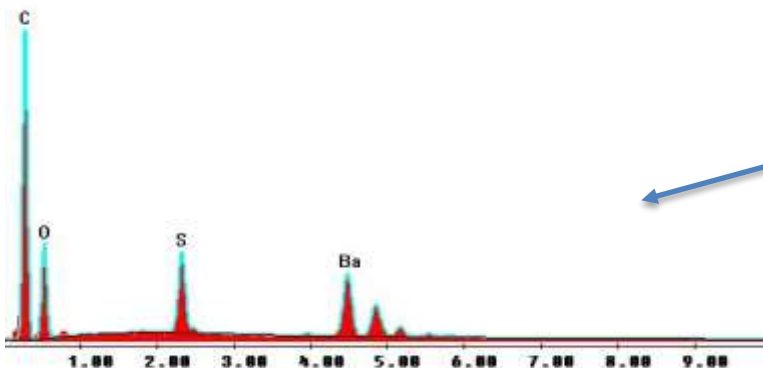
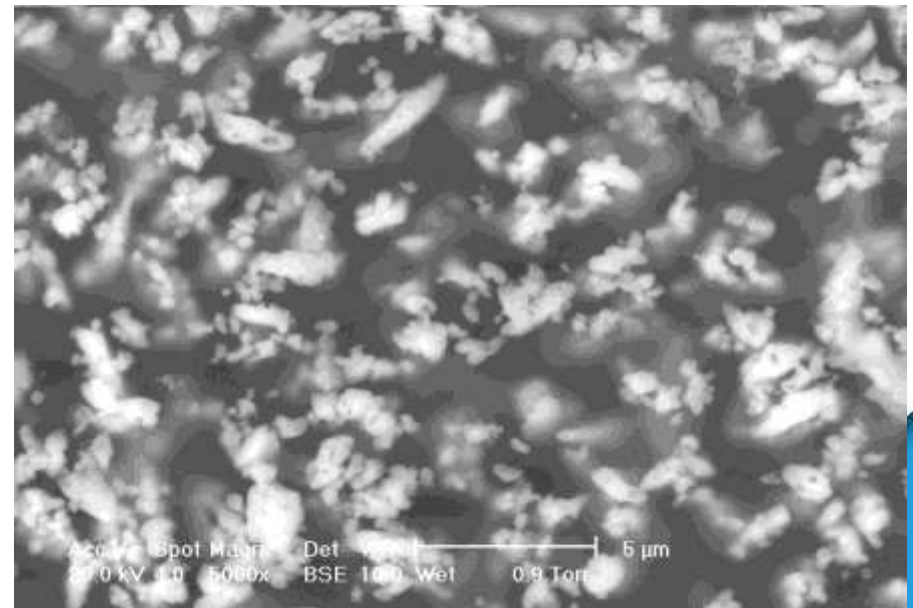
# Découpe: la microtomie



TPE/PE/charges minérales

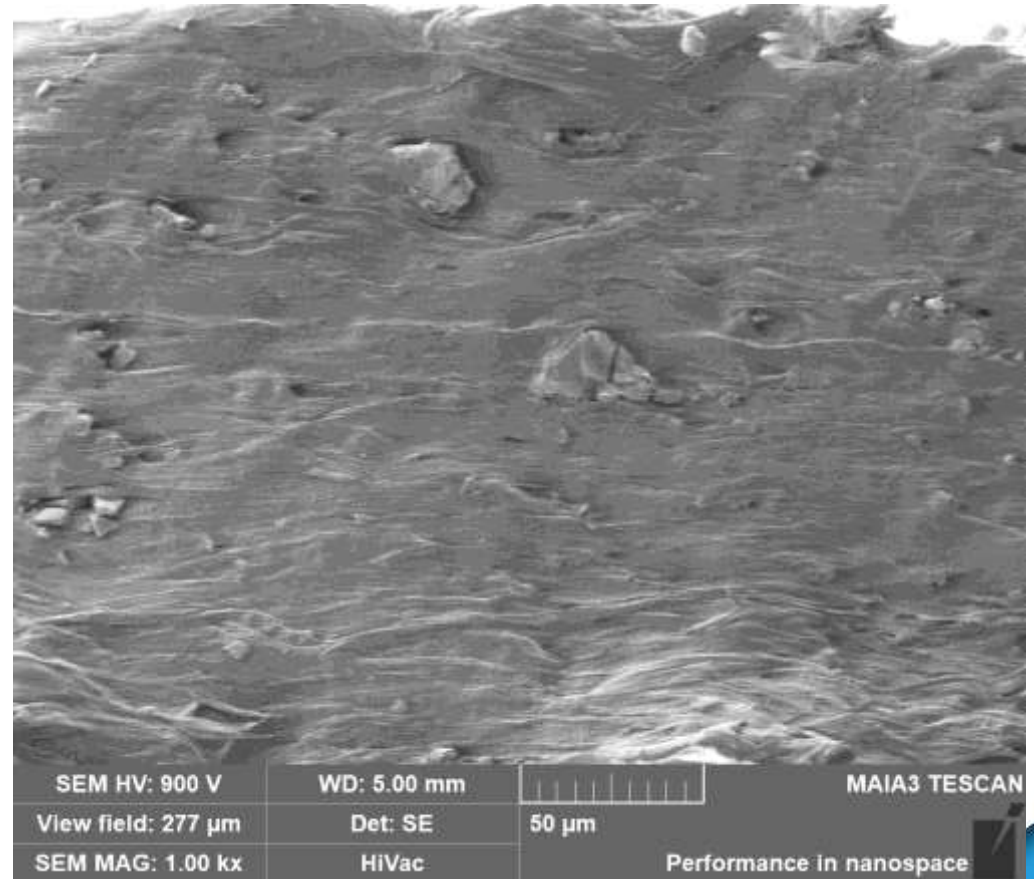
Image BSE: mise en évidence de mélanges de polymères et des charges minérales

