

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

CRISTALLISATION DES POLYLACTIDES EN FILMS MINCES ET ULTRAMINCES

par

Damien Maillard

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

en Chimie

Avril, 2008



© Damien Maillard, 2008
Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**CRISTALLISATION DES POLYLACTIDES EN FILMS MINCES ET
ULTRAMINCES**

présentée par :
Damien Maillard

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Président-rapporteur : Pr. C. Pellerin (Université de Montréal)

Directeur de recherche : Pr. R. E. Prud'homme (Université de Montréal)

Membre du jury : Pr. C. G. Bazuin (Université de Montréal)

Examineur externe : Pr. H. Marand (Virginia Tech)

Représentant du doyen de la FES : Pr. J. Margot (Université de Montréal)

Résumé

Nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier l'effet de la chiralité des polymères, de l'épaisseur des films et de la température sur la cristallisation de films minces et ultraminces de poly(lactide) (PLA). Cette technique a également été couplée à la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de manière à élucider le comportement en recristallisation des PLAs lors de la chauffe.

La cristallisation de films ultraminces (15 nm) de poly(L-lactide) (PLLA) et de poly(D-lactide) (PDLA) a été étudiée *in situ* par microscopie AFM à des températures comprises entre 125 et 165 °C. Grâce à une technique de germination forcée par la pointe de l'AFM, des lamelles sur la tranche présentant une courbure caractéristique dont le sens ne dépend que de la chiralité de la chaîne ont été observées. Elles ont une forme en S pour le PLLA et en Z pour le PDLA. Ce comportement a été également observé par microscopie électronique en transmission (TEM) et par microscopie optique polarisée (POM) sur des films cristallisés dans les mêmes conditions, mais sans induction de cristallisation par la pointe de l'AFM, et ces lamelles présentent la même courbure que celles vue en microscopie AFM. La diffraction électronique montre que les deux énantiomères ont strictement la même maille cristalline. La courbure a été attribuée à un déséquilibre du stress sur les deux faces des lamelles, et le sens est guidé par la différence de conformation hélicoïdale des deux énantiomères.

Ces lamelles sur la tranche peuvent être considérées comme des demi-lamelles selon le modèle de torsion lamellaire de Keith et Padden. En connaissant le sens de la courbure, il est possible d'en déduire le sens de torsion des lamelles complètes. Grâce à l'ajout du polyéthylène glycol à des films épais de PLAs et à la microscopie optique polarisée, il a été possible d'obtenir des sphérolites annelés, de vérifier ce sens de torsion et de valider notre raisonnement.

De manière à étudier l'influence de la température et de l'épaisseur des films sur la cristallisation, des films de PLLA d'épaisseurs comprises entre 10 nm et 5 μm ont été cristallisés à des températures allant de 100 à 170 °C. En dehors des lamelles sur la tranche, quatre morphologies apparaissent : monocristaux, hédrites, dendrites et sphérolites. En dessous de 20 nm, la morphologie est systématiquement dendritique ; au-dessus, elle varie en fonction de la température de cristallisation. Deux températures marquent des transitions de morphologie : 115 et 145 °C. Nous avons également remarqué que d'autres paramètres présentent des changements à ces températures, attribués dans la littérature aux transitions de régimes de cristallisation, tels que les épaisseurs cristallines ou les températures de fusion. De plus, l'utilisation comparée de l'AFM et de la DSC a permis d'attribuer avec certitude les comportements spécifiques en chauffe des PLAs, tels que les doubles pics de fusion ou les exothermes précédant la cristallisation, à un phénomène de recristallisation rapide.

Mots clés : Polylactide, cristallisation, film ultramine, chiralité, morphologies, recristallisation, température de transition, AFM, DSC.

Abstract

Atomic force microscopy (AFM) has been used to study the influence of the polymer chirality, the film thickness and the temperature on the crystallization of thin and ultrathin films of poly(lactide) (PLA). This technique has also been combined with differential scanning calorimetry (DSC) to elucidate the recrystallization process of the PLAs during a heat ramp.

The crystallization of ultrathin films (15 nm) of poly(L-lactide) (PLLA) and poly(D-lactide) (PDLA) was followed using *in situ* AFM microscopy at temperatures between 125 and 165 °C. Using a forced nucleation technique, edge-on lamellae were observed, showing a curvature which is related to the polymer chirality. In the case of PLLA, the lamellae are S-shaped, contrary to the PDLA lamellae which are Z-shaped. This behavior was also observed by transmission electron microscopy (TEM) and polarized optical microscopy (POM) on films crystallized in the same conditions without any external nucleation. As shown by electron diffraction patterns, the crystalline unit cell of the two enantiomers is identical. The origin of the curvature has been attributed to the unbalanced surface stress repartition on the two faces of the lamellae, and the sense of curvature is guided by chain helix conformation of the two enantiomers.

According to the torsion model of Keith and Padden, the curved edge-on lamellae can be considered as “half-lamellae”, and knowing their sense of curvature, it is possible to deduce the sense of twisting of the complete lamellae. With polylactides/poly(ethylene glycol) blends and polarized optical microscopy, it was possible to determine the sense of twisting of the lamellae inside the banded spherulites and to confirm our argument.

PLAs films, 10 nm to 5 μm thick, were crystallized between 100 and 170 °C to study the influence of temperature and thickness. Four morphologies were observed: single-crystals, hedrites, dendrites and spherulites. Below 20 nm, the morphology is

systematically dendritic but, above 20 nm, it depends on the temperature with transitions occurring at 115 and 145 °C. Other parameters, like the lamellar thickness and the melting temperature, evolve specifically at those temperatures, which have been described in the literature as transition temperatures between the regimes of crystallization. Moreover, using AFM and DSC, it was possible to attribute the specific heat behavior of the PLAs, with double melting peaks and exotherms, to a fast recrystallization process.

Key words: Polylactide, crystallization, ultrathin films, chirality, morphologies, recrystallization, transition temperatures, AFM, DSC.

Avant-propos

Les trois articles qui constituent le corps de cette thèse de doctorat ont été entièrement rédigés par l'auteur, sous la supervision du Professeur Robert E. Prud'homme. L'ensemble des expériences et des traitements de données a été effectué par l'auteur. Le chapitre 8, situé en annexe de cet ouvrage, est constitué de travaux non publiés et présentés ici dans l'unique but d'élargir l'horizon des trois principaux chapitres et de soutenir leur propos. Il ne doit être considéré que comme du matériel de soutien.

Les deux premiers articles (chapitres 4 et 5) sont publiés dans la revue *Macromolecules* (Maillard, D.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4272-4275, et Maillard, D.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1705-1712). Le troisième article (chapitre 6) est publié dans la revue *Canadian Journal of Chemistry / Journal Canadien de Chimie* (Maillard, D.; Prud'homme, R. E. *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 556-563).

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, le professeur Robert E. Prud'homme pour m'avoir accepté dans son groupe de recherche et m'avoir fait confiance tout au long de ces années. Il a su à la fois me soutenir et me guider dans ces travaux tout en me laissant le champ libre pour choisir les directions à suivre et les expériences à mener. À ses côtés j'ai beaucoup appris, autant d'un point de vue purement académique qu'humain. Sans son expertise, son ouverture d'esprit et ses grandes connaissances sur la chimie physique des polymères, ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Ce fut une fierté de faire partie de votre groupe, et je resterai toujours votre élève et votre obligé.

Je désire également remercier les gens qui ont eu la patience et la gentillesse de m'offrir leur temps et leur savoir et sans qui je n'aurais jamais su faire ces expériences ni les interpréter. Merci donc à Patricia Moraille (Laboratoire de Caractérisation de Surface de l'UDM) et Jean-François Pageau (Veeco Inc.) pour m'avoir tout appris sur l'AFM et m'avoir aidé à en faire mon « arme » de prédilection. Merci au Pr. Nanci et à Sylvia Francis Zalzal (Département de Médecine Dentaire) pour m'avoir ouvert un accès libre à leur TEM et m'avoir formé dessus, ainsi qu'au Pr. Lotz qui a tenté de m'apprendre tout ce qu'il a pu sur l'utilisation de cet appareil pour les études polymères. Merci au Pr. Cheng et au Dr. Jeong de l'université Akron qui m'ont accueilli et appris les « ficelles » de la décoration au PE. Merci à Sylvain Essiembre pour son aide quant à l'utilisation de nos nombreuses DSC. Merci aux membres de l'atelier mécanique pour m'avoir aidé à « adapter » certaines pièces de nos appareils. Merci à Vincent Mareau pour m'avoir transmis son précieux savoir sur les films ultraminesces. Enfin merci aux professeurs Bazuin, Pellerin, Zhu et Skene pour leur aide précieuse bien camouflée dans nos discussions d'apparence anodine.

Je ne ferai pas l'affront d'oublier ceux qui m'ont permis de travailler durant ces années dans une si agréable ambiance. Je remercie donc les membres de mon groupe de

recherche ainsi que ceux des groupes Zhu, Skene, Pellerin et Bazuin. Mais comme le remerciement anonyme n'en est pas vraiment un, voici des noms que je ne voudrais pas oublier : Carole, Sébastien, Gwen, Héloïse, Damien, David, Matthieu, Fred, Claire, Alexis, Julien, Guillaume, Marc, Wilms, Marie, Béatrice, Benoît, Jie, Jian, Yong Ji, Bilonda, Xavier, Tarek, Qian, Ximin, Irina et Maksim. Ne cherchez pas un ordre, je les sors sans même y penser.

Un grand merci aux étudiants du BAC de chimie qui ont su remplir certaines de mes soirées de leur prose scientifique parfois si divertissante (sans aucune présomption sur la qualité de la mienne) et aux membres des troupes de théâtre de l'université qui m'ont offert de si beaux moments d'évasion.

Merci surtout à ma famille, parents, frères et sœurs, d'avoir maintenu ma motivation malgré la présence si invasive de cet Atlantique entre nous. Et bien sur merci à Julie qui m'a supporté, à l'université comme en dehors, durant toutes ces années. Sans elle, je pense que les choses seraient bien différentes et surtout bien plus ternes aujourd'hui. Si cette thèse est mon épreuve, elle sera sa victoire.

Je me dois de remercier le Conseil de Recherche en Science Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), le Centre de Recherche sur les Matériaux Auto Assemblés (CRMAA), et l'Université de Montréal pour leur support financier.

Et pour finir, je remercie les membres de mon jury qui, non contents de supporter ma prose scientifique au long de cet ouvrage et de ses corrections, vont devoir affronter mes élucubrations durant la soutenance qui les accompagne. Je vous suis très reconnaissant et il me tarde d'échanger avec vous sur ces sujets.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract	iii
Avant-propos.....	v
Remerciements.....	vi
Table des matières.....	viii
Liste des Figures	xiii
Liste des abréviations.....	xvii
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1 Introduction générale	1
1.1.1 Les macromolécules.....	1
1.1.2 Le contexte du projet.....	1
1.3 Objectifs	4
Références.....	7
Chapitre 2 : Théorie et Revue de la Littérature.....	8
2.1 Cristallisation des polymères	8
2.1.1 La lamelle cristalline.....	9
2.1.2 Thermodynamique et cinétique de croissance lamellaire	10
2.1.3 Les morphologies cristallines.....	17
a) Les monocristaux	20
b) Les hédrites	20
c) Les dendrites	21
d) Les lamelles sur la tranche.....	21
e) Les sphérolites.....	22
2.2 Cristallisation en films minces et ultraminesces	26
2.2.1 Cinétique, cristallinité et thermodynamique	27
2.2.2 Morphologies	30
2.2.3 Un outil pour la compréhension de la cristallisation.....	33

2.3 Impact de la chiralité sur la cristallisation.....	35
2.4 Le cas des polylactides.....	39
Références.....	47
Chapitre 3 : Partie expérimentale.....	55
3.1 Préparation des films.....	55
3.1.1 Polymères.....	55
3.1.2 Traitement des substrats.....	56
3.1.3 Films épais.....	57
3.1.4 Films minces et ultraminces.....	58
3.2 Cristallisation des films.....	59
3.2.1 Cristallisation statique.....	60
3.2.2 Cristallisation dynamique.....	60
3.3 Microscopie optique.....	62
3.5 Microscopie AFM.....	65
3.5.1 Équipement et principe de fonctionnement.....	65
3.5.2 Mesure de l'épaisseur des films.....	68
3.5.3 Contrôle de la température.....	69
3.5.4 Germination forcée.....	69
3.6 Microscopie électronique en transmission.....	70
3.7 Calorimétrie différentielle à balayage.....	72
3.8 Décoration au polyéthylène.....	74
Références.....	76
Chapitre 4: Chirality Information Transfer in Polylactides: From Main-Chain Chirality to Lamella Curvature.....	78
4.1 Résumé.....	78
4.2 Abstract.....	78

4.3 Introduction	79
4.4 Experimental section	81
4.5 Results	83
4.6 Discussion	87
References	90

Chapitre 5: Crystallization of Ultrathin Films of Polylactides: From Chain Chirality to Lamella Curvature and Twisting..... 92

5.1 Résumé	92
5.2 Abstract	93
5.3 Introduction	94
5.4 Experimental Part.....	96
5.4.1 Materials.....	96
5.4.2 Sample Preparation	96
5.4.3 Atomic Force Microscopy (AFM)	97
5.4.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)	98
5.4.5 Polarized Optical Microscopy (POM)	98
5.5 Results and Discussion.....	99
5.5.1 Edge-On Behavior.....	99
a) AFM Observations.....	99
b) TEM Observations.....	104
c) POM Observations.....	106
5.5.2 Lamellar Twisting in Spherulites.....	108
5.6 Discussion	113
5.7 Acknowledgements	118
References	119

Chapitre 6 : The Crystallization of Ultrathin Films of Polylactides: Morphologies and Transitions.....	121
6.1 Résumé.....	121
6.1 Abstract.....	122
6.3 Introduction.....	123
6.4 Experimental Section.....	125
6.4.1 Materials.....	125
6.4.2 Sample preparation.....	125
6.4.3 Atomic force microscopy.....	126
6.4.4 Differential scanning calorimetry.....	127
6.5 Results.....	128
6.6 Discussion.....	139
6.7 Acknowledgements.....	142
References.....	143
Chapitre 7 : Conclusions générales.....	145
7.1 Le transfert de chiralité : du carbone asymétrique au sphérolite annelé.....	145
7.1.1 Du carbone à la lamelle.....	146
7.1.2 De la demi-lamelle au sphérolite.....	149
7.1.3 Conclusion sur le transfert de chiralité.....	151
7.2 Températures de transition.....	152
7.2.1 Transitions de morphologie.....	152
7.2.2 Le comportement en chauffé.....	154
7.2.3 Conclusion sur les températures de transition.....	156
7.4 Perspectives.....	156
Références.....	159

Annexes.....	161
8.1 Introduction.....	161
8.2 Comparaison entre films épais et films minces.....	161
8.2.2 Cinétique.....	161
8.2.2 Morphologie.....	164
8.3 Effet de la masse molaire.....	166
8.3.1 Cinétique de croissance.....	166
8.3.2 Les températures de transition (DSC).....	168
8.3.3 Morphologies.....	173
8.4 Décoration au PE.....	175
Références.....	181

Liste des Figures

Figure 1.1 : Formes semi-développées de l'unité lactide et du polylactide.....	3
Figure 2.1 : Représentation du modèle de cristallisation par repliements de chaînes.	10
Figure 2.2 : Schéma du processus de germination secondaire d'après la Théorie de Lauritzen et Hoffman.	11
Figure 2.3 : Courbe théorique de l'évolution de la vitesse de croissance radiale en fonction de la température de cristallisation.	15
Figure 2.4 : Régimes de cristallisation et K_g associés selon Lauritzen et Hoffman.....	17
Figure 2.5 : Schéma représentant les différentes morphologies observées durant ces travaux.....	19
Figure 2.6 : Représentation schématique de la courbe de variation de la vitesse de cristallisation G en fonction de la température dans le cas des isomères isotactiques de PLA observée par différents groupes de recherche.....	42
Figure 3.1 : Épaisseur du film en fonction de la concentration en polymère pour le spin coating des PLAs dans le CH_2Cl_2	59
Figure 3.2 : Microscope incluant un goniomètre utilisé pour déterminer le sens de rotation des lamelles dans les sphérolites annelés.....	63
Figure 3.3 : Analogie de la vis concernant la montée ou la descente du pas de vis en fonction du sens de rotation appliqué.....	64
Figure 3.4 : Forces d'interaction (a) entre deux atomes dans le vide et (b) entre une pointe et une surface. (c) Variation de l'amplitude de vibration d'une sonde en fonction de la distance entre celle-ci et une surface.	66
Figure 3.5 : Schéma d'un film de polymère après rayure par une lame de scalpel observé (a) en trois dimensions, et (b) sur la tranche. (c) représente une ligne isolée de balayage de cet échantillon.....	68
Figure 3.6 : Processus de la germination forcée. Le contact avec la pointe induit une orientation qui déclenche la germination.	70
Figure 3.7 : Dissociation d'une rampe de DSC modulée permettant d'identifier ses composantes linéaire et sinusoïdale; comparaison de la réponse en flux de chaleur d'une	

rampe classique et d'une rampe modulée; (c) séparation des trois signaux : réversible, non réversible et total, après démodulation du signal.....	74
Figure 4.1: PLLA film with a thickness of 15 nm crystallized at 145 °C.....	84
Figure 4.2: 16 nm thick Poly(D-lactide) film crystallized at 145°C, 4 nm thick Poly(L-lactide) film crystallized at 145 °C.	85
Figure 4.3: 3-D pictures of single edge-on lamellae in PLLA 15 nm film crystallized at 160 °C and PDLA 15 nm film crystallized at 125 °C.....	85
Figure 5.1: AFM pictures of ultrathin films of PLLA and PDLA all 15 nm thick and crystallized via the forced nucleation technique.	100
Figure 5.2: Variation of the density of edge-on lamellae and the radius of curvature vs the crystallization temperature for 15 nm thick PDLA and PLLA films.....	102
Figure 5.3: AFM pictures of ultrathin films of PDLA: crystallization at 125 °C in situ with induced nucleation, and crystallization for 15 h in a hot stage before quenching in liquid nitrogen.....	103
Figure 5.4: TEM pictures of PLLA and PDLA films of 15 nm thick crystallized at 125 °C.	105
Figure 5.5: Polarized microscopy pictures of 10 µm thick polymer blend films composed of 25% of PEG and 75% of PLLA or PDLA.....	107
Figure 5.6: Polarized optical microscopy pictures of 10 µm thick films of pure PLLA crystallized at 120 °C after melting at 185 °C for 10 min Polarized optical microscopy pictures of 10 µm thick films of 90/10, 85/15, and 75/25 PLLA/PEG mixtures, crystallized at 120 °C after melting at 185 °C for 10 min.....	109
Figure 5.7: Distance between the extinction rings as a function of crystallization temperature in thick films of PLA/PEG blends (75% PLA and 25% PEG).	110
Figure 5.8: Spherulites of PLLA and PDLA of 10 µm thick 75/25 poly(lactide)/poly(ethylene glycol) films crystallized at 120 °C. Vertical sections of PLLA and PDLA spherulites observed during the rotation by polarized optical microscopy.	111
Figure 5.9: Chain arrangement in the crystal with (200) and (110) sectors.....	116
Figure 6.1: AFM micrographs of PLLA ultrathin films after crystallization and quenching in liquid nitrogen..	129
Figure 6.2: Morphology map of PLLA films for thicknesses below 100 nm.	130

Figure 6.3: Variation of branching density (dendricity) as a function of crystallization temperature for film thicknesses of 15 nm.....	131
Figure 6.4: PLLA lamellar thickness, measured by AFM for films of 15 nm in thickness, as a function of crystallization temperature.	132
Figure 6.5: DSC thermograms of PLLA isothermally crystallized at temperatures between 90 and 160 °C.	133
Figure 6.6: Modulated DSC thermograms of a sample isothermally crystallized at 90 °C	135
Figure 6.7: AFM micrographs of 15 nm films crystallized and melted in the AFM.	136
Figure 6.8: Recrystallization and melting temperatures (measured by AFM) plotted as a function of the crystallization temperature.	138
Figure 7.1 : Représentation schématique des arrangements de repliements de chaînes sur les deux faces des lamelles.....	149
Figure 7.2 : Demi-lamelles courbées dans des sens opposés et lamelle résultante torsadée. Inspiré de Keith et Padden.	150
Figure 8.1 : Vitesse de croissance de cristaux de PLLA en fonction de la température pour des films de 5 µm d'épaisseur suivie par microscopie optique. Vitesse de croissance de cristaux de PLLA en fonction de l'épaisseur du film suivie par microscopie AFM et microscopie optique en réflexion. Vitesses de croissance de cristaux de PLLA en fonction de la température pour différentes épaisseurs.....	162
Figure 8.2 : Micrographes de microscopie optique polarisée et de microscopie AFM de films de 5 µm et de 50 nm cristallisés à 130 et 155 °C.....	165
Figure 8.3 : Cinétique de croissance des sphérolites dans des films de 5 µm d'épaisseur en fonction de la température de cristallisation de poly(L-lactide)s de masses comprises entre 2 000 et 120 000 g.mol ⁻¹	167
Figure 8.4 : Thermogramme DSC de PLLAs de masses molaires de 2 000, 5 000, 10 000, 25 000, 50 000 et 120 000 g.mol ⁻¹ ..	169
Figure 8.5: Thermogrammes DSC de PLLAs de masses molaires de 50 000, 25 000, 5 000 et 2 000 g.mol ⁻¹ , cristallisés en isotherme et balayés à un taux de chauffe de 10 °C/min.	171

Figure 8.6 : Variation de la T_g , de la température de cassure dans la droite $T_f=f(T_c)$ et de la température de transition pic 1/ pic 2 du PLLA en fonction de la masse molaire (M_n).
..... 172

Figure 8.7 : Micrographes de microscopie AFM et de microscopie optique polarisée de films de PLLA $2\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ d'épaisseurs de 15 nm et 5 μm cristallisés à 85, 100 et 115 $^{\circ}\text{C}$.
..... 174

Figure 8.8 : Images TEM de films de PDLA de $110\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 15 ou 30 nm, cristallisés durant 24 h à 140 ou 155 $^{\circ}\text{C}$, puis décorés au PE et ombrés par un mélange de carbone et de platine..... 176

Figure 8.9 : Images TEM de films de PLLA de $120\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 50 ou 15 nm, cristallisés durant 24 h à 155 ou 140 $^{\circ}\text{C}$, puis décorés au PE et ombrés par un mélange de carbone et de platine..... 177

Liste des abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy / Microscopie à Force Atomique
A_0	Amplitude de d'oscillation de la pointe à sa fréquence de résonance
A_c	Amplitude cible (AFM)
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
CH_2Cl_2	Dichlorométhane
CLC	Chiral Liquid Crystal / Cristal Liquide Chiral
C_p	Capacité calorifique
D	Paramètre de diffusion
DSC	Differential Scanning Calorimetry / Calorimétrie à Balayage Différentiel
Δf	Enthalpie libre de fusion par unité de volume
ΔH_f	Enthalpie de fusion par unité de volume
ΔT	Degré de sur-refroidissement $T_f^0 - T_c$
δ	Épaisseur de la couche de diffusion
f	Facteur correctif général $2T_c/(T^c+T_f^0)$
G	Vitesse de croissance radiale
g	Vitesse de croissance latérale
G_0	Constante de vitesse dépendant du régime de croissance
HDPE	High Density Polyethylene / Polyéthylène Haute Densité
IP	Indice de polymolécularité
iPS	isotactic polystyrene / polystyrène isotactique
J	Scanner AFM
JVH	Scanner AFM en contrôle de température
K_g	Paramètre spécifique des régimes de cristallisation
l	Épaisseur de la lamelle
LaB_6	Hexaborate de Lanthane
LHRH	Luteinising Hormon Relising Hormon (protéine naturelle)
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre
M_v	Masse moléculaire moyenne viscosimétrique
NCH	Pointe en nitrure de silicium de la compagnie Nanoworld

NCR	Pointe en nitrure de silicium en flèche de la compagnie Nanoworld
NSC	Pointe en nitrure de silicium de la compagnie Mikromash
PCL	Poly(ϵ -caprolactone)
PD	Polydispersity index (IP)
PDLA	Poly(D-lactide)
PDLLA	Poly(DL-lactide) (atactique)
PE	Poly(éthylène)
PET (R/S-n)	Série de polyesters chiraux synthétisés à partir d'acides (R)-(-)-4'-{o-[2-(<i>p</i> -hydroxy- <i>o</i> -nitrophényloxy)-1-nonyloxy]-4-biphényl}carboxylique
PECH	Poly(épichlorohydrine)
PEG	Poly(éthylène glycol)
PHB	Poly(3-hydroxybutyrate)
PHV	Poly(3-hydroxyvalérate)
PLA	Polylactide (terme désignant toutes la variantes énantiomériques)
PLLA	Poly(L-lactide)
POM	Polarized Optical Microscopy / Microscopie Optique Polarisée
PPrO	Poly(propylène oxyde) / Poly(oxyde de propylène)
PS	Polystyrène
PVC	Poly(vinyl chloride) / Poly(chlorure de vinyle)
R	Rectus (désignation de chiralité) ou constante des gaz parfait
rpm	Révolution per minute / tour par minute
S	Sinister (désignation de chiralité)
Sn(Oct) ₂	2-éthylhexanoate d'étain II
sPP	Syndiotactic polypropylene / polypropylène syndiotactique
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope / Microscope électronique à transmission et balayage (appareil hybride)
σ	Énergie de surface des faces latérales de la lamelle
σ_e	Énergie de surface des faces supérieures et inférieures de la lamelle
T _c	Température de cristallisation
TEM	Transmission Electron Microscopy / Microscopie Électronique en transmission

T_f	Température de fusion
T_f^0	Température de fusion d'un cristal d'épaisseur infinie
T_g	Température de transition vitreuse
T_m	Melting temperature (T_f)
T_m^0	Melting temperature of a crystal with an infinite thickness (T_f^0)
T_∞	Température de viscosité infinie, température de Kauzman
U^*	Constante de calcul de la vitesse radiale de Lauritzen et Hoffman
Z_0	Distance surface/pointe limite de variation d'amplitude (AFM)
Z_c	Distance surface/pointe associée à l'amplitude cible (AFM)

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Introduction générale

1.1.1 Les macromolécules

Les macromolécules, molécules géantes composées d'un assemblage de motifs de répétition par liaisons covalentes^{1,2}, peuvent avoir différentes origines, aussi bien naturelles (protéines, ADN, polysaccharides, ...) que synthétiques (vulcanisation du caoutchouc, réticulation de la bakélite, polymérisation du styrène (polystyrène, PS), du chlorure de vinyle (polychlorure de vinyle, PVC), de l'éthylène (polyéthylène, PE), ...). Cette dernière catégorie, que la plupart des gens connaissent sous le nom galvaudé de matières plastiques, a connu une grande évolution dans la seconde partie du vingtième siècle. L'utilisation variée (construction, textile, automobile, pharmaceutique, cosmétique, emballage, ...) et de plus en plus en demande de ces polymères, impose une recherche constante d'optimisation de leurs caractéristiques (conductivité, isolation, autoextinguibilité, biodégradabilité, biocompatibilité, ...), de leur mises en œuvre (extrusion, soufflage, ...) et dans la diversification de leurs origines (pétrole, céréales, ...).

1.1.2 Le contexte du projet

Le sujet de cette thèse se trouve à l'interface de différents domaines d'application des macromolécules. Ses pivots sont la cristallisation des polymères, les films

ultraminces, l'effet de la chiralité de la chaîne sur la morphologie et l'utilisation d'un polymère biocompatible.

Les polylactides (PLA) sont une famille restreinte de polymères, comprise dans la famille générale des polyesters et ne sont distinguables que par la chiralité du carbone asymétrique de leur motif de répétition. Ces polymères sont généralement synthétisés par ouverture de cycle à partir d'unités lactides (3,6-diméthyl-1,4-dioxane-2,5-dione) à l'aide de catalyseurs métalliques tels que le 2-éthylhexanoate d'étain II ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), couramment appelé octoate d'étain.³ Ces unités, pouvant être considérées comme des dimères cycliques, comportent deux carbones asymétriques pouvant être R ou S. La polymérisation anionique par ouverture de cycle conservant la configuration initiale de l'unité lactide initiale, cinq cas de figure conduisant à cinq polyénantiomères sont envisageables.

En partant d'une unité lactide R,R (D-lactide), le polymère obtenu ne comporte que des carbones asymétriques R et est nommé poly(D-lactide) (PDLA). Idem, dans le cas d'une unité lactide S,S (L-lactide), le polymère obtenu ne comporte que des carbones asymétriques S et est nommé poly(L-lactide) (PLLA). Ces deux énantiomères sont les formes isotactiques. Dans le cas d'une unité lactide R,S (DL-lactide ou méso-lactide), deux possibilités sont envisageables. Dans la première, l'alternance des configurations R et S est parfaite, conduisant à un polymère syndiotactique. Dans la seconde, il n'y a pas d'arrangements tête à queue privilégiés et le polymère obtenu est globalement atactique; toutefois, le nombre de carbones asymétriques de même configuration successive est d'un maximum de deux. On nomme ce dernier poly(méso-lactide). La polymérisation anionique ne permettant pas un contrôle rigoureux des arrangements tête à queue, le polymère syndiotactique est très rare. Enfin, une polymérisation à partir d'un mélange racémique de L-lactide et de D-lactide conduit à l'obtention d'un polymère atactique mais qui est constitué de blocs de contenant au minimum deux carbones asymétriques de mêmes configurations successifs. On nomme ce polymère poly(DL-lactide).

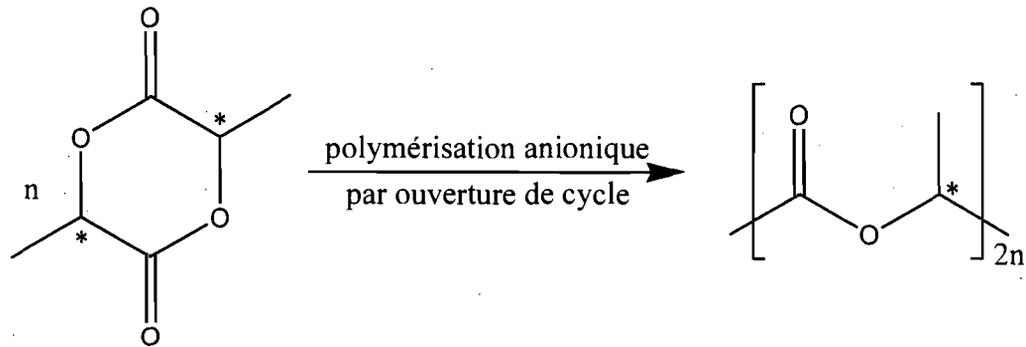


Figure 1.1 : Formes semi-développées de l'unité lactide et du polylactide.

La biocompatibilité et la biodégradabilité des PLAs en ont fait des polymères de plus en plus en demande pour des utilisations biomédicales et environnementales. Ainsi, on les retrouve dans les fils de suture, les endoprothèses vasculaires, les matrices de relargage contrôlé, les vis d'atèles internes, mais aussi comme bioplastiques dans la composition des sacs de compost, d'emballages alimentaires ou de pièces de plastique jetables.⁴ Il est également connu que le PLLA et le PDLA forment ensemble un complexe stable et semi-cristallin dont la température de fusion est jusqu'à 50 °C supérieure à celle de ces deux polymères pris séparément (cf 2.4, Le cas des Polylactides).⁵⁻⁷ Leur chiralité permet aussi de former des hétéro-complexes avec d'autres composés tels que l'hormone insuline.⁸ D'autres hétéro-complexes sont à l'étude, mais leur existence est sujette à controverse (LHRH, Leuproline, ...).⁹ Ces complexes pourraient être utilisés pour dans un cadre biomédical comme agent de relargage contrôlé ou pour obtenir des systèmes aux propriétés physiques et mécaniques plus avantageuses.

Les PLLA et PDLA sont semi-cristallins et sont donc capables de cristalliser entre leur température de transition vitreuse ($T_g \approx 55$ °C) et leur température de fusion ($T_f \approx 185$ °C). Dans le cas d'un polymère biodégradable, le taux de cristallinité peut être mis en relation directe avec le temps de dégradation. Ainsi, un bon contrôle de la cristallinité permet de contrôler le temps de dégradation et, par conséquent, la vitesse de relargage.

1.3 Objectifs

Si le lien entre l'activité optique (induite par la chiralité moléculaire) et la « chiralité cristalline » (dissymétrie des cristaux permettant de les séparer en deux groupes, chacun étant l'image miroir de l'autre) est bien connu pour les petites molécules, grâce aux travaux de Pasteur par exemple,¹⁰ ce type de lien est beaucoup plus incertain dans le cas des macromolécules. En effet, si le transfert de chiralité entre la chaîne et les lamelles torsadées semble clair pour certains polymères tels que la poly(épichlorohydrine) (PECH) ou le poly(oxyde de propylène),^{11,12} la voie de ce transfert reste obscure. Certaines études sur les poly(hydroxybutyrate)s (PHB) et poly(hydroxyvalérate)s (PHV) semblent même montrer des comportements quasi aléatoires.¹³ Les PLAs présentent l'avantage d'être des polymères semi-cristallins chiraux dont les deux énantiomères isotactiques sont faciles d'accès. Leur étude comparative pourrait donc permettre de vérifier si le transfert de chiralité de la chaîne vers le cristal existe dans le cas des polymères et, si oui, comment il se propage. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

L'utilisation dans cette étude de films ultraminces (d'épaisseur inférieure à 100 nm) présente deux intérêts majeurs. Tout d'abord, la tendance à la miniaturisation est très forte dans l'industrie de pointe des dernières décennies. Les polymères, et plus particulièrement les films polymères, jouent un rôle de premier plan dans cette miniaturisation. On les retrouve dans des rôles d'adhésifs, de masques, de substrats, ou même de systèmes auto assemblés.¹⁴ Or, la grande taille des polymères rend leurs propriétés sensibles à la variation de l'épaisseur. En effet lorsqu'on considère des films de moins de 50 nm d'épaisseur, c'est-à-dire quand l'épaisseur du film est du même ordre que le rayon de giration du polymère, nombre d'études ont montré des modifications de la transition vitreuse,¹⁵ de la mobilité des chaînes, de la cristallisation, etc. (cf 2.2, Cristallisation en films ultraminces). Dans le cas des PLAs, polymères promis à une utilisation courante dans l'avenir et dont la cristallinité est une caractéristique majeure, il

paraît important de pouvoir comprendre et prévoir l'effet de l'épaisseur sur la morphologie des cristaux obtenus et leur cinétique de croissance.

D'un autre point de vue, les films polymères ultraminces se sont déjà révélés comme des outils puissants permettant de mieux comprendre les comportements en masse.¹⁶ En effet, la limite en deux dimensions obtenue permet, dans le cas des cristallisations, d'isoler les lamelles cristallines, de visualiser des comportements que la densité lamellaire ne rend pas accessible et d'obtenir des structures isolées tels que les monocristaux. Appliquée à des polymères chiraux tels que les PLAs, cette méthode offre la possibilité d'observer l'effet de la chiralité à l'échelle lamellaire et, ainsi, de compléter les études déjà existantes sur les sphérolites.

Pour résumer, l'objectif de cette thèse est l'étude morphologique et cinétique de la cristallisation des PLAs en fonction de différents paramètres : l'épaisseur du film, la température de cristallisation et la chiralité moléculaire. Les études présentées en annexe se pencheront également sur l'influence de la masse molaire. À partir de ces observations, on tentera de généraliser certains concepts ou de valider certaines théories issues de la littérature.

Cette thèse est constituée de sept chapitres, en plus d'un chapitre complet en annexe. La présente introduction constitue le chapitre 1. Le chapitre 2 est consacré à la présentation de concepts théoriques concernant la cristallisation des polymères et à une revue de la littérature associée à cette étude, le tout plaçant le cadre de cette thèse et en facilitant la compréhension pour un lecteur non-initié. Le troisième chapitre sera une partie expérimentale qui s'emploiera à la présentation des techniques utilisées dans cette thèse pour la préparation et la caractérisation de nos échantillons. Les résultats seront présentés, quand à eux, dans les trois chapitres suivants. Le quatrième chapitre présentera l'effet de la chiralité des PLAs sur la courbure des lamelles sur la tranche observée dans les films ultraminces. Le cinquième chapitre complètera le précédent en montrant la corrélation entre le sens de cette courbure et celui de la torsion des lamelles observable dans les sphérolites annelés. Le sixième chapitre s'intéressera aux effets

combinés d'épaisseur et de température sur la morphologie et la fusion des PLAs. Enfin le septième chapitre se présentera comme une synthèse de nos résultats et des conclusions issues des trois principaux chapitres. En annexe se trouvera la présentation de travaux non publiés pouvant être considérés comme matériel complémentaire. Y seront aborder les études de décoration au polyéthylène et l'influence de la masse molaire sur la cristallisation.

Les trois chapitres formant le corps de cette thèse sont issus d'articles publiés dans la littérature. Leurs références sont les suivantes :

Chapitre 4 : **D. Maillard, R. E. Prud'homme**, "Chirality Information Transfer in Polylactides : From-Main-Chain Chirality to Lamella Curvature", *Macromolecules*, 39 (2006), 4272-4275.

Chapitre 5 : **D. Maillard, R. E. Prud'homme**, "Crystallization of Ultrathin Films of Polylactides: From Chain Chirality to Lamella Curvature and Twisting", *Macromolecules*, 41 (2008), 1705-1712.

Chapitre 6 : **D. Maillard, R. E. Prud'homme**, "Crystallization of Ultrathin Films of Polylactides : Morphologies and Transition", *Canadian Journal of Chemistry*, 86 (2008), 556-563.

Références

- (1) Staudinger, H. *Ber. Deut. Chem Ges* **1920**, *53B*, 1085-1092.
- (2) Staudinger, H. *Chimia* **1955**, *9*, 225-232.
- (3) Jalabert, M.; Frascini, C.; Prud'homme, R. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1944-1955.
- (4) Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B. *Polym. Int.* **1998**, *47*, 89-144.
- (5) Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyon, S. H. *Macromolecules* **1987**, *20*, 904-906.
- (6) Tsuji, H.; Hyon, S.; Ikada, Y. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2940-2946.
- (7) Tsuji, H.; Ikada, Y. *Polymer* **1999**, *40*, 6699-6708.
- (8) Slager, J.; Domb, A. J. *Biomaterials* **2002**, *23*, 4389-4396.
- (9) Frascini, C.; Jalabert, M.; Prud'homme, R. E. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 3112-3118.
- (10) Pasteur, L. *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *24*, 442-459.
- (11) Singfield, K. L.; Klass, J. M.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8006-8015.
- (12) Singfield, K. L.; Hobbs, J. K.; Keller, A. *J. Cryst. Growth* **1998**, *183*, 683-689.
- (13) Saracovan, I.; Cox, J. K.; Revol, J. F.; Manley, R. S. J.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 717-725.
- (14) Derikx, L.; Forchel, A.; Isaacson, M.; Jackman, T.; Kaler, K.; Kamal, M. R.; Kurz, H.; Mitchell, I.; Moskovits, M.; Ruda, H. E.; Thompson, D.; Wuest, J. D.; Young, J.; Fondation Canadienne pour l'Innovation, 2000; pp 1-11.
- (15) Kim, J. H.; Jyongsik, J.; Zin, W. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 4064-4067.
- (16) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. In *Soft Materials*; Dutcher, J. R.; Marangoni, A. G., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, N. Y, 2005; pp 39-71.

Chapitre 2 : Théorie et Revue de la Littérature

2.1 Cristallisation des polymères

Les polyoléfines, les polyesters, les polyamides, les polycarbonates, les celluloses ou certaines protéines, par exemple, présentent un comportement semi-cristallin dans des conditions bien précises de température ou précipitation. La cristallisation est particulièrement favorisée chez les polymères linéaires et réguliers, les défauts de chaînes et les branchements limitant l'arrangement cristallin. De plus, les stéréoisomères isotactiques et syndiotactiques des polymères chiraux présentent fréquemment un comportement semi-cristallin, alors que les polymères atactiques dont la chaîne principale n'est pas forcément capable de former une hélice régulière ou une configuration zigzag, nécessaires à l'insertion dans la maille cristalline, sont habituellement amorphes.

À cause de leur grande taille, le mode de cristallisation des polymères diffère grandement de celui des petites molécules et repose sur un système de repliement de chaînes formant des lamelles cristallines dont le détail dépend des conditions de cristallisation. Ces lamelles, aux dimensions nanométriques (entre 5 et 40 nm d'épaisseur), sont encadrées en tout temps par des couches inhérentes amorphes qui empêchent le taux de cristallinité d'atteindre 100 % et justifient le terme semi-cristallin (cristallinité généralement comprise entre 30 et 70 % à partir de l'état fondu, et plus élevée à partir de solutions). Enfin, cet agencement particulier des chaînes et la nature viscoélastique du milieu engendrent des comportements cinétiques et thermodynamiques de cristallisation très spécifiques qui influencent directement la morphologie et la vitesse de croissance des structures obtenues.¹⁻³

2.1.1 La lamelle cristalline

Un cristal polymère comporte trois niveaux d'organisation : la conformation de la chaîne, la nanostructure lamellaire et la microstructure cristalline.

La conformation de la chaîne dans la lamelle peut être en zigzag (PE ou polymères syndiotactiques) ou plus généralement hélicoïdale régulière.^{4,5} Elle est due aux angles naturels des liaisons interatomiques et aux interactions inter et intramoléculaires présentes dans le cristal. Les chaînes entrent et sortent du cristal en s'alignant les unes avec les autres et formant une maille cristalline comparable à celle des petites molécules mais où les différentes symétries s'appliquent aux segments de chaînes qui traversent la maille plutôt qu'à une molécule complète.⁶⁻⁸

Il existe plusieurs variantes du modèle de la lamelle à chaînes repliées, la première étant le modèle de Keller (1957)⁹ dans lequel les repliements de chaînes sont alignés le long du front de croissance à la manière de « points de tricot ». Dans le modèle de Flory¹⁰ au contraire, les chaînes retournent dans la lamelle de façon aléatoire; dans ce cas, il n'existe aucun ordre de surface. Si le modèle de Keller est plus ou moins accepté pour les cristallisations en solution, le cas des cristallisations à partir du fondu porte plus à la controverse. Dans ce cas, la réalité se trouve probablement entre ces deux modèles car la littérature nous montre à la fois la présence d'une orientation à la surface (expérience de décoration au PE par exemple, Wittmann et Lotz¹¹) et la présence de chaînes partagées entre plusieurs cristaux.¹² De plus, différentes équipes de recherche ont réussi à extrapoler par calcul, issus de plusieurs modèles, le pourcentage de segments de chaînes réentrant dans le cristal à maille suivante (point de tricot). Ces valeurs vont de 20 à 75 %, en fonction de la densité de repliements (paramètres a et b) et de l'énergie nécessaire à la formation d'un repliement (en fonction du polymère).¹³⁻¹⁸

La lamelle cristalline est une composante commune à toutes les microstructures cristallines observables à partir des différentes techniques de cristallisation des polymères. Son épaisseur est fonction de la température de cristallisation (cf. 2.1.2). Une représentation en est proposée à la Figure 2.1, où sont visibles deux lamelles empilées et leurs surfaces présentent à la fois des repliements ordonnés et un certain nombre de défauts.

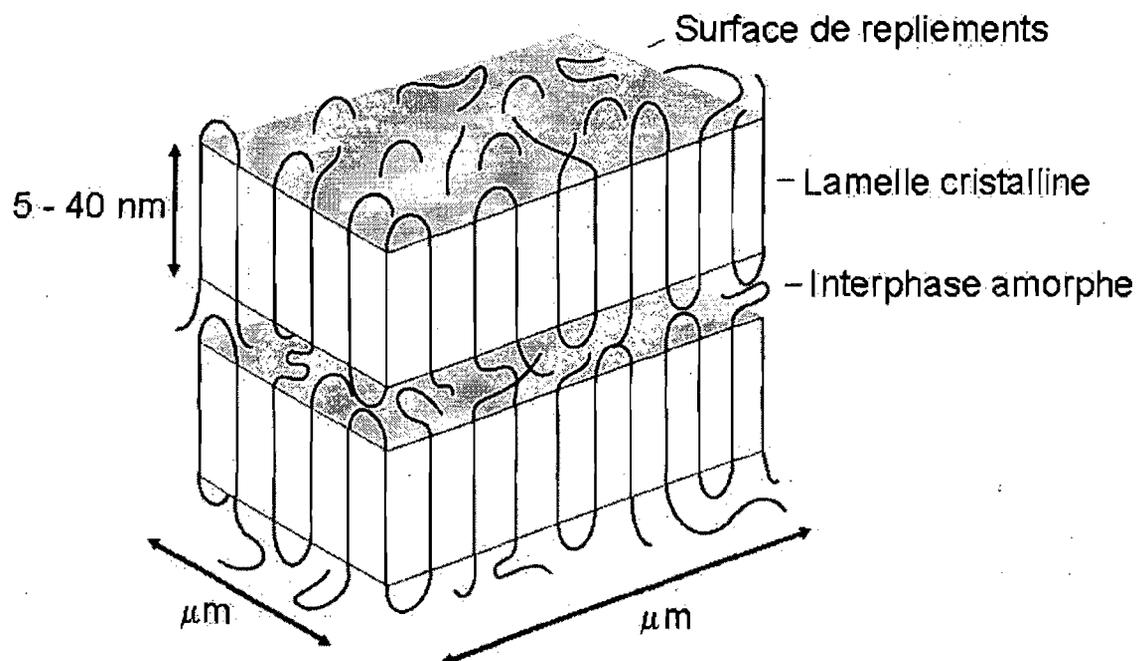


Figure 2.1 : Représentation du modèle de cristallisation par repliements de chaînes.

2.1.2 Thermodynamique et cinétique de croissance lamellaire

La formation d'une lamelle se produit en deux étapes, la germination primaire et la croissance cristalline. Cette thèse ne s'intéressant pas directement au phénomène de germination primaire et aux paramètres qui le régissent, nous n'aborderons pas ce sujet ici.

La croissance cristalline est expliquée généralement par la théorie de germination secondaire développée par Lauritzen et Hoffman.^{19,20} Cette théorie, décrit la croissance cristalline comme une succession de germinations secondaires conduisant d'un germe non favorisé thermodynamiquement vers un cristal stable. Un premier segment de chaîne, ou germe secondaire, s'applique sur la surface, provoquant l'alignement d'une série de segments jusqu'à ce que la surface se complète. Puis le phénomène se reproduit, créant le cristal par succession de couche de segments. Ce processus est schématisé dans la Figure 2.2 où L représente la largeur de propagation, l l'épaisseur de la lamelle, a et b les dimensions latérales d'un segment ou germe secondaire, σ_e l'énergie interfaciale de la surface des repliements de chaînes, σ l'énergie interfaciale de la tranche de la lamelle, g la vitesse de croissance latérale et G la vitesse de croissance radiale.^{20,21}

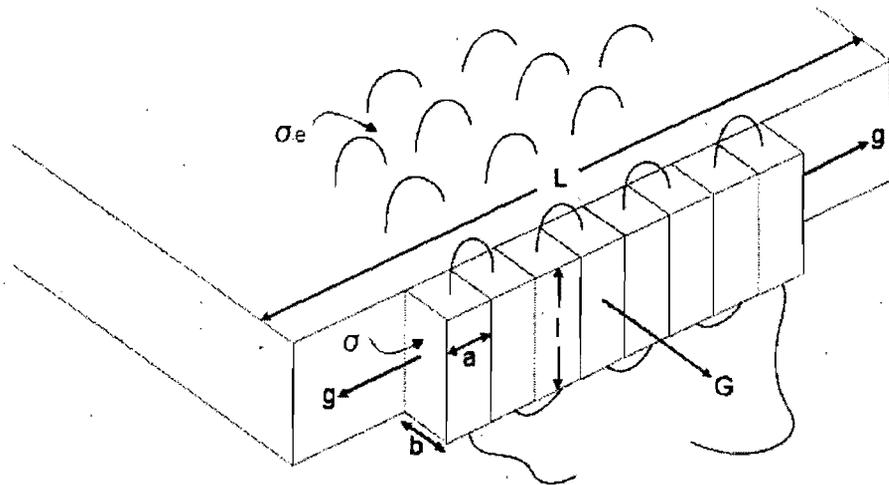


Figure 2.2 : Schéma du processus de germination secondaire d'après la Théorie de Lauritzen et Hoffman.

À partir de ce modèle, il est possible de mettre en place un certain nombre de raisonnements mathématiques et thermodynamiques qui permettent, par la suite, de prévoir et de calculer de nombreux paramètres intrinsèques des systèmes cristallins polymères. Nous ne nous étendrons pas en détail sur toutes les étapes de ces

raisonnements, mais nous en présenterons certains aboutissements qui nous ont été utiles durant cette thèse.

Chaque ajout d'un nouveau segment à la lamelle crée de nouvelles surfaces, et donc de nouvelles tensions interfaciales, ce qui tend à augmenter l'enthalpie libre du système. Mais ceci augmente également le volume de cristal, ce qui, par opposition, contribue à diminuer cette même enthalpie. Ce double phénomène s'intègre dans l'équation de variation d'enthalpie libre suivante :

$$\Delta\Phi = 2bl\sigma + 2(v-1)ab\sigma_e - vabl\Delta f \quad (2.1)$$

où Δf est l'enthalpie libre de fusion par unité de volume, v le nombre de segments et $(v-1)$ le nombre de repliements. Pour que la variation d'énergie libre $\Delta\Phi$, soit négative et donc que la croissance du cristal soit spontanée, le terme volumique $vabl\Delta f$ doit être supérieur à la somme des énergies de surface $2bl\sigma + 2(v-1)ab\sigma_e$. La contribution volumique étant initialement plus faible mais connaissant une croissance plus rapide que la contribution énergétique des surfaces, il existe une certaine taille critique du cristal en dessous de laquelle il n'est pas thermodynamiquement favorisé, mais au-dessus de laquelle il devient stable. Li et coll. ont réussi à observer l'apparition et la disparition *in situ* de certains de ces cristaux qui n'avaient pas atteint la taille critique de stabilité.²¹

De cette équation (2.1) il est également possible de déduire l'évolution de l'épaisseur de la lamelle en fonction de la température de cristallisation. En effet, en considérant que la largeur de la lamelle est largement supérieure à son épaisseur, et ce de 4 ordres de grandeurs, et que pour une température de cristallisation égale à la température de fusion $\Delta\Phi = 0$, alors on peut en déduire l'équation suivante :

$$\Delta f = \frac{2\sigma_e}{l} \quad (2.2)$$

Il est également possible d'exprimer l'enthalpie libre de fusion en s'inspirant de sa définition, soit :

$$\Delta f = \Delta h_f - T\Delta S_f = \Delta h_f - \frac{T(\Delta H_f)}{T_f^0} = \frac{\Delta h_f(\Delta T)}{T_f^0} \quad (2.3)$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion par unité de volume, S_f l'entropie de fusion, T_f^0 la température de fusion d'un cristal d'épaisseur infinie, et $\Delta T = T_f^0 - T_c$ le degré de super-refroidissement du milieu. Il est alors possible d'en déduire l'équation suivantes :

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h_f}\right) \quad (2.4)$$

(Équation de Gibbs-Thomson)

Ainsi, en traçant $T_f = f(1/l)$ et en connaissant préalablement ΔH_f , il est possible d'obtenir aisément T_f^0 (ordonnée à l'origine) et σ_e (grâce à la pente).^{22,23} De plus, à partir de cette équation, il est possible de déduire que pour une même phase cristalline, la température de fusion ne dépend que de l'épaisseur de la lamelle. La théorie de Lauritzen et Hoffman stipulant que l'épaisseur de la lamelle dépend de la température de cristallisation, il est possible d'obtenir T_f^0 sans passer par la mesure de la lamelle. Pour ce faire, on trace la température de fusion en fonction de la température de cristallisation, l'intersection de cette courbe avec la droite $T_f = T_c$ indiquant la valeur de T_f^0 . Cette approche, plus facile à mettre en œuvre que celle de l'équation de Gibbs-Thomson d'un point de vue expérimental, a été mise au point par Hoffman et Weeks.²⁴ Elle a cependant montré des limitations, la relation entre l'épaisseur de la lamelle et la température de fusion n'étant pas linéaire. Une version « étendue » de cette technique a été plus récemment mise au point par Marand et coll., qui sont passés d'une extrapolation linéaire à une extrapolation non linéaire et dont les résultats sont très proches de ceux obtenus à partir de l'équation (2.1) ou les analyses de dépendance de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de la température.²⁵

D'un point de vue cinétique, de cette théorie il est possible de tirer une équation du taux de croissance des lamelles en fonction de la température :

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{fT_c \Delta T}\right] \quad (2.5)$$

où G_0 est une constante qui dépend du régime de croissance, U^* une constante, R la constante des gaz parfaits, T_∞ la température à laquelle la phase vitreuse se fige complètement (aussi appelé T_2 ou T_K , température de Kauzmann), généralement estimée à $T_g - 50K$ (parfois $T_g - 30K$),²⁶⁻³⁰ f un facteur correctif général égal à $2T_c/(T_c + T_f^0)$, ΔT étant égal le degré de sur-refroidissement $T_f^0 - T$ et K_g un paramètre spécifique aux différents régimes de cristallisation qui seront présentés plus loin.³¹

L'équation (2.2) peut se diviser en deux termes qui sont régis par des facteurs bien spécifiques. Le premier, $\exp\left(\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right)$, est appelé terme de transport et représente la mobilité des chaînes dans le fondu et autour du front de croissance en fonction de la température. La viscosité du système diminuant, ce terme augmente avec T_c .^{27,32} Le second terme, $\exp\left(\frac{-K_g}{fT_c \Delta T}\right)$, est appelé terme de germination secondaire ou contribution entropique. Ce terme diminue avec une augmentation de T_c , l'état fondu, à entropie plus élevée, se trouvant de plus en plus favorisé.³³

Naturellement, au regard de l'évolution de ces deux termes et du fait que le premier tende à s'annuler à $T_c = T_\infty$ et le second à $T_c = T_f^0$, la courbe résultante de G en fonction de T_c est une cloche avec un maximum à peu près à égale distance de T_∞ et T_f^0 . La décroissance visible à gauche du maximum est due à l'augmentation de viscosité et à la diminution de mobilité des chaînes qui l'accompagne. On parle alors de vitesse de cristallisation contrôlée par le terme de transport. La décroissance à droite de ce maximum est due à la diminution de germination secondaire à l'approche de la T_f et on parle alors d'une vitesse de cristallisation contrôlée par le terme de germination. L'évolution classique de ce type de courbe est présentée à la Figure 2.3.

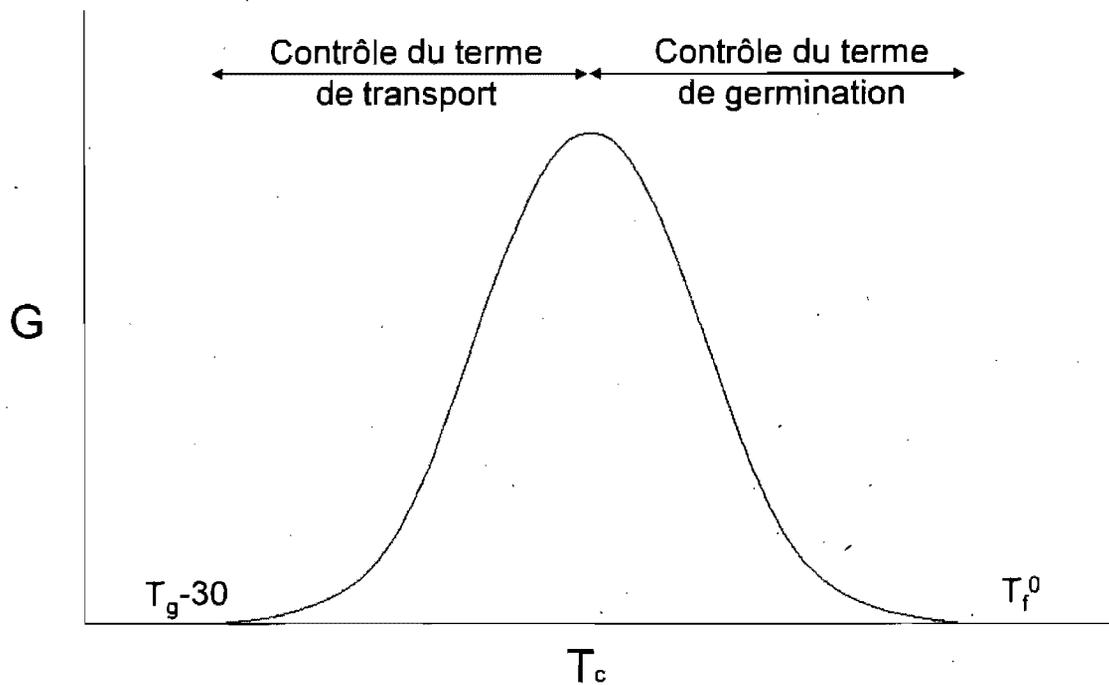


Figure 2.3 : Courbe théorique de l'évolution de la vitesse de croissance radiale en fonction de la température de cristallisation.

Toujours dans le contexte de la théorie de Lauritzen et Hoffman, ces influences opposées de la germination et de mobilité du milieu ont un impact direct sur deux facteurs guidant l'alignement des chaînes sur le front de croissance : le taux de propagation latérale (vitesse à laquelle une couche initiée par une germination secondaire se complète, noté g) et le taux de germination secondaire (vitesse de formation d'un nouveau germe secondaire sur la surface, noté i). En fonction de l'ordre de grandeur de ces deux taux l'un par rapport à l'autre, trois cas de figure définissant les trois régimes de cristallisation vont apparaître.^{20,34}

Dans le Régime I, pour une température de cristallisation assez élevée, proche de T_f , le taux de germination secondaire est faible et la mobilité des chaînes très élevée. Ici g est très grand par rapport à i et par conséquent, chaque nouvelle couche initiée sur le cristal par l'apparition d'un germe secondaire sera complétée avant la formation d'un

autre germe. Les fronts de croissance obtenus seront donc bien découpés et les lamelles très régulières. C'est dans ce cas de figure que le modèle de repliements de chaînes parfait de Keller est le plus envisageable.⁹

Dans le Régime II, pour des températures de cristallisation intermédiaires, où les deux termes de contrôle sont du même ordre, g et i s'équivalent. Dans ces conditions il est possible de voir naître un nouveau germe secondaire sur une couche incomplète. Le front de croissance présente alors des créneaux relativement réguliers. Naturellement, on comprend ici la limitation du modèle de Keller, les repliements de chaînes pouvant difficilement s'aligner parfaitement le long d'un pareil front de croissance.³⁵

Finalement, Régime III, pour de faibles températures de cristallisation, la germination secondaire est très grande, mais le terme de transport très limité. i est alors très grand face à g . Dans ces conditions, plus aucune couche ne se complète et l'empilement des germes se fait massivement dans le sens de la croissance radiale, donnant naissance à une structure hyper-fibrillaire où il est impossible de retrouver la forme géométrique classique de la lamelle. Ici, plus aucun ordre n'est réellement envisageable pour les repliements en surface et le modèle de Flory est le plus plausible.¹⁰

La détermination des transitions entre ces régimes peut se faire grâce à des séries d'études de cinétiques de cristallisation, les paramètres G_0 et K_g de l'équation 2.5 variant de l'un à l'autre. La figure 2.4 résume l'aspect des surfaces cristallines au niveau nanoscopique et attribue à chaque régime le K_g qui lui est associé.³⁶

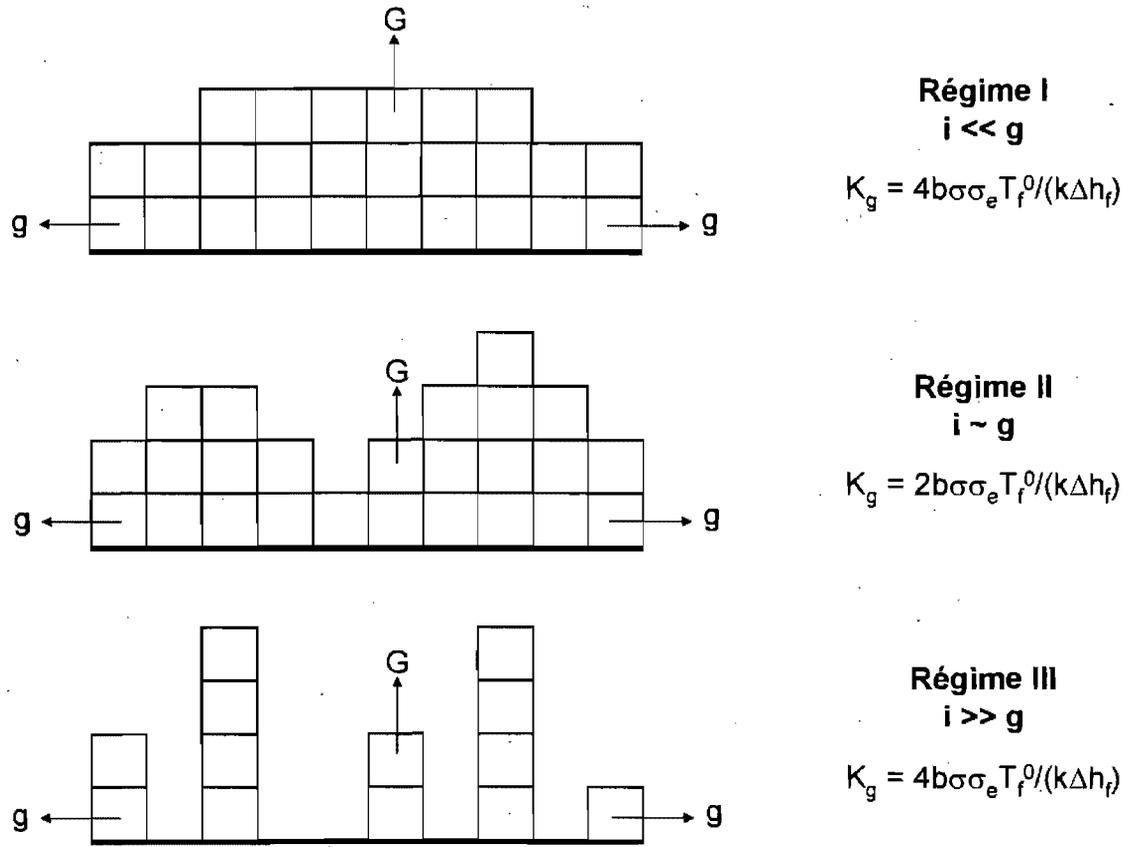


Figure 2.4 : Régimes de cristallisation et K_g associés selon Lauritzen et Hoffman.^{20,34}

Chaque carré représente un segment de chaîne venu se placer sur le front de croissance. G est la vitesse de croissance radiale, g le taux de propagation latérale et i le taux de germination secondaire.

2.1.3 Les morphologies cristallines

La lamelle cristalline est l'élément commun à la très grande majorité des morphologies cristallines connues pour les polymères mais l'agencement de ces lamelles à l'intérieur des différentes structures varie.^{37,38} La morphologie dépend de plusieurs paramètres tels que le type de cristallisation (en fondu ou en solution), le degré de sur-refroidissement (à partir du fondu), les dimensions du milieu, la composition du système, la présence d'impuretés, etc. Comme il serait trop long de présenter en détails

toutes les morphologies observées dans la littérature, nous nous bornerons donc à présenter les plus courantes et celles, plus spécifiques, qui ont été observées et étudiées tout au long de cette thèse. La figure 2.5 présente des schématisations de ces morphologies.

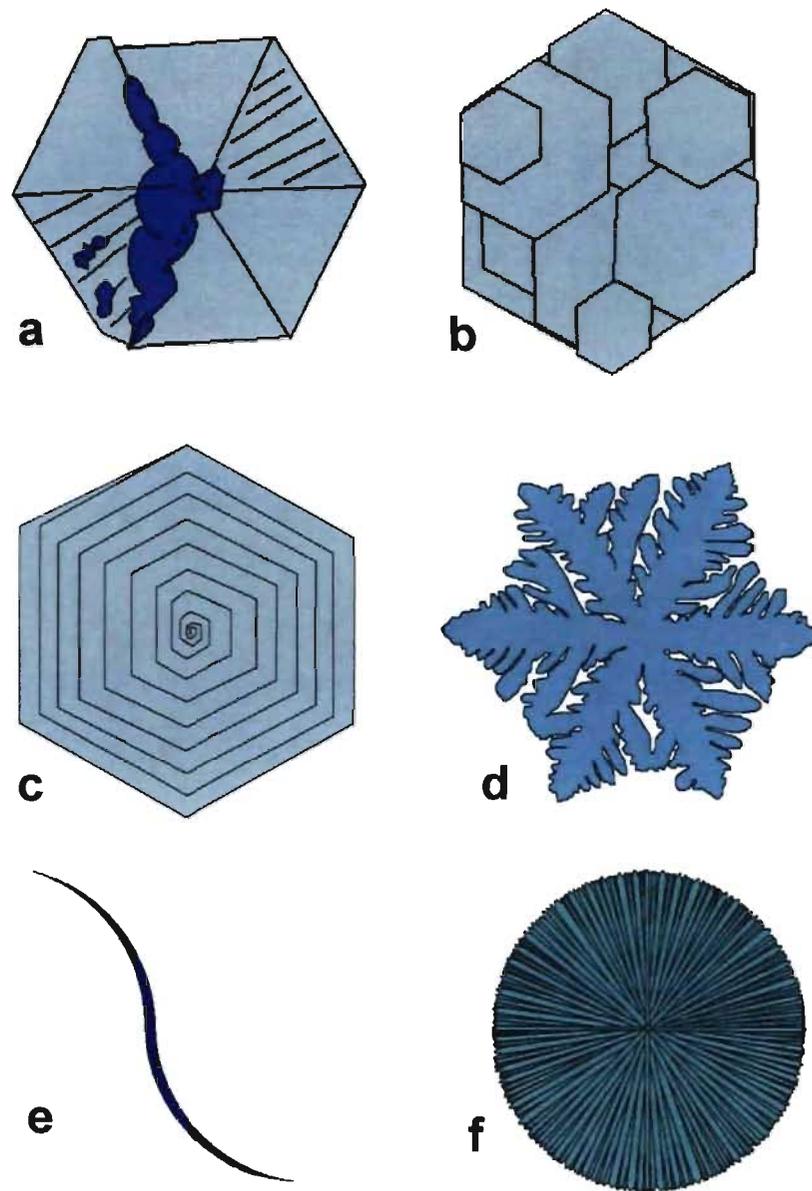


Figure 2.5 : Schéma représentant les différentes morphologies observées durant ces travaux (vues du dessus). (a) Monocristal (des dislocations caractéristiques de la trempe thermique ainsi que des excroissances cristallines sont ici visibles), (b) empilement de monocristaux (ici organisés de manière épitaxiale), (c) hédrite (issu d'une dislocation à vis), (d) dendrite, (e) lamelle sur tranche, (f) sphérolite (ici représenté à plat).

a) Les monocristaux

Les monocristaux sont généralement obtenus par cristallisation en solution, où les effets de viscosité sur la diffusion des chaînes sont minimaux. Il est cependant possible d'obtenir des monocristaux à partir du fondu pour des films de très faible épaisseur. Le monocristal est la morphologie la plus simple dans le sens où elle n'est composée que d'une seule lamelle. Cette lamelle adopte une forme géométrique qui est dictée par le nombre et l'orientation des fronts de croissance, définis entre autres par la maille cristalline. Les formes les plus communes (vues du dessus) sont le losange (polyéthylène³⁹), le carré (poly-4-méthylpentène⁴⁰), l'hexagone (polystyrène⁴¹) et le losange tronqué (PLAs,⁴² poly(ϵ -caprolactone)⁴³). Cette dernière forme est spécifique à la cristallisation à partir du fondu et correspond à une déformation du losange obtenu en solution. Ces formes géométriques sont divisées en secteurs, un par face, correspondant aux différents fronts de croissance. La maille cristalline reste la même dans chaque secteur, seule l'orientation des repliements de chaînes change. Les dimensions d'un monocristal sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur pour plusieurs dizaines de microns de largeur. Il est également fréquent d'observer, lorsque l'épaisseur du film le permet, un empilement de monocristaux. La figure 2.5.a propose un schéma de monocristal (ici fracturé), et la figure 2.5.b un empilement de monocristaux.

b) Les hédriles

Les hédriles sont des structures polyédriques proches des monocristaux pouvant être obtenues à partir de la solution ou du fondu à de hautes températures de cristallisation.⁴⁴ Il s'agit d'un empilement vertical de lamelles provenant généralement de dislocations à vis. La forme globale des hédriles est la même que celle des monocristaux associés mais présente généralement un effet de « coquille d'escargot » due à la dislocation.⁴⁵ Le signe caractéristique d'un hédrile en microscopie optique est sa très faible biréfringence due à un alignement des chaînes parallèle à la lumière incidente. La figure 2.5.c propose un schéma d'hédrile.

c) Les dendrites

Les dendrites sont une catégorie de cristaux issus généralement d'une limitation dans la diffusion des chaînes vers les fronts de croissance. Ces cristaux se présentent comme des structures « branchées », dérivées du monocristal, et conservant généralement l'aspect global de celui-ci, mais avec des fronts de croissance brisés. L'exemple le plus classique de cristal dendritique est sans doute le flocon de neige. L'espace entre chaque branchement d'une dendrite est régulier, ainsi que l'angle existant entre les branches mères et filles. Cet angle varie d'une situation à l'autre, pouvant parfois atteindre 90° .⁴⁶ Il existe des sous variantes de ces cristaux, la plus connue étant la morphologie à branchements denses, obtenue, en général, à plus haut sur-refroidissement. Elle se caractérise par une perte de la forme géométrique globale et une augmentation nette de la densité de branchements. Cela dit, des études de diffraction électronique montrent que l'alignement des chaînes à l'intérieur du cristal reste régulier et que cette morphologie est toujours affiliée au monocristal.⁴⁷ Nous regrouperons, dans cette thèse, ces deux morphologies sous le même terme de « dendrites » ou « cristaux dendritiques ». Ce type de cristaux est courant dans le cas des films ultraminces comme l'ont montré Tagushi et coll.,⁴⁷ Mareau et Prud'homme⁴³, ainsi que Okerberg et Marand.⁴⁸ La figure 2.5.d propose un schéma de dendrite.

d) Les lamelles sur la tranche

La lamelle sur la tranche est une morphologie quasi-spécifique à la cristallisation en films minces, et comme le dendrite elle est une forme dérivée du monocristal. Ce qui la différencie des dendrites et des monocristaux est un alignement des chaînes parallèle au substrat, par opposition à l'alignement perpendiculaire « classique ». Par conséquent, si les monocristaux et les dendrites croissent naturellement parallèlement au substrat sur lequel ils reposent, les lamelles sur la tranche croissent perpendiculairement à celui-ci. Ces lamelles croissent donc verticalement, en sortant du film, et longitudinalement,

selon un axe qui présente parfois une courbure. De telles lamelles ont été observées pour de nombreux polymères, comme le polyéthylène,⁴⁹ la poly(e-caprolactone)⁵⁰ et le poly(fluorure de vinylidène-*co*-trifluoroéthylène).^{51,52} La figure 2.5.e propose une représentation d'une de ces lamelles vue du dessus.

e) Les sphérolites

La cristallisation des polymères à partir du fondu conduit généralement à l'obtention de sphérolites. Comme leur nom l'indique, il s'agit de structures sphériques centro-symétriques, composées de lamelles qui partent d'un germe primaire et se dirigent dans toutes les directions de l'espace en se divisant. Ces divisions successives des lamelles tout au long de la croissance du sphérolite maintiennent une densité cristalline constante.⁵³ De nombreuses études se sont penchées sur le mode de croissance des sphérolites et l'origine des ramifications et divisions de lamelles. Il en ressort globalement que ces ramifications n'ont pas de lien réel avec la structure cristalline de la lamelle et que c'est un phénomène de diffusion qui régit cet arrangement particulier. La figure 2.5.f est une représentation simplifiée de sphérolite.

La théorie de croissance et de fibrillation des sphérolites la plus aboutie et acceptée est sans aucun doute celle de Keith et Padden.⁵⁴ Elle repose sur la double considération suivante : un polymère à l'état fondu possède une viscosité élevée et un grand nombre d'« impuretés ». Ces impuretés sont d'origines variées, et peuvent être aussi bien des additifs que des chaînes de masses molaires différentes ou de stéréorégularité réduite, que des chaînes partant de branchements. Ces impuretés sont rejetées par les lamelles, entre les lamelles et dans le fondu à l'interface solide-liquide, et créent ainsi une couche de plus forte concentration en impuretés en face de leur front de croissance. L'épaisseur de cette couche (δ) dépend des deux paramètres que sont le coefficient de diffusion du milieu (D , qui augmente avec la température de manière monotone) et la vitesse de croissance radiale (G , qui suit une évolution en cloche comme présenté plus tôt) :

$$\delta \approx D/G \quad (2.3)$$

Cette « cellulation » (ségrégation) de la cristallisation provoque une diminution locale du degré de sur-refroidissement ($\Delta T = T_f^0 - T_c$, T_f^0 diminuant avec l'augmentation d'impuretés dans le milieu) au front de croissance. Le front de croissance connaît alors un ralentissement mais lorsqu'une protubérance de ce front traverse la couche d'impuretés, elle se remet à cristalliser plus vite dans cette nouvelle direction. Le front de croissance dégénère ainsi en une série de « fibrilles » dont la largeur avoisine également δ . Ces protubérances, dont l'axe de croissance dévie légèrement de celui de la lamelle mère, peuvent être issues de défauts de croissance tels que des dislocations à vis naturellement présentes dans le cristal mais favorisées par la forte concentration d'impuretés.³⁸

Keith et Padden ont présenté un grand nombre d'expériences pour soutenir cette théorie de fibrillation.⁵⁴ Ils ont notamment fait varier la quantité d'impuretés dans le milieu et la température de cristallisation. La variation de G en fonction de la température suivant la forme d'une cloche, comme présenté à la figure 2.3, deux températures de cristallisation présentent la même vitesse de croissance (de part et d'autre du maximum de cette cloche); mais les δ correspondants sont différents, puisque le coefficient de diffusion, inversement proportionnel à la viscosité, augmente avec la température de manière monotone. Dans le cas d'un δ petit, les sphérolites sont dits « compacts », présentant des fibrilles très minces et nombreuses et, ainsi, un contour bien défini. Par opposition, pour un δ élevé, les sphérolites comportent moins de branchements mais des fibrilles plus larges et un contour moins régulier; ils sont dits « ouverts ». De la même manière, une augmentation de la quantité d'impuretés dans le milieu a tendance à augmenter l'épaisseur de la couche d'impuretés, augmentant ainsi δ et engendrant des sphérolites « ouverts ».⁵³

La microscopie optique à lumière polarisée permet aisément de caractériser ce type de cristaux. En effet, la présence d'une croix de Malte et de secteurs aux retards optiques d'orientation différente sont des preuves claires d'un arrangement sphérolitique

(cf. Chapitre 3 : Partie Expérimentale pour plus de précisions). Cette technique permet également de visualiser et caractériser un cas très particulier de sphérolites, les sphérolites annelés. Observés en lumière polarisée, ces sphérolites présentent une série de cercles concentriques caractéristiques d'un phénomène d'extinction. Ces anneaux sont la conséquence d'une torsion concertée des lamelles. Si certains modèles, tels que celui de Briber et Khoury, présentent une torsion périodique à des « nœuds » de lamelles,⁵⁵ le modèle le plus commun, présente une torsion continue conférant aux lamelles une forme hélicoïdale.⁵⁶⁻⁵⁹

L'origine de cette torsion observée pour de nombreux polymères ou mélanges polymères reste obscure à ce jour et a donné lieu à de nombreuses théories et interprétations. Les plus notables sont les suivantes :

- La somme de dislocations à vis isochirales tout au long de la cristallisation. Cette théorie a été soutenue initialement par Kinloch et Shultz⁵⁷ puis par Bassett.⁶⁰⁻⁶² Cette hypothèse est étayée par l'observation de telles dislocations dans les lamelles torsadées. Ces dislocations prendraient leur source dans l'énergie thermique de cristallisation dégagée (Kinloch et Schultz) ou dans une contrainte causée par la couche amorphe présente entre les lamelles (Bassett). Cette théorie a récemment été partiellement invalidée par les travaux de Xu et coll. qui ont observé, dans le cas d'une croissance de lamelles de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) suivie *in situ*, l'apparition de la torsion avant celle de la première dislocation à vis.⁶³ Ainsi les dislocations isochirales seraient davantage une conséquence de la torsion, ou un effet additionnel, que son origine. Notons toutefois que tous les travaux de Bassett ont été effectués sur du polyéthylène et qu'il ne faut pas rejeter l'hypothèse que ce polymère ait un comportement qui diffère de celui de la plupart des autres polymères cristallins, notamment de part la simplicité de sa chaîne ou l'inclinaison marquée de cette chaîne dans le cristal.

- Une extrapolation de la théorie initiale de Keith et Padden reprenant les concepts d'« impuretés » et de « cellulation ». Durant la cristallisation, les impuretés

sont rejetées en continu devant le front de croissance, provoquant une saturation en agents qui ralentissent le processus. Le centre de la lamelle rejèterait les impuretés plus spécifiquement vers les côtés, introduisant des chaînes imparfaites à ce niveau. Ainsi la torsion serait due à la dilatation particulière des repliements de ces chaînes imparfaites sur les « ailes » de la lamelle, réduisant la contrainte énergétique. Cette théorie, publiée en 1961 par Keith et Padden,⁵⁶ ne fut jamais reprise depuis.

- Une réorientation du front de croissance pour échapper à la couche d'impuretés qu'il rejette lui-même. Ainsi, le front se dégagerait en continu pour s'enligner vers une concentration moins grande en impuretés. Cette hypothèse trouve un appui dans une observation de croissance discontinue des lamelles et s'accorde au mieux avec le concept de branchements des fibrilles présenté par Keith et Padden.^{64,65} Schultz a généralisé et formalisé cette théorie en remplaçant les impuretés par des « champs » issus de la cristallisation que le front cherche continuellement à éviter.⁶⁶

- Un gradient de température au travers de l'échantillon et dans la lamelle cristalline. Cette très jeune théorie (2007) explique que la diffusion de la chaleur dans le cristal engendre une différence de température entre les deux faces de la lamelle et donc un déséquilibre des phénomènes de dilatation provoquant sa distorsion. Le taux de torsion, et donc l'espace inter-extinction, dépendent alors de trois paramètres : le coefficient de diffusion thermique du milieu, l'épaisseur de la lamelle et la température. Reposant sur des bases mathématiques et thermodynamiques solides, cette théorie ne tient cependant pas compte du sens de la rotation spécifique observé pour la plupart des polymères.⁶⁷

- Une contrainte de surface induite par le fondu environnant ou la couche amorphe inter-lamellaire. Keith et Padden ont proposé un modèle dans lequel la force de résistance du fondu, de forte viscosité, ou la couche de repliements, provoquerait des pressions et dilatations sur les faces de la lamelle, induisant sa distorsion. La sensibilité du cristal à cette déformation proviendrait de la présence d'une inclinaison des chaînes dans la lamelle (cas du polyéthylène⁶⁸ ou du poly(triméthylène téréphtalate)⁶⁹), ou de la

présence d'un arrangement particulier de ce que Bassett et coll. ont appelé les « cils » (repliements de chaînes en boucle ou chaînes émergentes du cristal). Cette théorie est en accord avec les remarques de Lauritzen et Hoffman qui spécifiaient que l'organisation très resserrée des repliements en surface pouvait très probablement engendrer une contrainte suffisante pour induire la torsion.¹⁹ Poussant le raisonnement, Bassett suggère que l'origine de cette distorsion est un réarrangement de la structure de l'objet après la cristallisation visant à limiter la contrainte due à un arrangement irrégulier ou non symétrique des repliements, ou cils.⁶¹ Cette théorie mettant en jeu les repliements de chaînes est soutenue par le lien entre l'angle de sortie des chaînes et leur chiralité, ainsi que l'observation d'un lien entre chiralité et sens de rotation de la lamelle pour certains polymères.⁷⁰⁻⁷² Dans la théorie de Keith et Padden, la torsion de la lamelle résulte de la tendance à courber dans des directions opposées des deux demi-lamelles qui la constituent. La force s'annule au centre, provoquant une torsion hélicoïdale.⁶⁸

Il existe également des théories intermédiaires, comme celle de Toda et coll. Ces chercheurs ont observé dans le cas du poly(fluorure de vinylidène) la présence de dislocations terrasses qu'ils ne considèrent pas comme la source de la torsion mais comme sa conséquence. En accord avec la théorie des demi-lamelles, ils soutiennent que la torsion issue de l'inclinaison des chaînes engendre des ruptures de plans dans chaque demi-lamelle dans le sens de sa torsion. Ces ruptures entraînent la formation de « terrasses » (simili dislocation à vis) qui accentuent par gêne stérique la torsion.⁵⁹

2.2 Cristallisation en films minces et ultraminces

Si les définitions varient quelque peu, il est communément admis qu'un film est dit mince si son épaisseur ne dépasse pas 1 μm , et qu'il est dit ultramince en dessous de 100 nm. L'étude de la cristallisation en films ultraminces présente deux intérêts distincts. Premièrement, elle permet de comprendre les effets spécifiques de cette restriction spatiale sur les différents aspects de la cristallisation; deuxièmement, elle permet de visualiser ou caractériser certains mécanismes de cristallisation inaccessibles.

dans le fondu. Ces deux aspects vont être succinctement présentés dans les prochains paragraphes.

2.2.1 Cinétique, cristallinité et thermodynamique

Si l'effet de l'épaisseur des films sur la cristallisation des macromolécules est soupçonné depuis longtemps, ne serait-ce que pour des considérations purement théoriques de diffusion, les premières études le démontrant datent de 1996. Ainsi Despotopoulou et coll.^{73,74} ont observé dans le cas du poly(di-*n*-hexylsilane) la présence d'« épaisseurs critiques » en dessous desquelles l'épaisseur du film influence le taux de cristallinité, la cinétique de cristallisation et la morphologie des cristaux. Leur étude se base sur la caractérisation spectroscopique (UV, IR et fluorescence) de films d'épaisseurs comprises entre 5 et 350 nm de polymères de différentes masses molaires, cristallisés à différentes températures sur différents substrats plus ou moins hydrophobes. Il en ressort que même si la masse molaire influe sur le taux de cristallinité final et le substrat sur le taux de germination global, seules la température et l'épaisseur contrôlent l'évolution de la cristallisation. Pour une température de cristallisation de 5 °C, l'évolution du taux de cristallinité en fonction de l'épaisseur présente deux « points critiques », à 50 et 15 nm. Au-dessus de 50 nm, le taux de cristallinité est constant; en dessous il chute de manière quasi-linéaire avant de tendre vers zéro à 15 nm. Idem de la cinétique de cristallisation. Ces « points critiques » varient en fonction de la température, mais pas en fonction de la masse molaire, et donc, du rayon de giration des chaînes. Cette observation a conduit les auteurs à expliquer leurs résultats en termes de germination et non de diffusion. En utilisant la théorie d'Avrami, ils ont donc séparé les modes de germination dans les films épais, germination homogène et croissance en trois dimensions, et dans les films plus minces, germination hétérogène limitée et croissance en une dimension.

Pour une série d'expériences qui leur ont permis d'observer des épaisseurs critiques comparables avec le poly(éthylène glycol) (PEG), Schönherr et Frank⁷⁵ ont

conclu que la diminution de la vitesse de cristallisation était due à une augmentation artificielle de la température de transition vitreuse avec la ségrégation spatiale et le contact avec le substrat (oxyde de silicium), ce qui aurait pour effet d'augmenter l'effet de viscosité et de rendre le transport des chaînes plus lent. Cette hypothèse, prenant en compte le phénomène de diffusion, fut reprise par Mareau et Prud'homme qui ont observé une épaisseur critique semblable dans le cas de la poly(ϵ -caprolactone).⁴³

D'autres exemples de l'existence d'une épaisseur critique ont été rapportés dans la littérature. Ainsi, dans le cas d'un copolymère reconnu pour ses propriétés ferroélectriques, le poly(fluorure de vinylidène-*co*-trifluoroéthylène), cette transition apparaît à 100 nm d'épaisseur, le taux de cristallinité final chutant drastiquement en dessous de cette limite. Il est intéressant de noter que, dans ce cas, les propriétés ferroélectriques du film sont proportionnelles au taux de cristallinité et qu'elles varient donc de la même manière. Le même type de dépendance à la température que dans le cas du PEG a été observé, permettant ainsi un contrôle de la cristallinité et, donc, des propriétés ferroélectriques, basé sur deux facteurs : l'épaisseur et la température de cristallisation. Si l'épaisseur critique paraît bien plus grande que le rayon de giration des chaînes (15 nm) ou l'épaisseur des lamelles cristallines (20 nm), une étude en diffraction des rayons X aux petits angles a pu la relier aux dimensions « latérales » des cristaux. En effet, les lamelles étaient dans ce cas sur la tranche (les chaînes parallèles au substrat). Les dimensions critiques des cristaux mesurées par diffraction des rayons X sur les faces (200) (D_{200}) et (110) (D_{110}), faces qui forment les fronts de croissances du cristal, sont en effet très proches de l'épaisseur critique mesurée pour le film, et ce pour toutes les températures de cristallisation testées. Cette observation sous-entend, les lamelles étant perpendiculaires au substrat, que la cristallinité décroît lorsque l'épaisseur du film chute en dessous de la taille critique d'un cristal thermodynamiquement stable. Cette orientation spécifique des lamelles provient d'une affinité particulière entre le substrat, silicium métallisé (platine), et la chaîne, un alignement en parallèle étant ici favorisé.^{51,52}

En ce qui concerne l'effet de l'épaisseur sur la température de fusion et le comportement thermodynamique des films, plusieurs résultats contradictoires coexistent

dans la littérature. En effet, Kim et coll.⁷⁶ ont relevé, dans le cas du poly(éthylène-co-acétate de vinyle), une diminution de la température de fusion des films en fonction de l'épaisseur des films lorsque celle-ci descend en dessous de 300 nm. Ils ont associé cette observation à la relation thermodynamique de Gibbs-Thomson (Équation 2.4 de la présente partie théorique) qui lie la température de fusion à l'épaisseur de la lamelle cristalline; ils sous-entendent donc une possible décroissance de l'épaisseur de la lamelle cristalline avec la diminution de l'épaisseur du film. Cette influence sur la température de fusion a également été rapportée par Wang et coll. sur ce même polymère quelques années plus tard. Ils situent ce point de transition aux alentours de 100 nm, mais voient, en plus de cela, une augmentation de l'épaisseur de la lamelle en dessous de cette valeur, ce qui est contraire à la prévision de leurs prédécesseurs. Pour expliquer la diminution de T_f et l'augmentation d'épaisseur lamellaire, ils postulent qu'un terme d'interaction polymère-surface doit être ajouté à l'équation de Gibbs-Thomson.⁷⁷ Ces variations d'épaisseur sont en désaccord avec un bon nombre d'observations faites sur les monocristaux qui montrent que l'épaisseur du film n'a pas de lien avec l'épaisseur de la lamelle.^{43,78} Notons toutefois que ces deux études portent sur un même polymère, et que celui-ci est peut-être un cas particulier. En effet Schönherr et Frank, s'ils ont bien observé une diminution du taux de cristallinité accompagnant la diminution de l'épaisseur du film, n'ont vu aucune variation de la température de fusion dans le cas du poly(éthylène glycol).^{75,79}

En conclusion, l'épaisseur possède influence la cinétique de cristallisation et le taux de cristallinité final du film, ainsi que les propriétés qui en découlent. Cette sensibilité pourrait être expliquée conjointement par deux paramètres : la taille critique des germes supérieure à l'épaisseur du film et la difficulté des chaînes à diffuser dans le milieu.

2.2.2 Morphologies

En plus des effets cinétiques et thermodynamiques, les films ultraminces ont permis l'observation de morphologies et d'orientations très spécifiques. Première remarque, l'épaisseur du film et le type d'interaction entre le substrat et le polymère guident de manière générale les lamelles à s'aligner préférentiellement parallèlement (à plat) ou perpendiculairement (sur la tranche) au substrat. Par exemple, Bartczak et coll., sur des substrats de caoutchouc et de calcite, ont observé une orientation sur la tranche du polyéthylène en dessous de 300 nm.⁸⁰ Cette observation est en accord avec celle de Mellbring et coll. qui voient également l'orientation sur la tranche du PE mais à partir de 100 nm, et ce, sur des substrats de silicium et d'or.⁸¹ Par opposition, le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) sur substrat d'oxyde de silicium présente une orientation sur la tranche pour des épaisseurs supérieures à 30 nm et à plat en dessous.⁷⁷ Le PEG, pour sa part, présente une orientation systématiquement à plat pour des épaisseurs de 300 nm et moins.^{75,79} Il existe donc deux situations privilégiées, l'une où les chaînes sont perpendiculaires au substrat (lamelles à plat) et l'autre où elles sont parallèles (lamelles sur la tranche). En effet, par opposition à la cristallisation en masse, dans le cas des films ultraminces, l'interaction cristal-substrat n'est plus négligeable.

C'est en 1985 que furent observés pour la première fois des monocristaux de polystyrène isotactique (iPS) à partir du fondu (en masse), à des températures élevées.^{82,83} Dans le cas du iPS, la cinétique de croissance commence à décroître avec l'épaisseur en dessous de 150 nm, mais faiblement comparativement aux polymères présentés plus tôt. Ce n'est qu'à des épaisseurs proches de 50 nm que des monocristaux, quasiment parfaitement hexagonaux, sont isolés. Sutton et coll. ont démontré que, même si la forme globale du cristal ne change qu'avec la température (pour une même épaisseur, un monocristal est obtenu à 210 °C et une structure hyper-branchée à 150 °C), le substrat sur lequel repose le cristal influe sur la germination et la croissance. Ainsi, certains substrats, tels que le verre ou le mica, provoquent une germination de surface et engendrent la formation d'une dislocation à vis alors que d'autres, tels que l'oxyde de

silicium, provoquent des germinations au milieu du fondu et engendrent un empilement des lamelles.^{78,84}

Toujours dans le cas du iPS, Tagushi et coll. ont mis en évidence l'existence d'une autre morphologie, dérivée des monocristaux, les cristaux dendritiques ou cristaux branchés. Ces structures, bidimensionnelles comme les monocristaux classiques, présentent des fronts de croissance brisés et un aspect général pouvant rappeler un flocon de neige, une feuille de chêne ou une fleur (tournesol), dépendamment de leur degré de « dendricité ». Leur forme particulière étant contrôlée par la diffusion des chaînes dans le film, deux paramètres dictent leur apparition et leur degré de branchement. Il s'agit de la température, dont une diminution provoque une augmentation de la viscosité et, donc, du terme de transport, et de l'épaisseur du film, qui est proche du rayon de giration de la chaîne.

Ainsi, Tagushi et coll. ont montré que, pour une épaisseur fixe (par exemple 11 nm), il est possible d'obtenir un monocristal parfait à 210 °C mais, qu'en diminuant la température de cristallisation, on observe l'apparition de bris dans le front de croissance et un affinement des dendrites pour se rendre, à 180 °C, à une structure à branchements denses. Ils ont également observé que, pour une température donnée, une diminution de l'épaisseur conduit à un élargissement des dendrites et de la distance qui les sépare. Ces résultats peuvent être expliqués par la théorie de Keith et Padden où la distance séparant chaque fibrille est proportionnelle à D/G (où G est la vitesse de croissance et D le paramètre de diffusion). Ainsi, une diminution de température engendre une diminution de D et, donc, les dendrites obtenues sont plus rapprochées et compactes. Par contre, une diminution de l'épaisseur en dessous de l'« épaisseur critique », que Tagushi et coll. assimilent à l'épaisseur de la lamelle cristalline dans le cas de l'iPS, provoque une diminution très claire de G ce qui conduit à des dendrites plus larges et espacés. Ils expliquent également que le « drainage » de chaînes autour du cristal provoque l'apparition d'une dépression à son pourtour et que cette dépression est comparable au phénomène de « cellulation », expliquant la fibrillation des sphérolites.^{47,85,86}

Cette explication basée sur une dépression aux abords du cristal et les difficultés de diffusion se retrouve dans d'autres études comparables, telles que celles portant sur la cristallisation du PEG en films pseudo-démouillés par Reiter et Sommer⁸⁷, ou la cristallisation de ce même polymère par diffusion dans une couche ultramince de solvant issue de l'humidité ambiante par Wang et coll.⁸⁸ Cette explication ne se limite d'ailleurs pas à la seule cristallisation des polymères puisque des dendrites (réguliers ou en forme de fractale) ont été observés pour certaines cristallisations de métaux tels que le germanium dans une matrice d'aluminium ou la ségrégation de l'air dans le glycérol sous pression.⁸⁹

Une récente étude a suggéré que le phénomène de dépression dans des films minces (entre 15 et 200 nm) pouvait être à l'origine de l'existence d'hérites à anneaux d'extinction. Ces structures, qui croissent simultanément dans les trois directions de l'espace, comportent des anneaux concentriques où le nombre de lamelles à plat est nettement plus faible. En effet, la croissance provoque une dépression qui limite au bout d'un certain temps le nombre de couches « nourries » par le fondu. Ainsi, seules les couches inférieures continuent de croître jusqu'à se retrouver dans une zone où le fondu est de nouveau plus épais. D'autres couches apparaissent alors, soit par dislocations, soit par nouvelle germination, jusqu'à ce que la dépression qu'elles engendreront en limite de nouveau le nombre.⁹⁰

Pour conclure sur l'effet de l'épaisseur sur la morphologie cristalline, Mareau et Prud'homme ont observé, dans le cas de la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), en plus des monocristaux et des cristaux dendritiques présentés plus haut, une forme particulière de cristaux distordus dont la symétrie n'est plus planaire mais ponctuelle. Ce parallélogramme apparaît à de faibles épaisseurs (< 15 nm) et à un faible degré de sur-refroidissement. Cette observation coïncide avec la présence d'une dépression qui entoure le cristal et qui provoque une lente diminution de la vitesse de croissance et une diminution constante du paramètre de diffusion.⁴³

2.2.3 Un outil pour la compréhension de la cristallisation

Couplés à des techniques de caractérisation telles que la microscopie à force atomique et la diffraction électronique, les films minces et ultraminces se sont avérés être d'excellents outils pour des études du comportement en cristallisation des polymères en général. Par exemple, ils sont à la base des études sur le mode de croissance des sphérolites de Hobbs et coll.⁶⁴ et de Li et coll.^{21,91} Ces deux études ont permis de visualiser directement le comportement des lamelles dominantes, ou lamelles mères, lors de la croissance.