Résine+BaSO<sub>4</sub>



# Découpe: la microtomie

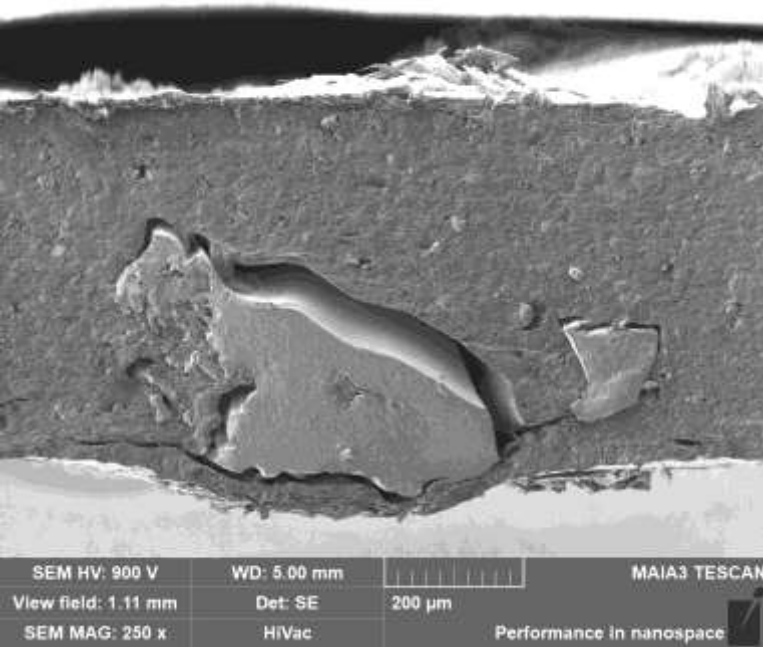
Température de coupe trop élevée:  
phénomène de compression  
(PE coupé à  $-45^{\circ}\text{C}$ )



# Découpe: la microtomie

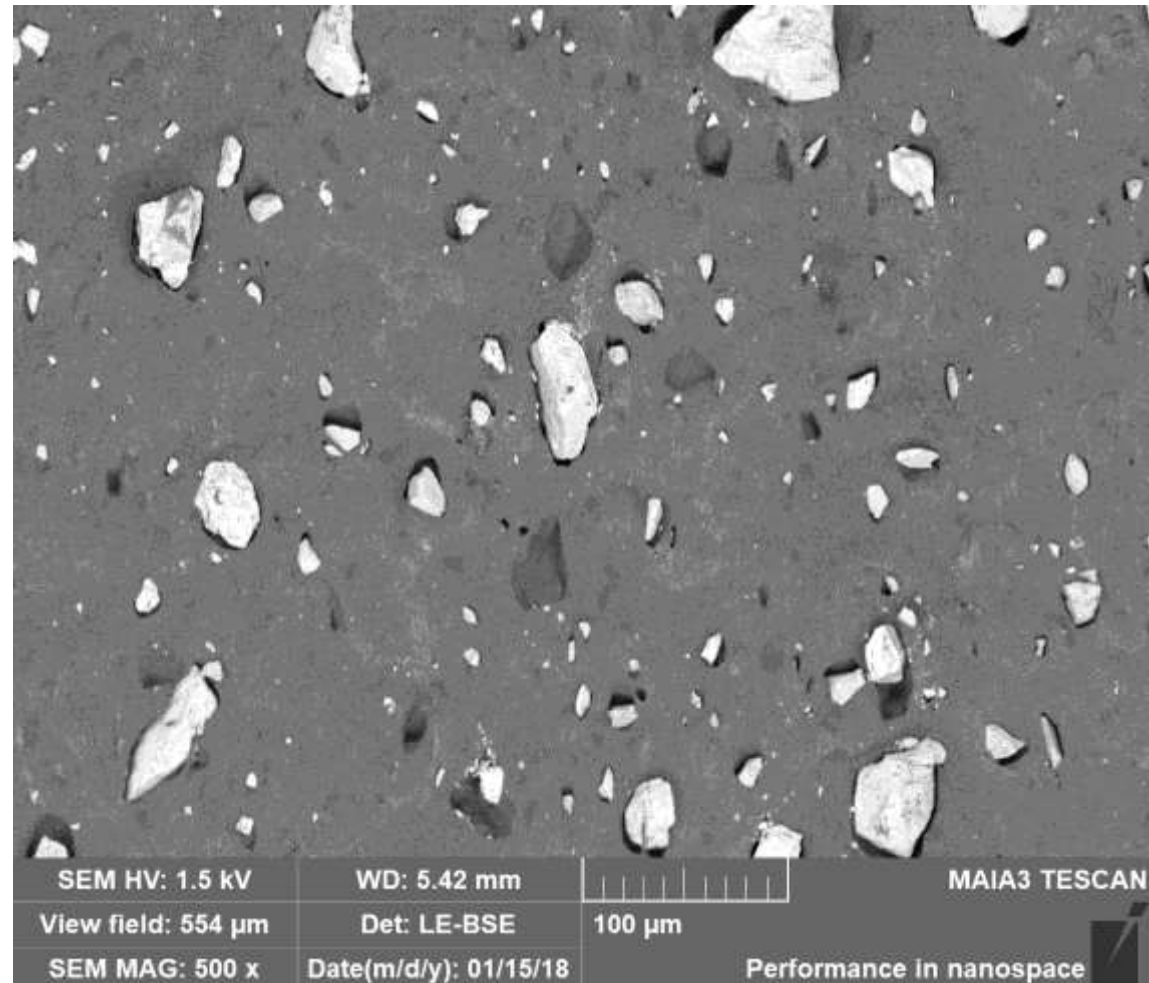
Grandes inclusions: déchaussement

TPE/PE/charges minérales



PE/inclusion carbone

Les particules sont  
coupées/cassées/déplacées



- Marquage par métaux lourds (« coloration »)\*
- Attaque chimique (« etching »)\*/\*\*
- Plasma, faisceau d'ions: fibres, mélanges, structure PET, PE \*
- Enrobage: différents types de résines
- Polissage mécanique

(\*) L.C. Sawyer, D.T. Grubb, G.F. Meyers, *Polymer Microscopy*, Springer 2008

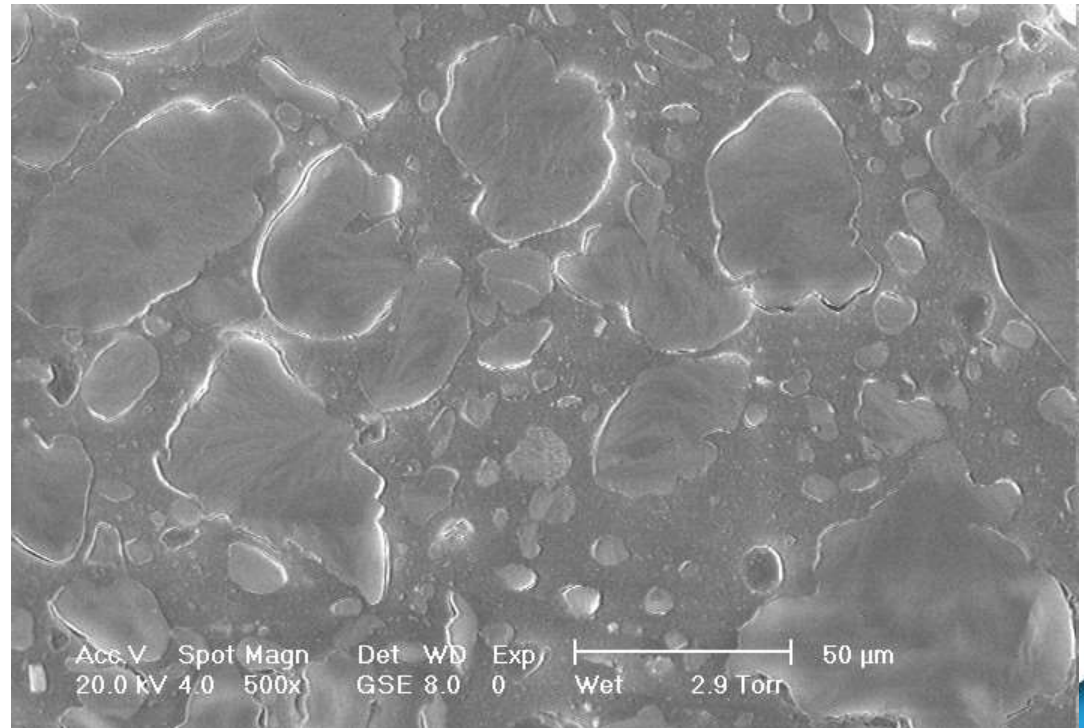
(\*\*) C. Harrats, *Multiphase Polymer-Based Materials*, CRC Press 2009

- augmenter le contraste entre les différentes composantes de l'échantillon
- "durcir" un échantillon (faciliter la coupe)

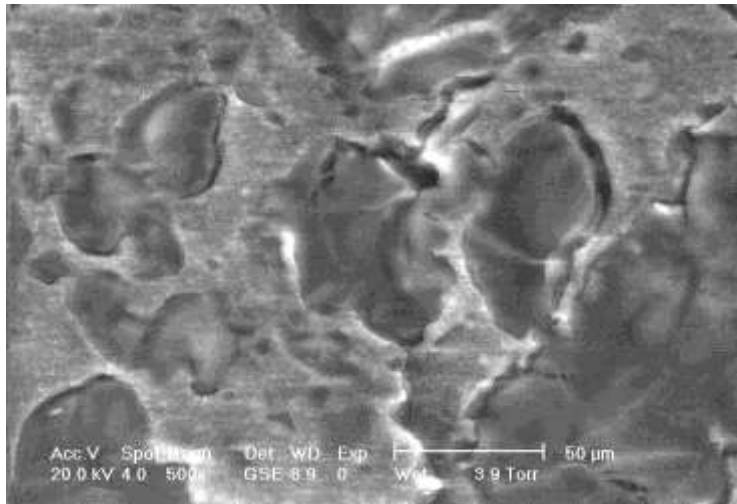


Osmium ( $\text{OsO}_4$ )	Ruthénium ( $\text{RuO}_4$ en solution, $\text{RuCl}_3$ en cristaux)	Tungstène (acide phosphotungstique)
<p>➤ mise en évidence des groupements insaturés</p> <p>Polystyrènes Elastomères thermoplastiques styréniques (SIS, SBS) ABS, HIPS, (mélange avec nylons, PC,...) Mélanges époxy / élastomère Latex, ...</p>	<p>➤ contraste amorphe / cristallin ➤ présence d'aromatiques ➤ peu spécifique (cinétiques)</p> <p>Polyéthylènes (LDPE, HDPE, LLDPE) Polypropylènes Polyurethanes (bulk, mousse) PVC PS Latex ...</p> <p>➤ durcissement avant coupe</p>	<p>Nylon (polyamide) Polyuréthane</p>

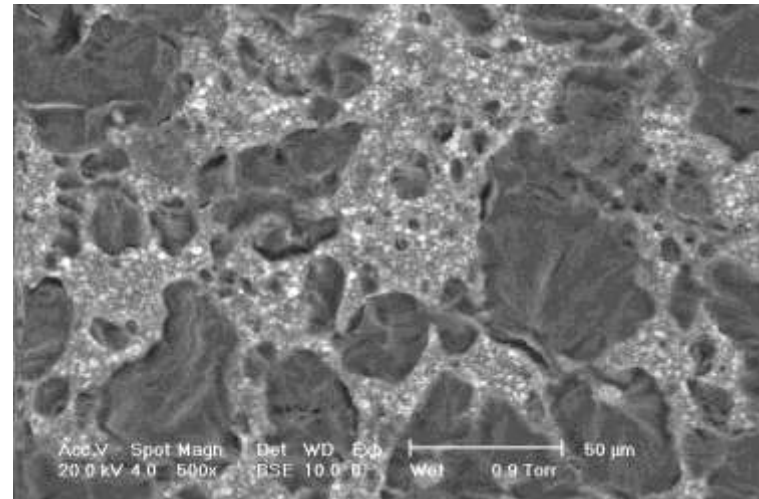
- Mélange: polyéthylène oxyde (PEO) / polystyrène (PS)
- Surface *polie* par couteau diamant



- Image SE: faible contraste
- Accentuation du contraste: marquage sélectif par Os