Selon les observations de Hobbs et coll. sur le poly(hydroxybutyrate-co-valérate), les lamelles dominantes ne croissent pas à une vitesse constante comme prédit la théorie, mais par à-coups, alternant les phases de croissance accélérée dont la vitesse est supérieure à celle de croissance globale du sphérolite et les phases de dormance où elles stoppent littéralement leur croissance. Au vu de ces résultats expérimentaux, une variante du modèle classique de croissance initialement développé par Lauritzen et Hoffman ainsi que Keith et Padden a été proposée. Ainsi, il semble y avoir « mort » de la croissance de la lamelle dominante, probablement due à une addition de contraintes internes issues des repliements de chaînes successifs et au phénomène de « cellulation » par les impuretés. La croissance serait alors en dormance jusqu'à l'apparition d'une nouvelle germination sur la lamelle donnant lieu à un nouveau cycle de cristallisation. En plus d'expliquer cette croissance accordéon, ce comportement permettrait d'expliquer le phénomène de fibrillation dans lequel deux germes naissent simultanément sur la même lamelle en dormance.⁶⁴

Li et coll. ont, quant à eux, observé la « naissance » et la croissance de sphérolites de poly(bisphenol A-co-octane) *in situ* par AFM. Ils ont ainsi pu visualiser l'apparition et la disparition de cristaux n'ayant pas atteint la taille critique préconisée par la thermodynamique et la théorie de Lauritzen et Hoffman pour leur stabilité.²⁰ Sur

des sphérolites dont la taille était assez grande pour garantir la stabilité, ils ont pu observer en direct la fibrillation et en tirer les conclusions suivantes : tout d'abord, les fibrillations ne se produisent pas directement sur le front de croissance mais légèrement en retrait ($0.5 \mu\text{m}$), et sont issues d'une germination secondaire sur un défaut de la lamelle mère et constituées à leur origine de chaînes déjà engagées partiellement dans la lamelle mère. Ces lamelles secondaires sont capables de se développer dans les deux directions, revenant également en arrière et intensifiant ainsi la densité cristalline du sphérolite. Leur changement d'orientation par rapport à la lamelle mère est dû à l'encombrement stérique imposé par les « cils » présents en surface des deux lamelles (repliements de chaînes et chaînes lâches). Enfin, la rencontre de deux lamelles ne signifie pas la fin de leur croissance; elles sont capables de se séparer de nouveau pour continuer de croître.^{21,91}

Les films ultraminces ont également permis de caractériser les monocristaux et, plus spécifiquement, leur sectorisation. Ils permettent en effet d'isoler les monocristaux, de mettre en avant les différences visibles des secteurs (dislocations, fractures, ...), de mesurer leurs épaisseurs respectives et éventuellement de visualiser l'orientation des repliements de chaînes grâce à la décoration au polyéthylène. Ainsi Zhou et coll. ont obtenu des monocristaux de polypropylène syndiotactique (sPP) à partir du fondu pour des films de 25 à 50 nm d'épaisseur. Ces cristaux parfaitement rectangulaires présentent quatre secteurs distincts d'épaisseurs différentes : deux secteurs (100) plus épais que les deux secteurs (010). La diffraction électronique a montré que tous les secteurs présentent la même maille orthorhombique, comme prévu par la littérature^{92,93}, et que seule l'organisation des repliements varie. De plus, ces secteurs présentent des températures de fusion différentes, les secteurs (010) fondant à plus basse température que les (100).⁹⁴ Mareau et Prud'homme ont observé un comportement similaire sur la poly(ϵ -caprolactone).⁴³

Finalement, une étude très élégante de Mareau et coll. a montré l'importance de la présence de solvant résiduel sur la morphologie et la cinétique de cristallisation de la PCL en films ultraminces. Le solvant, agissant comme plastifiant, facilite la diffusion

des molécules, accélérant la cristallisation et diminuant ainsi la distance entre deux dendrites pour les plus faibles épaisseurs. Ainsi, cette étude a su mettre de l'avant un troisième paramètre permettant de contrôler la morphologie et la vitesse de cristallisation en plus de l'épaisseur du film et de la température de cristallisation, la quantité de solvant résiduel dans le milieu.⁵⁰

2.3 Impact de la chiralité sur la cristallisation

Un lien entre la chiralité moléculaire et le comportement cristallin a été souligné en premier par Pasteur en 1848 dans le cas de l'acide tartrique. En effet, Pasteur observa que l'acide tartrique, au pouvoir rotatoire spécifique connu, présente une seule forme de cristaux de type hémédrique, mais que l'acide paratartrique, au pouvoir rotatoire spécifique nul mais aux propriétés chimiques équivalentes à celles de l'acide tartrique, présente bien deux formes de cristaux de type hémédrique avec une symétrie planaire entre eux. Utilisant une pince et un microscope, Pasteur sépara les cristaux en fonction de leur symétrie et les remit en solution. Il obtint alors deux solutions aux pouvoirs rotatoires spécifiques opposés, mais égaux en valeur absolue à celui de l'acide tartrique. Il en conclut que ce que les chimistes de l'époque appelaient acide paratartrique était en réalité un mélange racémique de l'acide tartrique courant et de son stéréoisomère (il est à noter que les termes « racémique » et « stéréoisomère » n'existaient pas à l'époque).⁹⁵

Les méthodes de caractérisation ont bien évolué depuis Pasteur, et le lien entre chiralité moléculaire et comportement cristallin est à ce jour bien connu pour les petites molécules. Cela dit, de nombreuses études, telles que celles menées par le groupe de Ernst en Suisse, se penchent sur la cristallisation en deux dimensions (films ultraminesces) de molécules chirales telles que l'acide tartrique⁹⁶ ou les hélicènes.^{97,98} Ces dernières, ainsi que les travaux de Tamura et coll.⁹⁹ sur des cristallisations en solution, ont montré que, dans le cas de mélanges racémiques de deux énantiomères, il est possible de pousser la cristallisation vers l'une ou l'autre des formes cristallines chirales en

enrichissant le milieu avec un faible excès de l'un des isomères. Ainsi, il est possible en contrôlant le ratio isomérique de contrôler la chiralité des cristaux obtenus.

La nature procure d'elle-même un certain nombre de molécules chirales, dont les plus connues sont les protéines construites à base de blocs d'acides aminés. Certains de ces acides étant chiraux, ils confèrent cette caractéristique à la protéine qu'ils composent. C'est le cas notamment de l'acide aspartique. On le trouve majoritairement dans la nature sous sa forme L (comme c'est généralement le cas des acides aminés chiraux). Des études ont montré que cet acide aminé mis en présence d'une matrice de gomme d'agar (D-polysaccharide) cristallise sous la forme d'une hélice droite, alors que son énantiomère, l'acide D-aspartique, cristallise sous la forme d'une hélice gauche. Ces cristaux hélicoïdaux doivent leur forme à une déformation de la maille cristalline des « écailles » superposées qui le composent. Cette déformation dépend de la chiralité de la molécule.¹⁰⁰

Un type de comportement assez similaire a pu être observé dans la fibroïne de soie. Cette protéine produite par le *Bombyx mori* (vers à soie) présente une portion peptidique chirale. Cette portion peptidique est impliquée dans la formation des feuilletts β , auxquels elle va imposer un sens. Ce sens spécifique va se répercuter, via la structure cristalline elle-même, jusqu'à la forme hélicoïdale du cristal. Dans ce cas, c'est par le cœur même du cristal que cette chiralité se transfère, un peu comme dans le cas des petites molécules.¹⁰¹

Dans le cas des polymères synthétiques, ce lien est beaucoup plus flou. Le premier obstacle s'opposant à l'extension du modèle est l'existence de cristaux déformés, ou sans plan de symétrie, pour des polymères non chiraux. Le plus bel exemple est celui du polyéthylène à haute densité (HDPE) qui cristallise sous la forme de sphérolites à anneaux d'extinction. À l'intérieur de ceux-ci, les lamelles ont une forme hélicoïdale et tournent toutes dans le même sens. La chaîne ne présentant pas de chiralité structurale, on ne peut pas la considérer comme le déclencheur ou l'origine de cette déformation cristalline.^{68,102-104}

Si la chiralité moléculaire n'est pas systématiquement à l'origine des asymétries cristallines, comme le montre le cas du polyéthylène, les polymères chiraux stéréoréguliers engendrent très souvent des sphérolites à anneaux d'extinction. De même, à plusieurs reprises, un changement de sens de la rotation des lamelles en fonction de la chiralité de la chaîne a pu être observé. Cette relation est bien visible dans le cas de la poly(epichlorohydrine) (PECH)^{70,71} et du poly(oxyde de propylène) (PPrO, produit de la déchlorination de la PECH).¹⁰⁵ Dans les deux cas, l'énantiomère R conduit à une lamelle en hélice droite alors que l'énantiomère S conduit à une lamelle en hélice gauche. Les auteurs de ces études ont hiérarchisé les étapes de ce transfert de chiralité de la manière suivante : chiralité moléculaire (chiralité de la chaîne), chiralité conformationnelle (sens de rotation de l'hélice adoptée par la chaîne dans le cristal ou en solution), chiralité lamellaire (sens de rotation de la lamelle) et asymétrie cristalline (sphérolites à anneaux d'extinction constitués de lamelles tournant toutes dans le même sens). Mais le lien entre les chiralités conformationnelles et lamellaires reste obscur.

Ce raisonnement souffre hélas de quelques vicissitudes. En effet, deux exemples mettent en doute la validité de cet enchaînement. Premièrement, il a été démontré dans le cas des poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et poly(3-hydroxyvalérate) (PHV) obtenus de source bactérienne, tous deux énantiomériquement purs et de configuration R, que la chaîne adopte une conformation d'hélice gauche¹⁰⁶. Or la lamelle obtenue est hélicoïdale droite dans le cas du PHV⁷² et gauche dans le cas du PHB¹⁰⁷. Ceci montre qu'une rotation en hélice gauche de la chaîne peut conduire aussi bien à une déformation gauche que droite de la lamelle. Une corrélation simple n'existe pas.

De plus, Li et coll., au long de nombreuses études, ont montré une autre limite. Dans le cas d'une série de polyesters, les PET(R-n), synthétisés à partir d'acides (R)-(-)-4'-{o-[2-(p-hydroxy-o-nitrophényloxy)-1-nonyloxy]-4-biphénylcarboxylique (qui portent un centre chiral sur un dialcool aliphatique dont la longueur de la section paraffine varie de sept à onze atomes de carbone), les polymères ont une grande capacité à cristalliser sous une forme torsadée et cela même dans le cas de monocristaux. De plus,

le sens de la torsion, pour un nombre d'atomes de carbones fixe, change en fonction de la chiralité de la chaîne. Mais on a également observé que le sens de rotation de la lamelle dépend de la longueur de la portion paraffine. Ainsi, PET(*R*-9) et PET(*R*-11) conduisent à une lamelle droite, alors que PET(*R*-10) à une lamelle gauche. Il n'est donc pas possible de généraliser les observations de corrélation entre chiralité de sens de twist pour les polymères. Si la chiralité moléculaire semble avoir une influence, elle n'est pas le seul et unique facteur à dicter l'asymétrie cristalline.¹⁰⁸⁻¹¹²

Dans le cas des monocristaux, aucune corrélation claire n'a été montrée entre la chiralité de la chaîne et une éventuelle chiralité monocristalline à ce jour. Les travaux de Saracovan et coll. ont même montré que la chiralité n'influence pas le sens des dislocations en vis observées sur des monocristaux de PECH et PPrO.⁷² Cela dit, des cristaux dissymétriques pouvant possiblement exprimer une chiralité ont été observés pour des polymères non chiraux tels que le PE (lamelles sur la tranche courbées)⁴⁹ ou la PCL (monocristaux déformés en parallélogramme).⁴³ Si ces dissymétries (envisageables uniquement en tenant compte du substrat en films ultramines car ni une lamelle courbée, ni un parallélogramme ne sont des figures chirales en trois dimensions) ne tirent pas leur origine de la chiralité, il est envisageable que, comme dans le cas des sphérolites à anneaux d'extinction, celle-ci pourrait en guider le sens. Une partie de cette thèse s'emploiera à vérifier cette hypothèse.

2.4 Le cas des polylactides

Comme présenté succinctement précédemment (1.1.2 Contexte du projet), les polylactides, du moins leurs formes isotactiques L et D, sont semi-cristallins. Ces polymères et leurs structures cristallines ont été beaucoup étudiés et ce par de nombreuses méthodes : spectroscopiques, microscopiques et cristallographiques.

À ce jour, trois phases cristallines ont été recensées pour les polylactides : α , β et γ . La phase α est la phase « normale » de cristallisation, obtenue à partir de la cristallisation en solution ou de la cristallisation à partir du fondu isotherme au repos. La maille cristalline est orthorhombique $P2_12_12_1$ et les chaînes y adoptent un arrangement en hélice 10_3 .¹¹³⁻¹¹⁸ La phase β est obtenue par étirement des échantillons. C'est une phase dite « frustrée » qui se convertit systématiquement en phase α sous recuit et présente une température de fusion de près de dix degrés inférieure à la phase α . Si la maille cristalline de cette phase est sujette à controverse, son hélice 3_1 semble faire l'unanimité.^{115,119} Enfin, la phase γ est une phase obtenue par cristallisation épitaxiale des PLLA ou PDLA sur un substrat cristallin d'hexaméthylbenzène. Cette phase s'inscrit dans une maille cristalline orthorhombique et reste assez anecdotique à ce jour.¹²⁰ Les paramètres de maille recensés dans la littérature sont présentés sur le tableau 2.1. La phase étudiée dans cette thèse est la phase α .

De récentes études ont mis en évidence une possible modification de la phase α , la phase α' .¹²¹ Obtenue à des températures de cristallisation inférieures à 120 °C, cette phase différerait de la phase α classique par un arrangement moins ordonné des chaînes à l'intérieur de la lamelle, dû à une distorsion des chaînes,¹²² une rupture de leur antiparallélisme ou à une tendance à l'isotropie planaire (selon le plan ab) qui pousseraient vers une maille hexagonale. Encore à l'étude à ce jour, cette phase est également connue sous le terme de phase α désordonnée.^{123,124}

Table 2.1 : Relevé de la littérature des paramètres de maille, systèmes cristallins et hélices des polyénantiomères et du complexe dans leurs différentes phases cristallines.

		Paramètres de maille			Angles			Système cristallin	Hélice
		nm			°				
		a	b	c	α	β	γ		
	De Santis et Kovacs ¹¹³	1,07	0,645	2,78	90	90	90	pseudo-orthorhombique	
Phase α	Kalb et Pennings ¹¹⁴	1,034	0,597	-	90	90	90	pseudo-orthorhombique	10 ₃
	Hoogsten et coll. ¹¹⁵	1,06	0,61	2,88	90	90	90	orthorhombique	10 ₃
	Kobayashi et coll. ¹¹⁶	1,05	0,61	2,88	90	90	90	orthorhombique	10 ₃
	Miyata et Masuko ¹¹⁷	1,078	0,604	2,873	90	90	90	orthorhombique	10 ₃
Phase α'	Cartier et coll. ¹¹⁸	1,037	0,598	2,88	90	90	90	orthorhombique	10 ₃
	Kawai et coll. ¹²³	0,62	0,62	2,88	-	-	-	hexagonal	10 ₃
	Pan et coll. ¹²⁵	1,072	0,594	2,88	90	90	90	pseudo-orthorhombique	10 ₃
Phase β	Hoogsten et coll. ¹¹⁵	1,031	1,821	0,9	90	90	90	orthorhombique	3 ₁
	Puiggali et coll. ¹¹⁹	1,052	1,052	0,88	90	90	120	trigonal	3 ₁
Phase γ	Cartier et coll. ¹²⁰	0,995	0,625	0,88	90	90	90	orthorhombique	3 ₁
Complexe	Okihara et coll. ¹²⁶	0,916	0,916	0,87	109,2	109,2	109,8	triclinique	3 ₁
	Cartier et coll. ¹¹⁸	1,498	1,498	0,87	90	90	120	trigonal	3 ₁

Un mélange racémique de PLLA et de PDLA engendre la formation d'un stéréocomplexe. Ce complexe est formé d'une chaîne de PLLA et d'une chaîne de PDLA qui s'accolent et se maintiennent grâce à l'effet de liaisons H et à leurs hélices inversées découlant de leur chiralité respective¹²⁷. Ce type de complexe avait déjà été observé par différents groupes sur d'autres paires d'énantiomères telles que les poly(α -methyl- α -ethyl- β -propiolactone)s.^{128,129} Ce complexe est semi-cristallin et sa température de fusion est très largement supérieure à celle des deux énantiomères, atteignant 230 °C en DSC (185 °C pour les deux énantiomères). La maille cristalline minimale est reconnue comme étant triclinique ou trigonale et l'hélice interne est de type 3₁. Les monocristaux issus de ce complexe sont triangulaires en cas de déséquilibre des

énantiomères ou hexagonaux à l'équilibre, comme observés par Brizzolara et coll.¹³⁰ et Cartier et coll.¹¹⁸ Les paramètres de maille sont reportés sur le tableau 2.1. Cette propension à former des complexes a été la source de nombreux espoirs concernant la formation de complexes avec des molécules actives telles que des hormones dans le but de pratiquer ainsi leur relargage contrôlé à l'aide de la biodégradabilité du polymère. On note ainsi l'existence de telles études sur l'insuline¹³¹, la LHRH¹³² ou la leuproline (un analogue de la LHRH).^{133,134} Cela dit, la validité de ces complexations est fortement mise en doute depuis que Frascini et coll. (au sein de notre laboratoire) ont démontré l'absence de réelle formation de stéréocomplexe entre le PDLA et la LHRH.¹³⁵

Au-delà des études de structures cristallines présentées plus tôt, la cristallisation des PLAs a également été étudiée intensément sous des optiques thermodynamiques, cinétiques et morphologiques. De ces points de vue, ces polymères présentent certains comportements particuliers.

En étudiant la cinétique de cristallisation et, en particulier, la vitesse de cristallisation en fonction de la température, un écart a été relevé par de nombreux groupes par rapport à l'habituelle courbe en cloche.^{123,125,136-140} La courbe peut se décomposer en deux parties, en dessous et au-dessus d'une température de transition comprise entre 110 et 120 °C dépendamment des groupes de recherche et probablement des masses molaires ainsi que de la pureté optique des polymères utilisés. À cette température, la courbe présente un saut ou un décalage et les valeurs en dessous sont anormalement élevées. Ce comportement est représenté schématiquement sur la figure 2.5.

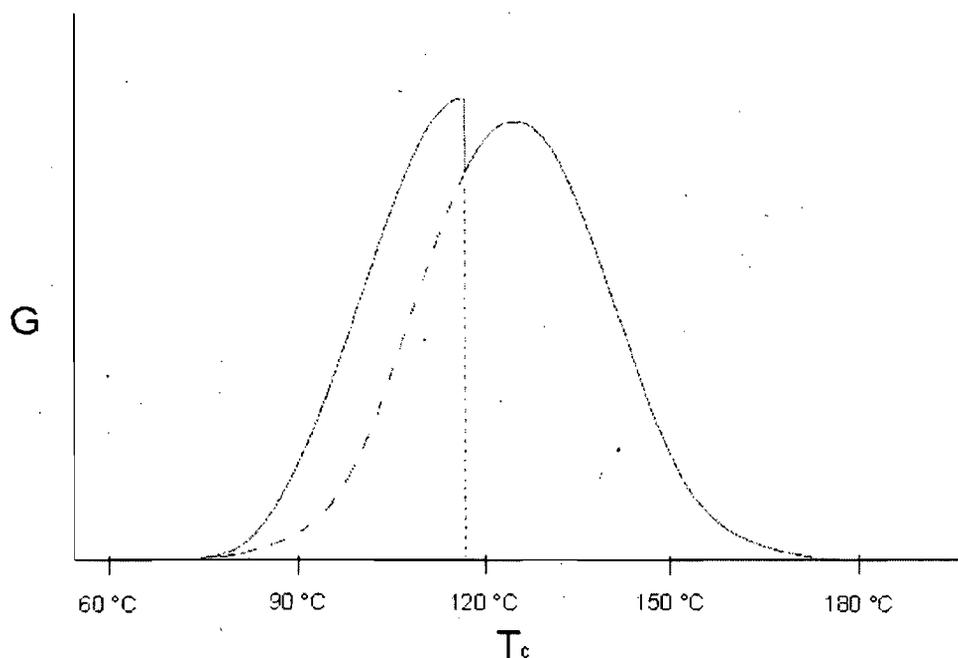


Figure 2.6 : Représentation schématique de la courbe de variation de la vitesse de cristallisation G en fonction de la température dans le cas des isomères isotactiques de PLA observée par différents groupes de recherche.

Différentes explications ont été proposées pour ce saut cinétique qui ne semble pas jusqu'à présent pouvoir être associé à un changement de morphologie ou de mode de germination. Parmi celles-ci, la transition de phases entre α et α' est celle qui revient le plus souvent à ce jour. En effet, certains groupes ont noté une légère différence dans les paramètres de maille au-dessus et en dessous de cette température.^{138,141} De même, certaines variations des signatures infrarouges des cristaux ont été observées.¹²¹ La maille cristalline augmente en taille en dessous de cette transition, laissant sous-entendre un arrangement plus grossier, possiblement dû à des difficultés de diffusion ou à l'apparition de défauts dans l'arrangement des chaînes, théoriquement antiparallèles. Cela dit, la variation de maille à la transition des deux phases serait très faible et reste très en dessous des différences de paramètres obtenues pour la seule phase α dans les différentes sources de la littérature.^{125,138} D'autres groupes parlent plutôt de transition entre la phase α (orthorhombique) et la phase β (trigonale).¹³⁸

D'autres études y voient une manifestation de la transition de régimes de cristallisation. Ainsi la portion droite de la courbe serait une simili-gaussienne correspondant au Régime II, et la portion de gauche une simili-gaussienne correspondant au Régime III.¹³⁶ Cette proposition est soutenue par les mesures théoriques d'autres groupes qui, même s'ils ne font pas directement le lien, ont situé cette transition de régime dans cette zone restreinte de température.^{137,142}

Le second élément particulier est l'apparition lors des fusions DSC de deux comportements spécifiques : un double pic de fusion et un exotherme juste devant l'endotherme de fusion. Ces deux événements particuliers sont récurrents mais ne se produisent jamais simultanément lors des balayages DSC. D'une manière générale, l'exotherme a été observé pour des températures de cristallisation basses (en dessous de 110 °C) et le double pic de fusion pour de températures de cristallisation plus élevées. Encore une fois, différentes interprétations de ces phénomènes ont été avancées et des expériences plus approfondies ont eu lieu. Ainsi Pluta et Galevsky¹⁴³, puis Yasuniwa et coll.,¹⁴⁰ ont procédé à une série de balayages DSC sur des échantillons cristallisés en isotherme à des températures comprises entre 70 et 150 °C. Pour les plus basses T_c , les deux groupes ont observé l'exotherme au pied du pic de fusion. En augmentant la T_c , l'exotherme se déplace vers ce pic qui reste globalement fixe. Puis, toujours en augmentant la T_c , l'exotherme disparaît et un nouveau pic de fusion apparaît, à une température plus basse que le premier, provoquant le dédoublement. Enfin, le nouveau pic augmente en proportion sur le premier avant sa disparition. Alors seulement, il commence à se déplacer vers les plus hautes températures, comme prévu par la théorie de Hoffman et coll.^{20,23,24,144}

Certains groupes prônent une implication de la phase α' ,^{121,138,141} d'autres de la phase β et,¹³⁹ enfin, certains y voient un phénomène de recristallisation.^{142,143,145} Dans le cas de l'implication d'une seconde phase, l'explication serait la suivante. Pour les plus faibles températures, la cristallisation se ferait sous la forme d'une phase « frustrée » (β) ou « désordonnée » (α'). En augmentant la température, cette phase subit une transition

ou réorganisation vers la phase α qui finalement fond. Cela explique l'existence de l'exotherme et pourquoi le pic de fusion final ne se déplace pas vers de plus hautes températures lorsque la température de cristallisation augmente. En effet, quelque soit la température de cristallisation de la première phase, la formation de la phase α se produit toujours à la même température et donc l'épaisseur reste globalement la même. La température de fusion étant dictée par l'épaisseur, elle ne change pas non plus. Par contre, cette explication ne justifie que difficilement l'existence d'un double pic. En effet, le double pic sous-entendrait une coexistence des deux phases, α et α' , ou α et β , sur une large gamme de températures de cristallisation.^{121,125,141}

L'autre explication courante de l'existence de ces courbes particulières en DSC est le phénomène de recristallisation immédiate des cristaux par recuit. Dans cette hypothèse, l'exotherme est le résultat de la compétition entre deux phénomènes, la fusion du cristal et la recristallisation immédiate. La recristallisation ayant lieu à plus haute température; les nouvelles lamelles sont plus épaisses que les initiales tel que déjà observer dans la littérature par Schultz et coll. pour d'autres systèmes.¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ L'exotherme de recristallisation peut être plus important que l'endotherme de fusion, celle-ci n'étant d'ailleurs probablement pas complète; le tout apparaît ainsi sous la forme d'un exotherme. Plus la température de cristallisation initiale est élevée et plus sa température de fusion sera élevée, l'exotherme se déplace donc vers des températures plus hautes. À partir d'une certaine T_c initiale, la recristallisation devient trop lente et l'exotherme se change en pic de fusion. Le second pic de fusion, celui des cristaux recristallisés, diminue alors avant de disparaître.^{67,143}

Pour terminer, la cristallisation des polylactides a également été étudiée en films ultraminces durant ces dernières années. Ainsi Kikkawa et coll. ont observé des monocristaux hexagonaux de PLLA à des températures de cristallisation de 160 à 165 °C, pour des épaisseurs avoisinant 50 nm. De la même manière, ils ont observé pour des épaisseurs de films inférieures à 30 nm des cristaux dendritiques, mettant ainsi de l'avant la sensibilité de la morphologie à l'épaisseur pour de très minces films. Ils ont également noté l'apparition de lamelles sur la tranche capables de croître nettement au-

dessus du niveau du film et qui donnent naissance, à leurs extrémités ou tout au long d'elles-mêmes, à des lamelles à plat, monocristallines ou dendritiques, en fonction de l'épaisseur. En étudiant cette germination secondaire, ils ont avancé que la triple interface air-lamelle-fondu agit comme un super-défaut susceptible d'engendrer cette nouvelle germination. Ils se sont également rendus compte qu'il leur était possible d'induire sélectivement la formation de lamelles par un contact entre la pointe AFM et la surface du film durant un court laps de temps et en appliquant le balayage. L'alignement des chaînes qui en résulte provoque la formation d'une lamelle sur la tranche. Enfin, une étude cinétique leur a permis de démontrer que la vitesse de croissance latérale des lamelles sur la tranche correspond à la vitesse de croissance des lamelles à plat le long de l'axe b (a , b et c sont les axes définissant la maille cristalline, les chaînes sont parallèle à l'axe c , les a et b définissent leurs arrangement). Cette constatation laisse supposer que l'axe b des cristaux sur la tranche est parallèle au substrat et l'axe a perpendiculaire.^{42,151}

D'autres études du même groupe ont montré que, pour des températures de cristallisation inférieures à 145 °C, les cristaux obtenus pour un film de 100 nm d'épaisseur sont systématiquement des sphérolites en deux dimensions. Au-dessus de 150 °C, ces mêmes films donnent des monocristaux ou des empilements monocristallins. Cette transition correspond à la transition de régime de cristallisation Régime II / Régime I calculée en suivant les vitesses de croissance de ces cristaux. Par contre, aucune variation de morphologie n'a pu être observée autour de la température de transition Régime III / Régime II calculée de la même manière.¹⁴² Ces températures de transition sont en bonne corrélation avec celles rapportées dans la littérature.^{136,137}

Enfin, le même groupe de recherche a étudié par AFM *in situ* la « transformation » de monocristaux de PLLA au cours d'une chauffe lente. Il a pu observer l'apparition en surface de la lamelle d'irrégularités et l'augmentation de l'épaisseur à des températures correspondant au premier pic du double pic de fusion ou à l'endotherme caractéristique. Ceci correspond à un phénomène de recuit. Le cristal original étant de type α , cette observation soutient donc l'hypothèse de la

recristallisation face à la transition de phases dans la discussion concernant ces deux phénomènes.¹⁴⁵

Références

- (1) Schultz, J. M. *Polymer Crystallization : The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers*; Oxford University Press: Washington, D. C., 2001.
- (2) Mandelkern, L. *An Introduction to Macromolecules. 2e Éd.*; Springer-Verlag: New York, 1983.
- (3) Mandelkern, L. *Crystallization of Polymers*; McGraw-Hill: New York, 1964.
- (4) Bunn, C. W. *Transactions of the Faraday Society* **1939**, *39*, 482-491.
- (5) Natta, G.; Danusso, F., Eds. *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*; Pergamon Press: New York, 1967; Vol. 1 et 2.
- (6) Natta, G.; Corradini, P.; Bassi, I. W. *Nuovo Cimento* **1960**, *15 (Suppl. No. 1)*, 68-95.
- (7) Natta, G.; Corradini, P. *Nuovo Cimento* **1960**, *15 (Suppl. No. 1)*, 68-95.
- (8) Frank, F. C.; Keller, A.; O'Connor, A. *Philosophical Magazine* **1959**, *4*, 200-214.
- (9) Keller, A. *Philosophical Magazine* **1957**, *2*, 1171-1175.
- (10) Flory, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 2857-2867.
- (11) Wittmann, J. C.; Lotz, B. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1985**, *23*, 205-226.
- (12) Keith, H. D.; F. J. Padden, J.; Vadimsky, R. G. *Journal of Applied Physics* **1971**, *42*, 4585-4592.
- (13) Helfand, E. *Journal of Chemical Physics* **1975**, *63*, 2192-2198.
- (14) Flory, P. J.; Yoon, D. Y.; Dill, K. A. *Macromolecules* **1984**, *17*, 862-868.
- (15) Yoon, D. Y.; Flory, P. J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 868-871.
- (16) Marqusee, J. A.; Dill, K. A. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2420-2426.
- (17) Kumar, S. K.; Yoon, D. Y. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3458-3465.
- (18) Kumar, S. K.; Yoon, D. Y. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5414-5420.
- (19) Hoffman, J. D.; J. I. Lauritzen, J. *Journal of Research of the National Bureau of Standard* **1961**, *65A*, 297.
- (20) Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; J. I. Lauritzen, J. Dans *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, pp 497-614.

- (21) Li, L.; Chan, C.; Li, J.; Ng, K.; Yeung, K.; Weng, L. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8240-8242.
- (22) Marand, H.; Hoffman, J. D. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3682-3687.
- (23) Hoffman, J. D.; Miller, R. L. *Polymer* **1997**, *38*, 3151-3212.
- (24) Hoffman, J. D.; Weeks, J. J. *Journal of Research of the National Bureau of Standard* **1962**, *A66*, 13.
- (25) Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8219-8229.
- (26) Kauzmann, W. *Chemical Reviews* **1948**, *43*.
- (27) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley and Sons: New Yorks, 1970.
- (28) Kovacs, A. J. *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **1963**, *3*, 394-507.
- (29) Suzuki, T.; Kovacs, A. J. *Polymer Journal (Tokyo)* **1970**, *1*, 82-100.
- (30) Mandelkern, L.; Jain, N. L.; Kim, H. *Journal of Polymer Science, Part A: General Paper* **1968**, *6*.
- (31) J. I. Lauritzen, J.; Hoffman, J. D. *Journal of Applied Physics* **1973**, *44*, 4340-4352.
- (32) Hoffman, J. D. *Soc. Plastics. Eng. Trans.* **1964**, *4*, 315-362.
- (33) Schultz, J. M.; Scott, R. D. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **1969**, *7*, 659-666.
- (34) Hoffman, J. D. *Polymer* **1982**, *24*, 3-26.
- (35) Sanchez, I. C.; DiMarzio, E. A. *J. Res. Nat. Bur. Std.* **1972**, *76A*, 213-223.
- (36) Lauritzen, J. I. J.; Hoffman, J. D. *Journal of Applied Physics* **1973**, *44*, 4340-4352.
- (37) Geil, P. H. *Polymer Single Crystals*; Robert E. Krieger Publishing Co.: Huntington, N. Y., 1973.
- (38) Khoury, F.; Passaglia, E. Dans *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, pp 335-496.
- (39) Bassett, D. C.; Keller, A.; Mitsuhashi, S. *Journal of Polymer Science, Part A: General Papers* **1963**, *1*, 763-788.
- (40) Ruan, J.; Thierry, A.; Lotz, B. *Polymer* **2006**, *47*, 5478-5493.

- (41) Dlugosz, J.; Grubb, D. T.; Keller, A.; Rhodes, M. B. *Journal of Materials Science* **1972**, *7*, 142-147.
- (42) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Fujita, M.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 1822-1831.
- (43) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 398-408.
- (44) Geil, P. H. Dans *Growth and Perfection of Crystals*; Turnbull, D., Ed.; Wiley: New York, 1958.
- (45) Geil, P. H. *Journal of Applied Physics* **1962**, *33*, 642-643.
- (46) Okerberg, B. C.; Marand, H.; Douglas, J. F. *Polymer* **2008**, *49*, 579-587.
- (47) Taguchi, K.; Miyaji, H.; Izumi, K.; Hoshino, A.; Miyamoto, Y.; Kokawa, R. *Polymer* **2001**, *42*, 7443-7447.
- (48) Okerberg, B. C.; Marand, H. *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 4521-4529.
- (49) Keith, H. D.; F. J. Padden, J.; Lotz, B.; Wittmann, J. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2230-2238.
- (50) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. *Polymer* **2005**, *46*, 7255-7265.
- (51) Zhang, Q. M.; Xu, H.; Fang, F.; Cheng, Z. Y.; Xia, F. *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 2613-2616.
- (52) Xia, F.; Razavi, B.; Xu, H.; Cheng, Z. Y.; Zhang, Q. M. *Journal of applied Physics* **2002**, *92*, 3111-3115.
- (53) Kavesh, S.; Schultz, J. M. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **1971**, *9*, 85-114.
- (54) Keith, H. D.; F. J. Padden, J. *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*, 2409-2421.
- (55) Briber, R. B.; Khoury, F. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1993**, *31*, 1253-1272.
- (56) Keith, H. D.; F. J. Padden, J. *Journal of Polymer Science* **1961**, *51*, S4-S7.
- (57) Schultz, J. M.; Kinloch, D. R. *Polymer* **1969**, *10*, 271-278.
- (58) Bassett, D. C.; Hodge, A. M. *Proceedings of the Royal Society of London* **1979**, *A359*, 121.
- (59) Toda, A.; Hikosaka, M. *Polymer* **2001**, *42*, 2223-2233.
- (60) Bassett, D. C.; Hodge, A. M. *Polymer* **1978**, *19*, 469-472.

- (61) Bassett, D. C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical Sciences and Engineering* **1994**, *348*, 29-43.
- (62) AboElMaaty, M. I.; Hosier, I. L.; Bassett, D. C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 153-157.
- (63) Xu, J.; Guo, B.; Zhang, Z.; Zhou, J.; Jiang, Y.; Yan, S.; Li, L.; Wu, Q.; Chen, G.; Schultz, J. M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4118-4123.
- (64) Hobbs, J. K.; McMaster, T. J.; Miles, M. J.; Barham, P. J. *Polymer* **1998**, *39*, 2437-2446.
- (65) AboElMaaty, M. I.; Bassett, D. C. *Polymer* **2000**, *41*, 9169-9176.
- (66) Schultz, J. M. *Polymer* **2003**, *44*, 433-441.
- (67) Raimo, M. *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 998-1003.
- (68) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Polymer* **1984**, *25*, 28-42.
- (69) Ho, R. M.; Ke, K. Z.; Cheng, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7529-7537.
- (70) Singfield, K. L.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1290-1297.
- (71) Singfield, K. L.; Klass, J. M.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8006-8015.
- (72) Saracovan, I.; Cox, J. K.; Revol, J. F.; Manley, R. S. J.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 717-725.
- (73) Despotopoulou, M. M.; Frank, C. W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5797-5804.
- (74) Despotopoulou, M. M.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F.; Frank, C. W. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1996**, *34*, 2335-2349.
- (75) Schönherr, H.; Frank, C. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1199-1208.
- (76) Kim, J. H.; Jang, J.; Zin, W. C. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 386-389.
- (77) Wang, Y.; Ge, S.; Rafailovitch, M.; Sokolov, J.; Zou, Y.; Ade, H.; Lüning, J.; Lustiger, A.; Maron, G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3319-3327.
- (78) Sutton, S. J.; Izumi, K.; Miyaji, H.; Fukao, K.; Miyamoto, Y. *Polymer* **1996**, *37*, 5529-5532.
- (79) Schönherr, H.; Frank, C. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1188-1198.
- (80) Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E.; Kowalewski, T. *Polymer* **1999**, *40*, 2367-2380.

- (81) Mellbring, O.; Oiseth, S. K.; Krozer, A.; Lausmaa, J.; Hjertberg, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7496-7503.
- (82) Bassett, D. C.; Vaughan, A. S. *Polymer* **1985**, *26*, 717-725.
- (83) Vaughan, A. S.; Bassett, D. C. *Polymer* **1988**, *29*, 1397-1401.
- (84) Sutton, S. J.; Izumi, K.; Miyaji, H.; Miyamoto, Y.; Miyashita, S. *Journal of Materials Science* **1997**, *32*, 5621-5627.
- (85) Taguchi, K.; Miyaji, H.; Izumi, K.; Hoshino, A.; Miyamoto, Y.; Kokawa, R. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2002**, *B41*, 1033-1042.
- (86) Taguchi, K.; Toda, A.; Miyamoto, Y. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2006**, *45*, 1141-1147.
- (87) Reiter, G.; Sommer, J. U. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 4376-4383.
- (88) Wang, M.; Braun, H. G.; Meyer, E. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 853-858.
- (89) Ben-Jacob, E.; Deutscher, G.; Garik, P.; Goldenfeld, N. D.; Lareah, Y. *Physical Review Letters* **1986**, *57*, 1903-1906.
- (90) Duan, Y.; Zhang, Y.; Yan, S.; Schultz, J. M. *Polymer* **2005**, *46*, 9015-9021.
- (91) Li, L.; Chan, C.; Y, K. L.; Li, J.; Ng, K.; Lei, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 316-325.
- (92) Lotz, B.; Lovinger, A. J.; Cais, R. E. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2375-2382.
- (93) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Lotz, B. *Macromolecules* **1991**, *24*, 552-560.
- (94) Zhou, W.; Cheng, S. Z. D.; Putthanarat, S.; Eby, R. K.; Reneker, D. H.; Lotz, B.; Maganov, S.; Hsieh, E. T.; Geerts, R. G.; Palackal, S. J.; Hawley, G. R.; Welch, M. B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6861-6868.
- (95) Pasteur, L. *Annales de Chimie et de Physique* **1848**, *24*, 442-459.
- (96) Parschau, M.; Behzadi, B.; Romer, S.; Ernst, K. H. *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38*, 1607-1610.
- (97) Fasel, R.; Parschau, M.; Ernst, K. H. *Angewandte Chemie* **2003**, *42*, 5178-5181.
- (98) Fasel, R.; Parschau, M.; Ernst, K. H. *Nature* **2006**, *439*, 449-452.
- (99) Tamura, R.; Fujimoto, D.; Lepp, Z.; Misaki, K.; Miura, H.; Takahashi, H.; Ushio, T.; Nakai, T.; Hirotsu, K. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13153-13139.

- (100) Oaki, Y.; Imai, H. *Langmuir* **2007**, *23*, 5466-5470.
- (101) Lotz, B.; Gonthier-Vassal, A.; Brack, A.; Magoshi, J. *Journal of Molecular Biology* **1982**, *156*, 345-357.
- (102) Lotz, B.; Cheng, S. Z. D. *Polymer* **2005**, *46*, 577-610.
- (103) Patel, D.; Bassett, D. C. *Polymer* **2002**, *43*, 3795-3802.
- (104) Bassett, D. C. *Polymer* **2006**, *47*, 3263-3266.
- (105) Singfield, K. L.; Hobbs, J. K.; Keller, A. *Journal of Crystal Growth* **1998**, *183*, 683-689.
- (106) Yokouchi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H.; Tani, H. *Polymer Journal (Tokyo)* **1974**, *6*, 248-255.
- (107) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7776-7786.
- (108) Li, C. Y.; Yan, D.; Cheng, S. Z. D.; Bai, F.; He, T.; Chien, L.; Harris, F. W.; Lotz, B. *Macromolecules* **1999**, *32*, 524-527.
- (109) Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Harris, F. W.; Chien, L.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B. *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 4558-4561.
- (110) Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Weng, X.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Chien, L.; Lotz, B. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 2462-2463.
- (111) Li, C. Y.; Ge, J. J.; Bai, F.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Chien, L.; Lotz, B.; Keith, H. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3634-3641.
- (112) Weng, X.; Li, C. Y.; Jin, S.; Zhang, D.; Zhang, J. Z.; Bai, F.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Lotz, B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9678-9686.
- (113) DeSantis, P.; Kovacs, A. J. *Biopolymers* **1968**, *6*, 299-306.
- (114) Kalb, B.; Pennings, A. J. *Polymer* **1980**, *21*, 607-612.
- (115) Hoogsteen, W.; Postems, A. R.; Pennings, A. J.; tenBrinke, G.; Zugenmaier, P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 634-642.
- (116) Kobayashi, J.; Asahi, T.; Ichiki, M.; Oikawa, A.; Suzuki, H.; Watanabe, T.; Fukada, E.; Shikinami, Y. *Journal of Applied Physics* **1995**, *77*, 2957-2973.
- (117) Miyata, T.; Masuko, T. *Polymer* **1997**, *38*, 4003-4009.
- (118) Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6313-6322.

- (119) Puiggali, J.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8921-8930.
- (120) Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8909-8919.
- (121) Zhang, J.; Duan, Y.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Yan, S.; Ozaki, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8012-8021.
- (122) Sasaki, S.; Asakura, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8385-8390.
- (123) Kawai, T.; Rahman, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Nakano, M.; Okamoto, H.; Kawada, J.; Usuki, A.; Honma, N.; Nakajima, K.; Matsuda, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9463-9469.
- (124) Zhang, J.; Kohji, T.; Domb, A. J.; Tsuji, H. *Macromolecular Symposia* **2006**, *242*, 274-278.
- (125) Pan, P.; Zhu, B.; Kai, W.; Dong, T.; Inoue, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *107*, 54-62.
- (126) Okihara, T.; Tsuji, M.; Kawaguchi, A.; Katayama, K. I.; Tsuji, H.; Hyon, S. H.; Ikada, Y. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **1991**, *B30*, 119-140.
- (127) Sarasua, J. R.; Rodriguez, N. L.; Arraiza, A. L.; Meaurio, E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8362-8371.
- (128) Grenier, D.; Prud'homme, R. E. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1984**, *22*, 577-587.
- (129) Fraschini, C.; Pennors, A.; Prud'homme, R. E. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 2380-2389.
- (130) Brizzolara, D.; Cantow, H. J.; Diedrichs, K.; Keller, E.; Domb, A. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 191-197.
- (131) Slager, J. A.; Domb, J. *Biomaterials* **2002**, *23*, 4389-4396.
- (132) Slager, J. A.; Gladnikoff, M.; Domb, A. J. *Macromolecular Symposia* **2001**, *175*, 105-115.
- (133) Slager, J.; Domb, A. J. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1308-1315.
- (134) Slager, J.; Domb, A. J. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1316-1320.

- (135) Frascini, C.; Jalabert, M.; Prud'homme, R. E. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 3112-3118.
- (136) Iannace, S.; Nicolais, L. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64*, 911-919.
- (137) DiLorenzo, M. L. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 569-575.
- (138) Pan, P.; Kai, W.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6898-6905.
- (139) Yasuniwa, M.; S, T.; Iura, K.; Ono, Y.; Dan, Y.; Takahashi, K. *Polymer* **2006**, *47*, 7554-7563.
- (140) Yasuniwa, M.; Iura, K.; Dan, Y. *Polymer* **2007**, *48*, 5398-5407.
- (141) Zhang, J.; Tashiro, K.; Tsuji, H.; Domb, A. J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1352-1357.
- (142) Abe, H.; Kikkawa, Y.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1007-1014.
- (143) Pluta, M.; Galeski, A. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 1386-1395.
- (144) Hoffman, J. D.; Miller, R. L.; Marand, H.; Roitman, D. B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 221-229.
- (145) Fujita, M.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1301-1307.
- (146) Schultz, J. M.; Lin, J. S.; Hendricks, R. W. *Journal of Applied Crystallography* **1978**, *11*, 551-557.
- (147) Petermann, J.; Schultz, J. M. *Journal of Material Science* **1978**, *13*, 2188-2196.
- (148) Schultz, J. M.; Lin, J. S.; Hendricks, R. W.; Petermann, J.; Gohil, R. M. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **1981**, *19*, 609-620.
- (149) Babajko, S.; Schultz, J. M. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **1982**, *20*, 497-508.
- (150) Elad, J.; Schultz, J. M. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **1984**, *22*, 781-792.
- (151) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Fujita, M.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 940-945.

Chapitre 3 : Partie expérimentale

3.1 Préparation des films

3.1.1 Polymères

Les polymères utilisés durant cette thèse sont classifiés à la table 3.1.

Table 3.1 : Récapitulatif des polymères utilisés dans cette étude.

Polymère	Mn g.mol ⁻¹	IP	T _f DSC, sommet ° C	T _g DSC, milieu ° C	Provenance
Poly(L-lactide)	120 000	1,30	176	57	Polyscience Inc.
	50 000		176	60	Polyscience Inc.
	24 000	1,03	158	55	Dr. Matthieu Jalabert
	12 000	1,04	158	52	Dr. Matthieu Jalabert
	5 200	1,07	138	51	Dr. Matthieu Jalabert
	2 000	-	128	-	Polyscience Inc.
Poly(D-lactide)	110 000	1,23	178	56	Purac Inc.
Poly(DL-lactide) atactique	100 000	-	-	54	Polyscience Inc.
Poly(éthylène glycol)	100 000	-	55	-25	Aldrich Chemical
Poly(éthylène)	15 700	1,10	-	-	Pr. Manley, McGill

3.1.2 Traitement des substrats

Les substrats de verre utilisés pour la préparation des films épais étaient des lamelles circulaires de 16 mm de diamètre préalablement rincées avec le solvant servant au dépôt, le dichlorométhane. Aucun autre traitement n'a été nécessaire.

Les substrats d'oxyde de silicium orienté (100) ont été immergés dans de l'eau régale (3 volumes d'acide chlorhydrique et 1 volume d'acide nitrique), un « super acide ». Celui-ci, peu stable, est capable d'oxyder et de solubiliser des métaux lourds tels que l'or ou le platine, mais présente également la particularité de se décomposer en chlorure de nitrosyle et en ions nitroso, hyper réactifs. Cette solution nettoie la surface et restitue au substrat tous ses sites Si-OH, le rendant très hydrophile. Pour activer le nettoyage, le tout a été placé sous ultrasons durant 1 h.¹ Puis, ces substrats ont été rincés à l'eau déionisée de manière à se débarrasser de l'acide et à vérifier leur caractère hydrophile de manière qualitative (étalement de l'eau sur la surface). L'eau a été éliminée par spin coating (accélération de 4000 rpm/s, rotation de 3000 rpm, durée de 60 s). Enfin, les substrats ont été placés dans un nettoyeur à plasma (Harrick PDC-32G) et traités 20 s à 18 W sous un plasma d'air conventionnel. Ce traitement d'appoint finit de sécher l'échantillon (sous vide) et de nettoyer la surface.^{2,3} Les substrats sont alors prêts pour le spin coating.

Les substrats de mica, utilisés uniquement pour la préparation d'échantillons de TEM, ont été collés sur des plaques de métal de 1 cm de diamètre environ, avec de la colle époxy. Ensuite, la surface du mica a été clivée à l'aide d'un papier collant qui est appliqué sur la surface et arraché, de manière à ne laisser qu'une surface lisse composée d'une seule feuille de mica. Le procédé a été répété jusqu'à l'obtention d'une surface parfaitement régulière. Puis, les substrats ont été placés sous vide et recouverts d'une couche ultramince et uniforme de carbone (une dizaine de nanomètres) par évaporation (Cressington, 108carbon/A). Le film a alors été déposé en surface par spin coating et

traité de la manière adéquate, soit par cristallisation isotherme (platine Linkam), soit par cristallisation dynamique (suivi par AFM).

3.1.3 Films épais

Les films épais ont servi à titre de comparaison avec les films minces, mais aussi pour les études de la rotation des lamelles des sphérolites. Ces films ont été préparés par évaporation de solvant dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) sur des lamelles de verre circulaires (15 ou 16 mm de diamètre). Leur épaisseur a été contrôlée en variant la concentration de la solution d'évaporation, le volume étant fixé à 50 mL et les dimensions du récipient (boîte de Pétri) restant constantes (9 cm de diamètre). Pour éviter une évaporation trop rapide et une surface inégale, les boîtes de Pétri ont été recouvertes d'un film d'aluminium percé de trous d'environ 1 mm de diamètre, espacés de 0.5 à 1 cm. Pour la même raison, l'aspiration de la hotte a été coupée. L'évaporation a été maintenue pour une durée minimale de 4 jours. Enfin, ces films ont été placés sous vide à 50 °C pour 8 à 12 h afin d'éliminer le solvant résiduel.

L'épaisseur a été calculée à partir de la masse initiale et de la densité (1.23 g.cm^{-3}) du polymère, ainsi que de la superficie de la boîte de Pétri. Une vérification de la justesse de ce calcul a été effectuée à l'aide d'un micromètre sur des films d'épaisseurs comprises entre 1 et 25 μm . Les épaisseurs des films utilisés dans cette thèse sont comprises entre 2 et 10 μm . Par exemple, un film de 5 μm est obtenu à partir d'une masse de 40 mg de polymère. Ces films sont observés par microscopie optique en transmission.

3.1.4 Films minces et ultraminces

Les films minces et ultraminces ont été préparés par spin coating. Cette méthode est de plus en plus courante, autant en recherche universitaire qu'industrielle.⁴ L'appareil utilisé est une EC-101 de Headway Research Inc.

0.5 mL de PLA dans du dichlorométhane est d'abord déposée sur le substrat (typiquement de 0.5 x 0.5 cm). Puis ce substrat subit une rotation très rapide, de l'ordre de 3000 rpm. L'accélération centrifuge a différents effets successifs. Tout d'abord, une grande partie de la solution est éjectée de manière radiale; un film de polymère s'étale ensuite sur le substrat de manière uniforme; enfin, la rotation provoque l'évaporation du solvant résiduel et sèche le film. L'épaisseur finale du film dépend de trois facteurs : la concentration de la solution,⁵ la vitesse de rotation⁶ et la durée du processus.⁷

Dans notre cas la durée et la vitesse ont été fixées. La durée était de 20 s, ce laps de temps étant suffisant pour que l'éjection, la formation du film et l'évaporation se complètent. La vitesse était de 3000 rpm. L'épaisseur des films a donc été contrôlée par la concentration de la solution. L'épaisseur a ensuite été vérifiée par profilométrie AFM. Cette technique simple est expliquée plus loin, dans la partie AFM. Une relation linéaire existe entre épaisseur et concentration, comme indiqué à la figure 3.1. L'éventuel solvant résiduel sera évaporé lors de la chauffe préliminaire de l'échantillon au dessus de son point de fusion avant la cristallisation.