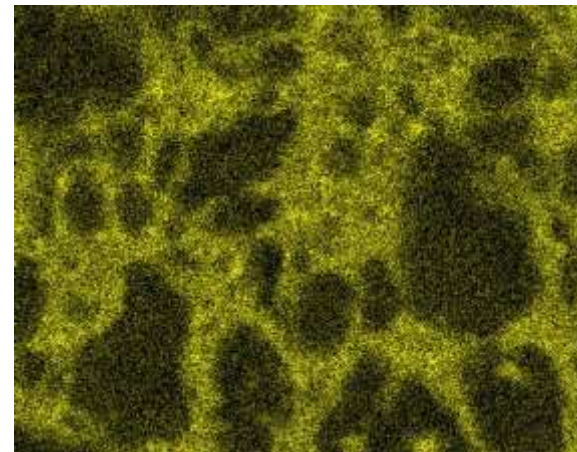


SE



BSE

- L'osmium se fixe sur le PS
- Accentuation du contraste SE (métallisation sélective)
- Apparition d'un contraste BSE
- Localisation indirecte du PS

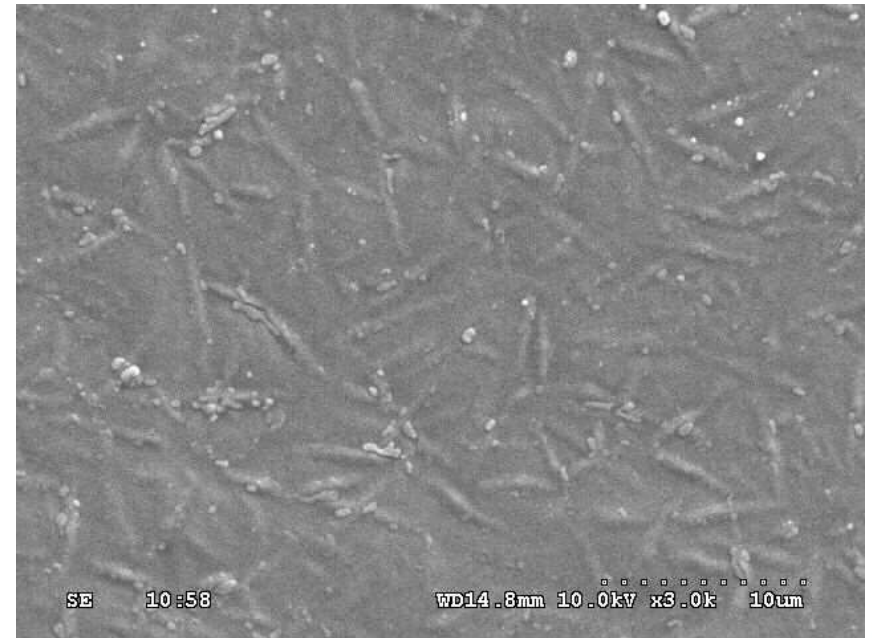


Os (carto EDS)

PP isotactique : surface attaquée par  $\text{KMnO}_4$  en milieu acide\*  
(dégradation préférentielle de la phase amorphe)



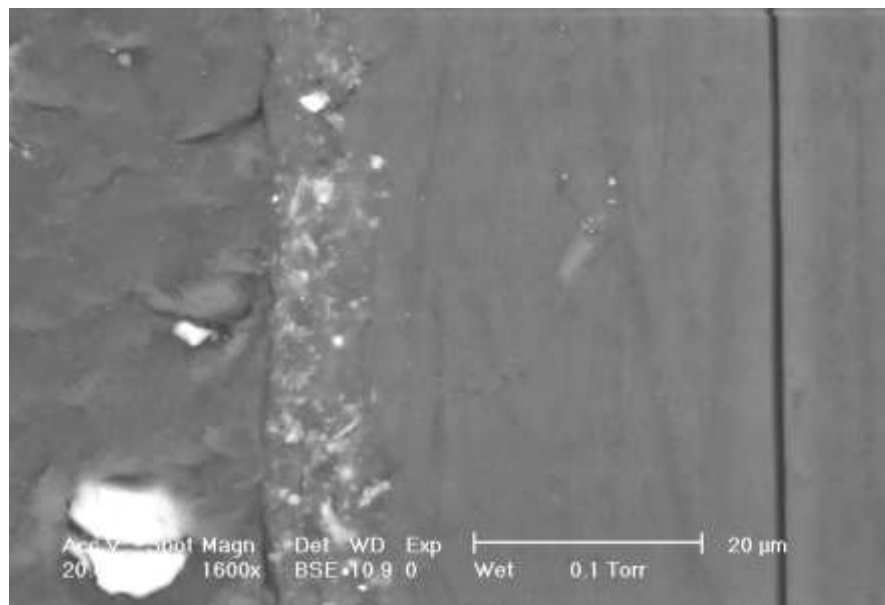
Haute tacticité: sphérolites bien définis



Faible tacticité: structures lamellaires uniquement (pas de sphérolites)

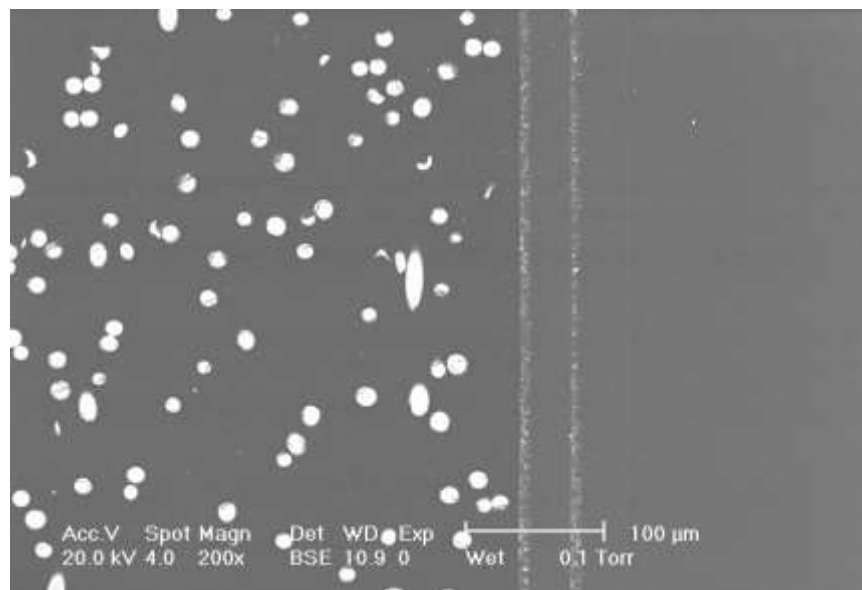
(\*Voir aussi: L.C. Sawyer, D.T. Grubb, G.F. Meyers, *Polymer Microscopy*, Springer 2008)

Support: pièce automobile en polyamide (+fibres de verre)

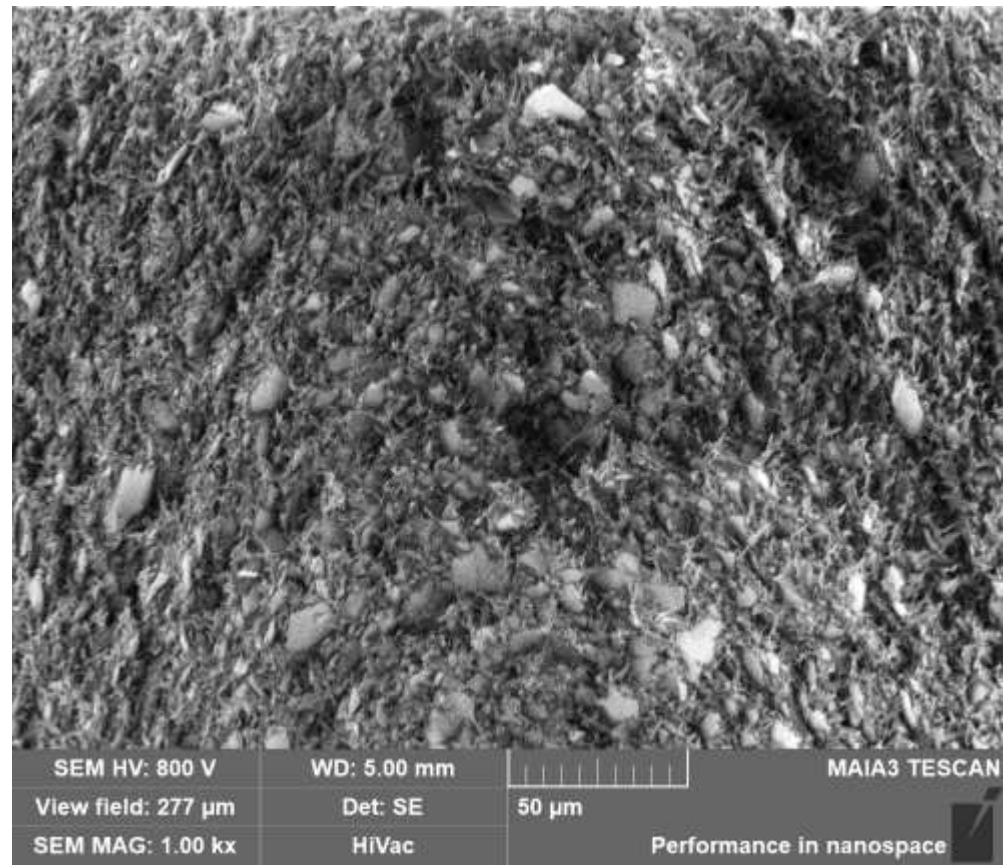
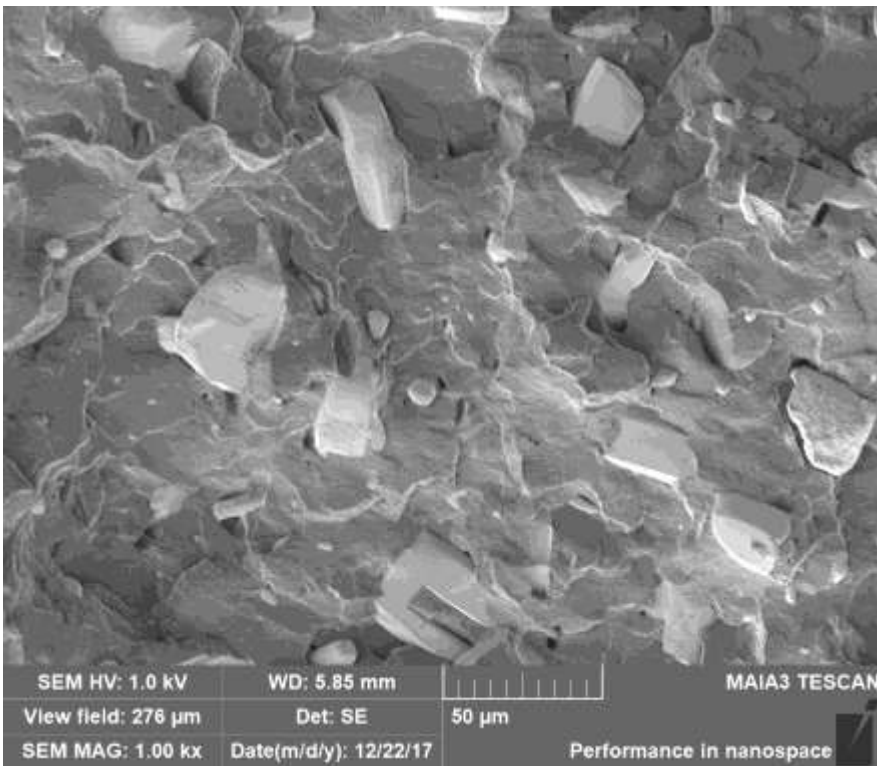