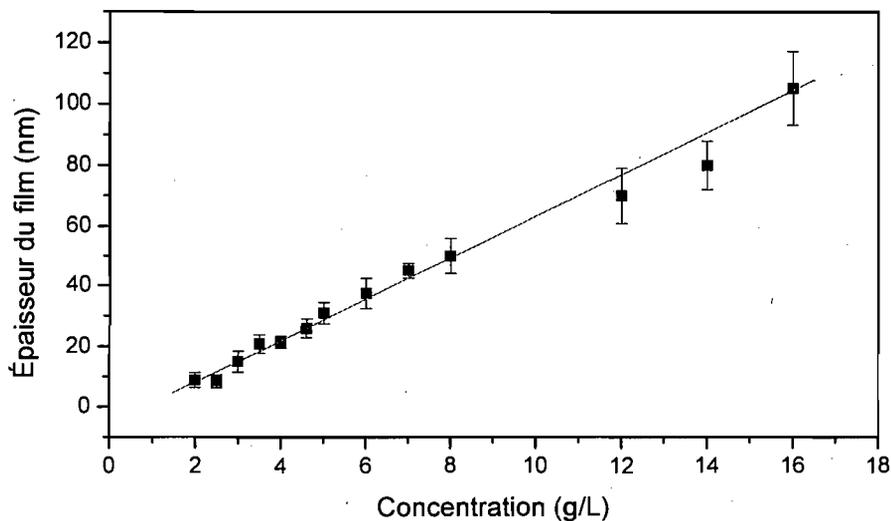


Figure 3.1 : Épaisseur du film en fonction de la concentration en polymère pour le spin coating des PLAs dans le CH_2Cl_2 . Les paramètres sont : rotation à 3000 rpm, accélération à 4000 rpm/s et durée de 20 s.

Ces films ont été préparés sur deux types de substrat : silicium orienté et mica. Pour éviter toute forme de démouillage^{8,9} durant les cristallisations, ces substrats ont subi une série de traitements de surface spécifiques à leur nature (cf. 3.1.2).

Les films sur silicium sont destinés à des observations en AFM et les films sur mica à la préparation d'échantillons pour TEM.

3.2 Cristallisation des films

Deux types d'expériences de cristallisation ont été effectués : la cristallisation dite « statique » et la cristallisation dite « dynamique ». La première a eu lieu en dehors

de tout système d'analyse (microscope optique ou à force atomique) et la seconde directement dans le microscope.

3.2.1 Cristallisation statique

La cristallisation statique a été principalement utilisée sur les films ultraminces dédiés à des observations AFM ou TEM. Ces films ont été placés dans une platine Linkam THMS-600 reliée à un contrôleur de température TMS-94 et étalonnée en température grâce à la benzophénone ($T_f = 48\text{ °C}$), l'acide benzoïque ($T_f = 122\text{ °C}$), l'acide p-anisique ($T_f = 183,5\text{ °C}$) et la caféine ($T_f = 236\text{ °C}$).

L'échantillon a été chauffé au-delà de sa température de fusion (généralement 195 °C), maintenu ainsi pour un minimum de 3 minutes, puis refroidi à 40 °C/min jusqu'à la température voulue de cristallisation. Cette température a été maintenue un certain temps, qui dépend de la température de cristallisation et du taux de cristallinité voulu. Puis, les échantillons ont été retirés de la platine et directement posés sur une plaque d'aluminium préalablement plongée dans l'azote liquide jusqu'à équilibre (fin de l'ébullition de l'azote liquide). Le polymère passe ainsi de la température de cristallisation à une température nettement en dessous de sa T_g quasi instantanément (trempe thermique). Il sera par la suite observé par AFM ou décollé de son substrat (mica) pour analyse TEM. Cette technique de trempe est parfaitement adaptée au PLAs car leur T_g ($50\text{-}60\text{ °C}$) est bien au-dessus de la température ambiante. La cristallisation peut ainsi être brusquement interrompue.

3.2.2 Cristallisation dynamique

Les échantillons subissant une cristallisation dynamique peuvent être épais (sur lamelle de verre et observés par microscopie optique à transmission), minces (sur silicium ou mica, observés par AFM ou microscopie optique en réflexion) ou ultraminces (sur silicium ou mica, observés par AFM). Ici, le film a été fondu puis

cristallisé de la même manière que dans le cas de la cristallisation statique, mais directement dans le microscope d'analyse, et l'évolution a été suivie en temps réel (ou presque dans le cas de l'AFM). Ce type d'analyse permet d'avoir un accès direct à la cinétique de croissance cristalline et à l'ordre d'apparition des morphologies.¹⁰⁻¹³

3.3 Microscopie optique

Les analyses de microscopie optique ont été effectuées sur deux appareils de type Axioskop de la société Zeiss. Le premier, de modèle Axioskop 2, est équipé d'un système en transmission permettant des analyses en champ clair, polarisation croisée (avec ou sans lame d'onde), différence de phases, champ foncé ou fluorescence. Le second, de modèle Axioskop 40, est équipé d'un système en transmission permettant des analyses en champ clair et en polarisation croisée, et d'un système en réflexion permettant des analyses en champ clair, polarisation croisée ou conoscopie. De plus, ce dernier est équipé d'une platine rotative permettant de faire tourner l'échantillon.

Les suivis cinétiques ont été mis en oeuvre grâce à des platines chauffantes Linkam THMS-600 connectées à des contrôleurs TMS-94 et à un système de refroidissement LNP à l'azote liquide. Les objectifs 10X, 20X, 25X et 40X longue distance (LD) sont spécifiquement adaptés à ce type d'expériences où la distance de travail doit tenir compte de la profondeur de la platine. Les observations ont été faites directement en lumière polarisée. Les films de moins de 500 nm d'épaisseur ont été observés en réflexion, augmentant ainsi le contraste qui diminue en même temps que l'épaisseur des films.

Les prises d'images sont assurées par deux caméras numériques, une Pixelink PL-A642 et une Micropublisher 3.3 G-Imaging, les deux contrôlées par le logiciel Image-Pro Plus 5.1 de Media-cybernetics. Les images ont été prises en rafale à intervalles de 10 s, 30 s ou 1 min (en fonction de la vitesse de croissance). La vitesse de croissance a été déterminée en mesurant le rayon des sphérolites ou les dimensions des autres morphologies grâce au logiciel Image-Pro Plus 5.1.

Les études de rotation des lamelles dans les sphérolites ont été effectuées sur l'Axioskop 40 après modification : un goniomètre (issu du système de diffraction des rayons X aux grands angles) y remplace la platine (Figure 3.2). Il a alors été possible de modifier l'orientation de l'échantillon le long de l'axe Y, perpendiculaire à l'axe Z de la lumière. L'axe d'orientation des polariseurs a été adapté de manière à offrir une

polarisation croisée à 45° de l'axe Y et à observer le déplacement des anneaux d'extinction.

Le principe de cette observation repose sur les particularités de la lumière polarisée et l'agencement des polariseurs. En effet, cet arrangement est le suivant (Figure 3.2):

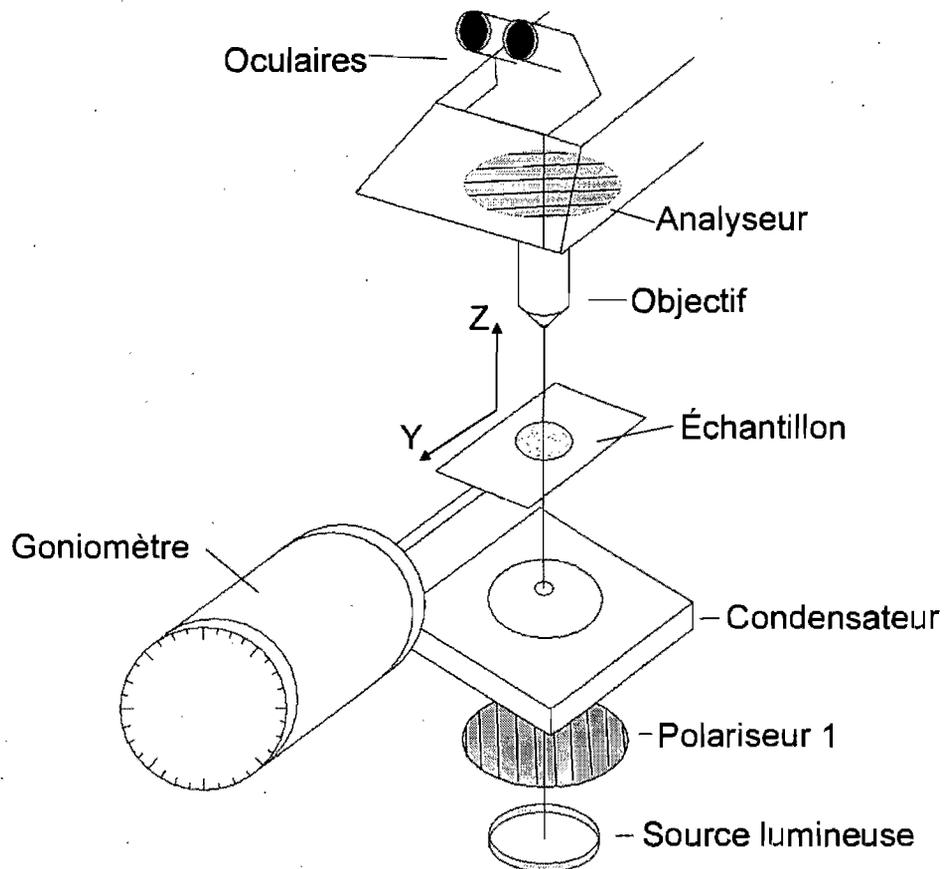


Figure 3.2 : Microscope incluant un goniomètre utilisé pour déterminer le sens de rotation des lamelles dans les sphérolites annelés.

Un polariseur qui polarise la lumière incidente dans une seule et unique direction, placé entre la source lumineuse et le condensateur (polarisation à 45° de l'axe Y).

Un analyseur (équivalent au polariseur) orienté à 90° du polariseur, placé entre l'objectif et les oculaires.

Dans cette position, il existe deux situations dans lesquelles apparaîtront des extinctions systématiques de la lumière (zones de non transmission) : si l'axe optique de l'objet est aligné parallèlement à l'un des polariseurs ou si il est aligné dans le long du sens d'incidence de la lumière (axe Z). C'est cette dernière situation qui caractérise les sphérolites annelés où les lamelles tournent sur elles-mêmes. Pour pouvoir tourner librement, les lamelles vont naturellement présenter le même pas de vis et se synchroniser. Ainsi, toutes les lamelles auront la même orientation au même moment. Comme toutes les lamelles seront à plat au même endroit, une extinction apparaîtra. Le pas de vis étant constant, ces extinctions sont rythmiques et forment une série d'anneaux concentriques. Plus le pas de vis est serré et plus les anneaux sont proches.

L'analogie de la vis peut être poussée plus loin. Il est possible de s'en servir pour déterminer le sens de rotation des lamelles à l'intérieur du sphérolite. Ainsi, une rotation droite appliquée à une vis droite conduit à une « descente » du motif de la vis. À l'inverse, une rotation gauche de la même vis conduit à une « montée » du motif.

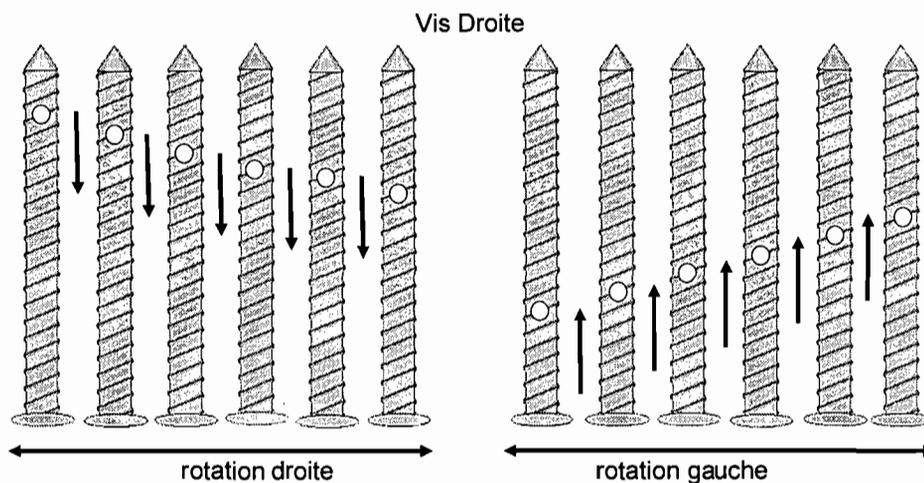


Figure 3.3 : Analogie de la vis concernant la montée ou la descente du pas de vis en fonction du sens de rotation appliqué.

En appliquant cette analogie aux lamelles cristallines, il est possible de déduire le sens de rotation des lamelles. Ainsi, en appliquant une rotation droite sur l'échantillon grâce au goniomètre, une « descente » des anneaux est l'indice d'une hélice droite de la lamelle, une « montée » l'indice d'une hélice gauche. Cette technique, exposée dans la littérature de façon très claire par Singfield et coll.¹⁴, a été développée initialement en

1907 par Wallerant et perfectionnée par Keller en 1959.^{15,16} Elle ne connut qu'une utilisation limitée du fait de sa difficulté de mise en œuvre et du type d'appareillage nécessaire.

3.5 Microscopie AFM

3.5.1 Équipement et principe de fonctionnement

Les expériences de microscopie AFM ont été réalisées sur un appareil de type Multimode de Digital Instrument, connecté à un contrôleur Nanoscope IIIa. Deux scanners ont été utilisés; un modèle J (température ambiante et fenêtre de balayage de 1 à 130 μm) et un modèle JVH (contrôle de la température ambiante à 250 °C, fenêtre de balayage de 1 à 100 μm). Les pointes sont en nitrure de silicium, spécifiques au mode contact intermittent, et proviennent de deux sources, Mikromash (NSC15) pour les analyses de routine et Nanoworld (NCH et Arrow NCR) pour les images plus précises (pointes plus fines et meilleure résolution). Les paramètres de balayage sont de 1 Hz pour une résolution classique de 256 lignes.

L'AFM repose sur le principe du profilographe à stylet appliqué à très courte portée grâce à une sonde très fine.^{17,18} Lorsque l'on approche d'une surface une sonde composée d'un levier sur lequel est fixée une pointe dont l'extrémité ne fait qu'une dizaine de nanomètres de diamètre, un certain nombre de forces s'exercent entre cette sonde et cette surface. Ces forces peuvent être attractives (à très courte portée: van der Waals, adhésion, capillarité) ou répulsives (proches du contact et au contact: exclusion de Pauli, forces de déformation de la surface). On peut comparer cet agencement de forces à celles qui s'exercent entre deux atomes que l'on approcherait l'un de l'autre dans le vide. Ainsi, dans le cas des atomes isolés, à longue portée, aucune force ne s'applique. Puis, comme indiqué à la figure 3.4.a, à un rayon plus court, les forces attractives prévalent et tentent de rapprocher les atomes. Enfin, à très courte portée, les forces répulsives prennent le dessus et tendent vers l'infini à $r = 0$.

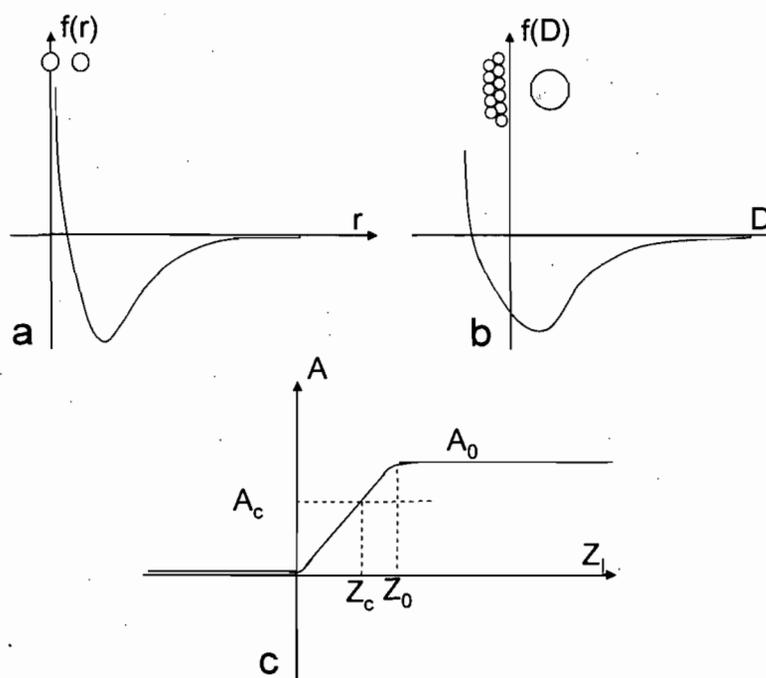


Figure 3.4 : Forces d'interaction (a) entre deux atomes dans le vide (r représentant la coordonnée polaire radiale, la distance les séparant) et (b) entre une pointe et une surface (D représentant la distance entre la pointe et la surface le long d'un axe perpendiculaire à celle-ci). À $D = 0$, il y a contact entre la surface et la pointe; en dessous de cette valeur, la surface se déforme. (c) Variation de l'amplitude de vibration d'une sonde en fonction de la distance entre celle-ci et une surface. A_0 correspond à l'amplitude à l'infini, Z_0 à la distance en dessous de laquelle l'amplitude commence à varier, A_c à l'amplitude consigne choisie et Z_c à la distance correspondante.

Dans le cas d'une pointe et d'une surface, la situation est légèrement différente. En effet, la surface possède une certaine élasticité et une certaine adhésion. Elle est donc capable de se déformer lors du contact. Cette différence est illustrée sur la figure 3.4.b.

Globalement, ces forces s'appliquent sur le levier de la sonde et le déforment, dans un sens ou dans l'autre. Cette déformation peut être mesurée en pointant un laser

sur le dos de la sonde et en analysant le déplacement de son reflet. C'est ce qui se passe en modes contact et non-contact, où la pointe est balayée de manière linéaire dans la zone des forces répulsives (mode contact) ou attractives (mode non-contact). Mais ces deux modes sont peu adaptés aux échantillons de PLAs. En mode contact, des forces de friction importantes dues à la pression et au balayage appliqués à la pointe endommagent les surfaces souples. En mode non-contact, la résolution est faible et les expérimentations lentes. De plus, ce mode est très sensible aux conditions extérieures telles que la température, paramètre primordial au cours de cette étude. Nous avons donc opté pour un troisième mode, le contact intermittent.

Dans le cas du mode contact intermittent, une vibration est imposée à la sonde à une fréquence proche de la fréquence de résonance du levier. À cette fréquence correspond une amplitude de vibration. En dehors des zones attractives et répulsives de la surface, cette amplitude est constante. Cela dit, il existe un domaine compris entre le contact et une distance Z_0 où l'amplitude varie de façon linéaire avec la distance entre la surface et la position moyenne de la pointe (figure 3.4.c). Il est alors possible de fixer une amplitude de travail, couramment appelée amplitude consigne, comprise entre 0 et A_0 (amplitude de vibration en dehors des zones de force). Le système de feedback de l'appareil corrige alors la hauteur de la base du levier en continu durant le balayage de manière à maintenir cette amplitude constante. Cette correction donne accès à l'image en hauteur de l'échantillon et à la topologie de surface. À cette image est associée l'image d'amplitude qui correspond aux variations de l'amplitude observées avant la correction appliquée par le système de feedback. Les angles et les dénivellations y sont très marqués, donnant ainsi une image à très fort contraste mais qui n'offre aucune information quantitative. Enfin, la phase de la vibration est intimement liée à la nature de la surface. En effet, elle dépend directement de sa rigidité et de son adhésion. Ainsi, l'image de phase permet de visualiser l'existence de zones de structures ou de compositions différentes. Ces trois images sont acquises simultanément et permettent de caractériser précisément la surface. De plus, les contacts entre l'échantillon et la pointe étant très limités, celui-ci ne subit pas de dommages.

3.5.2 Mesure de l'épaisseur des films

La mesure de l'épaisseur des films de polymère a été faite par profilométrie. Pour ce faire, les films ont été rayés par un coup de lame de scalpel de manière à atteindre le substrat (figure 3.5); puis, cette rayure a été observée par microscopie AFM.

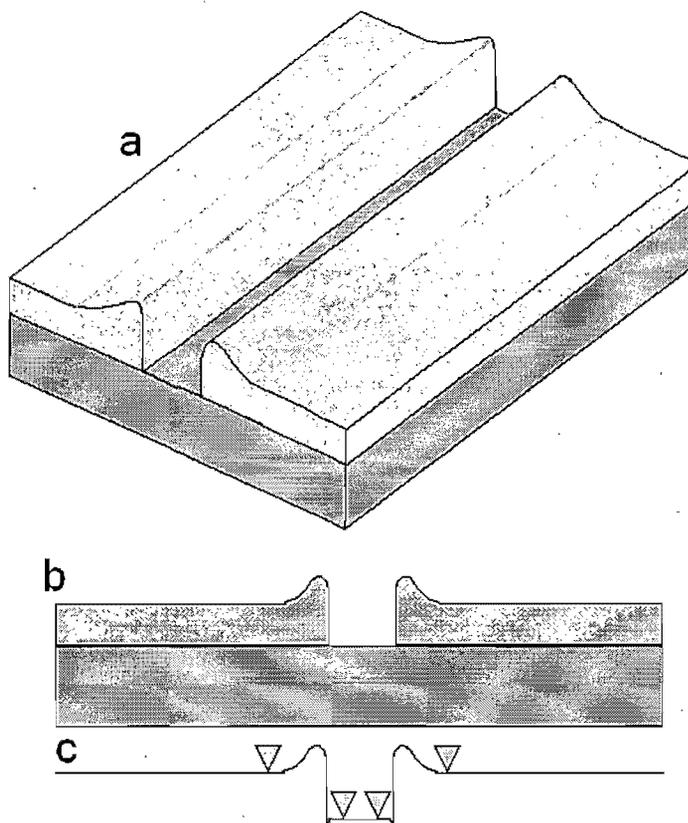


Figure 3.5 : Schéma d'un film de polymère après rayure par une lame de scalpel observé (a) en trois dimensions, et (b) sur la tranche. (c) représente une ligne isolée de balayage de cet échantillon; les curseurs (triangles) représentent les balises utilisées par le logiciel pour les mesures.

Les images ont été prises de manière à avoir la rayure orientée verticalement. Par la suite, l'image étant composée de lignes, plusieurs d'entre elles ont été analysées séparément. Des balises de mesure sont placées au fond de la dépression correspondant à la rayure, et sur la surface du film à l'extérieur de la rayure. Une grande attention a été

apportée à placer les balises plus loin que la lèvre de la rayure, celle-ci étant plus épaisse que le film lui-même car composée d'une partie du polymère initialement dans la rayure. Ces mesures ont été faites systématiquement pour chaque film utilisé, sur trois rayures et cinq lignes par image (soit une moyenne de quinze mesures par films). L'incertitude calculée est de ± 1.25 nm.

3.5.3 Contrôle de la température

Les expériences de cristallisation *in situ* ont été faites grâce à un scanner JVH de Digital Instrument. Ce scanner permet de chauffer l'échantillon en contrôlant la température de la tête du scanner sur une gamme allant de l'ambiante à 250 °C. Le système est irrigué par un circuit de refroidissement à l'eau, nourri par une pompe péristaltique permettant de maintenir le bloc piézoélectrique en dessous de 60 °C, température à laquelle il risquerait de subir une transition non réversible de sa structure et de perdre ses propriétés piézoélectriques.

Pour éviter que la pointe n'agisse comme un défaut thermique ou que de la condensation ne s'y forme à cause du différentiel calorifique entre elle et l'échantillon, un courant électrique la traverse en continu de manière à élever et maintenir sa température. La tension appliquée est déterminée par une courbe d'étalonnage température/tension fournie par Digital Instrument. Les acquisitions d'image sont faites en temps réel à une vitesse de balayage de 1 Hz et à une résolution de 256 lignes par image (soit 4 min 16 s d'acquisition). Les suivis cinétiques AFM dans ces conditions ont donc été réservés à des petits sur-refroidissements ($T_c > 155$ °C) ou des épaisseurs faibles (25 nm et moins), situations dans lesquelles la vitesse de cristallisation est suffisamment lente pour être suivie de cette manière.

3.5.4 Germination forcée

La technique de la germination forcée permet d'amorcer une cristallisation sur des films minces et ultraminces directement dans l'AFM à la température de cristallisation voulue. Une fois le film fondu et placé à la température de cristallisation adéquate, l'acquisition AFM débute et l'amplitude consigne est diminuée à 0, le temps d'un balayage aller-retour. La pointe trace alors une ligne dans le fondu. Cette ligne provoque un alignement artificiel des chaînes et une modification de l'équilibre du milieu, déclenchant ainsi la cristallisation. Les chaînes étant alignées dans le sens du balayage, et donc parallèlement au substrat, les cristaux résultant sont majoritairement sur la tranche (figure 3.6).

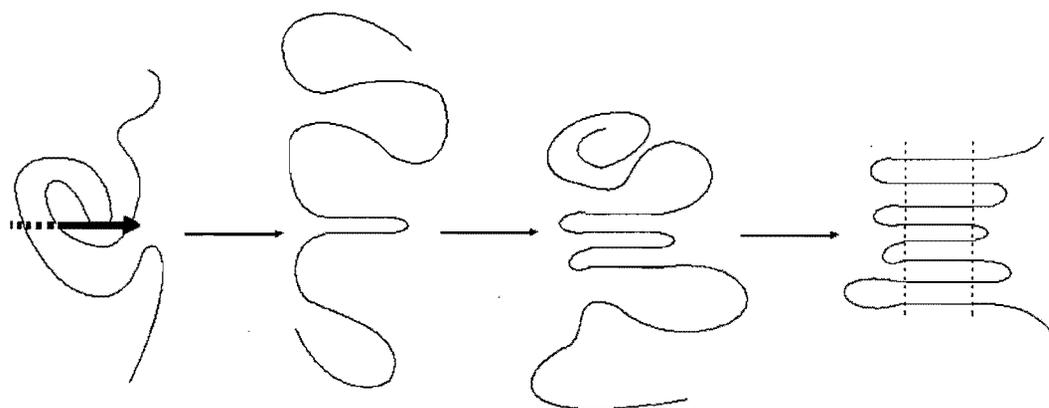


Figure 3.6 : Processus de la germination forcée. Le contact avec la pointe induit une orientation qui déclenche la germination.

3.6 Microscopie électronique en transmission

Les expériences de microscopie électronique en transmission ont été effectuées sur trois microscopes apparentés, deux 200 kV Jeol (Département de médecine dentaire de l'Université de Montréal et Laboratoire de microanalyse de l'Université Laval), ainsi qu'un microscope Tecnai-12 STEM (hybride balayage et transmission) 120 kV de l'Université de Akron (Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science). Ces microscopes ont été utilisés à des voltages de 80 et 120 kV.

Pour ces expériences, les films sont déposés sur des grilles de cuivre par la méthode de flottaison. Ces films, initialement placés sur une surface de mica recouverte d'une fine couche de carbone (cf 3.1.2) pour traitement thermique, sont rayés par une lame de scalpel, en définissant un quadrillage, chaque carreau ayant une largeur de 3 mm maximum. L'échantillon est alors plongé dans l'eau en maintenant un angle de 45 ° entre la surface de l'eau et celle de l'échantillon. L'eau vient alors s'insérer entre le mica hydrophile et le carbone hydrophobe en le séparant. Le film de polymère sur la couche de carbone flotte alors à la surface et peut être récupéré sur une grille de cuivre avant d'être séché pour l'analyse en TEM.

La plupart des échantillons n'ont subi aucun traitement supplémentaire d'ombrage, à part les échantillons de décoration au polyéthylène qui ont été ombrés par un mélange de platine et de carbone dans un évaporateur à carbone (Cressington, 108carbon/A).

La diffraction électronique¹⁹ a, quant à elle, posé quelques problèmes logistiques. Les échantillons utilisés comme tels subissent une très rapide dégradation due à une exposition à un faisceau très intense et focalisé directement sur la surface. Cette exposition engendre la fusion, puis la destruction du film, qui sous-entend une très courte survie des patrons de diffraction. Pour augmenter la durée de vie des échantillons, le voltage des microscopes a été augmenté de 80 à 120 kV et l'intensité diminuée jusqu'à la limite possible sans éteindre l'émission de la source (filament LaB₆). Si une partie du contraste est ainsi diminuée, la résolution des images et le temps de survie des patrons de diffraction sont augmentés. En effet, le nombre d'électrons qui traversent la surface est alors plus faible et leur vitesse plus grande; leur impact sur la stabilité du film en est amoindri.

L'acquisition des patrons de diffraction et des images TEM a été effectuée par caméra numérique (Université d'Akron et Laval) ou par négatif (Université de Montréal). Si la qualité de l'image est meilleure dans le cas des négatifs, le temps

d'exposition nécessaire du film au faisceau d'électrons est plus long, ce qui complique encore davantage les expériences de diffraction.

Les images et diffractions présentées au chapitre 6 ont été prises à un voltage de 80 kV. Celles présentées en annexe ont été prises à un voltage de 120 kV.

3.7 Calorimétrie différentielle à balayage

Les expériences de DSC ont été faites sur trois appareils distincts : un système Perkin-Elmer DSC7 et deux systèmes TA Instruments, un Q1000 (Laboratoire Wuest) et un Q2000, tout deux équipés d'un auto échantillonneur et d'un système de refroidissement permettant de tremper facilement les échantillons (compresseur à gaz pour le premier et circulation d'azote liquide pour le second). L'étalonnage des appareils a été vérifié avant chaque série d'expériences grâce à un standard d'indium. Les appareils TA ont été de plus étalonnés grâce à des échantillons de saphir.

Toutes les expériences de DSC ont commencé par une fusion complète de l'échantillon afin d'éliminer son histoire thermique. Suite à cette fusion, trois types d'expériences ont pu être menés : les balayages simples de caractérisation, les recuits en isotherme et le balayage modulé.

Les balayages simples de caractérisation couvrent une gamme de températures allant de 20 à 200 °C, à une vitesse de 10 °C/min, et permettent de caractériser les polymères utilisés dans cette étude et de déterminer leurs T_g et T_f de références. Ces expériences sont composés de plusieurs balayages successifs chacun se terminant par un maintien à l'état fondu (200 °C) durant 5 min pour effacer l'histoire thermique. Nous n'avons pas observé de signe de dégradation des échantillons à ces températures, conformément aux études d'analyses de thermogravimétries déjà existantes dans la littérature où aucune dégradation significative n'est relevée en dessous de 250 °C.^{20,21}

Les recuits sont effectués en descendant la température à partir de 200 °C (cette température a été maintenue durant quelques minutes) vers la température de cristallisation choisie, à une vitesse de 50 °C/min, et en demeurant à cette température pour une durée de 30, 60 ou 90 minutes, selon la température de cristallisation (30 min pour les températures de 110 °C et moins, 60 min pour des températures comprises entre 110 et 140 °C, et 90 min pour des températures au dessus de 140 °C). Puis, l'échantillon subit un balayage à 10 °C/min ou 0.5 °C/min (à titre de comparaison) jusqu'à 200 °C. Ces isothermes sont effectués en rafale, c'est-à-dire qu'une fois l'échantillon fondu, il sera ramené à une nouvelle température de cristallisation pour un nouveau cycle. La gamme de températures de cristallisation étudiée va de 90 à 170 °C (un isotherme est effectué chaque 5 °C entre ces deux extrêmes).

Le balayage modulé consiste en une rampe classique de chauffe sur laquelle est greffée une modulation. La modulation consiste en en une série de montées et descentes régulières de la température d'une amplitude de 0.5 °C environ (figure 3.7) superposée à la chauffe. Ces aller-retours constants permettent, à chaque transition observée, de vérifier si une chute de température permet ou non d'inverser le processus en cours dans la transition. Pour simplifier, cette technique permet de déterminer les comportements réversibles et non réversibles des transitions observées. Par cette technique, il est aussi possible de séparer deux événements se chevauchant sur une rampe classique de DSC et dont la nature est différente.

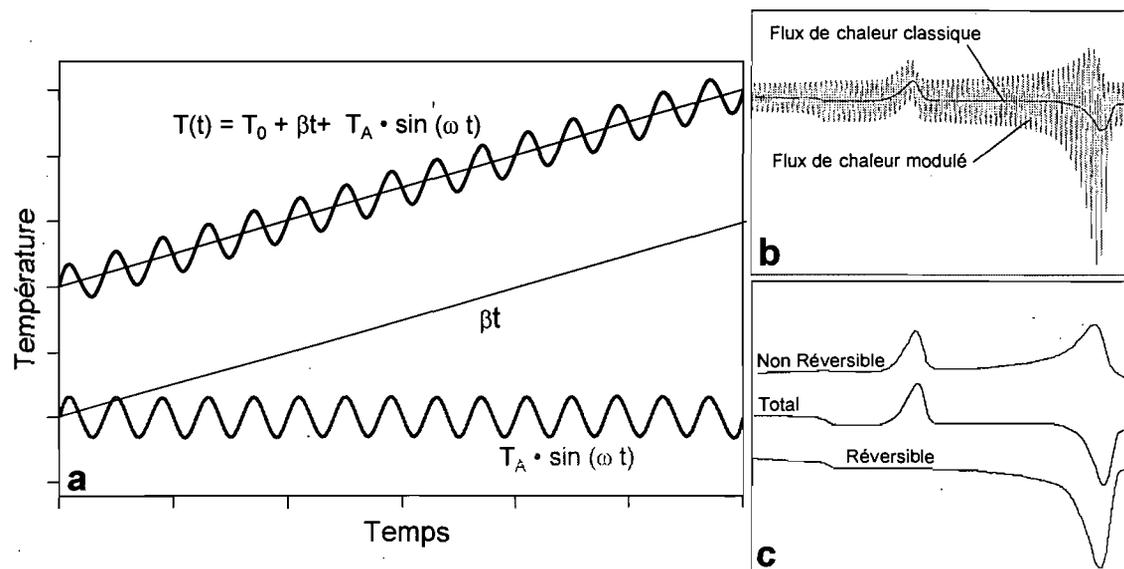


Figure 3.7 : (a) dissociation d'une rampe de DSC modulée permettant d'identifier ses composantes linéaire et sinusoïdale; (b) comparaison de la réponse en flux de chaleur d'une rampe classique et d'une rampe modulée; (c) séparation des trois signaux : réversible, non réversible et total, après démodulation du signal.

3.8 Décoration au polyéthylène

La décoration au polyéthylène est une technique de caractérisation de surface développée par Wittman et Lotz et présentée dans la littérature en 1982, puis expliquée plus en détails en 1985.^{22,23}

Son principe repose sur la faculté qu'ont les fragments de PE de longueur identique à cristalliser directement à partir de la phase vapeur sur une surface de manière pseudo-épitaxiale. La cristallisation épitaxiale est une situation dans laquelle un cristal croît sur un autre en alignant ses axes le long de ceux de son « substrat ». Dans le cas présent, on parle de pseudo-épitaxie car le cristal de PE s'aligne en fonction des repliements de chaînes du cristal polymère. Ces cristaux de PE étant fins et de taille

comparable, leur agencement permet de visualiser l'organisation des repliements de chaînes du cristal et de déterminer les secteurs.

D'un point de vue pratique, les échantillons à décorer sont placés sous vide dans un évaporateur. Le vide à atteindre est typiquement de 10^{-4} - 10^{-5} torr. Puis un PE de masse molaire et d'indice de polymolécularité faibles ($M_n = 15\,700\text{ g.mol}^{-1}$ et $IP = 1.10$) est vaporisé par chauffage dans un panier de tungstène chauffé à rouge-blanc par induction électrique. Les cristaux de PE se fractionnent et les repliements de chaînes se sectionnent, donnant naissance à des chaînes ayant toutes la même longueur correspondant à l'épaisseur de la lamelle, soit une masse d'environ $1\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Ces chaînes se déposent alors sur les substrats environnants et s'y alignent en formant des cristaux bâtonnets où les chaînes sont orientées perpendiculairement aux bâtonnets. Les chaînes ayant tendance à s'aligner le long des repliements de chaînes, les bâtonnets ont tendance à être alignés à la perpendiculaire des repliements.

Ces expériences ont débuté à l'Université de Akron, Ohio (Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science), dans les laboratoires du Pr. Stephen Cheng et avec l'aide du Dr. Jeong Kwang-Un, puis continuées à l'Université de Montréal. La différence de matériel utilisé et certaines difficultés dans la pratique des expériences et leur interprétation ne nous ont pas permis d'approfondir autant que prévu cette partie. Mais un certain nombre d'images seront néanmoins présentées dans un chapitre spécifique en annexe.

Références

- (1) Khéfacha, Z.; Mnari, M.; Dachraoui, M. *C. R. Chimie* **2002**, *5*, 149-155.
- (2) Berenguer, M.; Devine, R. Dans *freepatentsonline*; France Telecom: France, 2003.
- (3) Goloviatinskii, S.; Begounov, S. Dans *World Intellectual Property Organization*; IST Instant Surface Technology S. A.: Montagny-près-Yverdon, Switzerland, 1999.
- (4) Frank, C. W.; Rao, V.; Despotopoulou, M. M.; Pease, R. F. W.; Hinsberg, W. D.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F. *Science* **1996**, *273*, 912-915.
- (5) Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 2039-2045.
- (6) Shubert, D. W.; Dunkel, T. *Mater. Res. Innov.* **2003**, *7*, 314-321.
- (7) Lawrence, C. J. *Phys. Fluids* **1988**, *31*, 2786-2795.
- (8) Stange, T. G.; Evans, D. F.; Hendrickson, W. A. *Langmuir* **1997**, *13*, 4459-4465.
- (9) Reiter, G. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 186101-186104.
- (10) Pearce, R.; Vancso, G. J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5843-5848.
- (11) Pearce, R.; Vancso, G. J. *Polymer* **1998**, *39*, 1237-1242.
- (12) Schultz, J. M.; Miles, M. J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1998**, *36*, 2311-2325.
- (13) Pearce, R.; Vancso, G. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 2643-2651.
- (14) Singfield, K. L.; Hobbs, J. K.; Keller, A. *J. Cryst. Growth* **1998**, *183*, 683-689.
- (15) Wallerant, F. *Bulletin de la Société Française de Mineralogie* **1907**, *30*, 43.
- (16) Keller, A. *J. Polym. Sci.* **1959**, *39*, 151.
- (17) Binning, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- (18) Sheiko, S. S. Dans *New Developements in Polymer Analytics*; Schmidt, M., Ed.; Springer-Verlag: Berlin et Heidelberg, 1999; Vol. 151, pp 61-174.
- (19) Missell, D. L.; Brown, E. B. Dans *Electron Diffraction: an Introduction for Biologists*; Glauert, A. M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1987; pp 47-70.
- (20) Ma, X.; Yu, J.; Wang, N. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *44*, 94-101.
- (21) Ohkita, T.; Lee, S. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *100*, 3009-3017.

- (22) Wittmann, J. C.; Lotz, B. *Makromol. Chemie. Rapid. Comm.* **1982**, 3, 733-738.
- (23) Wittmann, J. C.; Lotz, B. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1985**, 23, 205-226.

Chapitre 4:

Chirality Information Transfer in Polylactides: From Main-Chain Chirality to Lamella Curvature

4.1 Résumé

La croissance cristalline du poly(L-lactide) et du poly(D-lactide) en films ultraminces a été suivie *in situ* par microscopie à force atomique à la suite d'une germination amorcée directement par la pointe de l'AFM. A partir de ce procédé, des lamelles sur la tranche courbées ont été observées. Le sens de la courbure de ces lamelles dépend de la chiralité de la chaîne; elles forment un S dans le cas du poly(L-lactide) et un Z dans le cas du poly(D-lactide). Ce phénomène peut être relié à une asymétrie entre les deux surfaces de repliements de la lamelle résultant de la différence de conformation hélicoïdale des deux énantiomères.

4.2 Abstract

The crystal growth of poly(L-lactide) and poly(D-lactide) ultrathin films was observed at high temperatures by *in situ* atomic force microscopy, following nucleation by the AFM tip. It was found that this process generates edge-on lamellae, growing with a curvature. Moreover the sense of curvature of the lamellae depends upon the chirality of the polymer chain; they grow with a S shape for the poly(L-lactide) and a Z shape for the poly(D-lactide), a phenomenon which could be related to an asymmetry in fold environment between the two surfaces of the lamellae resulting from different helical conformations between the two enantiomers.

4.3 Introduction

Poly(lactide)s are biodegradable and biocompatible polyesters produced from renewable carbon sources via cationic ring-opening polymerization.¹ They are found in three different enantiomeric forms: the D, the L and the meso. D and L poly(lactide)s, PDLA and PLLA, respectively, are semicrystalline polymers whereas the meso is amorphous.² Three crystalline states have been observed for PDLA and PLLA,³ depending on the crystallization conditions: the α phase has been observed from solution or melt crystallization, whereas β and γ phases have been found in melt extruded fibers or upon stretching⁴.

The α form has been found by X-ray diffraction to have a pseudo-orthorhombic $P2_12_12_1$ unit cell with parameters $a = 1,07$, $b = 0,645$ and $c = 2,78$ nm,⁵⁻⁷ its chains being arranged in a 10_3 helical conformation.⁸⁻¹⁰ Solution grown crystals of that state are lozenge shaped whereas crystals grown from the melt are hexagonal. Two different kinds of sectors have been identified in hexagonal crystals: four (110) sectors, equivalent to the four sectors of the lozenge shaped crystals, and two (200) sectors.¹¹⁻¹⁴

The influence of chirality, which is a molecular scale feature, on the macroscopic properties has been the subject of several studies. Nandi and Vollhardt¹⁵ have reviewed the case of low molecular weight enantiomers, and shown the chiral discrimination occurring in, for example, amine amphiphiles prepared in monolayers and visualized by Brewster angle microscopy; the direction of the main growth axes bears a mirror image relationship for the enantiomers. Actually, this case is not very different from the initial observation of Pasteur, concerning tartaric acid crystals.¹⁶ Similar examples of chiral discrimination have been found with phospholipids which exhibit condensed phase domains curving in opposite directions (clockwise and anticlockwise) for the two enantiomers, while the racemic mixture shows no curvature.¹⁵ In the case of macromolecular crystals, lamellar twisting has been correlated with the chain chirality; in silk fibroin, for example, the crystal twist can be linked to the chirality of the peptide residue of the chain.¹⁷ In synthetic polymers, Brown et al. have observed, in the case of a

chiral polymer (poly(epichlorohydrin)), a link between the lamellar twist, which conducts to the banding of the spherulites, and the polymer chirality.¹⁸ As a second example with synthetic polymers, Li et al. have shown, for a series of chiral polyesters, that all crystals have the same twist, and changing the handedness of the chiral center reverses the lamellar twist.¹⁹⁻²¹ In that context, Lotz and Cheng²² have proposed, following Keith and Padden,^{23,24} that the curvature of polymer crystals is a consequence of chain folding, steric hindrance or chain tilt,²⁵ these parameters being influenced by the helical arrangement of the polymer (which is, in turn, controlled by the polymer chirality).

In this communication, crystalline lamellae grown from ultrathin films of polylactide are observed by in situ AFM. It will be shown that PLLA and PDLA give rise to different curvatures depending on their molecular chirality.

4.4 Experimental section

Poly(L-lactide) was provided from Polyscience Inc. and poly(D-lactide) from Purac Inc.; both were used without further purification. Their molecular weights were determined by gel permeation chromatography using a Wyatt light scattering detector: $M_n = 120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and polydispersity (PD) = 1.30 for the poly(D-lactide); $M_n = 110\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and PD = 1.26 for the poly(L-lactide). The glass transition temperatures and melting points were determined using a Perkin Elmer DSC-7 apparatus. For PLLA, T_g (midpoint) = 57 °C and T_f (maximum of the peak) = 176 °C; for PDLA, $T_g = 56$ °C and T_f (maximum of the peak) = 180 °C. Scan rate of 10 °C/min after quenching from the melt.

Ultrathin films were prepared by spin coating at a rotation speed of 3000 rpm during 20 s, following an acceleration of 4000 rpm/s, using a Headway Research Inc. EC-101 apparatus. Dichloromethane was used as solvent. The film thickness was controlled by the solution concentration; concentrations from 2 up to 20 mg/ml were used to obtain thicknesses ranging between 5 and 100 nm. The films were cast onto cleaned Si substrates (p-type single side polished (100) silicon wafers). The wafers were cleaned by immersion in nitrohydrochloric acid for 1 h in an ultrasonic bath to remove any organic contamination and to hydroxylate the native oxide layer, thus making the surface hydrophilic. The substrates were then rinsed with distilled water and dried by spin coating for 40 s at 3000 rpm, before treatment in a plasma cleaner (Harrick PDC-32G) at 18 W for 20 s. To keep a solvent-saturated atmosphere around the sample and to allow uniform evaporation, a glass dome was placed on top of the sample area during spin-coating. Film thicknesses were measured by atomic force microscopy.

A Nanoscope III Multimode AFM apparatus (Digital Instrument (DI)), operated in tapping mode and equipped with a high-temperature heating accessory (DI), was used to capture images during isothermal crystallization at various temperatures. A JVH scanner was used (maximal scan size 130 x 130 μm) with silicon nitride probes (Nanosensor).

Spin coated samples were melted in the AFM stage at 185 °C for 2 min. Then, the stage temperature was decreased to the chosen crystallization temperature. The surface was observed with a scan size of 50 x 50 μm , and zoomed to observe more accurately some details. The scan rate was 1 Hz. Nucleation was induced by decreasing suddenly the AFM probe amplitude set-point along one line to initiate a contact.

In the crystallization experiments, two parameters were varied: the film thickness (between 5 and 100 nm) and the crystallization temperature (between 125 and 165 °C). The latter was chosen to cover an interval containing the fastest crystallization rate, which was determined, from optical microscopy, to be at 135 °C.

4.5 Results

Figure 4.1 shows a series of AFM height pictures obtained with a PLLA film of 15 nm in thickness, kept at 145 °C.

Fig. 4.1.a shows the polymer surface shortly after the nucleation, initiated in the middle of the picture; the nucleation horizontal line is surrounded by flat-on and edge-on lamellae perpendicular to the line. On Figs. 4.1.b, c, d, we see more clearly the intertwining of flat-on and edge-on lamellae, growing with time (from Fig. 4.1.b to Fig. 4.1.d). In some instances, flat-on lamellae are initiated by the middle line and grow parallel to the edge-on lamellae; in other instances, the flat-on lamellae are initiated by the edge-on lamellae, as indicated in Fig. 4.1.c, d, by the arrows. The edge-on lamellae are growing in both directions, up and down, and quickly exhibit a S-shape curvature.

Fig. 4.1 is representative of the morphology observed for all the films investigated and for all crystallization temperatures (but the kinetics varies greatly with the temperature). The only variation between the different thicknesses and crystallization temperatures is the density of edge-on lamellae. In all cases, the growth of edge-on lamellae stops at 10-20 μm from the nucleation point. In the case of low lamella density, the edge-on crystal growth is stopped by the flat-on crystal expansion which “strangles” them; in the case of high lamella density, the edge-on crystal growth stops because of the presence of lamellar collision due to their curvature.

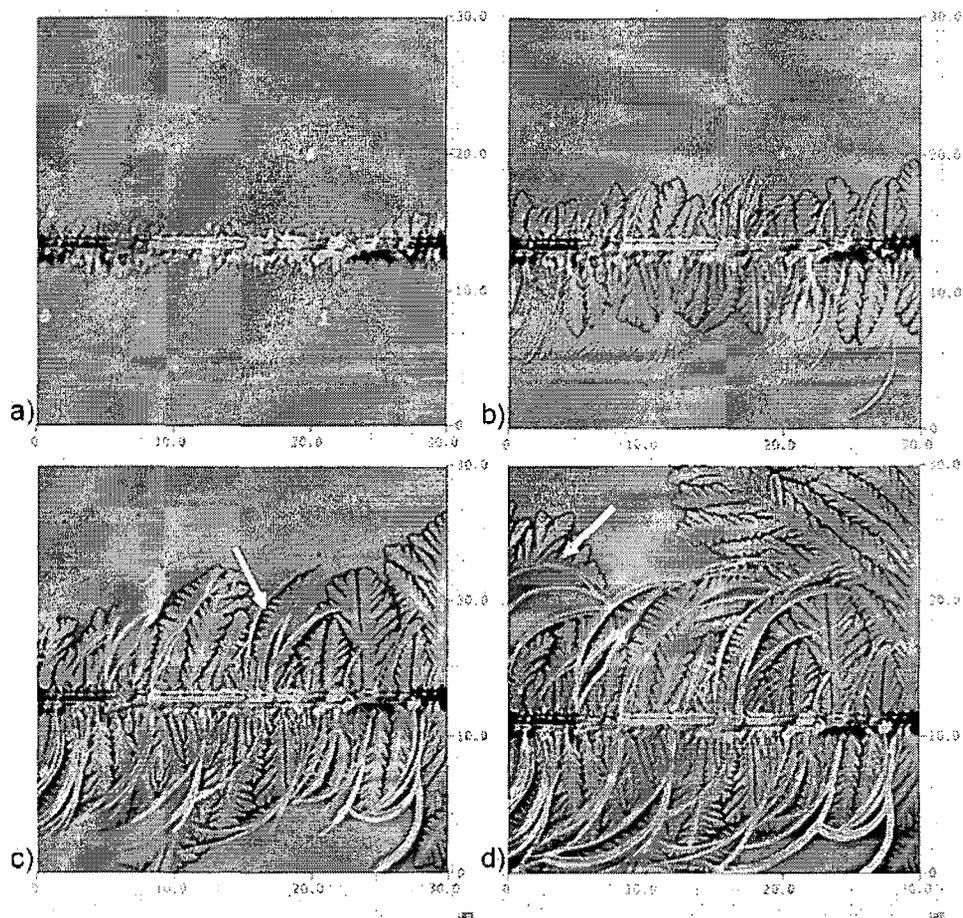


Figure 4.1: PLLA film with a thickness of 15 nm crystallized at 145 °C. The capture window has a 50 x 50 μm dimension. (a) has been taken 4 min 16 s, (b) 8 min 32 s, (c) 17 min 04 s, (d) 42 min 40 s after nucleation. Edge-on crystals appear as curved S-shaped white threads.