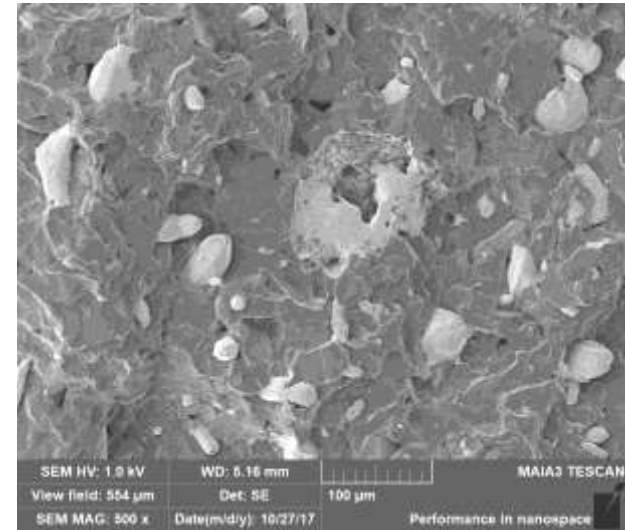
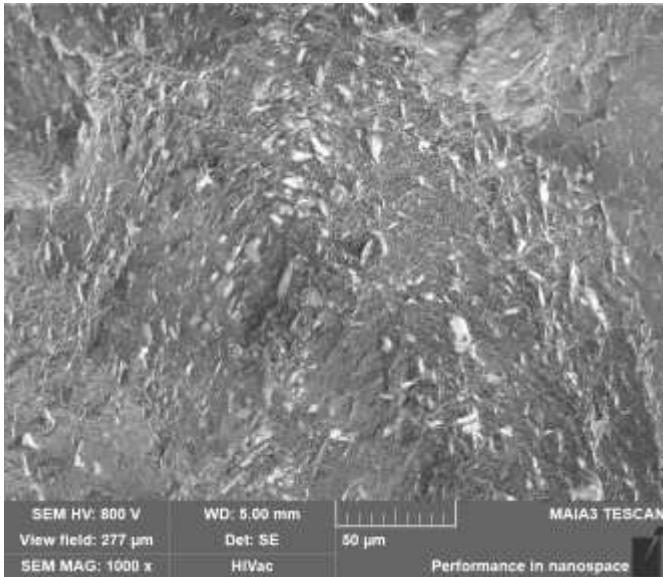
PA – fibres de verre

Peinture  
(4 couches)

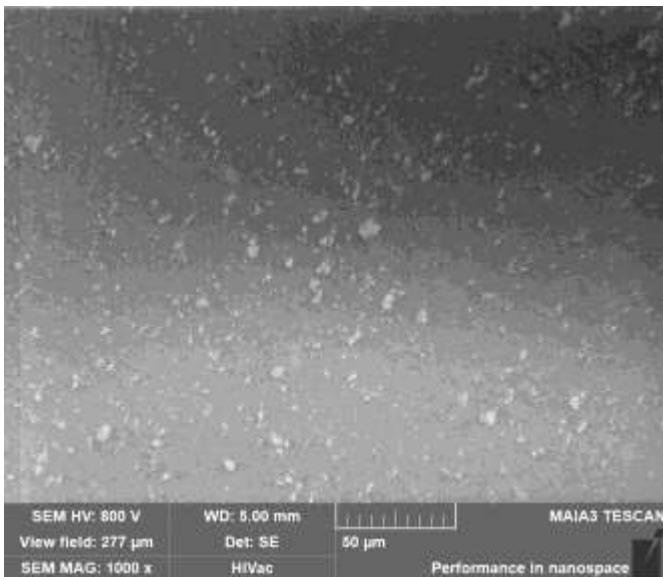


# (Cryo-) fracture: charges minérales

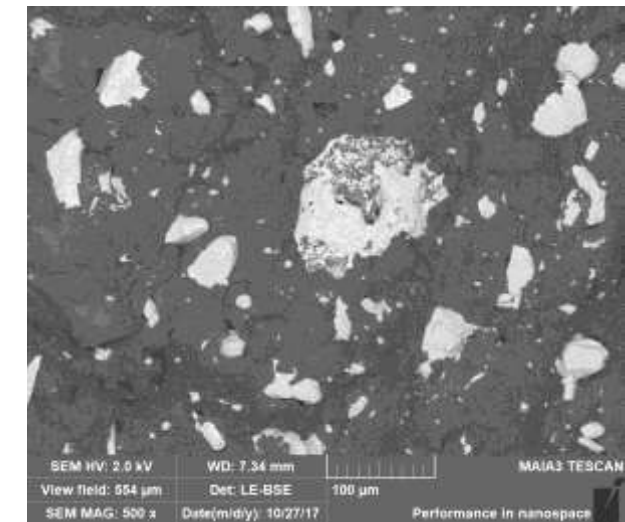




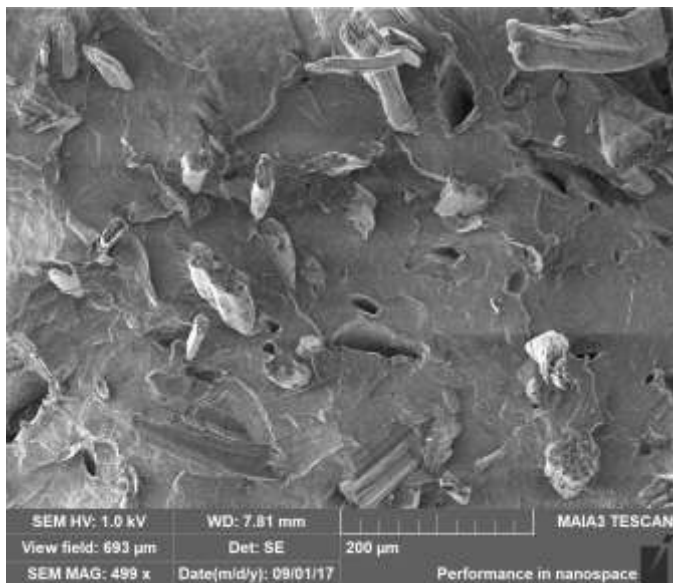
fracture



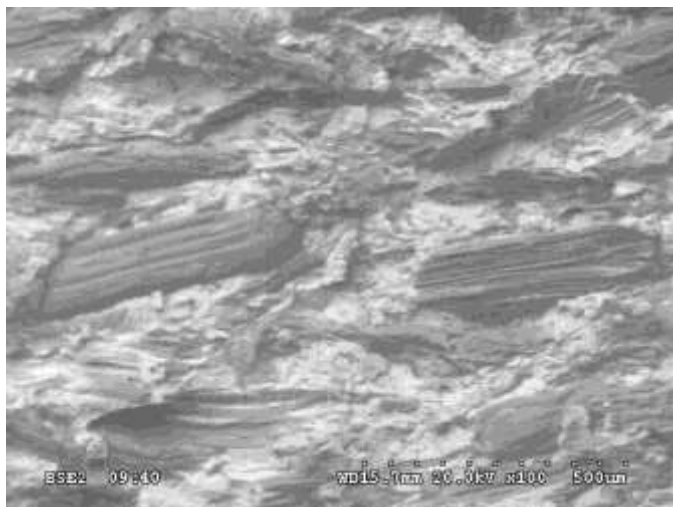
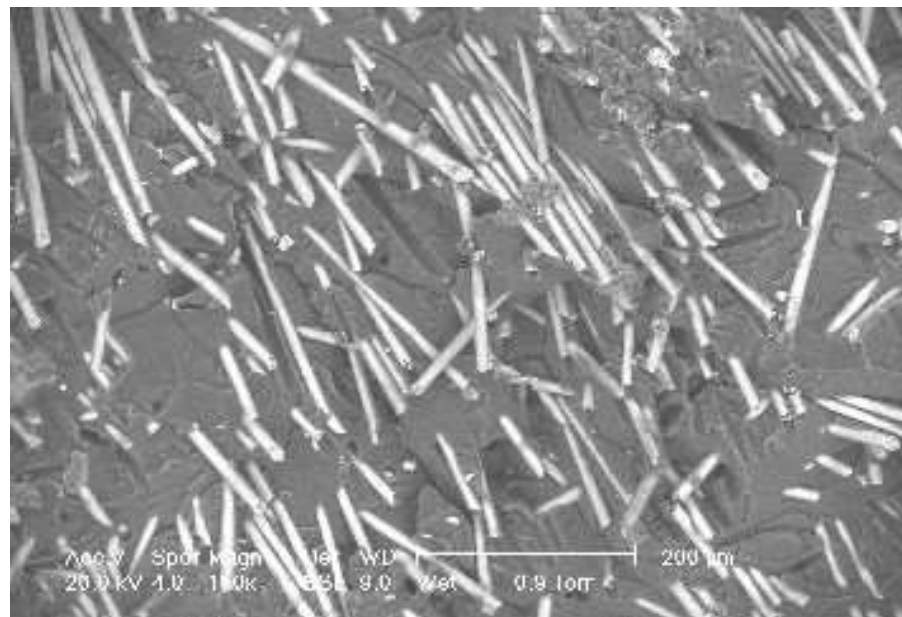
coupe