If we now compare the lamellar edge-on morphology found after crystallization of PLLA and PDLA for the same conditions of crystallization, there is a very distinct difference. For example, on Figure 4.2, two AFM pictures are depicted for two samples crystallized at 145 °C, for films having similar thicknesses, i.e., 14 and 16 nm.

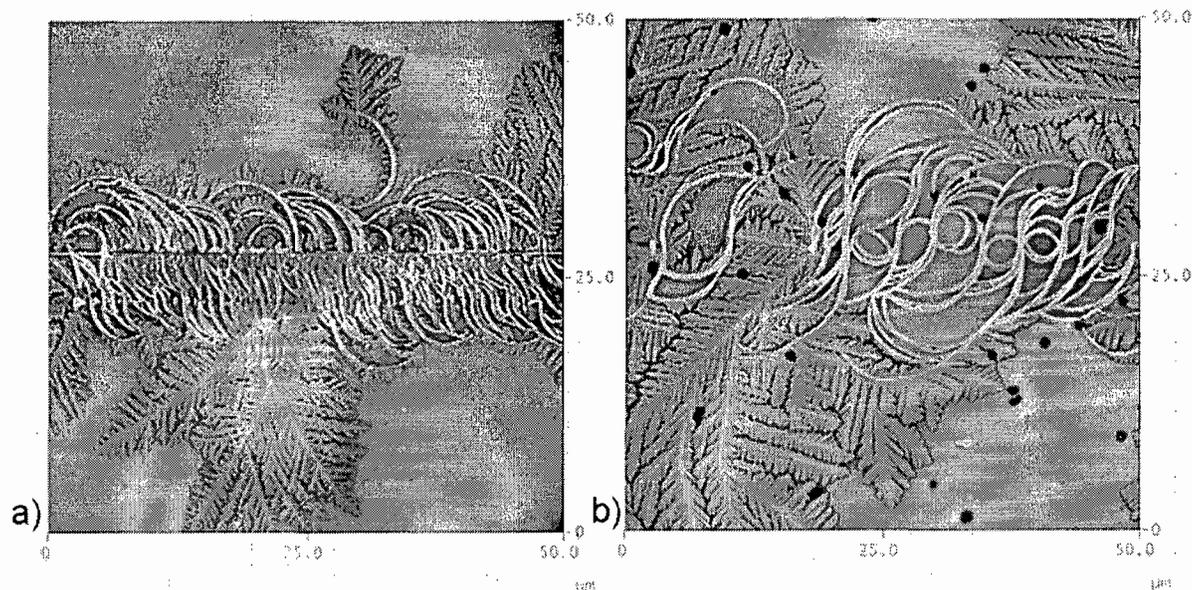


Figure 4.2: (a) 16 nm thick Poly(D-lactide) film crystallized at 145°C, (b) 14 nm thick Poly(L-lactide) film crystallized at 145 °C. The two pictures exhibit edge-on and flat-on crystallizations. PDLA shows Z-shaped edge-on crystals and PLLA S-shaped edge-on crystals.

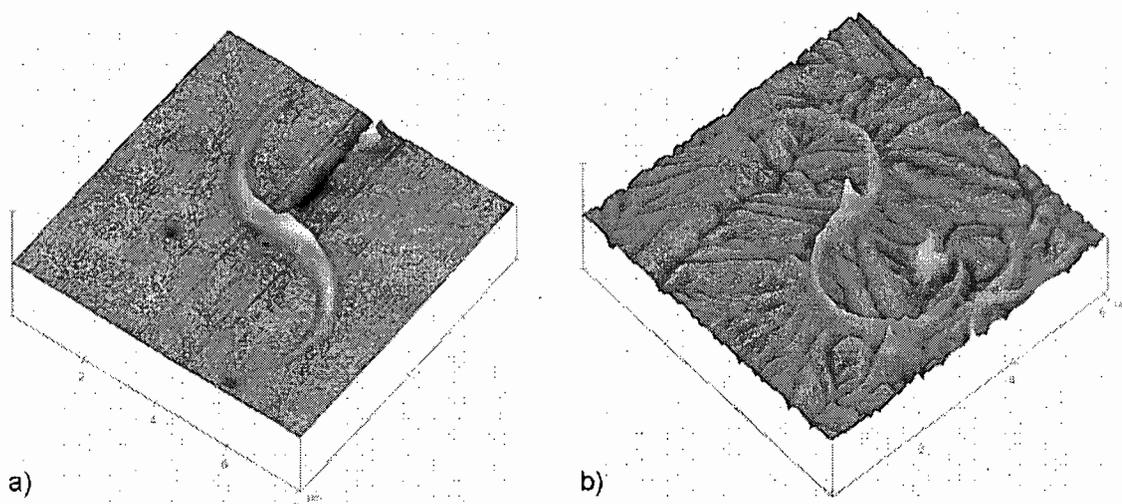


Figure 4.3: 3-D pictures of single edge-on lamellae in (a) PLLA 15 nm film crystallized at 160 °C (8 x 8 μm) and (b) PDLA 15 nm film crystallized at 125 °C (6 x 6 μm).

At first sight, the two polymers exhibit exactly the same morphology, i.e., a bunch of edge-on lamellae irradiating from the nucleation line, surrounded by flat-on lamellae. However, a closer examination reveals that the curvature of the edge-on lamellae differs in these two cases. In PLLA, the edge-on lamellae exhibit a S shape whereas, in PDLA, the edge-on lamellae have a Z shape. This difference is seen at all temperatures and thicknesses investigated here.

Figure 4.3 shows a close up view in three dimensions of the two types of characteristic and isolated edge-on lamellae. Fig. 4.3.a exhibits an edge-on lamella which emerges from the melt before the crystallization of any flat-on lamella. On Fig. 4.3.b, we observe an edge-on lamella which emerges, surrounded by flat-on lamellae. In this case, the crystallization temperature was lower than in Fig. 4.3.a and, therefore, the lamella was quasi instantly surrounded by flat-on dendritic crystals. But we can easily observe the edge-on lamella which emerges that time from the flat-on lamella. Using electron diffraction, it was verified that the crystal structure of PLLA and PDLA is the same.

It was not possible to verify the behavior of the racemic PLLA/PDLA mixture because it forms a stereocomplex, having a melting temperature 55 °C above that of pure PLLA and pure PDLA, and having a different crystal structure.^{26,27}

4.6 Discussion

The occurrence of lamellar twisting in polymer crystallization has been observed in several synthetic polymers. Even in polyethylene, it has been established that, in spherulites, dominant lamellae adopt an S-shaped profile.²³ This phenomenon appears to be more frequent with chiral polymers since their spherulites are frequently banded, implying that their lamellae twist. The most enlightening example is that of poly(epichlorohydrin). In a first study, Singfield and Brown have demonstrated that the spherulites of pure poly(S-epichlorohydrin) or poly(R-epichlorohydrin) are banded contrary to the spherulites of the stereoblock copolymers or the polyenantiomer blends, which are non banded. The banding and the associated lamellar twist can be correlated with the presence of chirality.²⁸ A second study, based on AFM surface observations of the spherulites, has permitted to show a correlation between the chiral conformation of the polymer and the sense of twisting.¹⁸ In this case, the chirality is clearly at the origin of lamellar twisting and twisting direction. Similarly, with chiral polyesters, Li et al. have shown that the change of the handedness of the chiral center produces a reversal of the lamellar twist.¹⁹⁻²¹

The origin of lamellar twisting has been the subject of long-standing discussions. Basically, two explanations are currently considered: in the first one, the twisting is the global result, at least in polyethylene, of a succession of isochiral screw dislocations, with each screw dislocation contributing to the overall twist.²⁹⁻³¹ However, there are more and more evidence against this explanation. For example, in poly(epichlorohydrin), Saracovan et al.³² have observed the coexistence of both right and left handed screw dislocations in the two enantiomers (R and S), randomly. Recently, Xu et al.³³ have observed during the lamellar growth of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) lamellar twisting and screw dislocations using in situ AFM. The screw dislocations appear to be at the origin of the lamellar branching, but the lamellae twist before screw dislocations appear. This observation demonstrates

that screw dislocations are not necessarily the cause of lamellar twisting in banded spherulites.

The second explanation, which is initially due to Keith and Padden,^{23,24} ascribes the twisting observed to the presence of unbalanced surface stresses between the two surfaces of the lamella. Chain tilt, difference in fold volume or asymmetry in fold environment (between the top and the bottom of the lamellae) could be at the origin of the stress unbalanced repartition. This explanation seems the more reasonable one at this moment, in view of all evidence available.²²

In the present study, the motion of the AFM tip in contact with the amorphous film aligns chains along the probe scanning direction. That artificial alignment induces the nucleation with chains oriented parallel to the substrate, leading to an edge-on crystallization (the flat-on crystals have their chains perpendicular to the surface). Kikkawa et al.¹² have demonstrated that the edge-on polylactide lamellae grow along the b axis, the c axis being obviously parallel to the plane of the substrate.

In the edge-on crystals, the lamellar curvature radius depends on the temperature, as will be reported in a future paper, but its direction only depends on the chirality. The correlation between the chirality of the chain and the helix conformation is well established; it is quasi-universal according to Ref. 22. However, the correlation between chirality and the sense of curvature (or twisting) of the lamellae is not general. It has been observed in a certain number of cases, i.e., with poly(epichlorohydrin)s, but not in others.²² For example, poly(3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate), which both exhibit a left handed chain helix, lead to right and left handed lamellar twisting, respectively.³² Similarly, polyesters with the same configuration of the chiral moiety but attached to paraffinic moieties with different lengths display right or left-handed twist, depending on the paraffin segment length.³⁴ The case of polylactides is, in that context, an interesting example.

What can be in this case the physical origin of the curvature? In the context of Keith and Padden's suggestion, the observed edge-on lamellae can be considered as "half-lamellae", and the curvature the result of a different behavior of the two halves of the same lamella splitted along its center, induced by a stress unbalanced repartition.²³ It has been shown that the two half-lamellae resulting from a splitted lamella bend in different directions, as do the edge-on lamellae shown in Figs. 4.2 and 4.3. However, the chain tilt cannot be considered as the origin of the unbalanced stress in this case, and another explanation must be sought.

In the literature, nylon 6,6 is one of the most interesting case, in which the number of repeat units in the crystal is determined by the lamellar thickness and can affect the final configuration of the fold.³⁵ Three different configurations are possible: one where the folding on both sides of the lamellae are made of acid groups, one where both sides of the lamellae are made of amine groups and, finally, one where one side exhibits amine folding and the other acid folding. The last case induces a lamellar scrolling due to a surface stress difference between the two sides. In the case of polylactides, the two polyenantiomers have the same chemical structure on both sides, but the sense of rotation of the chain helix is different. This difference presumably changes the exit angle of the chain fold from one polyenantiomer to the other, and from one side to the other, creating an unbalanced surface stress between the two sides, and causing the curvature.

In conclusion, the crystallization of thin polylactide films reveals a clear correlation between chain chirality and the macroscopic shape of edge-on crystals. The chirality leads to a lamellar curvature with a specific direction: with a S-shape in the case of PLLA and a Z-shape in the case of PDLA. This is another example demonstrating that the study of thin and ultrathin polymer films can reveal information on the crystallization characteristics of polymers which cannot be obtained in thick films or bulk phase.³⁶

References

- (1) Ray, S. S.; Okamoto, M. *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, *24*, 815-840.
- (2) Sarasua, J. R.; Prud'homme, R. E.; Wisniewski, M.; Borgne, A. L.; Spassky, N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3895-3905.
- (3) Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8909-8919.
- (4) Puiggali, J.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8921-8930.
- (5) Aleman, C.; Lotz, B.; Puiggali, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4795-4801.
- (6) Miyata, T.; Masuko, T. *Polymer* **1998**, *39*, 5515-5521.
- (7) Hoogsteen, W.; Postems, A. R.; Pennings, A. J.; tenBrinke, G.; Zugenmaier, P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 634-642.
- (8) Miyata, T.; Masuko, T. *Polymer* **1997**, *38*, 4003-4009.
- (9) Sasaki, S.; Asakura, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8385-8390.
- (10) Kang, S.; Hsu, S. L.; Stidham, H. D.; Smith, P. B.; Leugers, M. A.; Yang, X. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4542-4548.
- (11) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 350-356.
- (12) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Fujita, M.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1822-1831.
- (13) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Fujita, M.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 940-945.
- (14) Fujita, M.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1301-1307.
- (15) Nandi, N.; Vollhardt, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4033-4075.
- (16) Pasteur, L. *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *24*, 442-459.
- (17) Lotz, B.; Gonthier-Vassal, A.; Brack, A.; Magoshi, J. *J. Mol. Biol.* **1982**, *156*, 345-357.
- (18) Singfield, K. L.; Klass, J. M.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8006-8015.

- (19) Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Harris, F. W.; Chien, L.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4558-4561.
- (20) Li, C. Y.; Ge, J. J.; Bai, F.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Chien, L.; Lotz, B.; Keith, H. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3634-3641.
- (21) Li, C. Y.; Jin, S.; Weng, X.; Ge, J. J.; Zhang, D.; Bai, F.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B.; Chien, L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5475-5482.
- (22) Lotz, B.; Cheng, S. Z. D. *Polymer* **2005**, *46*, 577-610.
- (23) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Polymer* **1984**, *25*, 28-42.
- (24) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7776-7786.
- (25) Lovinger, A. J.; Keith, H. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8541-8542.
- (26) Brizzolara, D.; Cantow, H. J.; Diedrichs, K.; Keller, E.; Domb, A. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 191-197.
- (27) Tsuji, H.; Hyon, S.; Ikada, Y. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2940-2946.
- (28) Singfield, K. L.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1290-1297.
- (29) Bassett, D. C.; Hodge, A. M. *Polymer* **1978**, *19*, 469-472.
- (30) Bassett, D. C.; Hodge, A. M. *Proc. R. Soc. London* **1979**, *A359*, 121.
- (31) Bassett, D. C.; Hodge, A. M. *Proc. R. Soc. London* **1981**, *A377*, 61.
- (32) Saracovan, I.; Cox, J. K.; Revol, J. F.; Manley, R. S. J.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 717-725.
- (33) Xu, J.; Guo, B.; Zhang, Z.; Zhou, J.; Jiang, Y.; Yan, S.; Li, L.; Wu, Q.; Chen, G.; Schultz, J. M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4118-4123.
- (34) Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Weng, X.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Chien, L.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2462-2463.
- (35) Cai, W.; Li, C. Y.; Li, L.; Lotz, B.; Keating, M.; Marks, D. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 600-605.
- (36) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. In *Soft Materials*; Dutcher, J. R.; Marangoni, A. G., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, N. Y, 2005; pp 39-71.

Chapitre 5:

Crystallization of Ultrathin Films of Polylactides: From Chain Chirality to Lamella Curvature and Twisting

5.1 Résumé

La cristallisation de films ultraminces (15 nm) de poly(L-lactide) (PLLA) et de poly(D-lactide) a été suivie *in situ* par microscopie à force atomique entre 125 et 160 °C. Grâce à une technique de germination forcée, des lamelles sur la tranche présentant une courbure, qui dépend de la chiralité de la chaîne polymère, ont été observées. Ces lamelles forment un S dans le cas du PLLA et un Z dans le cas du PDLA. Ce comportement a également été observé par TEM sur des films cristallisés dans des conditions comparables mais sans induction externe de germination. La diffraction électronique a montré que la maille cristalline des deux énantiomères est équivalente. Pour la première fois, une relation a été établie entre la chiralité moléculaire de la chaîne polylactide et son comportement macroscopique. De plus, le sens de la courbure des lamelles sur la tranche peut être relié au sens de la torsion des lamelles dans les sphérolites annelés et la variation du rayon de courbure en fonction de la température peut être comparée à la distance entre les anneaux de ces sphérolite. Ces observations s'expliquent par le modèle de Keith et Padden où les lamelles courbées sur la tranche peuvent être considérées comme des demi-lamelles qui, une fois associées ensemble, conduisent à une lamelle à torsion hélicoïdale.

5.2 Abstract

The crystallization of poly(D-lactide) (PDLA) and poly(L-lactide) (PLLA) in ultrathin films (15 nm) has been followed between 125 and 160 °C using in situ atomic force microscopy. Using a forced nucleation technique, edge-on lamellae were observed, showing a curvature which is related to the polymer chirality. In the case of PLLA, the lamellae are S-shaped, contrary to the PDLA lamellae which are Z-shaped. This behavior was also observed on TEM pictures of PLLA and PDLA films crystallized in the same conditions, without any external nucleation. As shown by electron diffraction patterns, the crystalline unit cell of the two enantiomers is identical. For the first time, a relationship has been established between the molecular chirality of poly(lactide)s and their macroscopic behavior. Moreover, the direction of curvature of the lamellae can be linked with the sense of twisting of the poly(lactide) lamellae in banded spherulites, and the temperature dependence of the radius of curvature can be correlated with the distance between the extinction rings. Those observations are consistent with Keith and Padden's model since the curved crystals in ultrathin films can be considered as "half-lamellae", which give, when associated together, twisted complete lamellae.

5.3 Introduction

From Pasteur until today, the link between molecular chirality and crystalline morphology has intrigued scientists.¹ If a correlation in the case of small molecules is now well established, in which a dissymmetric behavior of crystals is a common feature, macromolecules represent a greater challenge. The diversity of macromolecular architectures and crystalline morphologies, and the particular arrangement of the chains inside the lamellae are some of the factors that contribute to make this case more elusive.

In polymers, the most notorious example is the observation of twisted lamellae in polyethylene spherulites, which is not a chiral polymer, conducting to extinction rings. For chiral polymers, the best example is that of poly(epichlorohydrin) in which the rotational sense of lamellar twisting in spherulites has been correlated with the main-chain chirality,²⁻⁴ i.e., the right-handed polymer gives a crystallite rotating clockwise, and the left-handed polymer gives a crystallite rotating counterclockwise.

The origin of lamellar twisting has been the subject of several studies, and two main explanations are generally considered. In the first one, Bassett et al. proposed that the twists result from the sum of isochiral screw dislocations.⁵ However, Xu et al., for example, observed in real time the onset of twisting before the appearance of any screw dislocation,⁶ and therefore, this explanation is often challenged. In the second explanation, Keith and Padden proposed that the phenomenon is due to an unbalanced surface stress repartition.^{7,8} The lamella can be described as made of two welded half-lamellae, each one trying to scroll in an opposite direction, leading to a complete twisted lamella. The scrolling of the half-lamella is due to a surface stress difference between the two fold surfaces caused by different factors like the chain tilting in the case of polyethylene,⁷ the chemical structure of the chain folds in the case of polyamide 6,6,⁹ or the main-chain chirality in the case of biopolymers.¹⁰

In a previous communication,¹¹ we have shown that, in ultrathin films of poly(lactide)s, a chiral polyester, different morphologies are observed for the two enantiomers. The edge-on lamellae are S-shaped in the case of poly(L-lactide) (PLLA) but Z-shaped in the case of poly(D-lactide) (PDLA). If the edge-on lamellae are identified as Keith and Padden's half-lamellae, the same sort of curvature, different for PDLA and PLLA, is expected in lamellae crystallized in the bulk, in the form of twisted lamellae conducting to banded spherulites. It is one of the purposes of this paper to verify this hypothesis. We will also show that the curvature observed in ultrathin films by atomic force microscopy (AFM), after a forced nucleation, can also be seen by transmission electron microscopy (TEM) on ultrathin film and by polarized optical microscopy (POM) on thick samples, without resorting to a forced nucleation.

Poly(lactides) are biodegradable and biocompatible polyesters synthesized via ring-opening polymerization from renewable carbon sources.¹² The repeat unit of the polymer contains an asymmetric carbon: the D and L enantiomeric forms, containing, respectively, only R or S asymmetric carbon atoms, are semicrystalline and exhibit three different crystalline states. The α phase, observed from solution and melt crystallization, is the most common, whereas the β and γ phases are generated from extrusion or stretching.¹³ The crystalline unit cell of the α phase is pseudo-orthorhombic with parameters $a = 1.07$, $b = 0.62$ and $c = 2.88$ nm, and the chains are arranged in a 10_3 helical conformation.¹⁴ The helix is left-handed in the case of PLLA and right-handed in the case of PDLA.

5.4 Experimental Part

5.4.1 Materials

Poly(L-lactide) was provided from Polyscience Inc. and poly(D-lactide) from Purac Inc.; both were used without further purification. Their molecular weights were determined by gel permeation chromatography using a Wyatt light scattering detector: $M_n = 120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and polydispersity (PD) = 1.30 for the poly(D-lactide); $M_n = 110\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and PD = 1.26 for the poly(L-lactide). Glass transition temperatures and melting points were determined using a Perkin Elmer DSC-7 apparatus. For PLLA, T_g (midpoint) = 57 °C and T_f (maximum of the peak) = 176 °C; for PDLA, $T_g = 56\text{ °C}$ and $T_f = 180\text{ °C}$. Polyethylene glycol was provided from Aldrich Chemical Co. Inc. ($M_v = 100\,000\text{ g/mol}$) and used without further purification.

5.4.2 Sample Preparation

Ultrathin films were prepared by spin coating at a rotation speed of 3000 rpm for 20 s, following an acceleration of 4000 rpm/s, using a Headway Research Inc. EC-101 apparatus. Dichloromethane was used as solvent. The film thickness was controlled by the solution concentration; concentrations from 1 up to 20 mg/mL can be used to obtain thicknesses ranging between 5 and 100 nm. The thickness of 15 nm was obtained with concentration of 3 mg/mL. The films were cast onto cleaned Si substrates (p-type single side polished (100) silicon wafers) for the AFM observation. The wafers were cleaned by immersion in nitrohydrochloric acid for 1 h in an ultrasonic bath to remove any organic contamination and to hydroxylate the native oxide layer, thus making the surface hydrophilic. The substrates were then rinsed with distilled water and dried by spin-coating for 40 s at 3000 rpm, before treatment in a plasma cleaner (Harrick PDC-32G) at 18 W for 20 s. To keep a solvent-saturated atmosphere around the sample and to allow a uniform evaporation, a glass dome was placed on top of the sample area during spin-coating. Film thicknesses were measured by atomic force microscopy. In the case of

TEM observations, ultrathin films were spin-coated on freshly cleaved mica covered by a carbon layer (108 carbon/A, Cressington Carbon Coater).

Thick films were prepared by solvent evaporation in dichloromethane on microscope glass slides. The thickness of the film was controlled by the concentration of the solution.

5.4.3 Atomic Force Microscopy (AFM)

A Nanoscope III Multimode AFM apparatus (Digital Instrument (DI)), operated in tapping mode and equipped with a high-temperature heating accessory (DI), was used to capture images. A J VH scanner was used (maximal scan size 130 x 130 μm) with silicon nitride probes (MikroMasch and Nanosensor).

Spin-coated samples, previously fractionated into small square areas and glued onto steel pucks, were melted in the AFM stage at 185 °C for 2 min. Then, the stage temperature was decreased to the chosen crystallization temperature (between 110 and 165 °C). The surface was observed with a scan size of 50 x 50 μm , and zoomed to observe more accurately some details. During the whole process, the AFM probe was maintained at the same temperature as the sample to avoid any condensation. The scan rate was 1 Hz. Nucleation was induced by decreasing suddenly the AFM probe amplitude set-point along one line to initiate a contact. Height, amplitude, and phase were collected simultaneously. Each sample was used only once, at one temperature. Edge-on lamellar densities were obtained by counting the number of lamellae enumerated along the nucleation line and dividing by the length of this line; averages of three repetitive experiments are reported. The radii of curvature were measured with the Image-Pro Plus 5.1 software by tracing a circle along the curvature of the observed lamellae. The radii reported in this study are the average of between 25 and 40 measurements, depending on the crystallization temperature (increasing the temperature decreases the number of observed lamellae).

5.4.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)

A JEOL JEM-2010 transmission electron microscope operating at 80 kV was used for the TEM and electron diffraction experiments. The films were melted 10 min at 185 °C and crystallized on mica at the desired temperature in a THMS-600 Linkam hot stage connected to a TMS 94 temperature controller. After crystallization, samples (on mica) were placed on an aluminum sheet previously cooled in liquid nitrogen, quickly decreasing the temperature below the glass transition and freezing the sample. The films were separated from the mica by floating them in water and they were transferred on copper grids for observation.

5.4.5 Polarized Optical Microscopy (POM)

An Axioskop 2 and an Axioskop 40 from Carl Zeiss, equipped for polarized microscopy, were used to observe thick films. The films (10 μm thick, obtained from solvent casting) were melted at 185 °C between two glass slides for 10 min in a THMS-600 Linkam hot stage connected to a TMS-94 temperature controller. The temperature was decreased slowly (0.5 °C/min) at 160 °C and maintained for 1 h. Then, the temperature was slowly decreased to the chosen crystallization temperature (between 110 and 150 °C). Pictures were taken with a Micropublisher 3.3 camera from Q-Imaging and analyzed with the Image-Pro Plus 5.1 software. The rotation experiments were done with a custom-made goniometer installed on the microscope stage. The samples were observed during a rotation around the Y-axis, and the position of the extinction ring was followed. During those experiments, the two polarizers were tilted at, respectively, -45° and 45 ° of the Y-axis, permitting an observation at 45° of the maltese cross extinction area.

5.5 Results and Discussion

5.5.1 Edge-On Behavior

a) AFM Observations

In a short communication, we have recently shown that, following a forced nucleation with an AFM tip, ultrathin films of poly(D-lactide) and poly(L-lactide) behave differently.¹¹ In both cases, the contact between the tip and the melted sample creates a chain alignment parallel to the substrate conducting to edge-on lamellae (surrounded by a sea of flat-on lamellae), and the lamellae are curved, as is normally the case in the literature.¹⁵ However, the sense of curvature is different for PLLA and for PDLA. In the first case, the edge-on lamellae exhibit a S-shape, whereas in the second one, they show a Z-shape.

Figure 5.1 shows AFM pictures of several 15 nm thick films of PLLA (Figures 5.1.a-c) and PDLA (Figures 5.1.d-f) crystallized at specific temperatures (125 °C for Figures 5.1.a,d, 145 °C for Figures 5.1.b,e, 160 °C for Figures 5.1.c,f). In each case the crystallization was nucleated by a contact line between the film and the AFM tip which can be seen at the center of each picture, with the formation of edge-on lamellae surrounded by flat-on lamellae.

For this film thickness (15 nm) and range of crystallization temperatures (from 125 to 160 °C), the flat-on lamellae are systematically dendritic. They are, in some cases, nucleated directly by the contact line (arrows in Figure 5.1.e) or, in others, by the edge-on lamellae (arrows in Figure 5.1.b). At 125 °C (Figures 5.1.a,d), the lamellar thickness is close to the film thickness and, therefore, the contrast on the AFM height image is poor. Since the lamellar thickness increases with the temperature, the contrast also increases from 125 to 160 °C (Figure 5.1.a vs Figure 5.1.c).

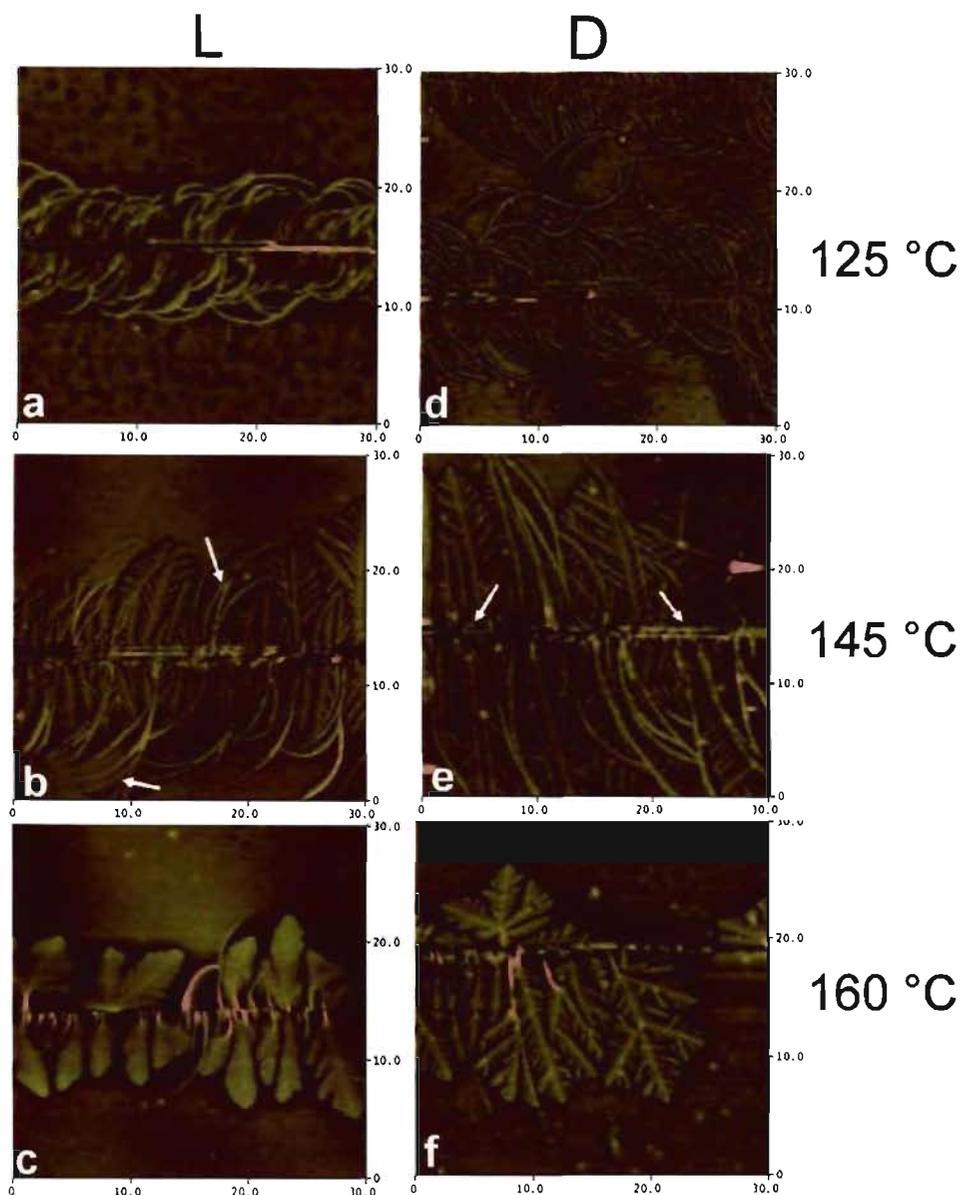


Figure 5.1: AFM pictures of ultrathin films (30 x 30 μm) of PLLA (a, b, c) and PDLA (d, e, f), all 15 nm thick and crystallized via the forced nucleation technique. (a) and (d) were crystallized at 125 °C, (b) and (e) at 145 °C, and (c) and (f) at 160 °C.

The edge-on lamellae are nucleated directly from the contact line and grow perpendicularly to that line. They quickly exhibit a curved shape, and the sense of the

curvature depends only on the chain chirality, S-shaped for the PLLA (Figures 5.1.a-c) and Z-shaped for PDLA (Figures 5.1.d-f).

The density of edge-on lamellae decreases increasing the temperature, as seen qualitatively in Figure 5.1, and quantitatively in Figure 5.2.a. This is a well-known effect predicted by all nucleation theories:^{16,17} nucleation is more efficient at low temperatures than at high temperatures.

The radius of curvature increases with the temperature, as seen in Figures 5.1 and 5.2.b. Below 130 °C, the high nucleation density forces the lamellae to grow perpendicular to the nucleation line, conducting to close-packed structures from which grow the flat-on lamellae (Figures 5.1.a,d). Because of the combined effect of high nucleation density and small radii of curvature, the zone surrounding the nucleation line in which edge-on lamellae grow is thin and is continued by flat-on lamellae (Figure 5.1.a). At temperatures higher than 130 °C, the lamellae have more lateral freedom, due to the lower nucleation density, until they become “strangled” by the flat-on lamellae.

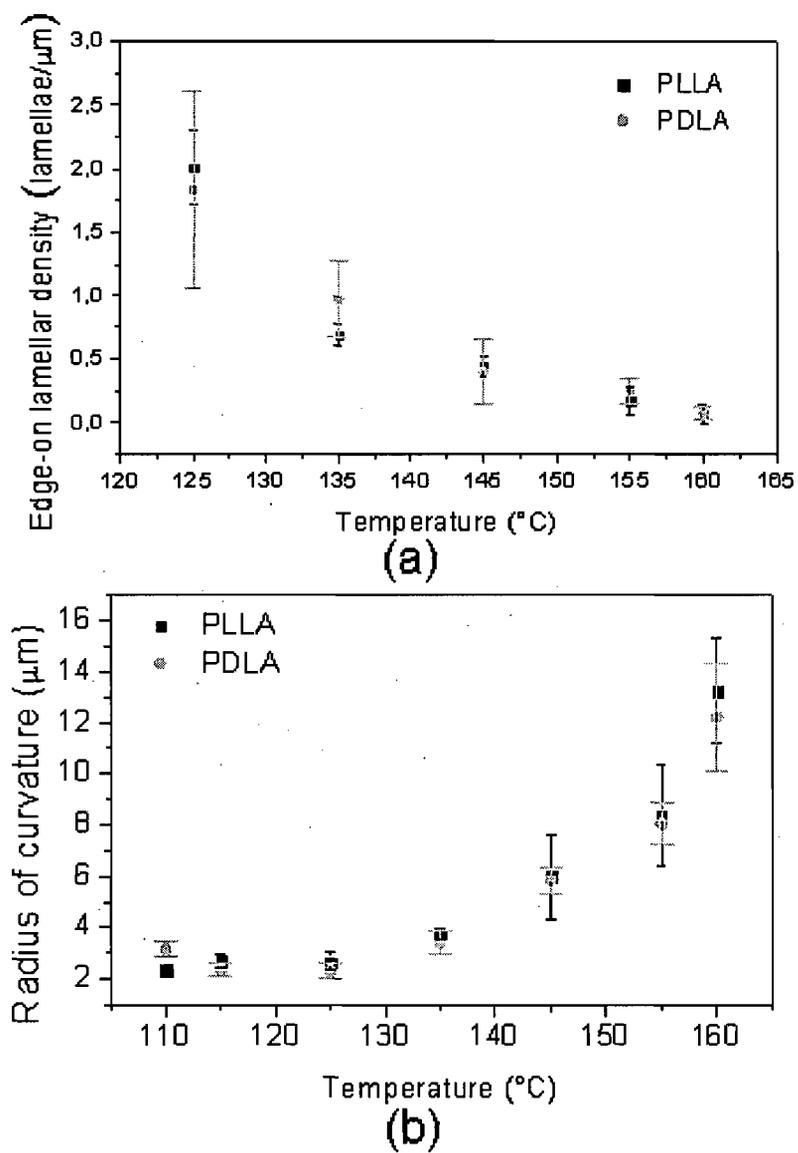


Figure 5.2: Variation of (a) the density of edge-on lamellae and (b) the radius of curvature vs the crystallization temperature for 15 nm thick PDLA and PLLA films.

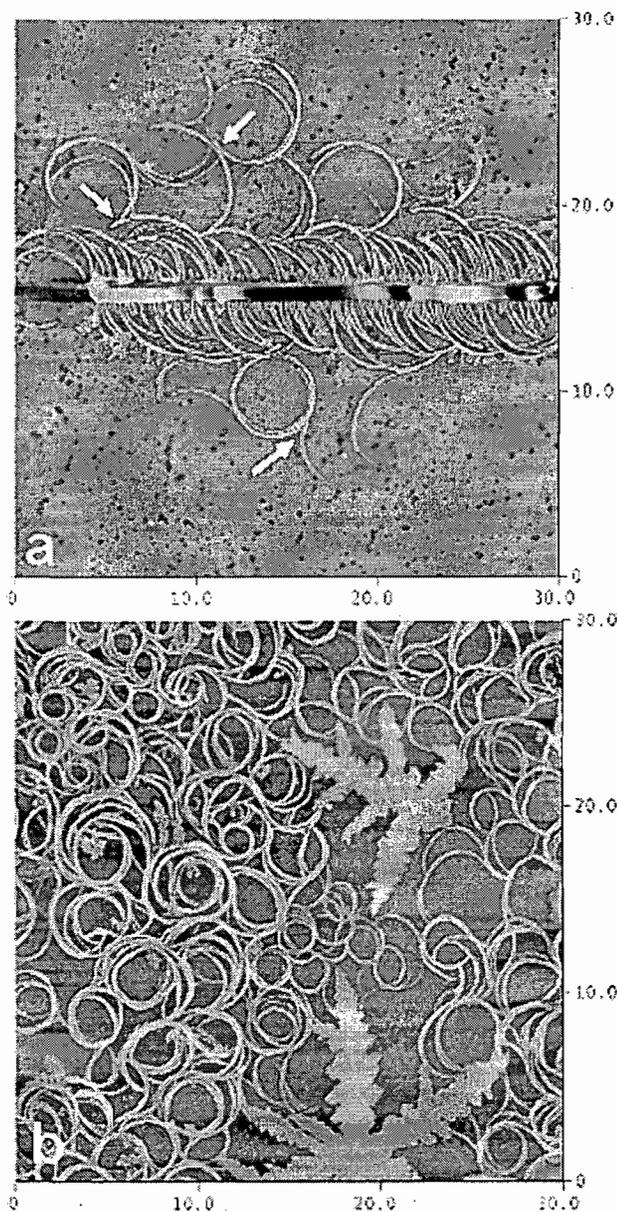


Figure 5.3: AFM pictures of ultrathin films (thickness = 8 nm) of PDLA: (a) crystallization at 125 °C in situ with induced nucleation, and (b) crystallization for 15 h in a hot stage before quenching in liquid nitrogen. In the second picture, edge-on lamellae, in the form of loops, compete with flat-on lamellae, in the form of snow flakes.

At very low film thicknesses, 10 nm and less, and at a crystallization temperature of 125 °C, edge-on lamellae act as secondary nuclei to other edge-on lamellae, as

illustrated in Figure 5.3, leading to U-shape and loop-shape lamellae. As shown in Figure 5.3.a, the second generation of lamellae grows tangentially to the first generation, in the opposite direction, but with the same curvature behavior (see the arrow): they always turn to the left for PDLA and to the right for PLLA. This behavior was observed in the case of induced nucleation (Figure 5.3.a), but also for samples crystallized outside the AFM and observed at ambient temperature (Figure 5.3.b).

Two questions arise from these observations. Is the existence of edge-on lamellae due mainly to the forced nucleation? And, is the direction of curvature driven by the tip movement? To answer these questions, other techniques must be used.

b) TEM Observations

TEM observations were done for two different purposes. First, TEM was used to perform electron diffraction experiments that permitted to obtain the *a* and *b* crystalline unit cell parameters for each of the two enantiomers. Second, TEM was also used to support and validate the AFM observations. In the AFM technique, the contact between the sample and the probe could possibly induce artifacts, especially in the case of melt crystallization. For the TEM observations, the samples were isothermally crystallized in a confined stage before freezing in liquid nitrogen, and they were observed without any contact with a probe.

Figure 5.4 shows pictures obtained for the two polylactide enantiomers, for samples crystallized at 125 °C for 24 h at film thickness of 15 nm. The two pictures are very similar: the complete surface of the film is covered by dendritic flat-on lamellae and, in some instances, edge-on lamellae are visible. Those lamellae are, again, curved with a characteristic orientation, a S-shape for PLLA and a Z-shape for PDLA. Electron diffraction patterns corresponding to the flat-on crystals are given for each picture. Using those patterns, *a* and *b* crystalline cell parameters were calculated: $a = 1.12$ and $b = 0.64$ nm for PLLA, and $a = 1.10$ and $b = 0.63$ nm, for PDLA. Those parameters are close to those reported in the literature for polylactides.^{14,18}

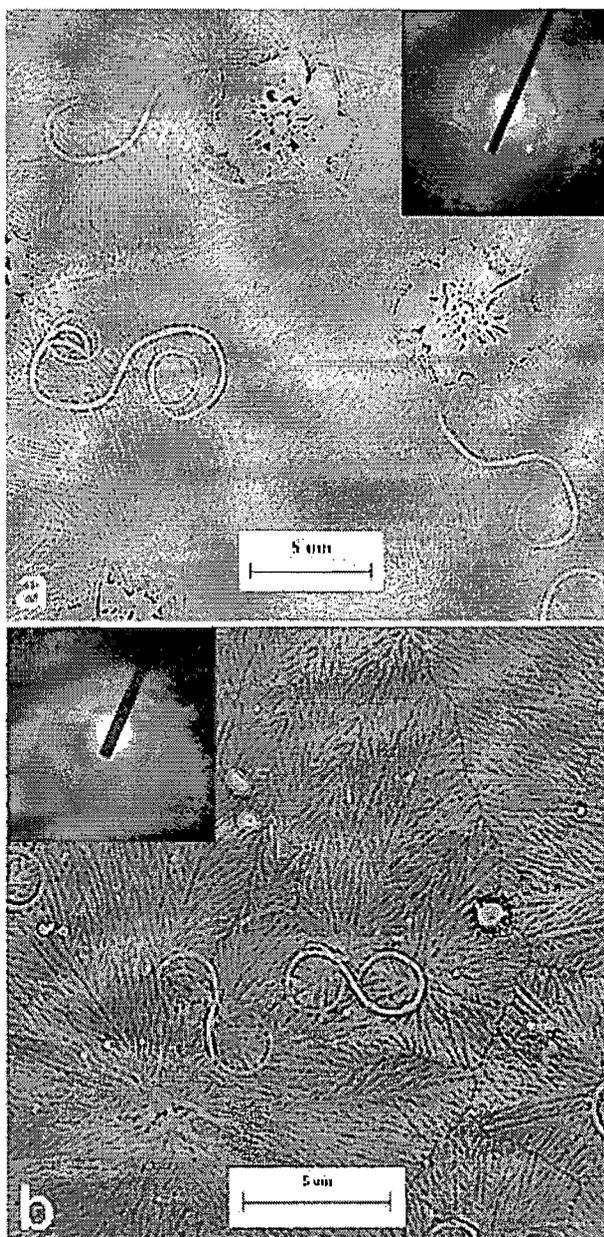


Figure 5.4: TEM pictures of (a) PLLA and (b) PDLA films of 15 nm thick crystallized at 125 °C. The corresponding electron diffraction patterns are shown; in both cases, the measured ab angle of the unit cell is 90°.

Similar experiments were done for a broad range of temperatures, from 120 to 160 °C, and the same behavior was observed in all cases, with isolated curved edge-on lamellae surrounded by flat-on lamellae; at each temperature, for thicknesses ranging from 10 to 50 nm, edge-on lamellae are present. As in the AFM observations, the edge-

on lamellae show a specific curvature only driven by the chirality of the chain: S and Z shapes characteristic of PLLA and PDLA, respectively. These lamellae, spontaneously nucleated, are able to scroll (Figure 5.4.a) or to adopt an “eight” shape (Figure 5.4.b).

From the literature, the ab angle measured for PLLA and PDLA is 90° , verifying the orthorhombic symmetry of the crystalline unit cell; the ab angle measured herein using electron diffraction is also 90° . The absence of deformation of the electron diffraction pattern confirms that the electron beam is naturally aligned along the c axis. As the beam presents no tilt and the sample is oriented perpendicularly to the beam, the ac and bc angle are 90° . The crystal symmetry is definitively orthorhombic and the curvature is not due to the presence of tilt. In view of this observation, it can be concluded that the origin of the curvature does not come from the crystalline structure, but probably from the amorphous chain folds at the crystal surface.

c) POM Observations

In the second part of this study, thick polymer films ($10\ \mu\text{m}$) made of 75% polylactide (L or D) and 25% poly(ethylene glycol) (PEG) have been observed using optical microscopy. Before crystallization, those films were prepared by solvent evaporation (dichloromethane) at ambient temperature. During the solvent evaporation, crystallization occurs (there is no trace of crystallization of PEG under those conditions) in a very unusual way, as exemplified by the pictures shown in Figure 5.5.

A similar behavior can be observed in both Figure 5.5.a (75/25 PLLA/PEG) and Figure 5.5.b (75/25 PDLA/PEG): the presence of crystalline star-shaped structures. Those structures are made of edge-on lamellae radiating from a central point, looking like spherulites in an early stage of growth. The lamellae are curved, with the same specific sense of curvature than seen in the previous sections: S-shaped for PLLA and Z-shaped for PDLA. The dark dots on the pictures are PEG clusters rejected from the polylactide phase. Their size, of about $1\ \mu\text{m}$, seems to be independent of the amount of PEG used.

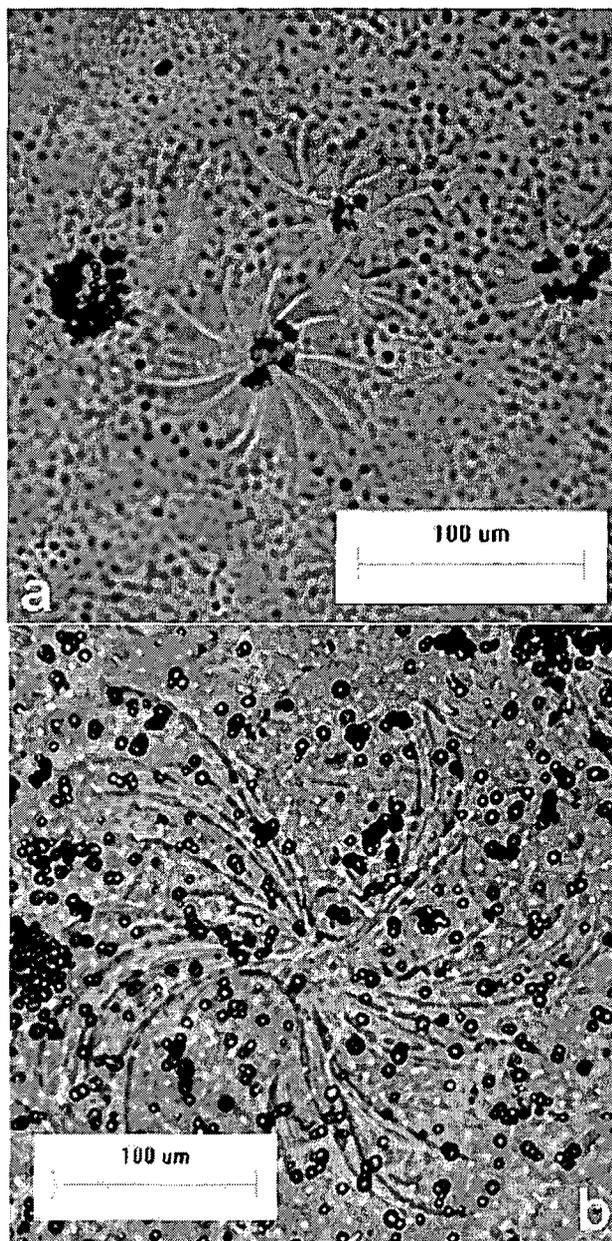


Figure 5.5: Polarized microscopy pictures of 10 μm thick polymer blend films composed of 25% of PEG and 75% of (a) PLLA or (b) PDLA. The films were prepared by solvent evaporation from dichloromethane solutions, and were kept at ambient temperature.

The edge-on lamellae, and their chiral specificity, are thus not restricted to ultrathin films. Those lamellae, aligned side by side in AFM observations, or isolated in

TEM observations, can also be observed with optical microscopy organized in star-shaped structures.

5.5.2 Lamellar Twisting in Spherulites

The previous examples were limited to isolated edge-on lamellae. For a broader view of all aspects of this phenomenon, especially in the bulk, the case of spherulites was also investigated.

The most common manifestation of the presence of lamellar curvature in spherulites is the observation of extinction rings. Those rings are indicative of lamellar twisting inside the spherulites. Polymers like polyethylene, which have no molecular chirality, exhibit lamellar twisting. For chiral polymers, like poly(epichlorohydrin) (PECH) or poly(3-hydroxybutyrate), extinction rings are usually observed in the spherulites and, for PECH, the sense of twisting has been correlated to the chirality of the chain.² However no generalization can be made since this observation is not true for poly(3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate), which both exhibit a left-handed chain helix, but they lead to right-handed and left-handed lamellar twisting, respectively⁴.

Poly(lactide) spherulites are generally not banded but, under conditions described by *Xu et al.*¹⁹, extinctions rings can be obtained. In pure PLLA or PDLA, the extinction rings only appear in a narrow range of temperatures, actually too narrow to be considered in the present study. However, the addition of poly(DL-lactide) or poly(hydroxybutyrate) to poly(L-lactide) is known to induce the presence of extinction rings and to increase the band spacing, expanding the range of temperatures with extinction rings.¹⁹ Recent studies conducted in our group have shown that polyethylene glycol also has the capacity to "stimulate" the twisting of PLLA,²⁰ and for this reason, that additive was chosen in the present work. Figure 5.6.a exhibits a PLLA film melted 10 min at 185 °C and quickly cooled (50 °C/min) to 120 °C. Spherulites are clearly

visible, but they exhibit no extinction rings. However, Figure 5.6.d exhibits a PLLA film containing 25% of PEG crystallized at 120 °C, after a rest at 160 °C for 1 h; the spherulites exhibit clear extinction rings. Figures 5.6.b,c show PLLA films crystallized with the same thermal treatment but with a smaller quantity of PEG (10 and 15%, respectively). The extinction rings are not as well-defined as in Fig. 5.6.d.

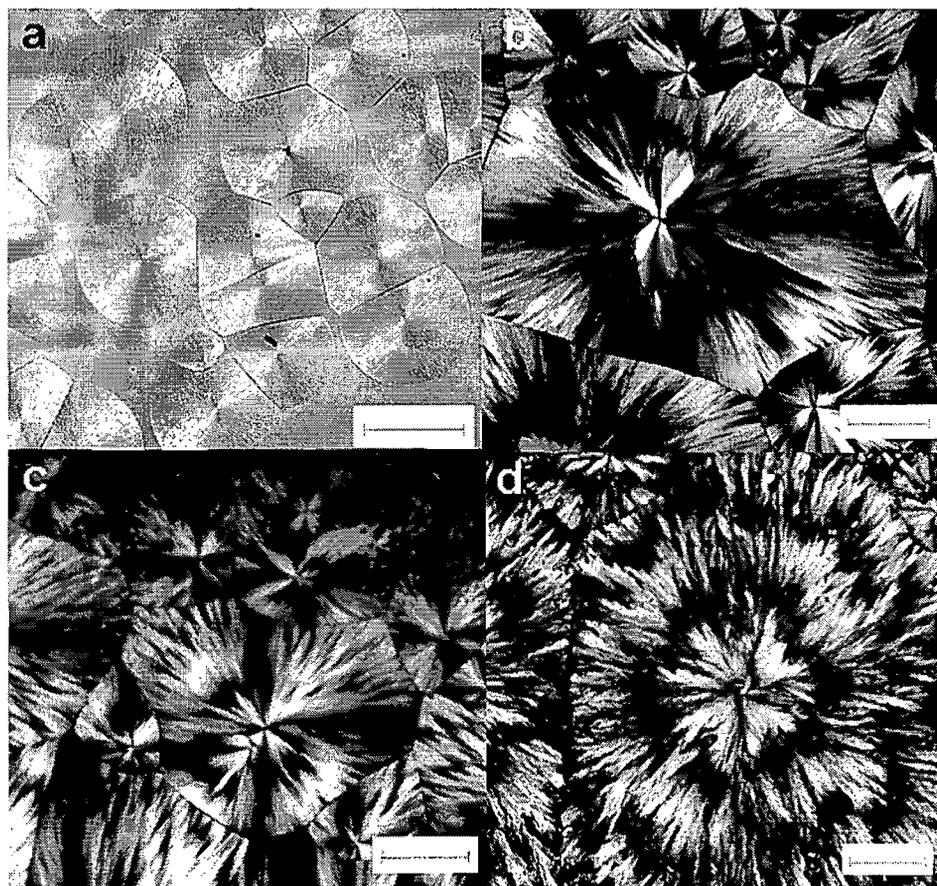


Figure 5.6: (a) Polarized optical microscopy pictures of 10 μm thick films of pure PLLA crystallized at 120 °C after melting at 185 °C for 10 min (cooling rate of 50 °C/min). (b), (c), (d) Polarized optical microscopy pictures of 10 μm thick films of (b) 90/10, (c) 85/15, and (d) 75/25 PLLA/PEG mixtures, crystallized at 120 °C after melting at 185 °C for 10 min (decrease of 50 °C/min) and a rest at 160 °C for 1 h (cooling rate of 0.5 °C/min). Scale bar length is 200 μm.

Figure 5.7 shows the effect of temperature on the distance or gap between the extinction rings of 75/25 PLLA/PEG blends which increases quasi-exponentially with the temperature, in agreement with the literature.¹⁹ This observation can be compared with the increase of the radius of curvature of half-lamellae with temperature (Fig. 5.2.b.). However, it does not provide any information on the direction of the twist.

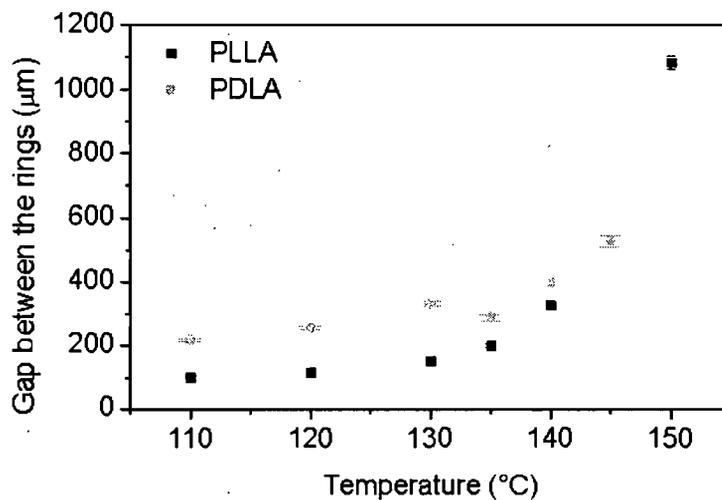


Figure 5.7: Distance between the extinction rings as a function of crystallization temperature in thick films of PLA/PEG blends (75% PLA and 25% PEG).

The sense of twisting of the lamellae inside the spherulites was determined using polarized microscopy. The optic axis of crystalline poly(lactide) is along the chain. In the case of twisted lamellae oriented radially in the spherulite (the chain b-axis is radial), the optic axis (c-axis) changes its orientation along the lamella, according to the twist, alternatively perpendicular and parallel to the incident polarized light. This alternation leads to extinction rings.

By analogy between a twisted lamella and a screw, since a right-handed positive rotation applied to a right-handed screw conducts to a visual descent of the apparent screw thread, a twisted lamella rotated in the sense of its own twist leads to a descent of the corresponding extinction rings. The opposite effect is also observed, i.e., a right-

handed positive rotation of a left-handed screw leads to a visual rise of the apparent screw thread and, accordingly, in the case of lamellae, to a rise of the corresponding extinction rings.

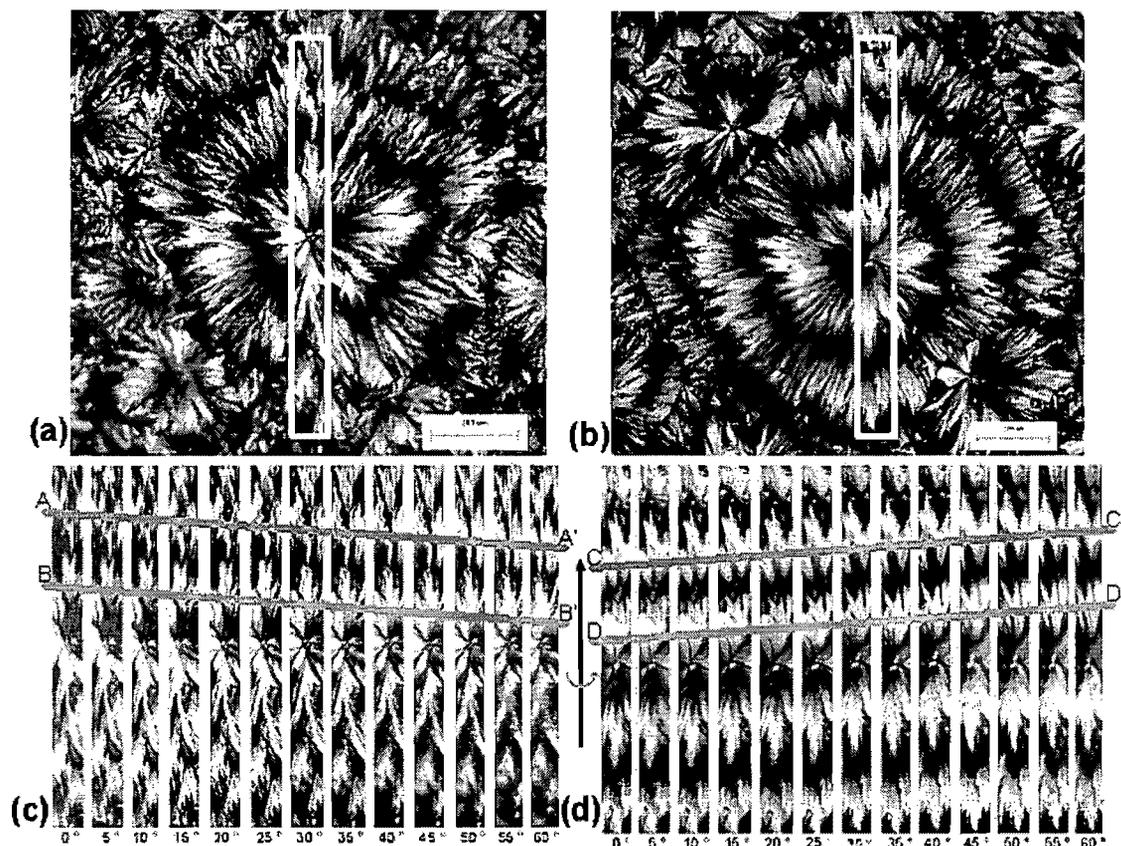


Figure 5.8: Spherulites of (a) PLLA and (b) PDLA of 10 μm thick 75/25 poly(lactide)/poly(ethylene glycol) films crystallized at 120 $^{\circ}\text{C}$ after have been maintained 1 h at 160 $^{\circ}\text{C}$. The delimited area in (a) and (b) represents the observed slice during the rotation experiment. Vertical sections of (c) PLLA and (d) PDLA spherulites observed during the rotation by polarized optical microscopy with a 10x objective. The values at the bottom represent the angle of twist around the Y-axis in the right-handed positive sense.

Therefore, it is possible, using polarized optical microscopy, to determine the sense of twisting of a lamella inside a spherulite. To achieve that, a goniometer was introduced in the microscope stage to hold the sample, and the sample was rotated along the Y-axis (the light crossing the sample along the Z-axis). By applying a right-handed rotation on the PLA samples and observing the shift of the extinction rings for the two enantiomers, it was possible to determine the sense of twisting of the lamellae.

Figure 5.8 shows polarized microscopy pictures of the central vertical slice of PLLA and PDLA spherulites subjected to a right-handed rotation. In the case of PLLA (Figure 5.8.c), a descent of the extinction rings is clearly seen, underlined with the AA' and BB' lines. A descent of the extinction rings means that the screw goes in the same sense as the applied rotation. In that case, the twisted lamella appears to be right-handed. In contrast, in the case of PDLA (Figure 5.8.d), the inverse behavior is observed, underlined with the CC' and DD' lines. In that case, the sense of twisting of the lamella is opposite to the sense of rotation. The lamella is left-handed.

5.6 Discussion

In this paper, we have observed S-shaped and Z-shaped edge-on lamellae for PLLA and PDLA, respectively, not only for ultrathin samples crystallized after inducing the nucleation with an AFM tip but also for samples crystallized in an isolated environment (TEM observations) and for thick samples crystallized in the melt (POM observations). In the last case, most lamellae are surrounded by other polylactide chains, and do not lie on a substrate. These lamellae were observed over a broad range of temperatures, from 110 to 165 °C (pictures in this article cover the 125-160 °C range).

In the context of Keith and Padden's theory, in which a lamella can be described as made of two welded half-lamellae, the nucleation and growth of edge-on lamellae in ultrathin films are limited in space due to the presence of the substrate. During their early stage of growth, edge-on lamellae are similar to flat-on lamellae, but quickly, an edge of the lamella meets the surface of the substrate. According to *Kikkawa et al.*, the b-axis of the lamella is oriented parallel to the substrate and, since the crystalline cell is orthorhombic, the a-axis is perpendicular to the substrate.²¹ The (200) growth fronts of the crystal are quickly stopped in their development: the inferior front reaches the substrate and stops there, while the superior front emerges from the melt and becomes unreachable by the chains after a short period of time. (According to AFM measurements, edge-on lamellae emerge about 35 nm above the melt in ultrathin films having a thickness inferior to 20 nm.) As the superior growth front is able to go through the molten polymer-air interface and to emerge from it (the lamella height is larger than the film thickness), contrary to the inferior growth front which is suddenly stopped by the molten polymer-substrate interface, the resultant lamella is not symmetric and its inferior part is atrophied by comparison with its superior part. This lamella can be considered as a "half-lamella".

The crystal grows freely along the b-axis, in two directions, adopting a ribbon shape or snake shape (Figures 5.1.a,b). This half-lamella scrolls on itself adopting a final S or Z shape, probably for surface chain folding reasons. In the case of thick films, the

lamellae do not scroll but twist. The Keith and Padden theory states that the twist of a lamella results from the attempt for scrolling in opposite directions of the two "half-lamellae". According to that theory, the result of the appearance of scrolled and not twisted lamellae is the atrophy of one of the half-lamellae. It is therefore concluded that the "phantom half-lamella" (the atrophied one) has a sense of curvature opposite to the superior half-lamella. (At the origin the two half-lamellae are equivalent, but the phantom one is vertically returned, or inverted, comparing to the superior one.) And, finally, knowing the sense of scrolling of the superior lamella (which is not atrophied by contact with the substrate), it is possible to deduce the sense of twisting of the corresponding complete lamella.

In the case of PLLA, since the superior half-lamella is S-shaped and the phantom lamella (inverted or mirrored) is Z-shaped, the resultant total lamella (in spherulite) needs to be twisted right-handed. Conversely, in the case of PDLA, the superior half-lamella is Z-shaped, the phantom inferior lamella S-shaped, leading to a left-handed twisted lamella. The observations made in the previous section of this paper, with S or Z-shaped lamellae in thin films, translating, respectively, in right-handed or left-handed twisted lamellae in spherulites, are consistent with this explanation. Therefore, the twisting of the lamellae inside the spherulites finds its source in the scrolling of the two half-lamellae.

In other words, the twisting of the lamellae in banded spherulites is an intrinsic property of the material, resulting from the chain chirality; it is left-handed in PDLA and right-handed in PLLA. However, when the film thickness goes down to nanometer dimensions, for edge-on lamellae, the two half-lamellae cannot develop freely, as they do in the bulk. The substrate stops the growth of the half-lamella in its vicinity whereas the other half-lamella continues to grow on the air side (because it can emerge from the melt). Under these conditions, the left-handed helix of PDLA necessarily gives a Z-shaped edge-on lamella (the two half-lamellae are potentially Z-shaped) whereas the right-handed helix of PLLA necessarily gives a S-shaped edge-on lamella – the same

would be observed if the growth would occur on the ceiling of a space shuttle in the absence of gravity.

This brings us to the question of knowing how does the chirality impact on the folding organization? One important observation is that the temperature influences the spherulites and edge-on lamellae; i.e., upon decreasing the temperature, both the radius of curvature of edge-on lamellae and the band spacing of the spherulites are reduced. This observation can be correlated with the crystal thickness which increases with the temperature. Actually, the thickness of the folded chain layer at the surface of the crystal is constant, but the thickness of the crystalline section increases with temperature. Therefore, the percentage of folded chain in the crystal decreases with the temperature.

The chain folding applies a force on the crystalline phase, and the resultant deformation depends on the capacity of that crystalline phase to resist. The thicker the crystalline phase, the smaller the deformation of the lamella due to the chain folding. As the fraction of chain folding portion decreases with temperature, the band spacing in banded spherulites and the radius of curvature in edge-on lamellae increase with a rise of the temperature.

A poly(lactide) crystal is divided into six sectors, two (200) and four (110) sectors. In the (110) sectors, the chain folds are parallel to the growth front (Figure 5.9. b.); i.e., the chains are (110) oriented. In the (200) sectors, the chain folds are successively aligned along the (110) and the $(1\bar{1}0)$ axes. The chain folds are never aligned along the a-axis, nor the b-axis, but always in diagonal. In the (200) sectors, as shown in Fig. 5.9.c., the chain folding is oriented differently on the two sides of the lamella.²² This difference between the two sides of the lamella could be at the origin of the unbalanced surface stress conducting to the scrolling.

Another possible origin for the unbalanced surface stress should be the exit angle of the chain from the lamella. Because of the helical conformation of the chain and the

symmetry of the crystalline cell, the chain exits from the lamella with a specific angle which is always the same on the face of a (110) sector and opposite on the other face. The resulting pressure applied by the small fraction of the chain in contact with the crystal could lead to a curvature. The exit angle is linked to the sense of rotation of the chain helix. Inverting the chain helix should invert the exit angle and the sense of curvature of the half-lamella.

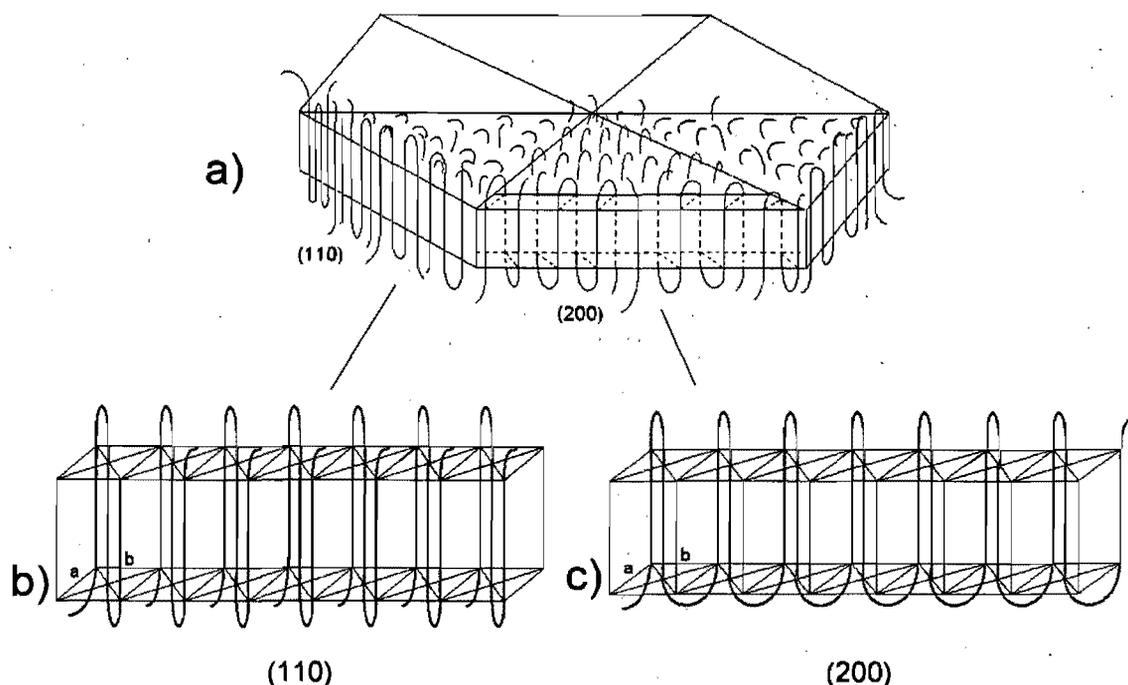


Figure 5.9: Chain arrangement in the crystal with (200) and (110) sectors. In the first case, the folding occurs in zigzag contrary to the second case where the chains follow a straight line.

In summary, we found by AFM, TEM, and POM that there is a chirality transfer in polylactides from the chain structure (chiral centers) to the macroscopic level (lamella curvature), at different length scales in a hierarchical order. The chirality transfer follows specific steps which can be decomposed as follows: transfer of the chain chirality to the sense of rotation of the helix; transfer from the helix to the chain folding organization on the surface of the lamella, giving rise to the half-lamella curvature, as

observed in Figures 5.1, 5.4 and 5.5 coming from AFM, TEM, and POM microscopies, respectively; and, finally, transfer from the half-lamella to the complete twisting of the lamella in the spherulites, as observed in Fig 5.8. by POM measurements. These are the four levels that have been described by Li et al.²³ configurational, conformational, lamellar and spherulitic.

This sort of transfer is common in small molecules^{24,25} and biological macromolecules,¹⁰ although the intrinsic reasons for having different orientations of the two enantiomers can be very different from one case to another, especially if small molecules and macromolecules are compared. However, in the literature, the cases of poly(epichlorohydrin)³ or series of chiral polyesters²⁶⁻²⁸ can be compared with that of polylactides. In poly(epichlorohydrin), the link between the lamellar twist, which conducts to the banding of the spherulites, and the polymer chirality has been clearly established, but it was not possible to extend the observation to the monocrystal level, although the chirality was clearly at the origin of lamellar twisting and twisting direction. In the present paper, the influence of chirality on the crystallization of a synthetic polymer at the quasi-monocrystal level (lamellae in ultrathin films) and on the twisting of lamellae in spherulites has been simultaneously observed for the first time.

Can we expect the same behavior for all chiral polymers? The literature indicates that the chirality of the repeat unit is not the only factor contributing to the control of the morphology. For example, Li et al.²³ have shown that main-chain chiral liquid crystals (CLC) transfer their chirality to the level of chiral helical single crystals, which are right-handed with right-handed CLC but left-handed with left-handed CLC. However, adding a single methylene unit to the CLC leads to an inversion of the handedness of the helical crystals; i.e., the right-handed CLC leads to left-handed helical crystals. Similarly, poly(3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate) both exhibit a left-handed chain helical conformation but they lead to right- and left-handed lamellar twisting, respectively⁴. These two examples clearly show that the chiral center at the configurational level is not the only factor controlling the handedness of the crystal.

5.7 Acknowledgements

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Department of Education of the Province of Québec (FQRNT program) for financial support. We also gratefully acknowledge PURAC America Inc. for providing PDLA for this research.

References

- (1) Pasteur, L. *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *24*, 442-459.
- (2) Singfield, K. L.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1290-1297.
- (3) Singfield, K. L.; Klass, J. M.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8006-8015.
- (4) Saracovan, I.; Cox, J. K.; Revol, J. F.; Manley, R. S. J.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 717-725.
- (5) Bassett, D. C.; Hodge, A. M. *Polymer* **1978**, *19*, 469-472.
- (6) Xu, J.; Guo, B.; Zhang, Z.; Zhou, J.; Jiang, Y.; Yan, S.; Li, L.; Wu, Q.; Chen, G.; Schultz, J. M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4118-4123.
- (7) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Polymer* **1984**, *25*, 28-42.
- (8) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7776-7786.
- (9) Cai, W.; Li, C. Y.; Li, L.; Lotz, B.; Keating, M.; Marks, D. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 600-605.
- (10) Lotz, B.; Gonthier-Vassal, A.; Brack, A.; Magoshi, J. *J. Mol. Biol.* **1982**, *156*, 345-357.
- (11) Maillard, D.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4272-4275.
- (12) Ray, S. S.; Okamoto, M. *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, *24*, 815-840.
- (13) Puiggali, J.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8921-8930.
- (14) Sasaki, S.; Asakura, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8385-8390.
- (15) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Fujita, M.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 940-945.
- (16) Schultz, J. M. *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers*; Oxford University Press: Washington, D. C., 2001.
- (17) Reiter, G.; Sommer, J.-U. *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations.*; Springer: Berlin, 2003.
- (18) Sarasua, J. R.; Lopez, N. R.; Arraiza, A. L.; Meaurio, E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8362-8371.

- (19) Xu, J.; Guo, B.; Zhou, J.; Li, L.; Wu, J.; Kowalczyk, M. *Polymer* **2005**, *46*, 9176-9185.
- (20) Céré, F.; Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal, Département de Chimie: Montréal, 2006; p 78.
- (21) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Fujita, M.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1822-1831.
- (22) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 350-356.
- (23) Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Weng, X.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Chien, L.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2462-2463.
- (24) Oaki, Y.; Imai, H. *Langmuir* **2007**, *23*, 5466-5470.
- (25) Nandi, N.; Vollhardt, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4033-4075.
- (26) Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Harris, F. W.; Chien, L.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4558-4561.
- (27) Li, C. Y.; Ge, J. J.; Bai, F.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Chien, L.; Lotz, B.; Keith, H. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3634-3641.
- (28) Li, C. Y.; Jin, S.; Weng, X.; Ge, J. J.; Zhang, D.; Bai, F.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B.; Chien, L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5475-5482.

Chapitre 6 :

The Crystallization of Ultrathin Films of Polylactides: Morphologies and Transitions

6.1 Résumé

Des films ultraminces de poly(L-lactide) d'épaisseurs comprises entre 10 et 80 nm ont été cristallisés sur une gamme de températures allant de 100 à 170 °C. Quatre morphologies distinctes ont été observées : monocristaux, hédrites, dendrites et sphérolites. Des dendrites ont été systématiquement observés à des épaisseurs de moins de 20 nm à cause des empêchements à la diffusion des chaînes tandis, qu'à plus grande épaisseur, la morphologie dépend de la température de cristallisation. Une représentation morphologique épaisseur/température permet d'identifier deux températures de transition, à 115 et 145 °C. D'autres paramètres tels que l'épaisseur des lamelles cristallines, la température de fusion et la dendricité des lamelles obtenues à partir de films de 15 nm présentent des changements significatifs à ces deux températures. Ces transitions se produisent aux mêmes températures que les transitions entre les régime III /régime II, puis régime II /régime I observées expérimentalement suivant la théorie de Lauritzen et Hoffman.

6.2 Abstract

Poly(L-lactide) ultrathin films of thicknesses between 10 and 80 nm were crystallized between 100 and 170 °C. Four different morphologies were obtained: single crystals, hedrites, dendrites and spherulites. Dendrites were always obtained below 20 nm due to chain diffusion limitations whereas, at larger thicknesses, the morphology heavily depends on the crystallization temperature. The thickness-temperature morphological map led to the observation of two transition temperatures, at 115 and 145 °C. Other parameters such as the lamellar thickness, melting temperature and dendricity of the lamellae for 15 nm thick films show significant changes at these two temperatures. Those transitions occur at the same temperatures as Regime III /Regime II, and Regime II /Regime I transitions of the Lauritzen-Hoffman crystallization theory.

6.3 Introduction

In general, the crystallization of ultrathin polymer films (thickness ≤ 100 nm) leads to a different behaviour from that in the bulk. For example, the kinetics of crystallization and the final degree of crystallinity decrease with the film thickness below 100 nm.^{1,2}

Contrary to the bulk where the lamellae have the possibility to grow in three dimensions, all the lamellae in ultrathin films grow in the same plane; this restriction leads to the observation of phenomena that are impossible to detect in the bulk. For example, Hobbs et al. have observed that the lamellae at the growth front of spherulites, called dominant lamellae, do not grow at a constant rate but can remain dormant for certain periods of time.³ Other studies have shown how the branching of a lamella results from the secondary nucleation of a parent lamella and how lamellae are able to join together during the growth.⁴⁻⁶ In the case of crystallization at low supercooling, polymers like isotactic polystyrene, syndiotactic polypropylene and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) exhibit "isolated" flat-on single crystals from which it is possible to measure the lamellar thickness or the growth rate along the different sectors.^{7,8} Our own studies on PCL ultrathin films have shown that the lamellar thickness of single crystals is only controlled by the crystallization temperature, not the film thickness, even when the melt is much thinner than the lamellar thickness, and have permitted to identify the plasticizer role of the residual solvent in the polymer crystallization.^{8,9}

Poly lactides are biodegradable and biocompatible chiral polyesters largely studied for their various characteristics. Poly(L-lactide) (PLLA) and poly(D-lactide) (PDLA) are semi-crystalline, whereas poly(DL-lactide) (atactic) is amorphous. The thermal and crystallization behaviours of PLLA were extensively studied in the bulk, its melting temperature (T_m), which varies with the crystallization temperature (T_c), being close to 180 °C.¹⁰⁻¹² Several studies have reported an exotherm followed by a double melting peak in differential scanning calorimetry (DSC) curves, and that behaviour was recently interpreted as the result of spontaneous recrystallization.¹³

Studies on ultrathin films of PLLA led to the observation of truncated lozenge single crystals (with four (110) sectors and two (200) sectors) and of dendritic structures below 20 nm.¹⁴⁻¹⁶ Edge-on lamellae able to nucleate new flat-on lamellae were also reported, exhibiting S or Z shapes, depending on the chain chirality.¹⁷

In the present paper, the crystallization conditions leading, for ultrathin PLLA films, to single crystals and other morphologies will be determined and, using classical and modulated DSC, in addition to atomic force microscopy (AFM), two transitions, at which several crystalline parameters are significantly modified, will be defined at 115 and 145 °C.

6.4 Experimental Section

6.4.1 Materials

Poly(L-lactide) was provided by Polysciences Inc. and used without further purification. The molecular masses were determined by gel permeation chromatography using a Wyatt light scattering detector: $M_n = 110\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and polydispersity (PD) = 1.26.

6.4.2 Sample preparation

Ultrathin films were prepared by spin-coating in dichloromethane solutions at a rotation speed of 3000 rpm for 20 s, following an acceleration of 4000 rpm/s, using a Headway Research Inc. EC-101 apparatus. The film thickness was controlled by the solution concentration; concentrations from 2 to 20 mg/ml were used to obtain thicknesses ranging between 5 and 100 nm. The films were cast onto cleaned Si substrates (p-type single side polished (100) silicon wafers). The wafers were cleaned by immersion in nitrohydrochloric acid for 1 h in an ultrasonic bath to remove any organic contamination and to hydroxylate the native oxide layer, thus making the surface hydrophilic. The substrates were then rinsed with distilled water and dried by spin-coating for 40 s at 3000 rpm, before treatment in a plasma cleaner (Harrick PDC-32G) at 18 W for 20 s. To keep a solvent-saturated atmosphere around the sample and to allow uniform evaporation, a glass dome was placed on top of the sample area during spin-coating. Film thicknesses were measured by AFM.

The films used for the static studies were melted at 190 °C for 2 min and crystallized at the desired temperature (between 100 and 175 °C) in a THMS-600 Linkam hot-stage connected to a TMS-94 temperature controller. After crystallization,

samples were placed on an aluminum sheet previously cooled in liquid nitrogen for quickly decreasing the temperature below the glass transition temperatures and freezing the sample.

6.4.3 Atomic force microscopy

A Multimode AFM apparatus (Digital Instrument (DI)), equipped with a Nanoscope IIIa controller (DI), a Quadrex extender (DI) and a high temperature heating accessory (DI), operated in tapping mode, was used to capture images. JVH (temperature control, maximal scan size: 130 x 130 μm) and J (ambient temperature, maximal scan size 100 x 100 μm) scanners were used with silicon nitride probes (MikroMash and Nanosensor).

The temperature-controlled studies were performed directly inside the AFM. The samples were melted at 190 °C for 2 min and the stage temperature was decreased to the chosen crystallization temperature (between 90 and 165 °C), which was maintained until the beginning of the crystallization. Then, the temperature was increased during the crystallization to obtain specific areas crystallized at defined temperatures. Finally, the temperature was increased by steps of 2 °C, maintained constant at each step for 10 min to obtain AFM pictures, until reaching a complete melted state. During the whole process, the AFM probe was maintained at the same temperature as the sample to avoid any condensation. The scan rate was 1 Hz. Height, amplitude and phase were collected simultaneously.

Branching density measurements were performed by counting the number of branches on a 10 x 10 μm AFM picture completely covered by dendritic flat-on lamellae. The results presented in this paper are averages of observations performed on at least three pictures obtained in the same conditions. The quantitative values are expressed in number of branches/ μm^2 .

Film and lamellar thicknesses (crystalline core and amorphous fold surfaces) were measured by profilometry using AFM. The films were scratched with a surgical blade to uncover the substrate, and profile was established on both sides of the scratch; the difference in height between the film area and the uncovered substrate is read. In the case of film thicknesses of 15 nm or below, the lamellae are thicker than the films and emerge from them.

6.4.4 Differential scanning calorimetry

DSC experiments were performed on a TA Q1000 apparatus. The C_p response was calibrated with sapphire, and the temperature response was calibrated with indium. The scan rates were 10 and 0.5 °C/min for the classical, and 4 °C/min for the modulated experiments. For modulated DSC, the period was 40 s and the amplitude was 0.424 °C.

6.5 Results

The variety of crystalline morphologies obtained for PLLA as a function of film thickness was investigated at several crystallization temperatures, from 100 to 175 °C. Depending on these two parameters, four different morphologies are observed, as illustrated in Figure 6.1: single crystals, single-crystal stacks (hedrites), dendrites and spherulites. At temperatures above 115 °C and thicknesses of 25 nm (Figs. 6.1.e and 6.1.h), single crystals are observed. In the case of PLLA, single crystals from solution have a lozenge shape but, from the melt, they adopt a truncated lozenge shape, geometrically almost a hexagon, due to chain diffusion. In both pictures, dendritic overgrowths are seen on top of the main lamella; this is possible because the thickness of the single crystal is about 18 nm (AFM measurement), making possible the superposition of two crystalline layers due to the 25 nm melt thickness. At temperatures above 145 °C and thicknesses above 50 nm, crystal stacks are observed (Fig. 6.1.g). The crystal stack, or hedrite, is a three-dimensional object made of the superposition of flat-on lamellae epitaxially aligned. This superposition can be due to a second primary nucleation on top of the crystal (crystal stacks) or to a screw dislocation of the primary lamella (hedrite) conducting to a "snail" structure. At 15 nm, in the range of crystallization temperatures investigated, dendrites are observed (Figs. 6.1.c, 1.f and 1.i). Their shape resembles that of single crystals (snow-like crystals or more spherical flower-like crystals), but the growth fronts are broken and branched. Spherulites are systematically observed at temperatures below 115 °C for thicknesses above 20 nm (Figs. 6.1.a and 6.1.b), and at temperatures between 115 and 145 °C for thicknesses above 50 nm (Fig. 6.1.d).

Electron diffraction measurements have confirmed those morphologies. In the case of single crystals, crystal stacks/hedrites and dendrites, the chain axis is oriented normal to the substrate while the *a* and *b* axes have the same orientation throughout the entity. In contrast, in the case of spherulites, there is very little orientation, the *a*, *b* and *c* axes being almost randomly distributed.

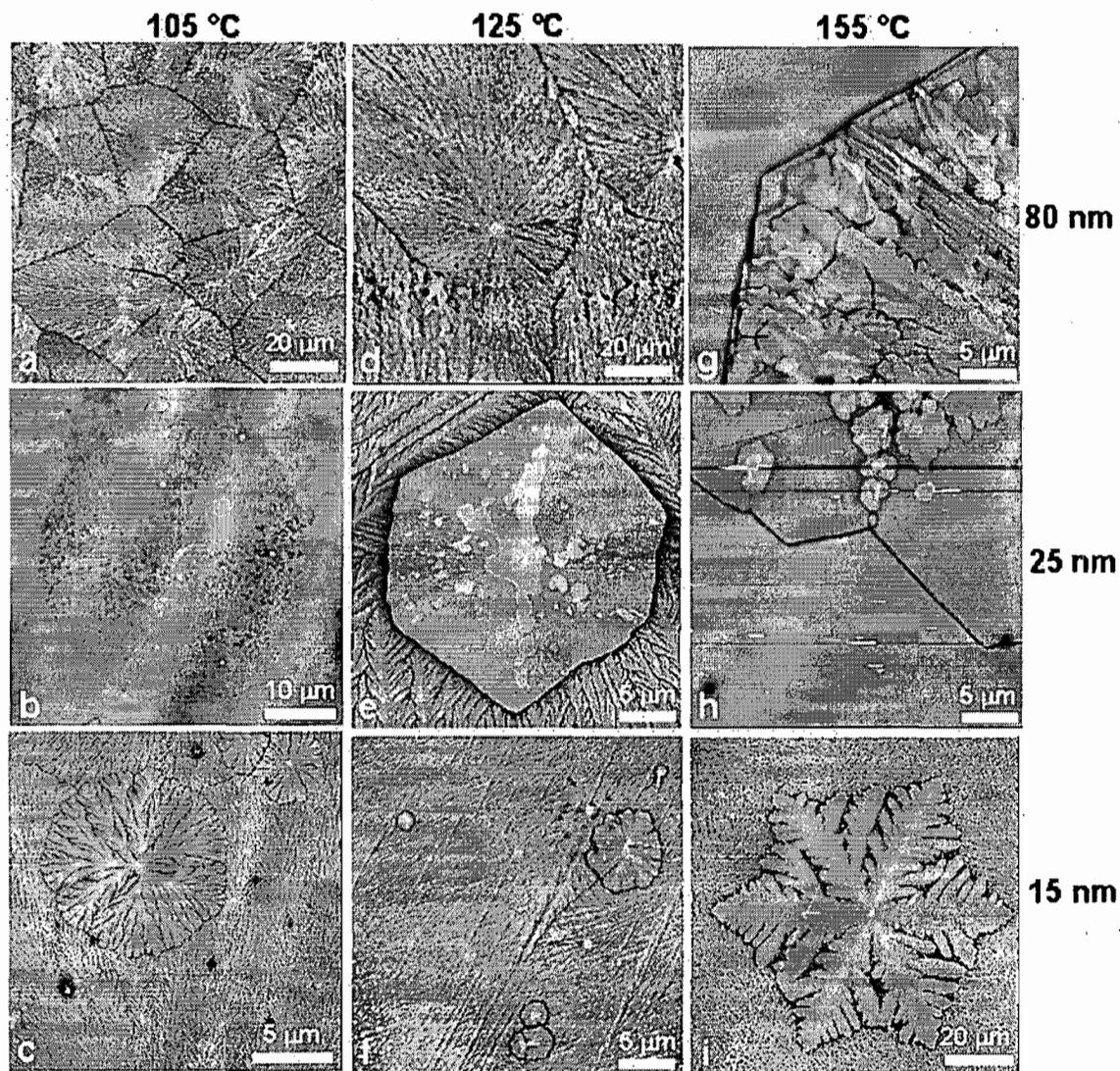


Figure 6.1: AFM micrographs of PLLA ultrathin films after crystallization and quenching in liquid nitrogen. The film thicknesses are 80 nm (a, d, g), 25 nm (b, e, h) and 15 nm (c, f, i). The crystallization temperatures are 105 °C (a, b, c), 125 °C (d, e, f) and 155 °C (g, h, i). Note that the scales are not exactly the same on each picture.

Additional observations made at several other film thicknesses and crystallization temperatures lead to a “map” of morphologies in terms of those two parameters, as given on Figure 6.2.

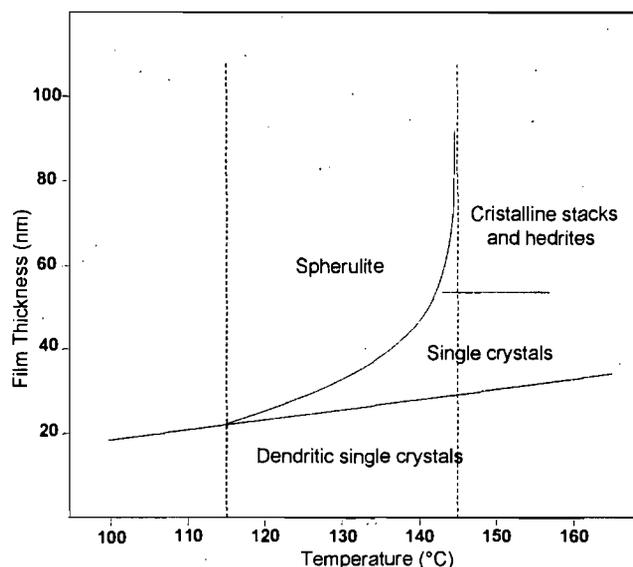


Figure 6.2: Morphology map of PLLA films for thicknesses below 100 nm.

In this map, there are three morphological sectors in term of temperature, with significant changes at about 115 and 145 °C. At temperatures below 115 °C, the morphologies are dendritic below 20 nm and spherulitic above 20 nm. Above 145 °C, the morphologies are dendritic and single-crystalline, with a transition thickness at about 30 nm; above 50 nm, the lamellae are able to superpose, leading to lamellar stacks, or hedrites, which can be considered as a superposition of the single-crystal structures. Between 115 and 145 °C, three morphologies can be obtained: below 25 nm, the crystals are dendritic; above 25 nm, they can be spherulitic (close to 115 °C) or single crystalline (close to 145 °C); above 80 nm, the crystals are always spherulitic.

Below 20 nm, the morphology is always dendritic, as it has been observed for example with poly(ϵ -caprolactone) below 15 nm⁸ because of limitations to the chain diffusion: the lamellae formed (dendrites) are as thick, or even thicker, than the melt from which they grow. However, even if the morphology is always dendritic in this area, there is a notable evolution in branching density because the diffusion of the chains depends not only on the film thickness (spatial restriction) but also on the temperature. Figure 6.3 shows the variation of the branching density of the dendritic flat-on crystals,

for 15 nm thick films, with the crystallization temperature - three representative samples are shown for illustration. Below 115 °C, the dendrites are coarse and tree-like oriented. Above 145 °C, they are flower-like and well-outlined. Finally, between those two temperatures, the branches are fine, regularly aligned, with a fixed distance between them. The curve of the dendricity as a function of T_c shown in Fig. 6.3 presents a maximum at 112.5 °C.

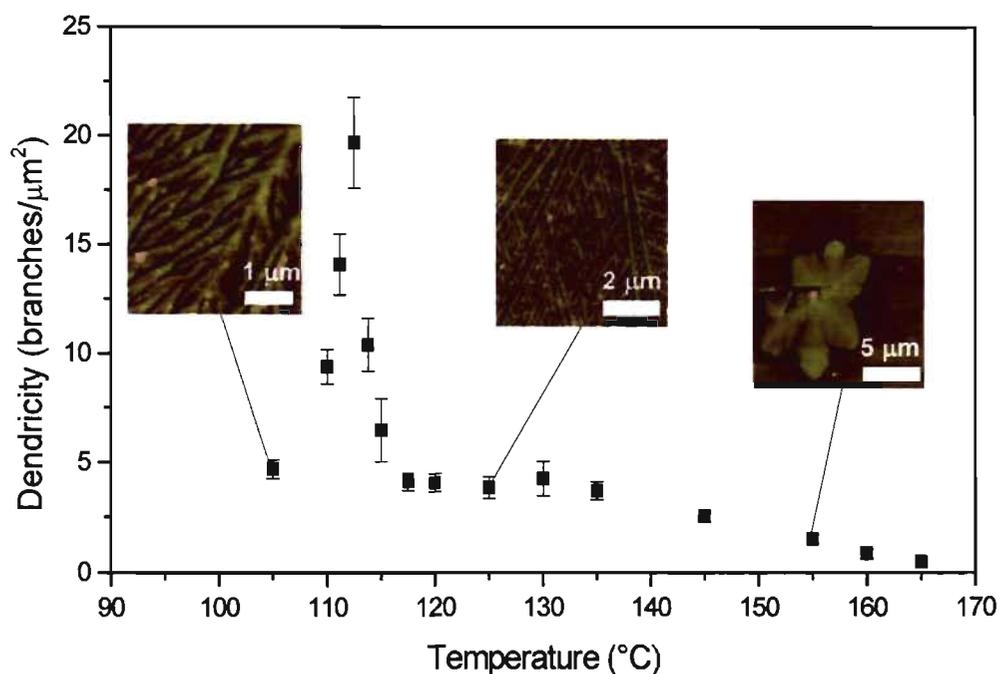


Figure 6.3: Variation of branching density (dendricity) as a function of crystallization temperature for film thicknesses of 15 nm. The inserts show some representative AFM micrographs.

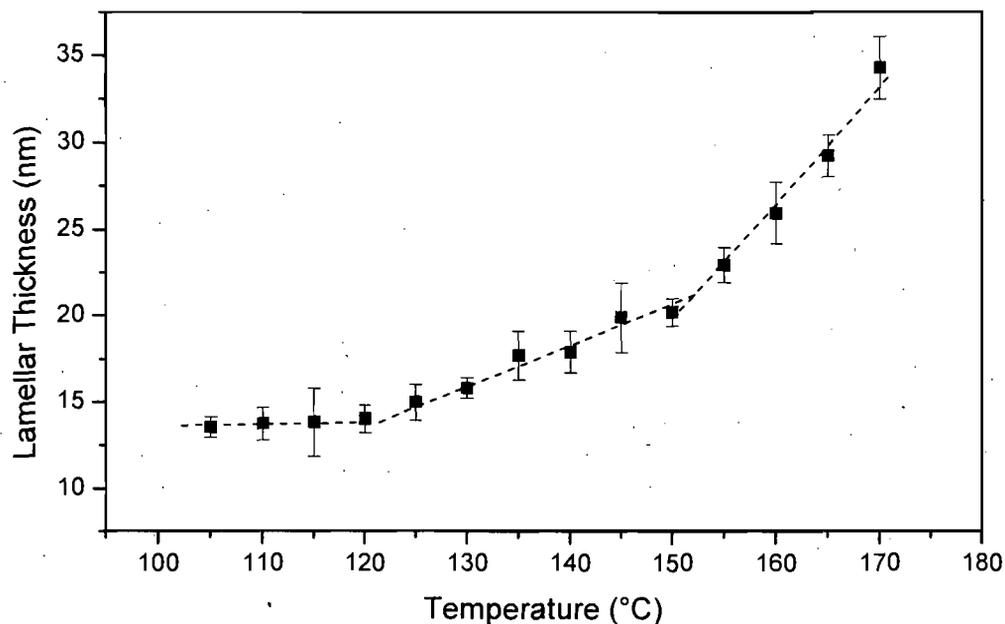


Figure 6.4: PLLA lamellar thickness, measured by AFM for films of 15 nm in thickness, as a function of crystallization temperature.

For the same series of samples, Figure 6.4 shows the variation of the lamellar thickness with the crystallization temperature. Our values, between 121 and 152 °C, agree well with those of Kanchanasopa et al.,¹⁸ although they are slightly larger because the two techniques of measurement were different. It is seen in Fig. 6.4 that the thickness does not increase smoothly as a function of temperature. Although the data points can be represented by a curved line, as proposed in the literature,¹⁹ they are more accurately described as a succession of three linear lines, with intersection at 121 and 152 °C.