PP/chanvre

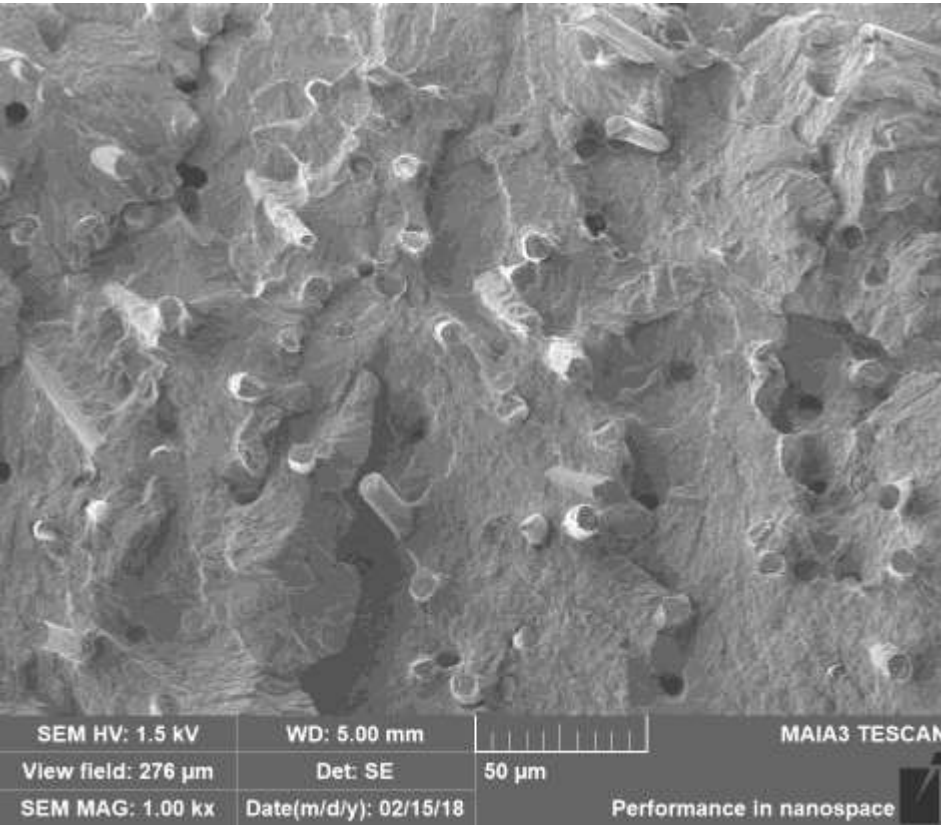


PA/fibres de verre



PVC/bois

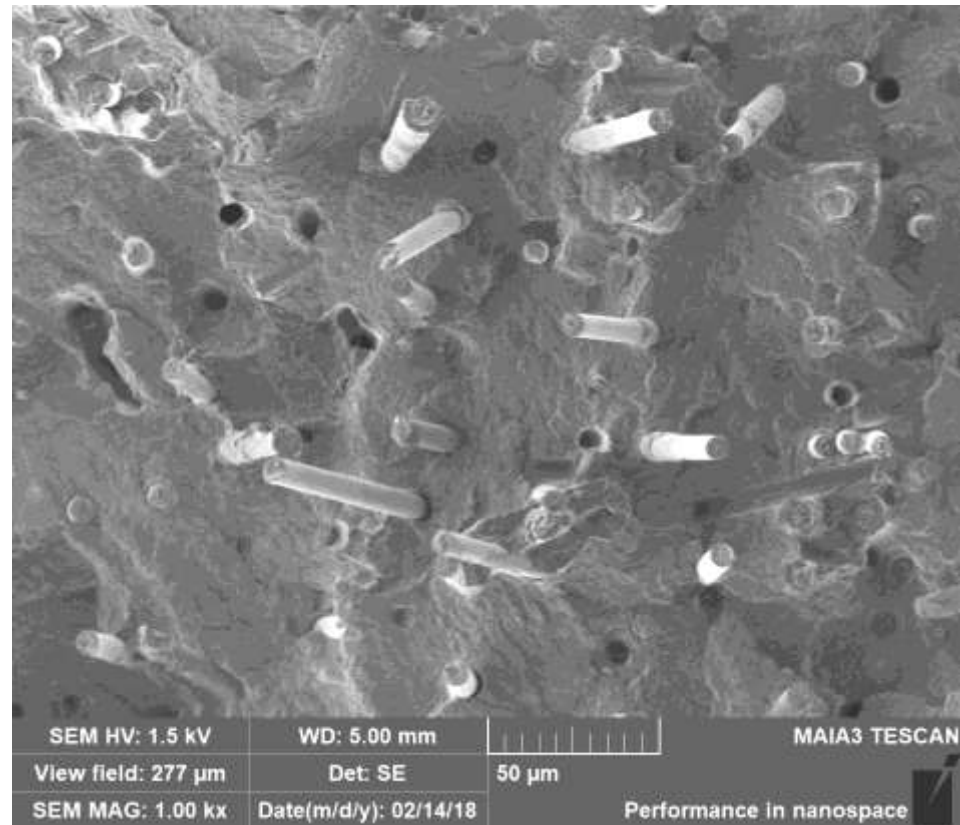
GN-MEBA, 12/2018



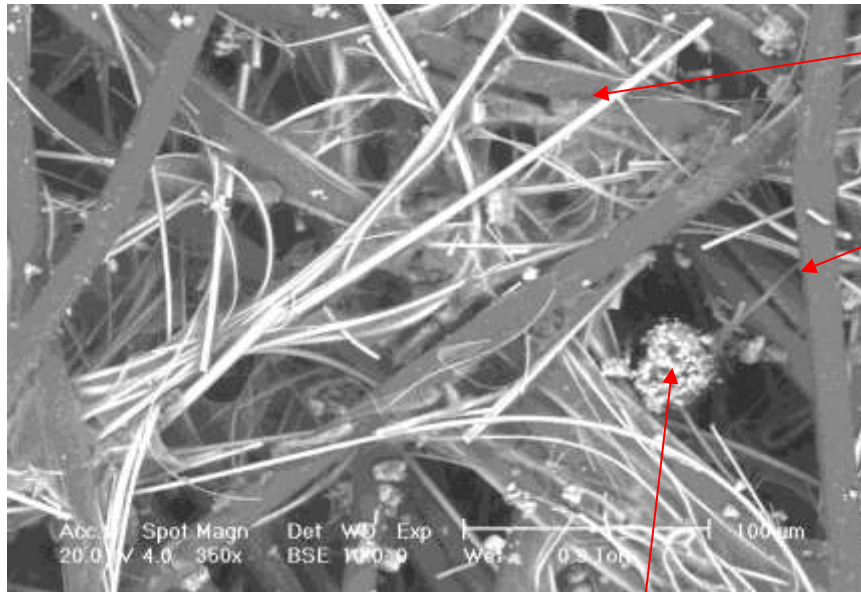
Meilleure adhésion



PA66+fibres de verre



PA66+fibres de verre (ensimage)

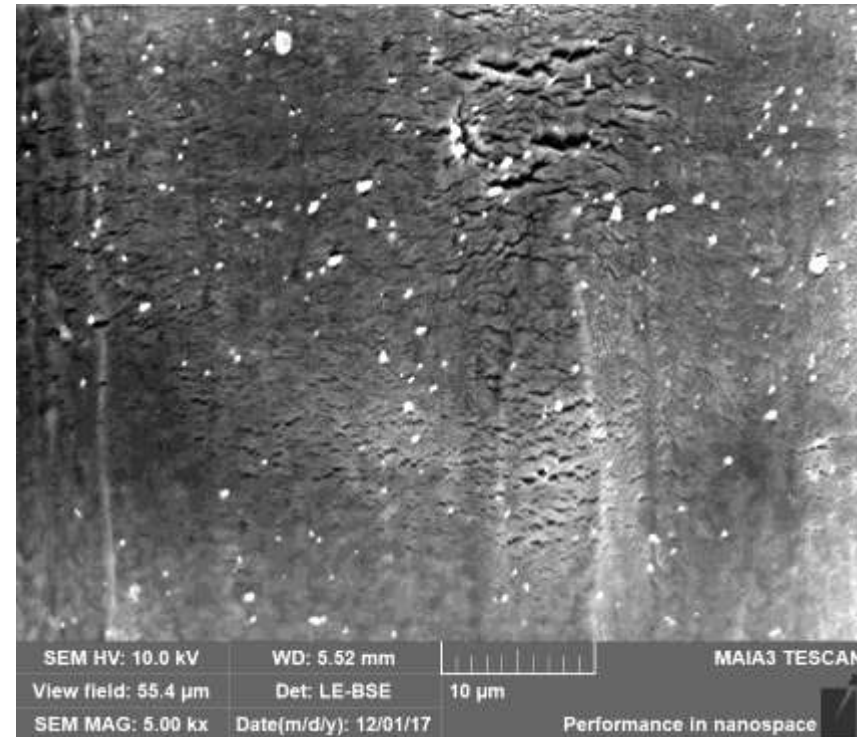


Fibres de verre

Fibres polyester

Particule

Élastomère vieilli



- *Les polymères requièrent une préparation adaptée à leurs propriétés (mous, isolants, fragiles).*
- *Principalement la (cryo-)fracture et la microtomie.*
- *Techniques complémentaires éventuelles: accentuer le contraste, révéler la structure.*
- *Certaines méthodes « matériaux durs » peuvent être utilisées (polissage)*

# Merci de votre attention