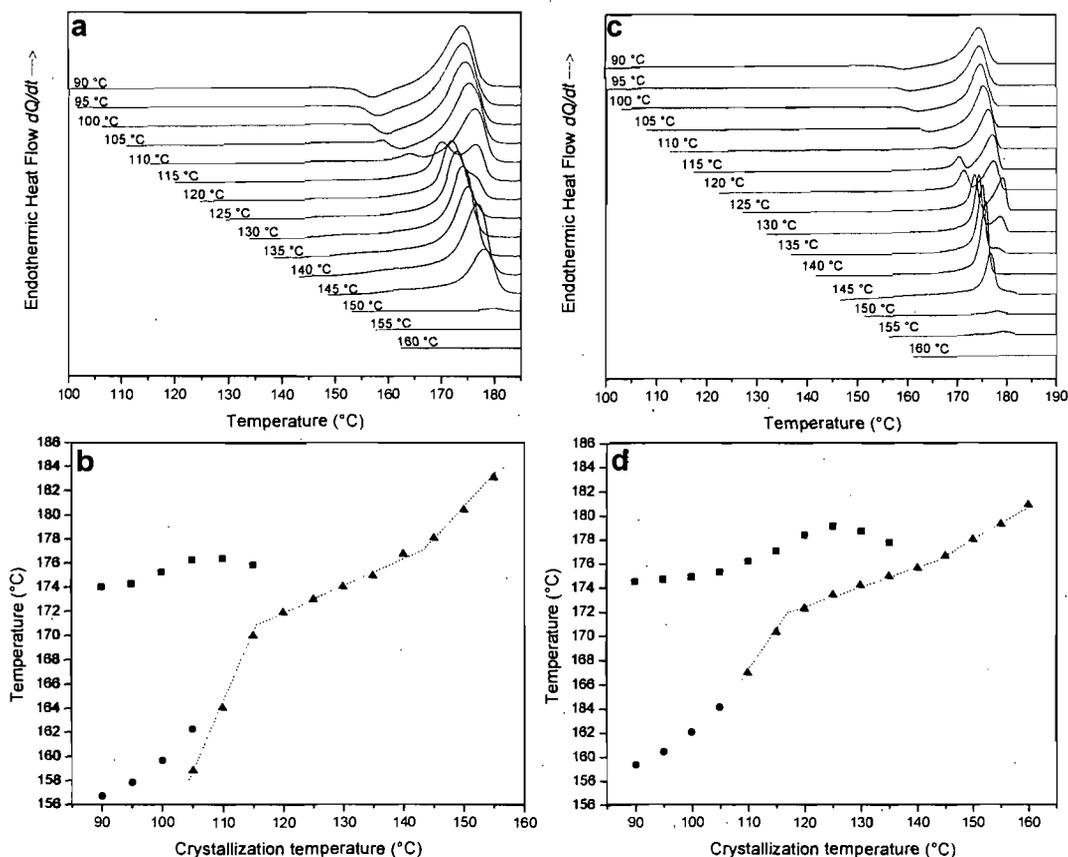


Figure 6.5: DSC thermograms (a and c) of PLLA isothermally crystallized at temperatures between 90 and 160 °C, scanned at a) 10 °C/min and c) 0.5 °C/min. The temperatures of the Peak 1 (squares), Peak 2 (triangles) and exotherms (circles) are reported as a function of crystallization temperature in part b) for a scan rate of 10 °C/min and part d) for a scan rate of 0.5 °C/min. Here, the films are thick (about 500 μm).

For a deeper understanding of this system, the melting behaviour of PLLA was studied by DSC and AFM during heating scans at two scan rates (Figure 6.5). At a scan rate of 10 °C/min and crystallization temperatures below 115 °C, the thermograms exhibit an exotherm before the melting peak (Peak 1) (Fig. 6.5.a). At a crystallization temperature of 115 °C, double melting peaks are visible, one at 170 °C (Peak 2) and the

other at 176 °C (Peak 1). At crystallization temperatures higher than 115 °C, a single peak is observed (Peak 2), whose position increases with the crystallization temperature. At a scan rate of 0.5 °C/min, the trend is the same, but Peak 1 is present up to 135 °C, where double peaks are detectable (Fig. 6.5.c) and, due to the slower scan rate, the peaks are thinner.

Figs. 6.5.b and 6.5.d summarize the transitions observed in DSC scans. At a scan rate of 10 °C/min, below 110 °C, the position of the exotherm shifts slowly to higher temperatures while Peak 1 remains almost constant between 174 and 176 °C. At the same time, Peak 2 shows up at $T_c = 105$ °C, even below the exotherm, but shifts to higher temperatures upon increasing T_c . It exhibits two changes in the slope evolution at about 115 and 145 °C. At a scan rate of 0.5 °C/min, the transition temperatures evolve as they do at 10 °C/min, but Peak 1 is visible until 135 °C, and the melting temperatures are a little lower.

To understand the origin of these transitions, we used modulated DSC, a technique that permits to separate reversible and non-reversible events during a thermal scan. With this technique, it is possible to visualize the opposite behaviour of melting and immediate crystallization (an endotherm followed by an exotherm in DSC) that form the recrystallization process.

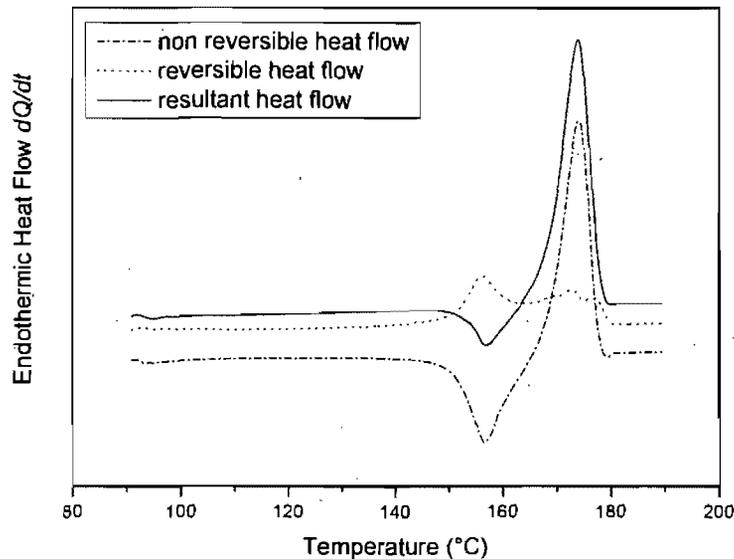


Figure 6.6: Modulated DSC thermograms of a sample isothermally crystallized at 90 °C, scanned at 4 °C/min with a period of 40 s and an amplitude of 0.424 °C. The three thermograms represent, respectively, the reversible, the non-reversible and the total heat capacity as a function of temperature. The main melting temperature (summit of the peak) is 174 °C, the secondary crystallization peak temperature is 157 °C, and the first reversible melting temperature is 156 °C.

Figure 6.6 shows a modulated DSC scan of a sample isothermally crystallized at 90 °C. The reversible heat capacity curve exhibits a small melting peak at 156 °C whereas the non-reversible curve shows two events, a crystallization peak at 157 °C and a melting peak at 174 °C (maximum of the peak). These curves show clearly that opposing events occur in the 150-160 °C range: melting and crystallization occur at the same time (but crystals that melt have a lamellar thickness different from the crystals that are formed). However, since the area of the crystallization exotherm is larger than the area of the corresponding endotherm (melting peak), the final resulting transition, i.e., the sum of the two curves in the resultant heat flow curve, is a small exotherm before the final melting peak. This is the so-called recrystallization process. At higher

crystallization temperatures, as shown in Fig. 6.5, beginning at 110 °C, the melting peak begins to dominate and the exotherm is not anymore visible.

Using AFM, it is possible to go further and to visualize the transitions: recrystallization and melting. For that purpose, samples were crystallized at the desired temperature in the AFM, and the temperature was slowly increased until the observation of melting.

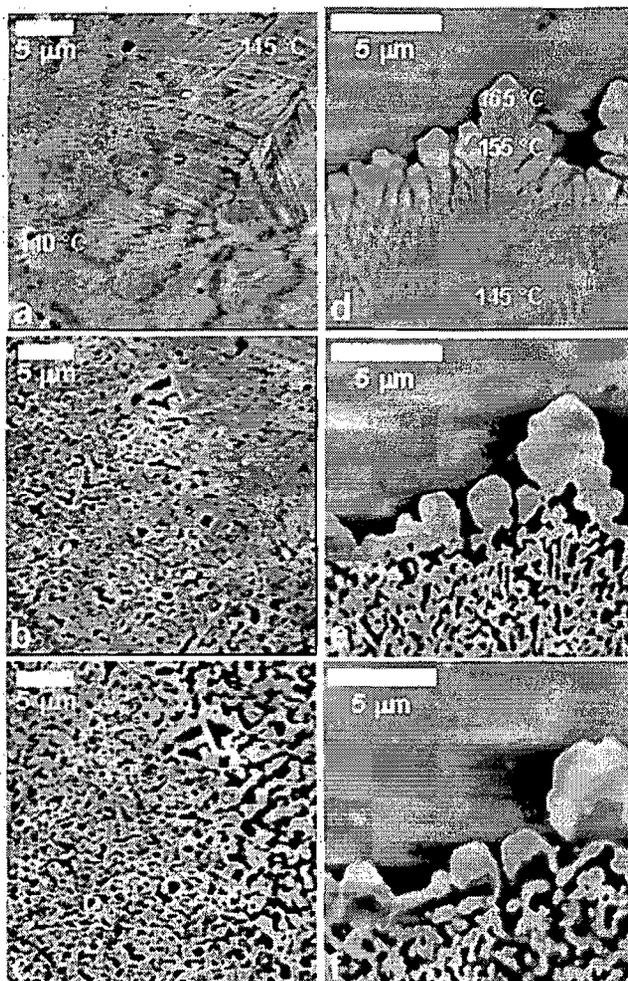


Figure 6.7: AFM micrographs of 15 nm films crystallized and melted in the AFM. Crystallization at 110 °C, heating to 145 °C for 10 min and observation at a) 145, b) 172 and c) 175 °C. Crystallization at 145 °C, heating at 155 °C for 10 min and observation at d) 165, e) 174 and f) 180 °C.

Figure 6.7 shows two series of measurements made on ultrathin films whose temperature was increased until the observation of *in situ* recrystallization and melting. First, a film of 15 nm was crystallized at 110 °C and the temperature was increased to 145 °C. The left part of Fig. 6.7.a is covered by crystals obtained at 110 °C while the right-hand side of the picture is covered by crystals obtained at 145 °C whose dendricity is reduced as compared with the crystals obtained at 110 °C. After increasing the temperature to 172 °C (Fig. 6.7.b), cheese holes, indicative of annealing, are obtained in the area previously crystallized at 110 °C while the area crystallized at 145 °C does not change. At 175 °C (Fig. 6.7.c), the area crystallized at 145 °C is modified and also exhibits cheese holes.

Second, a film of 15 nm was crystallized at 145 °C, and the temperature was increased to 155 °C and maintained there 10 min. At 165 °C (Fig. 6.7.d), three areas are distinguished, corresponding to crystallizations at 145, 155 and 165 °C; between those three areas, there is a difference of dendricity and thickness. At 174 °C (Fig. 6.7.e), the structure of the area crystallized at 145 °C is modified, exhibiting cheese holes and increased thickness, as observed by AFM height measurements (during that transformation, the crystal continues to grow). At 180 °C (Fig. 6.7.f), the areas initially crystallized at 145 and 155 °C begin to melt, but the area crystallized at 155 °C does not exhibit any kind of recrystallization before that temperature.

The thickness of the crystals changes during the recrystallization. From the examples of Fig. 6.7, the thicknesses measured by AFM are 14.5 nm for a crystallization at 110 °C and 31 nm after annealing at 172 °C. Similarly, the thickness of a film crystallized at 145 °C is found at 21.5 nm before and 41.5 nm after annealing at 174 °C. In general, the thickness after annealing is roughly the double of the initial thickness.

The appearance of cheese holes on the crystal surface is the consequence of a modification of the lamellar thickness. An increase of the thickness (by a factor of two) is obtained by a reorganisation of the chain arrangement leading to a decrease of the

number of chain folds. As the total volume of material remains constant, the increase in thickness must be compensated by a decrease of the lateral occupancy and therefore the cheese holes of Fig. 6.7 occupy roughly half the surface area.

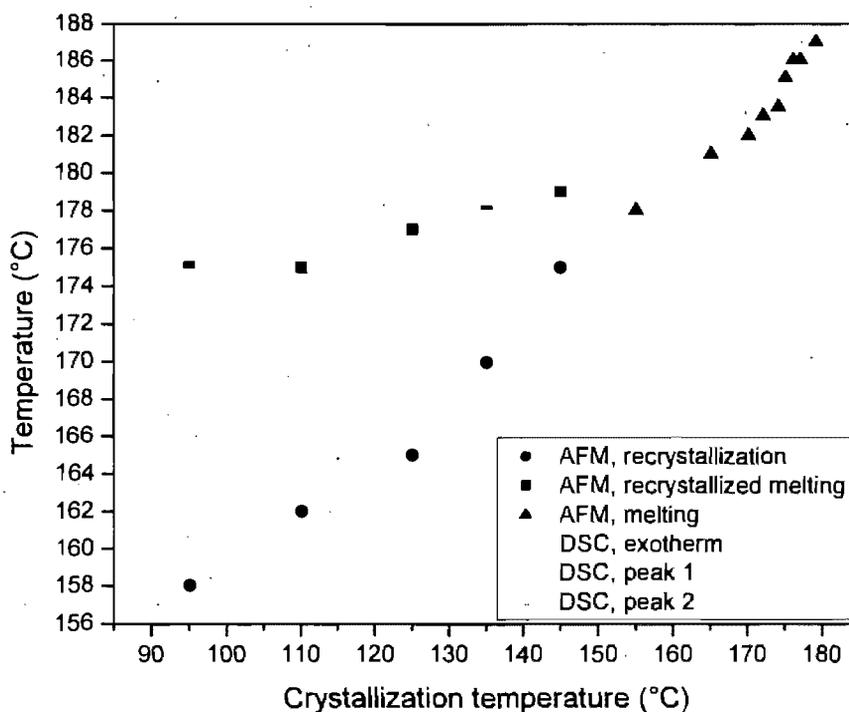


Figure 6.8: Recrystallization and melting temperatures (measured by AFM) plotted as a function of the crystallization temperature. DSC results obtained at a scan rate of 0.5 °C/min are added in grey for comparison (see Fig. 6.5 for details). For clarity, the error bars are not shown in the picture. In DSC measurements, we found $T \pm 0.5$ °C whereas, in AFM measurements, $T \pm 1.2$ °C.

Figure 6.8 summarizes the data of recrystallization and melting obtained by AFM from micrographs, such as those shown in Fig. 6.7, plotting the temperature of the event as a function of T_c . For comparison, the melting temperatures obtained by DSC at a low

scan rate, i.e. 0.5 °C/min (conditions similar to the slow increase of temperature during the AFM experiments) were added on the graph. The melting temperatures obtained by DSC and AFM for Peak 1 and Peak 2 agree closely; the recrystallization temperatures, obtained by AFM below $T_c = 145$ °C, agree with those seen by DSC below 115 °C, and increase almost linearly between 115 and 145 °C in a range of temperatures where the recrystallization process was buried in the DSC curve under the endotherm. Therefore, DSC and AFM measurements are here complementary.

6.6 Discussion

The previous section indicates that several significant changes occur at 115 and 145 °C during the crystallization of ultrathin PLLA samples. From AFM measurements (Fig. 6.2), changes in morphology occur at 115 and 145 °C; from spherulites to single crystals in the first case (film thickness of 25 nm); from spherulites to hedrites in the second one (film thickness ≥ 70 nm). All those morphologies originate from the same crystal structure as shown by electron diffraction, i.e., a pseudo-orthorhombic $P2_12_12_1$ unit cell with $a = 1.08$ and $b = 0.63$ nm, in agreement with the X-ray values reported in the literature.²⁰⁻²² In the measurement of the lamellar thickness on films of 15 nm in thickness (Fig. 6.4), two modifications in the slope evolution are detected at 121 and 152 °C. On bulk samples, DSC measurements (Fig. 6.5) show that the melting temperature exhibits also two modifications in the slope evolution at about 115 and 145 °C.

In the literature, those temperatures correspond to the transitions observed between the three regimes of crystallization in the Lauritzen-Hoffman theory, i.e., at 115 °C, there is a transition between Regimes III and II and, at 145 °C, the transition is between Regimes II and I.²³ The difference between these three regimes is the relative value of the rate of lateral spreading and the rate of secondary nucleation at the lamellar surface.¹⁹ In Regime I, the rate of lateral spreading is larger than the rate of secondary nucleation; in Regime II, they are of the same order of magnitude; in Regime III, the rate of secondary nucleation is larger than the rate of lateral spreading.

Transitions between Regimes I, II and III have been found for many polymers but, in general, there is no direct link between regimes and microscopic morphologies. However, there are exceptions. In the case of polyethylene, Regime I is found above 127 °C with an axialite morphology but, in contrast, spherulites form below 127 °C and the lamellae grow according to a Regime II kinetics.²⁴ Polylactides appear to behave like polyethylene in this respect, at least at film thicknesses above 20 nm. In polylactides, a transition from spherulites to hexagonal lamellae in thin films (> 100 nm) has been reported at a temperature of 150 °C, corresponding to the passage from Regime II to Regime I but no similar morphological transition was detected between Regime II and Regime III.²³ This result agrees with the data shown above (Fig. 6.2) with a transition from spherulites to hedrites at 145 °C. However, in addition, we have also seen a morphological transition at 115 °C, from spherulites to single crystals, corresponding to the transition from Regime III to Regime II.

When the film thickness is below 20 nm, there is no change in morphology (dendrites are seen throughout the temperature range contrary to the observations in thicker films) but there are transitions in lamellar thickness at the two transition temperatures, see Fig. 6.4. This result is unexpected because, according to the Gibbs-Thomson equation¹⁹, an hyperbolic behaviour is expected with an asymptote at T_m^0 :

$$T_m = T_m^0 (1 - 2\sigma_e / (l\Delta H)) \quad (6.1)$$

where T_m is the melting temperature, T_m^0 is the equilibrium melting temperature, σ_e is the surface energy of the crystal, l is the thickness of the crystal and ΔH is the melting enthalpy. To our knowledge, this is the first time that transitions are detected in the evolution of the lamellar thickness with the crystallization temperature (under conditions where there are no changes in morphology). Moreover, the temperature of these transitions correspond to the Regime III/Regime II and Regime II/Regime I transitions in the Lauritzen-Hofman theory.

The dendricity curve (Fig. 6.3) exhibits a global shape similar to the behaviour of the growth rate- T_c curve observed for polymers. According to the Keith and Padden theory concerning the fibrillation density of lamellae in spherulites, the distance between two lamellae, δ , i.e., the inverse of the dendricity, is proportional to the ratio of the diffusion coefficient, D , to the growth rate, G , i.e., $\delta \approx D/G$.²⁵ The increase of the diffusion coefficient with the temperature is monotone; in contrast, the growth rate goes through a maximum, being slowed down at low temperatures due to the increase in viscosity of the system and at high temperatures due to a decreased nucleation rate. Therefore, δ goes through a minimum as a function of temperature, i.e., the dendricity goes through a maximum. This is the general behaviour observed in Fig. 6.3. However, it also shows a sharp maximum at 112.5 °C. This is reminiscent of the growth rate - T_c behaviour reported in the literature for PLLA^{23,26,27} with a maximum at 113 °C, which has been attributed to a change of regime of crystallization or crystal structure. In this case, there is no change in crystal structure and this latter explanation must be ruled out.

Many polymers experience recrystallization when they are heated up in a DSC apparatus, i.e., small crystals melt but, at the same time, crystallization occurs leading to bigger crystals. This phenomenon leads to DSC curves exhibiting a double melting peak.^{28,29} Often, the relative intensity of the two peaks changes with the heating rate. In the case of PLLA, the recrystallization process is particularly intense since the crystallization during heating often dominates the melting of previously formed crystals leading to an exotherm in the DSC curve (Fig. 6.5). This competition is clearly seen in Fig. 6.6 with the reversible heat flow that goes in one direction while the non-reversible signal goes into the other; the addition of these two curves gives an exothermic resultant heat flow.

In summary, we have shown that PLLA, crystallized between 95 and 175 °C, exhibits a variety of morphologies, at thicknesses below 80 nm (spherulites, dendrites, hedrites and single crystals); even in the case where only one morphology is present, i.e., below 20 nm, there is a clear evolution of dendricity from low to high crystallization temperatures. Moreover, not only morphological observations but also T_m values and

lamellar thicknesses show two transitions, at 115 and 145 °C, where the mode of crystallization changes. These temperatures correspond to those where there is a transition from Regime III to Regime II, and from Regime II to Regime I, respectively. This is the first time that the two changes of regimes in crystallization kinetics, in the context of the Lauritzen-Hoffman theory, can be related to simple crystallization characteristics as lamellar thickness and temperature of fusion. This indicates, once again, that studies on thin and ultrathin films can lead to phenomenon that are hardly detected in bulk samples, contributing to a deeper knowledge of the crystallization behaviour of polymers.

6.7 Acknowledgements

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Department of Education of the Province of Québec (FQRNT program) for financial support.

References

- (1) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. Dans *Soft Materials*; Dutcher, J. R.; Marangoni, A. G., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, N. Y, 2005; pp 39-71.
- (2) Taguchi, K.; Toda, A.; Miyamoto, Y. *J. Macromol. Sci. B* **2006**, *45*, 1141-1147.
- (3) Hobbs, J. K.; McMaster, T. J.; Miles, M. J.; Barham, P. J. *Polymer* **1998**, *39*, 2437-2446.
- (4) Li, L.; Chan, C.; Li, J.; Ng, K.; Yeung, K.; Weng, L. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8240-8242.
- (5) Li, L.; Chan, C.; Y, K. L.; Li, J.; Ng, K.; Lei, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 316-325.
- (6) Hobbs, J. K.; Humphris, A. D. L.; Miles, M. J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5508-5519.
- (7) Zhou, W.; Cheng, S. Z. D.; Putthanarat, S.; Eby, R. K.; Reneker, D. H.; Lotz, B.; Maganov, S.; Hsieh, E. T.; Geerts, R. G.; Palackal, S. J.; Hawley, G. R.; Welch, M. B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6861-6868.
- (8) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 398-408.
- (9) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. *Polymer* **2005**, *46*, 7255-7265.
- (10) Sarasua, J. R.; Prud'homme, R. E.; Wisniewski, M.; Borgne, A. L.; Spassky, N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3895-3905.
- (11) Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8909-8919.
- (12) Puiggali, J.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8921-8930.
- (13) Yasuniwa, M.; Iura, K.; Dan, Y. *Polymer* **2007**, *48*, 5398-5407.
- (14) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Fujita, M.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 940-945.
- (15) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 350-356.
- (16) Kikkawa, Y.; Abe, H.; Fujita, M.; Iwata, T.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1822-1831.

- (17) Maillard, D.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4272-4275.
- (18) Kanchanasopa, M.; Manias, E.; Runt, J. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1203-1213.
- (19) Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; J. I. Lauritzen, J. Dans *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, pp 497-614.
- (20) Hoogsteen, W.; Postems, A. R.; Pennings, A. J.; tenBrinke, G.; Zugenmaier, P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 634-642.
- (21) Miyata, T.; Masuko, T. *Polymer* **1997**, *38*, 4003-4009.
- (22) Aleman, C.; Lotz, B.; Puiggali, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4795-4801.
- (23) Abe, H.; Kikkawa, Y.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1007-1014.
- (24) Hoffman, J. D.; Frolen, L. J.; Ross, G. S.; J. I. Lauritzen, J. *J. Res. Nat. Bur. Std* **1975**, *79A*, 671-699.
- (25) Keith, H. D.; F. J. Padden, J. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 2409-2421.
- (26) Yasuniwa, M.; S, T.; Iura, K.; Ono, Y.; Dan, Y.; Takahashi, K. *Polymer* **2006**, *47*, 7554-7563.
- (27) Pan, P.; Zhu, B.; Kai, W.; Dong, T.; Inoue, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *107*, 54-62.
- (28) Sauer, B. B.; Kampert, W. G.; Blanchard, E. N.; Threefoot, S. A.; Hsiao, B. S. *Polymer* **1999**, *41*, 1099-1108.
- (29) Singfield, K. L.; Djogbenou, N. B. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *86*, 631-639.

Chapitre 7 : Conclusions générales

Les résultats rapportés dans cette thèse peuvent être séparés en deux parties distinctes. La première, qui réunit les chapitres 4 et 5, s'intéresse à l'effet de la chiralité des chaînes de PLA sur la morphologie des cristaux obtenus. La seconde, qui réside plus particulièrement au chapitre 6 et dans les annexes, s'articule autour de l'observation des températures de transition de morphologies et d'une possible corrélation de celles-ci avec les régimes de cristallisation.

Le présent chapitre se propose de réunir toutes ces observations, de mettre de l'avant et de résumer les informations qui en découlent, de construire les conclusions générales de cette étude et, enfin, d'esquisser des perspectives d'évolution de ce sujet de recherche.

7.1 Le transfert de chiralité : du carbone asymétrique au sphérolite annelé

Le transfert de chiralité de la chaîne vers les microstructures cristallines que sont les sphérolites s'effectue en cinq étapes. Ces étapes sont les suivantes : du carbone asymétrique à la conformation hélicoïdale de la chaîne, de la conformation de la chaîne à l'arrangement spécifique des repliements de chaînes en surface des lamelles, de ces arrangements en surface à la courbure des demi-lamelles, de la courbure à la torsion des lamelles complètes et, finalement, de cette torsion isochirale aux sphérolites annelés. Nous analyserons cet enchaînement en deux sous-parties, une première qui détaillera le transfert de chiralité du carbone asymétrique à la demi-lamelle, et une seconde de la demi-lamelle au sphérolite annelé.

7.1.1 Du carbone à la lamelle

La toute première étape réside dans le transfert de chiralité du carbone asymétrique de l'unité de répétition des PLAs vers le sens de rotation de l'hélice de la chaîne. Seuls les PLAs isotactiques sont à même de se présenter sous la forme d'une hélice régulière, la chaîne alignant systématiquement les groupements méthyles vers l'extérieur de l'axe de rotation. Dans le PLLA, les centres chiraux sont tous de configuration S et l'hélice de la chaîne résultante est gauche. Inversement, dans le PDLA, tous les centres chiraux sont de configuration R et l'hélice de la chaîne résultante est droite.

Malgré cette différence de rotation de leurs hélices, les deux énantiomères cristallins du PLA ont exactement les mêmes températures de fusion, de transition vitreuse et de cristallisation, les mêmes vitesses de cristallisation, et les mêmes mailles cristallines. Cependant, à l'intérieur du cristal, dans la maille cristalline, les chaînes conservent une structure hélicoïdale droite (PDLA) ou gauche (PLLA). Nous avons pu observer dans le chapitre 4, dans le cas de films ultraminces et pour une large gamme d'épaisseurs et de températures, la présence de lamelles sur la tranche. Ces lamelles, amorcées par contact avec la pointe AFM, sont courbées, comportement connu pour les polymères en films ultraminces, mais leur courbure ne se produit que dans un seul sens. De plus, le sens de courbure est lié à la chiralité de la chaîne, en S pour le PLLA et en Z pour le PDLA.

Une étude de diffraction électronique en TEM a été menée sur les deux énantiomères en films ultraminces. Les patrons de diffraction obtenus n'ont montré aucune variation de la maille cristalline, quelque soit l'épaisseur des films, la température de cristallisation ou la chiralité du polymère. Les angles de la maille sont de 90 ° et aucune inclinaison de la chaîne à l'intérieur de la maille n'a été observée. Comme les mailles cristallines sont identiques pour les deux énantiomères, l'origine de cette courbure doit se trouver dans les couches de repliements de chaînes sur les deux faces

des lamelles sur la tranche et, plus précisément, dans un déséquilibre de contraintes entre ces surfaces.

Nous avons pu observer clairement que plus la température de cristallisation est élevée, moins la courbure des lamelles est prononcée. Par conséquent, plus la partie purement cristalline de la lamelle est épaisse, moins le déséquilibre de tension des surfaces de repliements (dont l'épaisseur ne change pas avec la température) est à même de la plier. Cette observation soutient bien le postulat du paragraphe précédent : la courbure ne provient pas de la partie cristalline de la lamelle mais de ses portions amorphes (repliements). Nous avons également pu observer par TEM des lamelles sur la tranche courbées de façon isochirale sur des films ultraminces cristallisés en dehors de l'AFM et où la germination n'a pas été induite par la pointe, ainsi que sur des films épais de PLAs mélangés à 25% de PEG. Le sens de la courbure n'est donc pas induit par le contact avec la pointe de l'AFM.

Ce type de déséquilibre de surface a déjà été observé dans la littérature sur d'autres systèmes, mais son origine varie d'une situation à une autre. Dans le cas du nylon 6,6, un polyamide régulier, les repliements de chaînes sont constitués de portions aliphatiques séparant les groupements amides. Or, les longueurs de ces portions sont de quatre ou six atomes de carbone en alternance. Dépendamment de la température, le nombre de motifs de répétition constituant l'épaisseur de la lamelle change. Si ce nombre est impair, les repliements sur les deux faces sont identiques et constitués du même nombre d'atomes de carbone, quatre ou six. Si le nombre d'unités est pair, les repliements sont constitués de quatre atomes de carbone sur une face et de six sur l'autre. La différence de tension engendrée provoque alors une courbure lamellaire. Il est donc possible d'obtenir des cristaux plats ou des tubes (cristaux courbés), suivant la température de cristallisation.¹ Le même type de comportement est connu pour la forme γ du poly(fluorure de vinylidène). Dans ce cas, les repliements sont constitués de cinq groupements CH_2 et quatre groupements CF_2 sur une face et de quatre groupements CH_2 et cinq groupements CF_2 sur l'autre (le nombre exact d'unités peut varier, mais l'une des faces est toujours plus riche en CH_2 et l'autre en CF_2). La différence de taille des atomes

de H et de F, et donc la différence de flexibilité des repliements, provoque un déséquilibre de tension entre les faces et une courbure générale de la lamelle.² Dans notre cas, la nature des repliements et leur longueur sont les mêmes sur les deux faces. L'origine du déséquilibre est probablement un arrangement spécifique des repliements guidé par les hélices des chaînes.

Le mode de transfert de la chiralité entre l'hélice de la chaîne et les repliements reste encore assez flou. Lotz et Cheng ont proposé une explication dans laquelle les énergies de repliement des deux faces ne sont pas équivalentes pour des raisons d'environnements physiques.³ En effet, dans notre cas la maille cristalline est constituée d'un arrangement de chaînes antiparallèles (une alternance de chaînes montantes et descendantes), et la symétrie inhérente de la maille cristalline ($P2_12_12_1$) signifie que nos surfaces de repliements sont chimiquement équivalentes. Or, l'hélice de la chaîne n'ayant pas la même symétrie que la maille, les chaînes sortent du cristal avec un angle différent de 90° . Étant donné les symétries appliquées au cristal, cet angle est le même sur les deux faces, mais son orientation est inversée (Figure 7.1). Nos deux surfaces sont donc chimiquement équivalentes et devraient subir la même tension. Mais les repliements se forment lorsque les chaînes viennent s'aligner le long du front de croissance. À ce moment là, en fonction de son angle de sortie, le repliement peut pencher vers l'intérieur du cristal (contre les autres repliements) ou vers l'extérieur du cristal (dans le vide). Si l'une de ces deux situations s'applique à une face, la symétrie du cristal fait en sorte que l'autre situation s'applique à l'autre face. L'environnement physique de nos repliements est donc différent d'une face à l'autre au moment de leur formation et, par conséquent, les conformations de ces repliements seront différentes. Cette différence de conformations entraîne un déséquilibre de contrainte qui lui-même provoque la courbure.

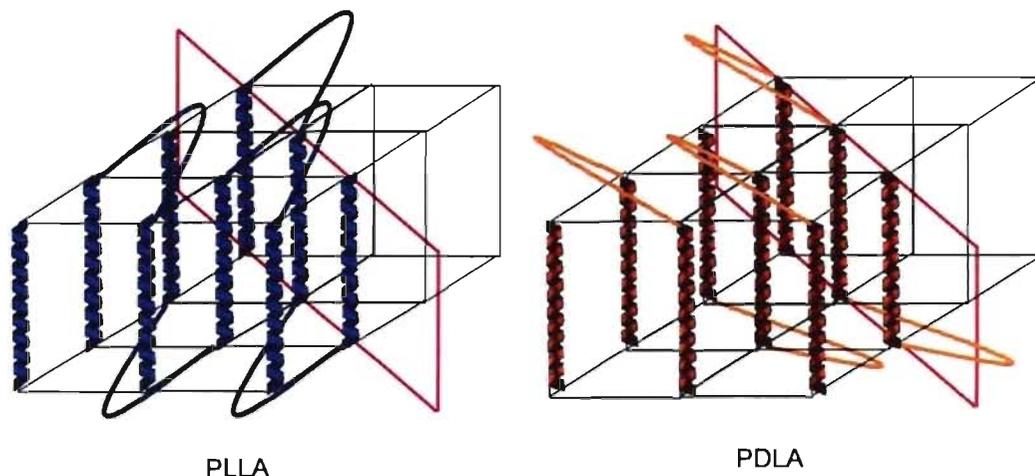


Figure 7.1 : Représentation schématique des arrangements de repliements de chaînes sur les deux faces des lamelles. Les cadres roses représentent les fronts de croissance des cristaux. L'orientation des repliements est dictée par le sens de rotation de l'hélice.

Dans le cas des PLAs, le sens de la rotation de l'hélice de la chaîne (lui-même dicté par la chiralité) définit sur quelle face les repliements « penchent » vers le front de croissance et sur quelle face ils penchent vers le corps de la lamelle, et donc dans quel sens va courber la lamelle (Fig. 7.1). Ainsi, les sens de courbure des deux polyénantiomères sont opposés (courbure en S pour le PLLA et en Z pour le PDLA).

7.1.2 De la demi-lamelle au sphérolite

La première étape de cette seconde partie du transfert de chiralité repose sur la compréhension de l'identité réelle de la lamelle sur la tranche. Tout comme cela fut déjà présenté dans la littérature par Keith et coll., les lamelles sur la tranche peuvent être considérées comme des demi-lamelles coupées le long de l'axe b .⁴ Reposant sur la tranche, une moitié de la lamelle se développe en sortant du film (axe a) et en grandissant sous la forme d'un ruban (le long de l'axe b); l'autre partie, appuyée contre le substrat, n'est pas en mesure de se développer.

Les deux demi-lamelles qui composent une lamelle complète du cristal polymère sont identiques et sont l'image l'une de l'autre par une rotation d'ordre deux (demi-tour) autour de l'axe central de la lamelle (axe b initial). Or, en considérant cette rotation d'un demi-tour et un front de croissance perpendiculaire à l'axe b (front de croissance radial que l'on retrouve dans les sphérolites), les deux demi-lamelles semblent courber dans des directions opposées. Étant liées l'une à l'autre au milieu de la lamelle complète, la résultante de ces forces est une torsion qui conduit à une lamelle dite torsadée. Ce raisonnement, initialement mis en avant par Keith et Padden pour le PE et présenté dans diverses publications, est ici parfaitement applicable.^{3,5,6}

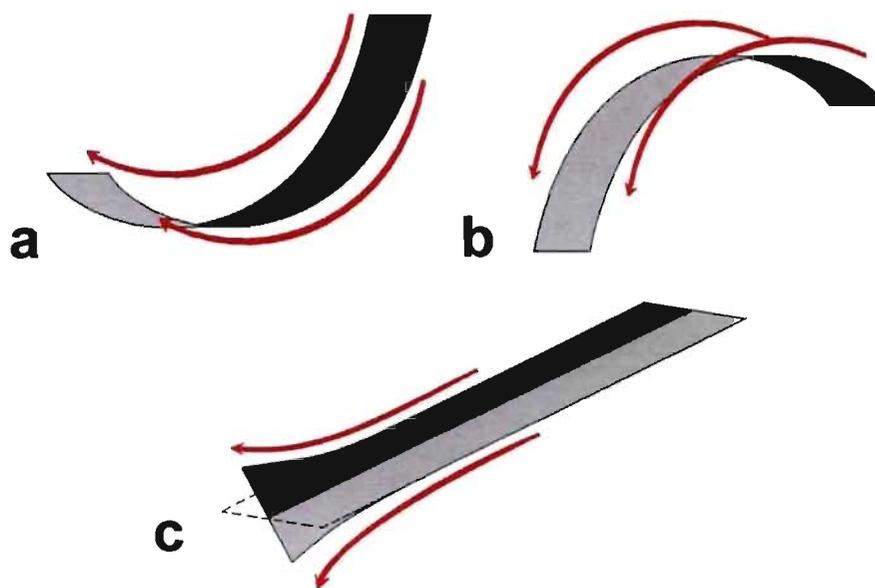


Figure 7.2 : (a) et (b), demi-lamelles courbées dans des sens opposés. (c) lamelle résultante torsadée. Inspiré de Keith et Padden.⁵

En connaissant le sens de la courbure de la demi-lamelle, il est possible de prédire le sens de la torsion de la lamelle complète. Dans le cas du PLLA, la demi-lamelle a une forme de S. Si on la « relie » à sa lamelle fantôme (atrophiée), qui serait finalement une demi-lamelle identique mais retournée et placée en dessous, la résultante des forces conduirait à une lamelle complète en hélice droite. Le même raisonnement appliqué au PDLA conduit à une hélice gauche.

Grâce à l'ajout de polyéthylène glycol aux PLAs dans des films épais, il est possible d'obtenir des sphérolites à anneaux d'extinction sur une large gamme de températures, dans lesquels les lamelles ont une forme torsadée en hélice. En se servant de la microscopie optique polarisante, il est possible de déterminer le sens de rotation de ces hélices. Comme prévu au paragraphe précédent, par extrapolation à partir des demi-lamelles, les lamelles de PLLA présentent une torsion en hélice droite, et celles de PDLA une hélice gauche. De plus, la distance séparant deux anneaux d'extinction consécutifs augmente avec la température selon une tendance qui rappelle grandement celle de la courbure des demi-lamelles. Si aucune comparaison quantitative n'est possible à cause de l'ajout de polyéthylène glycol qui modifie l'espace entre les anneaux, cette similitude des comportements de déformation entre les demi-lamelles et les lamelles complètes ajoute un nouveau soutien au raisonnement de formation de la torsion lamellaire de Keith et coll.^{5,6}

7.1.3 Conclusion sur le transfert de chiralité

Cette étude a permis de retracer, étape par étape, la voie de transfert de la chiralité au travers des différentes dimensions, de la dimension atomique (carbone asymétrique) à la dimension macroscopique (sphérolites annelés) en passant par les dimensions moléculaires (hélice de la chaîne), nanoscopiques (demi-lamelles courbées) et microscopiques (lamelles torsadées). Ceci est, à notre connaissance, l'exemple le plus complet et le plus clair de ce type de transfert dans le cas des macromolécules synthétiques. Les films ultraminces se sont montrés, une fois de plus, comme un outil puissant permettant d'accéder à un certain nombre d'informations inaccessibles par les études en masse classiques. L'exemple le plus flagrant est sans aucun doute l'observation de demi-lamelles courbées, observation qui permet d'ajouter une soutien supplémentaire à la théorie de torsion lamellaire de Keith et Padden qui repose sur l'existence de telles lamelles.⁴⁻⁶ Si ce transfert de chiralité ne peut être généralisé à tous les polymères chiraux (contre-exemple des PHB et PHV)⁷, son analyse détaillée est une

étape nécessaire vers une compréhension complète des phénomènes de cristallisation des polymères. De plus, ce nouveau type de contrôle de la morphologie de films ultramines se présente comme un possible outil de « design » de surfaces utilisable en nanotechnologie ou dans les systèmes auto-assemblés (support, plan d'épitaxie, masque dégradable, etc.).

7.2 Températures de transition

La seconde partie de cette thèse s'articule autour de l'observation pour les PLAs, à l'aide de différentes techniques d'analyse, de transitions à deux températures spécifiques pour les films ultramines, 115 et 145 °C.

7.2.1 Transitions de morphologie

Dans un premier temps, des variations de morphologie ont été observées par AFM à ces températures. Au-dessus de 145 °C, les morphologies observées sont des variations autour du monocristal (monocristal, empilement monocristallin ou hédrite, dépendamment de l'épaisseur). En dessous de 115 °C, la morphologie est uniquement sphérolitique. Entre ces deux températures, des monocristaux ou des sphérolites peuvent être obtenus, dépendamment de l'épaisseur du film. Pour les films de 20 nm d'épaisseur, les cristaux sont dendritiques quelque soit la température, mais la densité de branchement des dendrites en fonction de l'épaisseur présente un pic à 112,5 °C. Enfin, des ruptures de pente dans la variation de l'épaisseur des lamelles en fonction de la température de cristallisation et dans la proportionnalité entre les températures de cristallisation et de fusion ont été observées à ces deux températures.

Or, les températures de 115 et 145 °C ont été présentées dans la littérature comme les températures de transition entre les régimes de cristallisation de Lauritzen et Hoffman pour les PLAs.⁸⁻¹⁰ La transition Régime III / Régime II a lieu à 115 °C et la transition Régime II / Régime I à 145 °C. Ces transitions ont été obtenues à partir des

vitesse de croissance des cristaux. Ces observations sur les PLAs font penser à celles faites sur le PE, qui avaient montré une relation entre la morphologie et le régime de cristallisation : sous la forme d'axialites en Régime I, au-dessus de 127 °C, et sous la forme de sphérolites en Régime II, en dessous de 127 °C.¹¹ Abe et coll. ont observé, comme nous, une transition morphologique à 145 °C, du sphérolite vers l'hédrite ou le monocristal, mais aucune transition à 115 °C.⁹ Les observations obtenues lors de ces travaux de thèse laissent supposer un possible lien entre la transition Régime III vers Régime II et une transition de morphologie, d'une situation où seul le sphérolite est envisageable vers une situation où il est possible d'obtenir des monocristaux dans des conditions strictes d'épaisseur.

Cette possible relation entre les morphologies et les Régimes de cristallisation peut s'expliquer en revenant à la définition de ces régimes. Dans le Régime I, le taux de propagation radiale des chaînes sur la surface, et donc la complétion des couches, est plus important que le taux de germination secondaire. Dans ces conditions, une couche se complète parfaitement avant l'apparition d'un nouveau germe secondaire. Les fronts de croissance sont alors complètement lisses et la morphologie conserve sa forme géométrique. C'est le cas du monocristal. Dans le Régime III, le taux de germination secondaire est plus important que le taux de propagation latérale des chaînes, et le cristal croît sous la forme de fibrilles. Ce type de cristallisation rappelle la morphologie sphérolitique « compacte ». Enfin, dans le Régime II, les taux de propagation latérale et de germination secondaire sont du même ordre. D'un point de vue morphologique, ces conditions pourraient correspondre à un faible taux de branchement lamellaire et par conséquent une morphologie de type sphérolite « ouvert ». Mais pour de très faibles épaisseurs, la croissance en deux dimensions limitant la possibilité de branchements, l'équilibre serait déplacé vers des fronts de croissance plus réguliers et une morphologie monocristalline.

Il est intéressant de noter que, dans le cas des films de 20 nm d'épaisseur ou moins, où les cristaux sont systématiquement dendritiques, le taux de branchement des dendrites, et donc de division de la lamelle, présente un pic intense juste en dessous de la

température attribuée à la transition vers le Régime III. Ce comportement n'est pas sans rappeler la transition sphérolite « ouvert » (faible taux de branchement) / sphérolite « compact » (fort taux de branchement) présenter plus haut, même si ces deux phénomènes (taux de branchement des dendrites et taux de fibrillation des sphérolites) restent très différents. Cette comparaison, purement qualitative, soutient notre raisonnement.

7.2.2 Le comportement en chauffe

D'autres études de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge de la littérature ont rapporté une légère variation dans les paramètres de la maille cristalline aux alentours de 120 °C. La maille « désordonnée », obtenue par cristallisation en dessous de 120 °C, a été nommée maille α' (cristallisation exclusive α' en dessous de 100 °C et mélange de α et de α' entre 100 et 120 °C).¹²⁻¹⁶ Les paramètres proposés pour cette maille sont $a = 1.072$, $b = 0.594$ et $c = 2.88$ nm, en système orthorhombique. Selon les auteurs, les paramètres a et b sont légèrement supérieurs à ceux de la maille α à cause d'un arrangement désordonné et moins compact des chaînes, le paramètre c restant inchangé.¹⁵ Cela dit, ces paramètres sont très proches de ceux proposés dans la littérature pour la phase α , et même plus faibles dans certains cas.¹⁷⁻¹⁹ Ces groupes ont également utilisé la DSC dans des conditions de cristallisation isotherme très similaires à celles présentées au chapitre 6 de cette thèse et leurs résultats sont comparables à ceux présentés à la figure 6.5. Ils attribuent l'exotherme observé au pied du pic de fusion pour des températures de cristallisations inférieures à 115 °C à un phénomène de transition de la phase α' vers la phase α ; ils attribuent également les doubles pics à une coexistence des deux phases. En se servant des informations acquises en diffraction des rayons X, ils prétendent également que la transition α' vers α procède sans fusion du cristal.^{13,16}

Les études de DSC modulée et de suivi de fusion AFM *in situ* présentées dans cette thèse mettent à mal certains aspects des conclusions présentées au paragraphe précédent, sans toutefois remettre complètement en question l'existence de la phase α' .

Tout d'abord, comme visible sur la figure 6.6, la DSC modulée a permis de décomposer l'exotherme précédant le pic de fusion en un endotherme de fusion et un exotherme de cristallisation. Cette décomposition démontre que le phénomène, même s'il ne sous-entend pas une fusion totale, implique une fusion partielle des cristaux. Ensuite, l'AFM nous a permis de « visualiser » *in situ* le phénomène se produisant à l'exotherme, alors que l'épaisseur des cristaux double et que des trous de fromage apparaissent, ce qui est caractéristique d'un recuit. De plus, ce recuit est visible à des températures de cristallisation initiales allant jusqu'à 145 °C, soit 25 °C au-dessus de la température maximale de cristallisation de la maille α' , et ce pour la totalité du cristal. Enfin, le paramètre c des mailles α et α' étant le même, la transition de phase ne devrait pas avoir d'impact sur l'épaisseur des cristaux. Dans ces conditions, la température de fusion du cristal après la transition de phase devrait augmenter avec la température de cristallisation initiale, ce qui n'est pas observé.

Notre hypothèse pour expliquer ces phénomènes serait la suivante. En dessous de 115 °C, la cristallisation se fait selon les paramètres du Régime III, impliquant des fronts de croissance très irréguliers et, par conséquent un arrangement aléatoire des repliements de chaînes. Cet arrangement aléatoire engendre une tension de surface plus élevée que dans le Régime I et va avoir deux effets sur le cristal. Premièrement, le cristal sera particulièrement sensible à un phénomène de recristallisation qui limitera son nombre de repliements (doublement de l'épaisseur et diminution par deux du nombre de repliements) et « détendra » ses surfaces. Deuxièmement, la tension va provoquer une faible déformation de la maille cristalline en écartant très légèrement les chaînes. Cette hypothèse, même si elle n'est pas soutenue par suffisamment de données pour être complètement défendable, permet d'expliquer la modification des paramètres de maille et l'existence du phénomène de recristallisation. De plus, les cristaux issus du Régime II, qui engendre également des fronts de croissance brisés (dans une moindre mesure) et donc des repliements irréguliers, devraient également être enclins à la recristallisation. Si ceci n'est pas visible en masse par DSC, on observe la recristallisation jusqu'à 145 °C (température de transition Régime II / I) en AFM pour des lamelles isolées.

7.2.3 Conclusion sur les températures de transition

Ces études de variations de températures et d'épaisseurs ont permis de mettre en avant deux températures de transitions morphologiques (115 et 145 °C). La littérature désignant déjà ces températures comme les températures de transition entre le Régime III et le Régime II et entre le Régime II et le Régime I, nous avons proposé une corrélation entre morphologie et Régime de cristallisation. De plus une étude comparative d'AFM et de DSC nous a permis d'identifier le phénomène de préfusion caractéristique des PLAs pour des températures de cristallisation inférieures à 115 °C, il s'agit d'une recristallisation (ou recuit) qui provoque un dédoublement de l'épaisseur des lamelles et l'apparition de trous de fromage. Ces observations sont en désaccord avec l'hypothèse d'une simple transition solide/solide de la phase α' vers la phase α . D'une manière plus pratique, ces travaux nous ont permis de mettre au point une technique de cristallisation/fusion à l'intérieur même de l'AFM. Il est ainsi possible d'obtenir en une seule expérience les températures de fusions et épaisseurs cristallines associées à un grand nombre de températures de cristallisation. Ces informations permettent, par le biais d'un certain nombre de calculs,²⁰⁻²³ d'avoir ainsi accès à beaucoup de paramètres thermodynamiques du polymère (T_f^0 , σ_e , l_{min} , etc.). Cette technique est donc une alternative à l'utilisation conjointe de la DSC et des rayons X, habituellement utilisés pour ce type d'étude.

7.4 Perspectives

Les perspectives d'approfondissement de ces travaux peuvent être divisées en trois parties. Une première regroupe les études complémentaires qui pourraient être effectuées sur les PLAs. Une seconde concerne l'éventualité de travailler avec des mélanges de PLAs et d'autres polymères, cristallins ou non, et d'étudier l'effet de ce mélange sur le comportement en films ultraminesces. Finalement, une troisième partie, probablement la plus intéressante, se pencherait sur l'étude du complexe PLLA/PDLA en films ultraminesces.

Certaines études pourraient compléter ces travaux sur le PLAs en s'intéressant à d'autres techniques de caractérisation. Ainsi, une batterie d'expériences de diffraction électronique sur des échantillons initialement cristallisés à des températures inférieures à 115 °C, avant et après recuit, couplée à des images AFM des mêmes films permettrait probablement d'éclaircir le flou qui plane autour de l'éventuelle transition α'/α . En effet, la diffraction permettrait de connaître l'évolution des paramètres de maille avant et après la transition, et l'AFM de suivre l'évolution morphologique (épaisseur, trous de fromage). Les deux phénomènes, modification de phase et recristallisation, ayant été observés, ce type d'expérience permettrait de savoir s'ils sont simultanés et s'il font partie d'un seul et même processus. De plus, l'utilisation de la technique de cristallisation arrêté puis relancée, présentée dans la littérature par Yuryev et coll.,²⁴ permettrait de suivre plus aisément les différentes cinétiques de cristallisation et ainsi d'élargir nos résultats dans ce domaine. Le principe consiste à cristalliser l'échantillon à une température et durant un temps donné et de le tremper pour mesurer les cristaux. Puis, l'échantillon est de nouveau placé à la température voulue pour cristalliser avant d'être à nouveau trempé. La même zone est observée à chaque fois. Cela permet d'éviter les problèmes de déformation d'image observés durant les suivi AFM *in situ*, dus à la longue durée d'acquisition, et à faire des suivis de cinétique très rapides. Il serait alors possible, en plus des observations de transitions de morphologie et de comportements de cristallisation/fusion, d'y associer d'éventuelles transitions de cinétique de croissance. Enfin, un travail poussé sur la décoration au PE pourrait permettre de déterminer de manière plus claire l'arrangement des repliements de chaînes sur les faces des lamelles et la division des secteurs. Cela permettrait également d'obtenir d'autres informations sur nos demi-lamelles et notamment la réponse des deux faces à l'exposition au PE. Une réponse différente permettrait de statuer définitivement que les repliements ne suivent pas exactement le même arrangement d'une face à l'autre.

L'utilisation de mélanges polymères est de plus en plus courante dans l'industrie, et ce pour des raisons de coûts mais également pour modifier les propriétés. Dans le cas des films ultraminces, des modifications de morphologie très intéressantes initiées par cet ajout ont été observées. Par exemple, Vincent Mareau durant sa thèse,²⁵ puis Chen et

coll.,²⁶ ont pu observer que les cristaux de PCL obtenus des mélanges PCL/PVC présentaient, dans certaines proportions du mélange, des déformations du monocristal initialement en forme de losange tronqué allant jusqu'à l'apparition de cristaux en S. Le polymère parasite semble favoriser l'apparition de dissymétrie dans le cristal. Dans le cas des PLAs, on sait par la littérature et notre propre expérience que le PDLLA (PLA atactique amorphe) ou le PEG peuvent influencer l'apparition et l'espacement des anneaux d'extinction (dissymétrie interne du sphérolite).^{27,28} Leur présence dans un film ultramince de PLA cristallin pourrait éventuellement pousser les systèmes vers une dissymétrie et souligner encore plus l'effet de la chiralité de la chaîne de PLA. Des travaux préliminaires avaient été entamés à ce sujet, mais des problèmes de démouillage des films, spécialement dans le cas de l'utilisation du PDLLA, ont mis un frein à cette recherche. Il serait intéressant de s'y pencher à nouveau.

Enfin, une dernière partie est l'étude en films ultraminces du stéréocomplexe PLLA/PDLA. Ce complexe cristallin possède une fusion près de 50 °C plus élevée que celle des deux énantiomères pris séparément. Sa maille cristalline et son hélice interne sont également très différentes. La littérature rapporte l'obtention de cristaux hexagonaux dans le cas d'un mélange équimolaire, ou triangulaires en cas de déséquilibre.²⁹ Il serait intéressant de se pencher sur l'effet d'une limite spatiale appliquée à ce type de système. De plus, en s'inspirant des travaux de Ernst sur les petites molécules, il serait intéressant de vérifier si un déséquilibre des énantiomères combiné à une limite spatiale en films ultraminces pourrait conduire à une cristallisation de type chirale, dont la chiralité dépendrait du polymère en excès ou en défaut.³⁰⁻³²

Références

- (1) Cai, W.; Li, C. Y.; Li, L.; Lotz, B.; Keating, M.; Marks, D. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 600-605.
- (2) Lotz, B.; Thierry, A.; Schneider, S. *C. R. Acad. Sci. IIC* **1998**, *1*, 609-614.
- (3) Lotz, B.; Cheng, S. Z. D. *Polymer* **2005**, *46*, 577-610.
- (4) Keith, H. D.; F. J. Padden, J.; Lotz, B.; Wittmann, J. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2230-2238.
- (5) Keith, H. D.; Padden, F. J. *Polymer* **1984**, *25*, 28-42.
- (6) Keith, H. D. *Polymer* **2001**, *42*, 9987-9993.
- (7) Saracovan, I.; Cox, J. K.; Revol, J. F.; Manley, R. S. J.; Brown, G. R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 717-725.
- (8) Iannace, S.; Nicolais, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 911-919.
- (9) Abe, H.; Kikkawa, Y.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1007-1014.
- (10) DiLorenzo, M. L. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 569-575.
- (11) Hoffman, J. D.; Frolen, L. J.; Ross, G. S.; J. I. Lauritzen, J. *J. Res. Nat. Bur. Std* **1975**, *79A*, 671-699.
- (12) Zhang, J.; Duan, Y.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Yan, S.; Ozaki, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8012-8021.
- (13) Pan, P.; Kai, W.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6898-6905.
- (14) Kawai, T.; Rahman, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Nakano, M.; Okamoto, H.; Kawada, J.; Usuki, A.; Honma, N.; Nakajima, K.; Matsuda, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9463-9469.
- (15) Pan, P.; Zhu, B.; Kai, W.; Dong, T.; Inoue, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *107*, 54-62.
- (16) Zhang, J.; Tashiro, K.; Tsuji, H.; Domb, A. J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1352-1357.
- (17) DeSantis, P.; Kovacs, A. J. *Biopolymers* **1968**, *6*, 299-306.

- (18) Miyata, T.; Masuko, T. *Polymer* **1997**, *38*, 4003-4009.
- (19) Kobayashi, J.; Asahi, T.; Ichiki, M.; Oikawa, A.; Suzuki, H.; Watanabe, T.; Fukada, E.; Shikinami, Y. *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 2957-2973.
- (20) Marand, H.; Hoffman, J. D. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3682-3687.
- (21) Hoffman, J. D.; Miller, R. L. *Polymer* **1997**, *38*, 3151-3212.
- (22) Hoffman, J. D.; Weeks, J. J. *J. Res. Natl. Bur. Std* **1962**, *A66*, 13.
- (23) Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8219-8229.
- (24) Yuryev, Y.; Wood-Adams, P.; Heuzey, M. C.; Dubois, C.; Brisson, J. *Polymer* **2008**, *49*, 2306-2320.
- (25) Mareau, V. H.; Thèse de PhD, Université Laval, Département de Chimie: Québec, 2004.
- (26) Chen, J.; Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. *en préparation au moment de la rédaction* **2008**.
- (27) Xu, J.; Guo, B.; Zhou, J.; Li, L.; Wu, J.; Kowalczyk, M. *Polymer* **2005**, *46*, 9176-9185.
- (28) Céré, F.; Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal, Département de Chimie: Montréal, 2006; p 78.
- (29) Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6313-6322.
- (30) Fasel, R.; Parschau, M.; Ernst, K. H. *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 5178-5181.
- (31) Fasel, R.; Parschau, M.; Ernst, K. H. *Nature* **2006**, *439*, 449-452.
- (32) Parschau, M.; Behzadi, B.; Romer, S.; Ernst, K. H. *Surf. Interf. Anal.* **2006**, *38*, 1607-1610.

Annexes

8.1 Introduction

Au cours de cette thèse, un certain nombre de travaux ont été effectués mais non publiés, et ce pour des raisons variables. Certains ne servaient pas à proprement parler le propos de la thèse, d'autres ont souffert de difficultés de réalisation ou d'interprétation. Ils peuvent être séparés en trois parties : la comparaison des transitions morphologiques entre films épais et films ultraminces, l'étude de l'effet de la masse molaire sur les morphologies, cinétiques de croissances et températures de transition, et la décoration au PE.

8.2 Comparaison entre films épais et films minces

La comparaison des comportements cristallins des films épais et des films minces a été menée en continu durant cette thèse. Elle a servi à deux choses en particulier : une comparaison des morphologies et une comparaison des vitesses de croissance.

8.2.1 Cinétique

La vitesse de croissance des morphologies cristallines, sphérolites ou hédrites, a été suivie par microscopie optique dans les films épais et minces, et par AFM dans les films ultraminces. Les résultats sont présentés sur la figure 8.1.

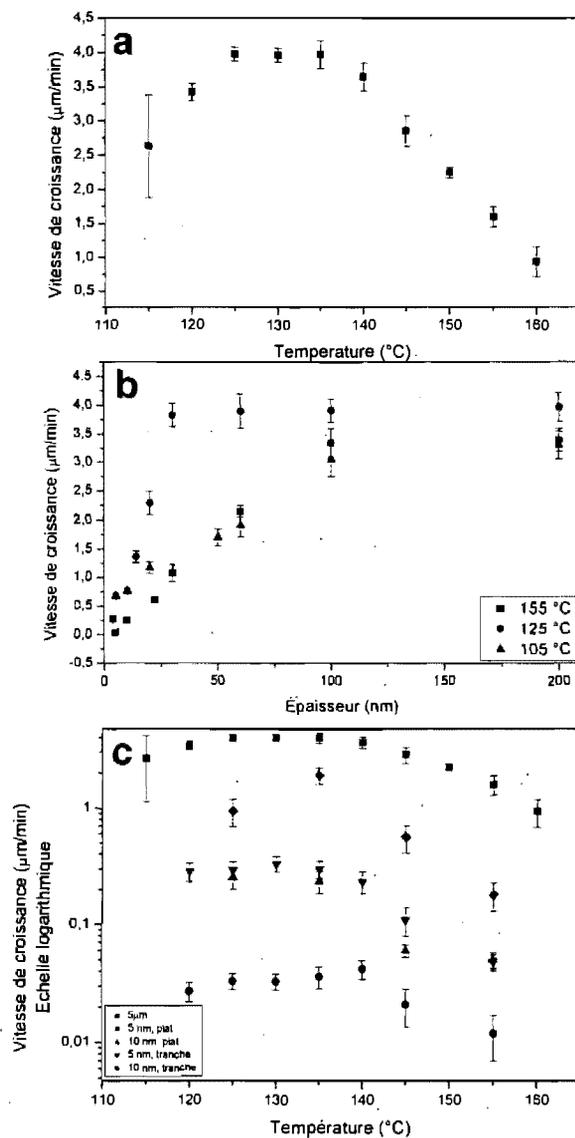


Figure 8.1 : (a) Vitesse de croissance de cristaux de PLLA 120 000 g.mol⁻¹ en fonction de la température pour des films de 5 μm d'épaisseur suivie par microscopie optique. (b) vitesse de croissance de cristaux de PLLA 120 000 g.mol⁻¹ en fonction de l'épaisseur du film pour des températures de 155, 125 et 105 °C, suivie par microscopie AFM et microscopie optique en réflexion. (c) vitesses de croissance de cristaux de PLLA 120 000 g.mol⁻¹ en fonction de la température (échelle logarithmique) pour différentes épaisseurs 5 nm, 10 nm (lamelles à plats et sur la tranche) et 5 μm.

La figure 8.1.a représente la vitesse de croissance en fonction de la température pour des films de 5 μm d'épaisseur. On retrouve ici la forme classique de cloche telle que présentée au chapitre 2 de cette thèse. Il est à noter que la vitesse de germination très rapide a gêné l'acquisition de points en dessous de 115 °C. L'épaule caractéristique des PLAs entre 110 et 115 °C n'est donc pas visible ici.

La figure 8.1.b montre que l'épaisseur des films ne semble avoir d'influence sur la vitesse de croissance des cristaux que pour des épaisseurs inférieures à 100 nm, et ce, pour toutes les températures de cristallisation. Aux alentours de 125 °C, cette limite descend même jusqu'à 30 nm. En dessous de ces épaisseurs, la décroissance est quasi linéaire. Cette observation est cohérente avec les observations de Mareau et Prud'homme qui n'observent, dans le cas de la PCL, une diminution de la vitesse de croissance qu'en dessous de 30 nm d'épaisseur de film¹, ainsi qu'avec celles de Despotopoulou et coll. qui ne l'observent qu'en dessous de 50 nm pour le poly(di-*n*-hexylsilane)^{2,3}. Il est également notable que si les dépendances à l'épaisseur des cristallisations à 155 (Régime I) et 105 °C (Régime III) sont comparables, le cas des cristallisations à 125 °C (Régime II) diffère. En effet, dans ce dernier cas, la limite d'épaisseur qui marque le début de l'influence de l'épaisseur sur la vitesse de croissance est nettement plus basse. Aucune explication n'a été trouvée à ce phénomène pour le moment.

À la lumière des résultats présentés sur la figure 8.1.c, il apparaît que la vitesse de croissance en fonction de la température suit bien la forme de cloche prédite par les théories de croissance; ce comportement est observé à la fois pour les films épais et ultraminces, ainsi que pour les cristaux sur tranche et à plat. Cela dit, les cristaux sur la tranche ont des vitesses de croissance longitudinale dix fois supérieures à celles de leurs congénères à plat pour une même épaisseur et une même température. Cette remarque concorde avec les observations de Mareau et Prud'homme qui ont mesuré, dans le cas de la PCL, une vitesse de croissance des lamelles sur la tranche quinze fois supérieure à celles des lamelles à plat.⁴ Ce comportement est explicable en tenant compte des

phénomènes de diffusion. En effet, à ces épaisseurs de films les cristaux à plat sont systématiquement plus épais que le film. Cette particularité aura tendance à ralentir la vitesse d'alignement des chaînes le long du front de croissance, celui-ci émergeant en partie du film. Dans le cas des lamelles sur la tranche, la croissance se fait en deux directions, la direction longitudinale et direction verticale (en sortant du film). La croissance longitudinale, qui est la plus rapide, se fait initialement sous la surface du film et sera peu influencée par la limitation d'épaisseur. La croissance verticale, qui suit la croissance longitudinale, se heurte par la suite aux mêmes types de limitation que les lamelles à plat, le front de croissance émergeant du film. La vitesse de croissance rapportée pour les lamelles sur la tranche ici est la vitesse longitudinale, plus élevée que la vitesse de croissance verticale de ces mêmes lamelles et également plus élevée que celle des lamelles sur la tranche.

8.2.2 Morphologie

Certains des changements de morphologies observés au chapitre 6 en fonction de la température de cristallisation pour des films ultraminces peuvent être également observés dans le cas de films épais.

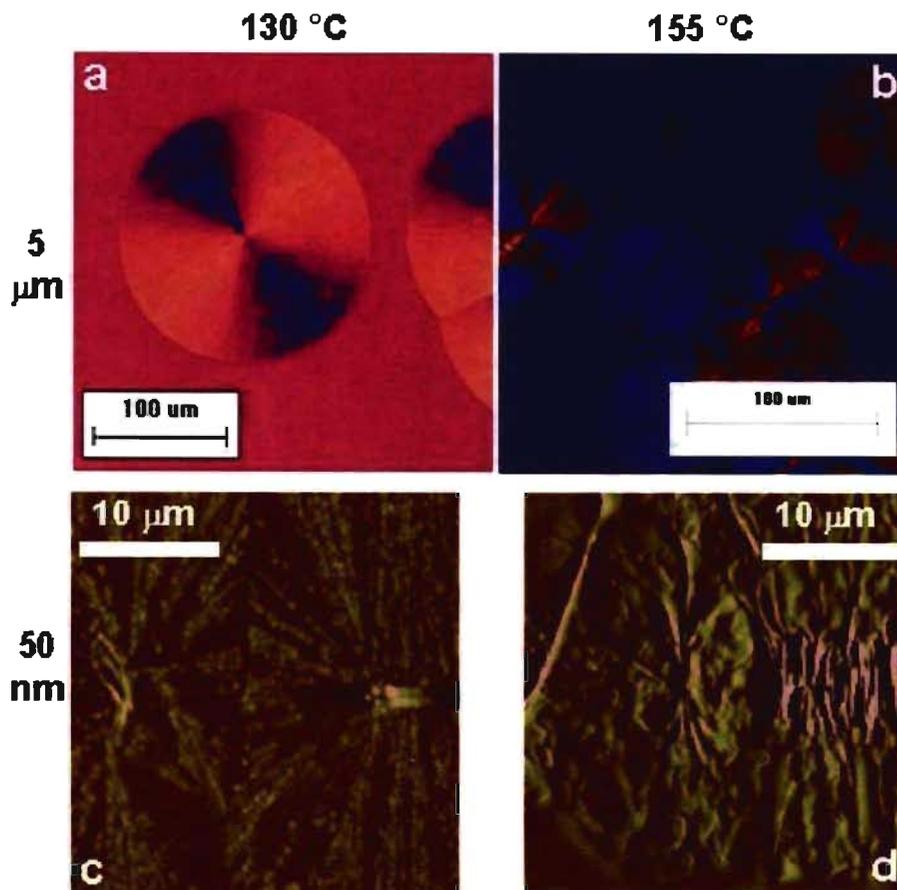


Figure 8.2 : Micrographes de microscopie optique polarisée (a, b) et de microscopie AFM (c, d) de films de 5 μm (a, b) et de 50 nm (c, d) cristallisés à 130 (a, c) et 155 °C (b, d).

La figure 8.2 présente des images de films épais cristallisés à deux températures, 130 et 155 °C, ainsi que des images AFM de films de 50 nm cristallisés aux mêmes températures. Il est ainsi possible de comparer leurs morphologies. Les deux morphologies observées en films épais sont des sphérolites à 130 °C (figure 8.2.a) et des hédrites à 155 °C (figure 8.2.b). Les morphologies correspondantes en films ultraminces sont des sphérolites aplatis à 130 °C (figure 8.2.c) et des empilements de lamelles à plat comportant de nombreuses dislocations à 155 °C (figure 8.2.d). Il est à noter que, même si la limite n'est pas des plus précises, la transition entre les morphologies sphérolitiques et hédritiques pour les films épais se fait aux alentours de 147 °C, ce qui est proche de la température limite de 145 °C observée dans les films ultraminces (chapitre 6). Par

contre, aucune transition de morphologie n'a pu être observée autour de 115 °C pour ces épaisseurs, les cristaux restant toujours sphérolitiques et la forte germination ne permettant pas de les caractériser facilement. Cette transition de morphologie entre le sphérolite et l'hédrite avait déjà été rapportée par Doi et coll. qui y ont vu la trace morphologique de la transition entre les Régimes I et II de cristallisation.⁵

8.3 Effet de la masse molaire

Cette étude a été menée dans le but de vérifier l'effet de la masse molaire sur la cristallisation des polylactides. Deux aspects principaux ont été étudiés : la cinétique de croissance et les morphologies.

8.3.1 Cinétique de croissance

Dans cette étude, la vitesse de croissance des sphérolites a été mesurée par microscopie optique dans des films épais de PLLA soumis à des températures de cristallisation comprises entre 80 et 160 °C. Les masses molaires des polymères allaient de 2 000 à 120 000 g.mol⁻¹. Les vitesses de croissance mesurées en fonction de la température de cristallisation sont données sur la Figure 8.3.

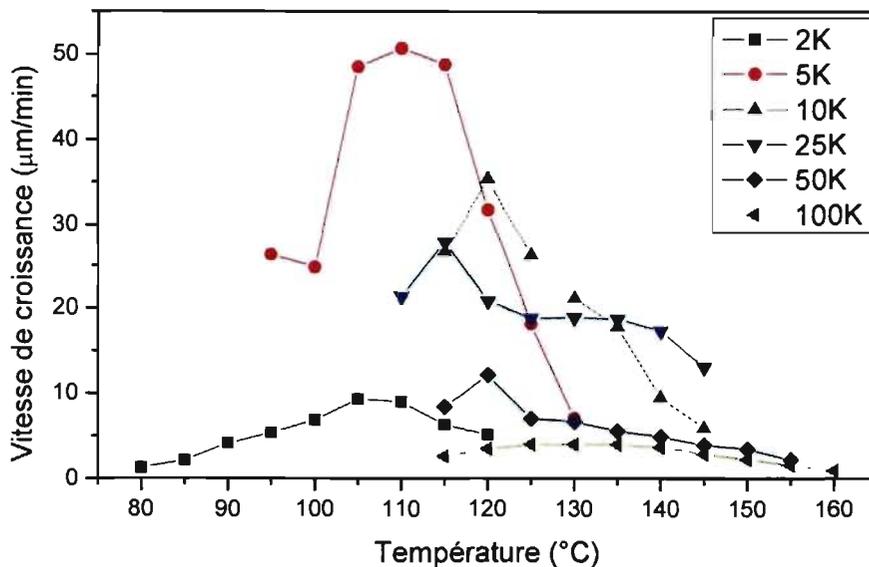


Figure 8.3 : Cinétique de croissance des sphérolites dans des films de 5 μm d'épaisseur en fonction de la température de cristallisation de poly(L-lactide)s de masses comprises entre 2 000 et 120 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour un souci de clarté de la figure les barres d'erreur n'ont pas été introduites. L'erreur moyenne sur la mesure est de 0.45 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Il est possible de tirer plusieurs conclusions de la figure 8.3. Tout d'abord, la vitesse maximale de croissance augmente lorsque l'on diminue la masse molaire. Ce résultat est logique puisque, à température égale, la viscosité diminue avec la masse molaire selon la proportionnalité donnée dans l'équation (8.1).

$$G_{\text{max}} \approx M^{-1/2} \quad (8.1)$$

Ceci est vrai pour des masses comprises entre 5 000 et 120 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par contre, à 2 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, les vitesses de croissance chutent nettement. Ceci est explicable car, pour des masses très faibles, la cristallisation change du tout au tout. En effet, premièrement, on se rapproche de la situation des petites molécules et, deuxièmement,

les bouts de chaînes, impurétés de cristallisation, prennent de plus en plus d'importance. De plus, la chaîne devient à peine assez longue pour traverser une fois la lamelle et par conséquent, on s'écarte des modèles classiques de lamelles à chaînes repliées (ou à tout le moins, le nombre de repliements chute radicalement).

L'autre observation relativement triviale est que le maximum de vitesse de cristallisation se déplace vers des températures plus basses lorsque l'on diminue la masse molaire. Là encore, ceci vient de la diminution de la viscosité avec la diminution de la masse molaire et, donc de l'évolution du facteur de transport dans la cristallisation, en plus de l'ajustement dû à la diminution des températures de transition (T_g et T_f , dû à l'apport de bouts de chaînes).

Enfin, il est à noter que l'épaule caractéristique des poly lactides n'est pas visible à toutes les masses molaires. En diminuant la masse molaire, il devient de plus en plus net, et finit même par effacer le maximum initial à $5\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Ceci pousserait à croire qu'il existe deux modes de cristallisation, l'un préférentiel pour les petites masses molaires et les basses températures de cristallisation et un mode pour les plus hautes masses molaires et températures de cristallisation. Le débat sur ce dédoublement du comportement de vitesse de cristallisation en fonction du temps reste ouvert.⁶⁻⁹

8.3.2 Les températures de transition (DSC)

Cette partie peut être reliée aux résultats présentés au chapitre 6 de cette thèse et est composée essentiellement de balayages DSC. Premièrement, des PLLAs de masses molaires comprises entre $2\,000$ et $120\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ont subi un balayage simple de 10 °C/min de 25 à 195 °C après une trempe thermique pour obtenir leurs T_f et T_g . Les thermogrammes résultant sont présentés à la figure 8.4.

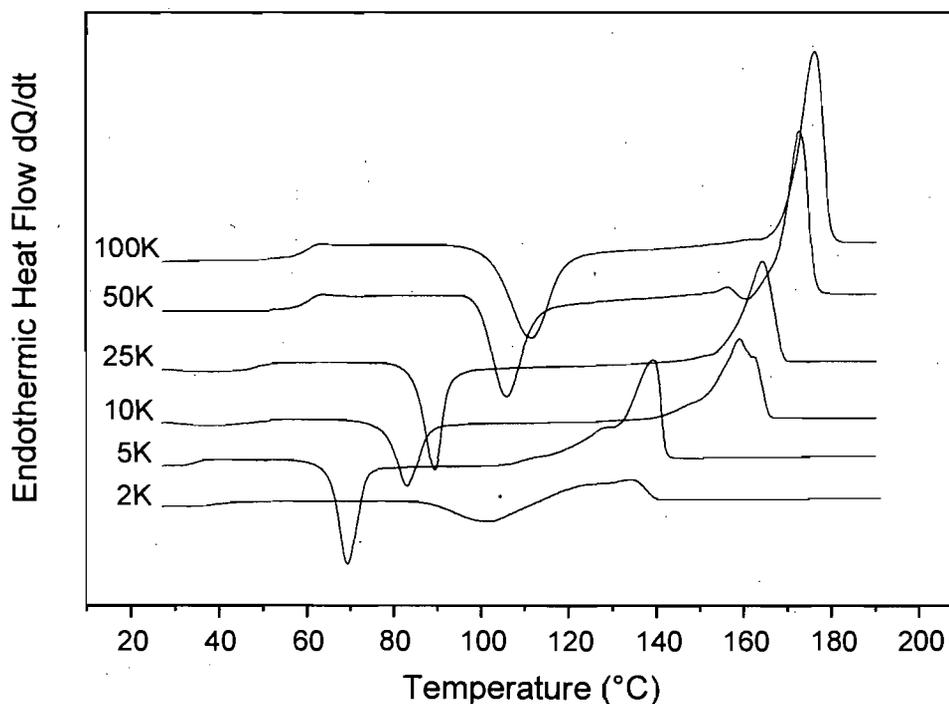


Figure 8.4 : Thermogramme DSC de PLLAs de masses molaires de 2 000 (2K), 5 000 (5K), 10 000 (10K), 25 000 (25K), 50 000 (50K) et 120 000 (100K) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le taux de chauffe est de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et les échantillons ont été préalablement fondus et trempés.

Les thermogrammes des polymères de masses molaires de 5 000 à 120 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ suivent la tendance, prévue par la théorie, c'est-à-dire une augmentation des températures de transition avec la masse. Cette augmentation est visible à la fois sur la température de fusion, la température de transition vitreuse et la température de cristallisation à froid. On remarque également que plus la masse est faible, plus le pic de fusion et ses alentours sont sujets à des événements particuliers (doubles pics ou épaulements). Pour la masse molaire de 2 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, les choses sont différentes. En effet, si la température de fusion semble bien suivre la tendance attendue, les températures de transition vitreuse et de cristallisation à froid sont étrangement élevées.

Cette particularité, tout comme la diminution de la vitesse de croissance présentée précédemment, peut être imputée à une chute trop drastique de la masse qui entraîne ainsi une augmentation de l'influence des bouts de chaînes, impurétés de cristallisation, et empêche les chaînes de se replier en surface. Nous ne sommes donc plus ici dans le même mode de cristallisation. Ce phénomène aurait pu passer pour un recuit, l'échantillon cristallisant durant la trempe thermique, mais aucune cristallisation n'a été observée sur le thermogramme des trempes.

Dans une seconde sous-partie, le même type d'expériences de recuit-fusion que celles présentées au chapitre 6, à la figure 6.5, pour un PLLA 120 000 g.mol⁻¹ ont été faites sur des PLLAs de masses molaires de 2 000, 5 000, 25 000 et 50 000 g.mol⁻¹. Le taux de chauffe était fixé à 10 °C/min. Les thermogrammes correspondants sont présentés à la figure 8.5.

Comme dans le cas du PLLA 120 000 g.mol⁻¹ présenté au chapitre 6, l'aspect du thermogramme dépend de la température de l'isotherme qui l'a précédé. Pour toutes les masses molaires, les résultats sont comparables à ceux obtenus et expliqués au chapitre 6, à savoir un double comportement de cristallisation caractérisé par au moins deux pics de fusion. Le premier, pour les températures de cristallisation les plus basses, ne varie pas ou peu avec la température de cristallisation et disparaît lorsque le second devient plus intense. Le second, qui apparaît pour des températures de cristallisation plus élevées, varie avec la température de cristallisation, apparaissant initialement plus bas que le premier et augmentant en température avec la T_c , de manière régulière. Dans le cas du 2 000 g.mol⁻¹ (Figure 8.5.d), unique contre-exemple ici, le second pic apparaît à des températures plus élevées que le premier.

L'exotherme caractéristique de cette expérience au chapitre 6 (Figure 6.5.a) pour une masse molaire de 120 000 g.mol⁻¹ et observable pour des températures de cristallisation inférieures à 105 °C, n'apparaît ici que pour une masse molaire de 50 000 g.mol⁻¹. Pour des masses inférieures, seul un épaulement est visible.

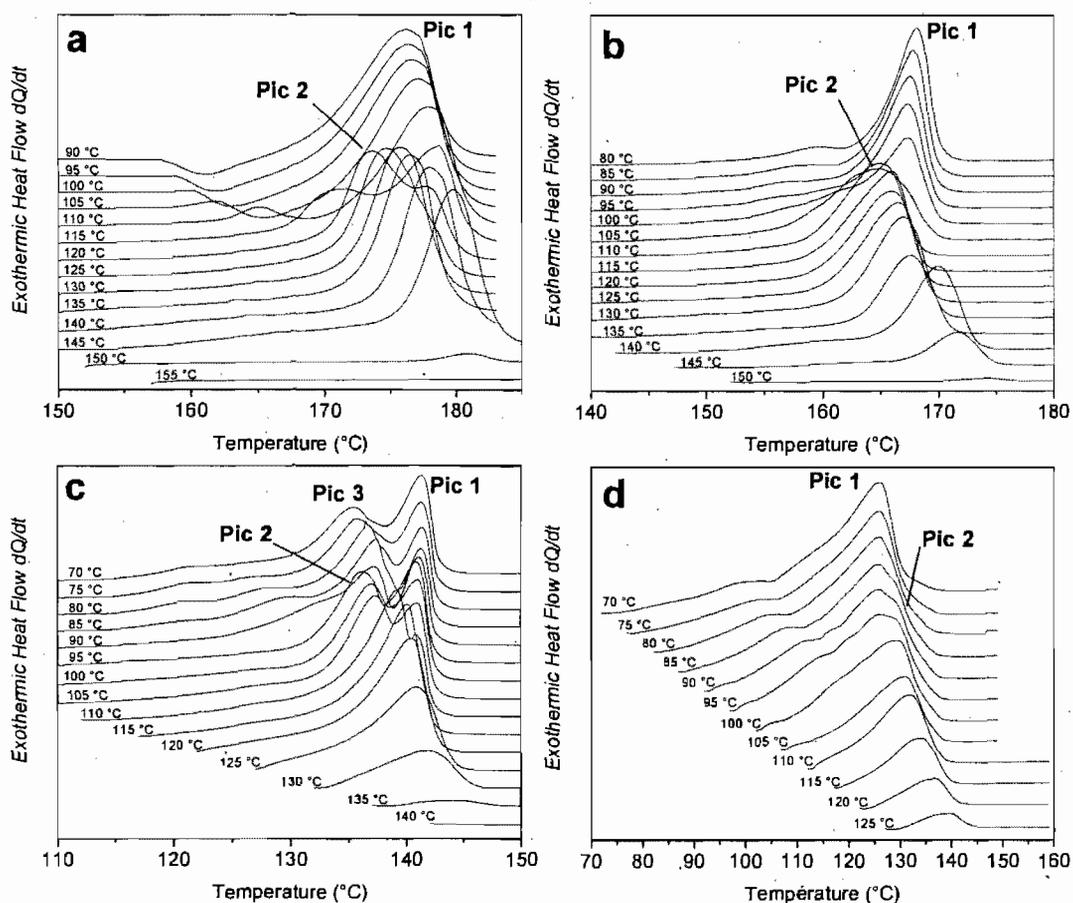


Figure 8.5: Thermogrammes DSC de PLLAs de masses molaires de (a) 50 000, (b) 25 000, (c) 5 000 et (d) 2 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, cristallisés à des températures de (a) 90 à 155, (b) 80 à 150, (c) 70 à 140 et (d) 70 à 125 °C, et balayé à un taux de chauffe de 10 °C/min.

Il est également notable que, dans le cas du polymère 5 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 8.5.c), un troisième pic semble entrer en jeu. Il est déjà présent pour les faibles valeurs de T_c (< 80 °C) et semble se fusionner au second pic lorsque celui-ci apparaît (entre 90 et 95 °C). Un comportement similaire semble se produire dans le cas du 2 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 8.5.d), mais la faible résolution entre les pics ne permet pas de statuer.

Enfin, trois températures de transition importantes en fonction de la masse molaire sont présentées à la figure 8.6. Il s'agit de la T_f mesurée après trempe par un balayage à 10 °C/min (sommet du pic), de la température de cristallisation marquant la transition entre les deux pics de fusion (pics de fusion d'égale intensité) et la température de rupture de la pente de la T_f en fonction de la T_c .

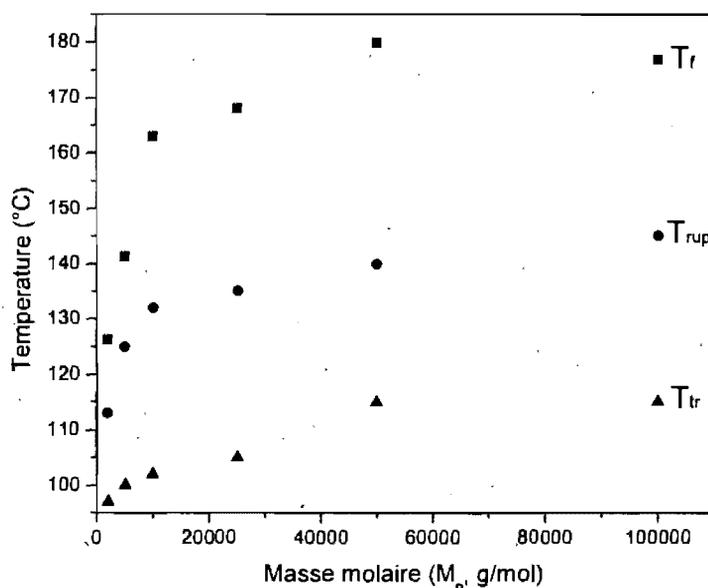


Figure 8.6 : Variation de la T_f (sommet du pic, balayage de 10 °C/min), de la température de cassure dans la droite $T_f=f(T_c)$ (notée T_{rup}) et de la température de transition pic 1/ pic 2 (intersion de pic majoritaire, notée T_{tr}) du PLLA en fonction de la masse molaire (M_n).

Les trois températures caractéristiques augmentent avec la masse molaire; très vite en dessous de 10 000 $g \cdot mol^{-1}$, plus doucement au-dessus, et atteignent un plafond à partir de 50 000 $g \cdot mol^{-1}$. Si ce résultat est prévisible pour la température de fusion, il est intéressant de noter que le comportement se transmet à toutes les températures de transition, mais que l'intervalle de température qui les sépare s'élargit avec la masse molaire jusqu'à se stabiliser aux alentours de 10 000 $g \cdot mol^{-1}$. La variation observée de la

transition entre les deux pics de fusion dans cette étude peut être vue comme un complément intéressant aux études de Pan et coll. Ce groupe a étudié l'effet de la masse molaire sur la transition du pic de fusion, qu'il associe à la transition α - α' , et en a conclu que sa position ($T = 115$ °C) ne varie pas pour des masses supérieures à $15\,000$ g.mol⁻¹.¹⁰ À plus basses masses molaires, nous pouvons observer sa diminution.

Pour conclure, en dehors de la possible apparition d'un troisième pic de fusion, le comportement de cristallisation et de fusion des PLAs reste le même pour des masses supérieures à $5\,000$ g.mol⁻¹. Seules la position des températures de transition et la vitesse de croissance varient, comme prévu par la théorie. Pour l'échantillon à $2\,000$ g.mol⁻¹, les choses sont un peu différentes. Les T_g et T_c sont plus élevés que la tendance générale pourrait laisser penser, le pic de fusion est plus large, les vitesses de croissance sont plus basses que celles d'un échantillon de masse de $25\,000$ g.mol⁻¹ par exemple et l'ordre des deux pics de fusion est inversé. Ceci est probablement dû à la forte prédominance des bouts de chaînes (défauts de cristallisation) à cette faible masse molaire et à des chaînes trop courtes pour assumer un modèle de lamelles à chaînes repliées.

8.3.3 Morphologies

L'évolution des morphologies en fonction de la masse molaire a été observée pour des films épais et des films minces et ultraminces. Globalement, les morphologies restent les mêmes, seules les limites de transition varient légèrement, en suivant la même tendance que les températures de transition observées en DSC. Ceci est vrai à la fois pour les films minces et les films épais. La seule différence significative apparaît pour les films de PLLA $2\,000$ g.mol⁻¹, où trois morphologies sont observables. La figure 8.7 résume ces observations.

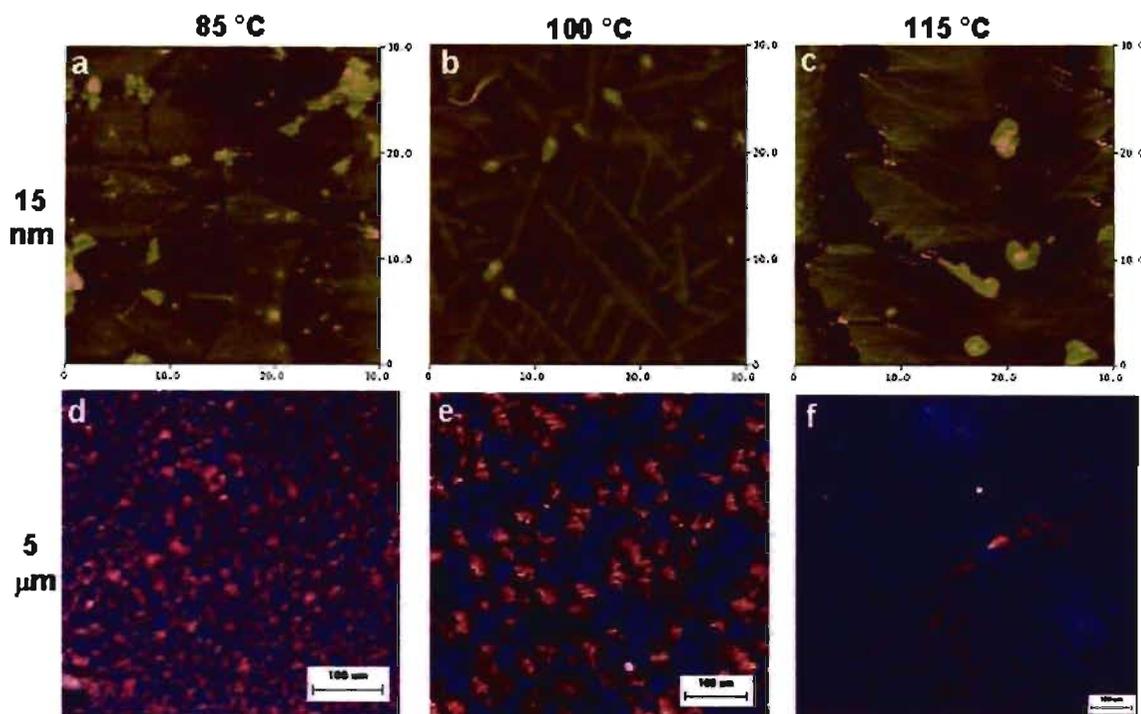


Figure 8.7 : Micrographes de microscopie AFM (a, b, c) et de microscopie optique polarisée (d, e, f) de films de PLLA $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$ d'épaisseurs de 15 nm (a, b, c) et $5\text{ }\mu\text{m}$ (d, e, f) cristallisés à 85 (a, d), 100 (b, e) et 115 °C (c, f).

On remarque tout d'abord que, dans les deux situations, films épais et ultraminces, trois morphologies sont discernables en fonction de la température de cristallisation. La première, pour des températures inférieures à 95 °C, est de type sphérolitique pour les films épais (Figure 8.7.d) et de type sphérolitique bidimensionnel ou dendritique radial circulaire pour les films ultraminces (Figure 8.7.a). Pour des températures comprises entre 95 et 110 °C, les films épais montrent des sphérolites annelés (Figure 8.7.e), et les films ultraminces des dendrites réguliers et parfaitement alignés (Figure 8.7.b). Enfin, pour des températures plus élevées que 110 °C, les films épais montrent des sphérolites de très faible biréfringence (Figure 8.7.f), et les films ultraminces des dendrites très larges aux contours irréguliers et surlignés de veinules (Figure 8.7.c). Les limites de transition entre ces morphologies sont comparables à celles des transitions pic 1/ pic 2 et Régime II / Régimes I observées pour cette masse molaire et déjà présentées et visibles à la figure 8.6.

8.4 Décoration au PE

La décoration au polyéthylène, technique présentée dans la partie expérimentale (Chapitre 3.8), permet de visualiser l'orientation et l'organisation des repliements de chaînes à la surface des monocristaux.^{11,12} Plusieurs groupes de recherche se sont servis de cette technique en la couplant à d'autres, telles que les méthodes de diffraction (rayons X ou électrons) pour la détermination de structures cristallines,¹³⁻¹⁵ la visualisation des secteurs des monocristaux,^{14,16} la discrimination des deux demi-lamelles composant les lamelles de PE,¹⁷ ou même la préparation de structures « shish-kebab » composées de nanotubes de carbone barrés de bâtonnets de PE.¹⁸

Dans notre cas, la décoration de PE avait pour but de déterminer l'arrangement des repliements de chaînes dans les secteurs des monocristaux de PLA et d'essayer d'en déduire l'effet de ces arrangements sur le stress de surface et sur la courbure caractéristique présentée aux chapitres 4 et 5 de cette thèse. Pour ce faire, des films de PLAs préalablement déposés sur un substrat de mica recouvert d'un film de carbone ont été cristallisés avant de subir une décoration sous vide et d'être ombrés par un mélange de platine et de carbone. Ces films ont par la suite été observés par microscopie électronique en transmission.

Malheureusement, les résultats obtenus n'ont pas été ceux escomptés. En effet, pour des raisons obscures, la décoration a été globalement trop dense sur presque tous les échantillons, et ce même en diminuant drastiquement le temps d'exposition à l'évaporation. Dans les cas où la densité de décoration restait relativement raisonnable, aucune réelle orientation n'a pu être observée sur les lamelles à plat. De plus, cette technique nécessite l'utilisation d'un appareil de dépôt à très grand vide (de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} torr), auquel nous n'avons pas accès pour ce type de dépôts à l'Université de Montréal. Les résultats n'étant pas engageants nous n'avons entrepris que peu de démarches pour accéder à ce type d'évaporateur auprès des autres institutions montréalaises.



Figure 8.8 : Images TEM de films de PDLA de $110\,000\text{ g.mol}^{-1}$ de (a) 15 ou (b) 30 nm, cristallisés durant 24 h à (a) 140, (b) 155 °C, puis décorés au PE et ombrés par un mélange de carbone et de platine. Les barres d'échelle font $0.5\ \mu\text{m}$.

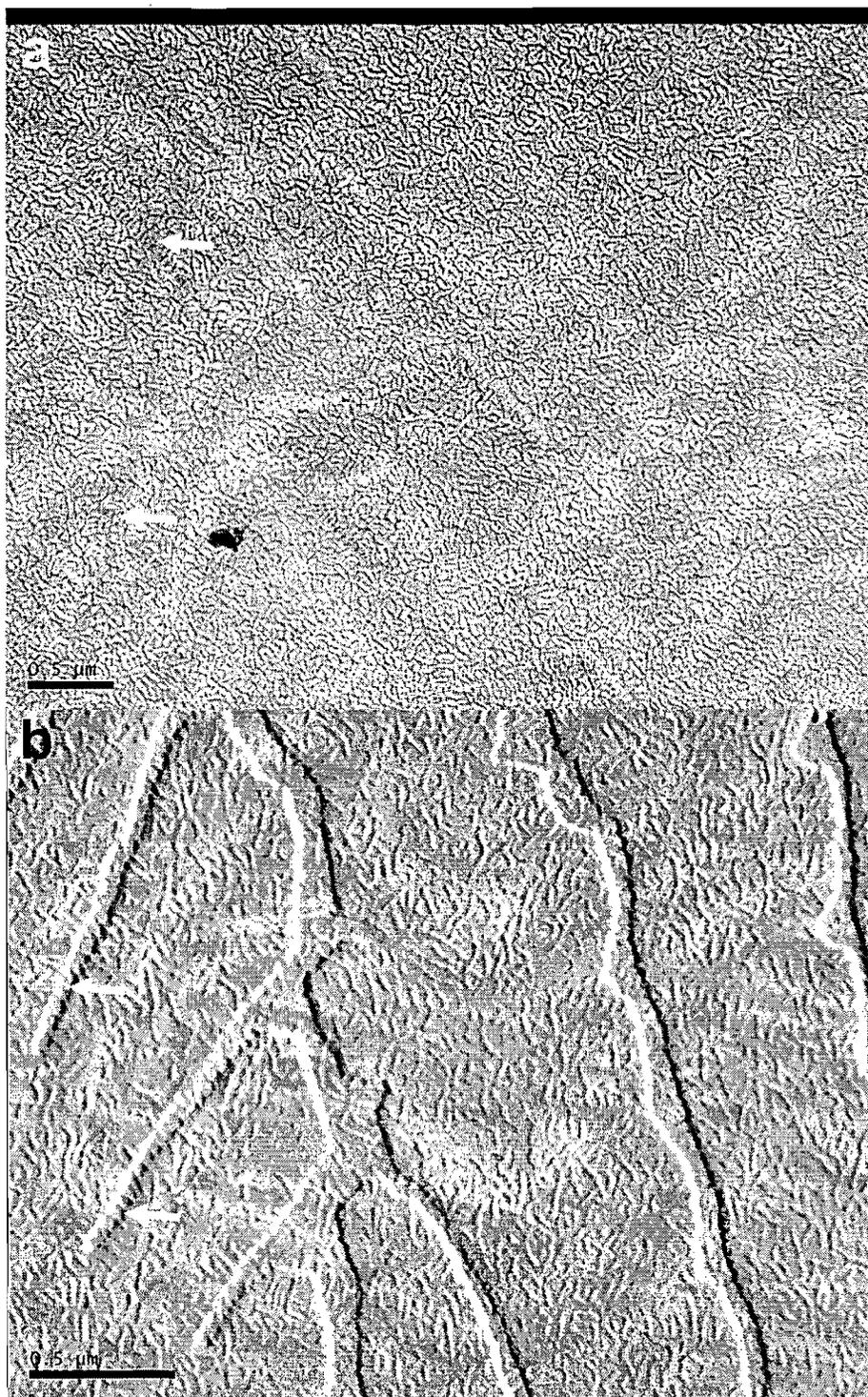


Figure 8.9 : Images TEM de films de PLLA de $120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de (a) 50 ou (b) 15 nm, cristallisés durant 24 h à (a) 155 ou (b) 140 °C, puis décorés au PE et ombrés par un mélange de carbone et de platine. Les barres d'échelle font 0.5 μm .

Malgré tout, certaines images ont été conservées et les figures 8.8 et 8.9 en présentent quelques unes.

La figure 8.8 présente deux films de PDLA cristallisés dans des conditions d'épaisseur et de température où les lamelles à plat sont dendritiques, mais de faibles dendriticité. Ces films comportent également des agglomérats de lamelles sur la tranche dont la germination ne provient pas d'un contact avec la pointe AFM. Ces lamelles sont courbées en sens Z, comme présenté pour cet énantiomère aux chapitres 4 et 5 de cette thèse. La décoration au PE, certes un peu trop dense, a recouvert ces échantillons de bâtonnets de PE cristallisé. Sur les lamelles à plat, les bâtonnets ne présentent pas d'organisation entre eux, comme cela a été vu sur d'autres lamelles cristallines dans la littérature.^{14,16} L'organisation des repliements de chaînes ne peut en être déduite.

Par contre, dans le cas des lamelles sur la tranche, les bâtonnets de PE viennent s'aligner systématiquement perpendiculairement à la lamelle. Ils barrent les lamelles en suivant leur axe de courbure à la manière de vertèbres sur une épine dorsale (flèches blanches). Ce comportement peut être comparé à celui des structures « shish-kebab » composées de nanotubes de carbone barrés de bâtonnets de polymère évaporé (PE, nylon 66, fluorure de polyvinylidène et poly(L-lysine)) préparées par Li et coll.¹⁸ Dans notre cas comme dans le leur, cette organisation des bâtonnets n'est pas due à une épitaxie des plans de cristallisation ou à un alignement le long des repliements de chaînes. Les chaînes de PE, perpendiculaires au bâtonnet, s'alignent le long des angles au sommet des lamelles sur la tranche et des angles entre celles-ci et les lamelles à plat. Cette forme d'alignement a été qualifiée par Li et coll. d'« épitaxie douce ».

La figure 8.9 présente deux films de PLLA cristallisés dans des conditions qui conduisent à des morphologies très différentes. Le premier (Figure 8.9.a) a été cristallisé à 155 °C et à une épaisseur de 50 nm conduisant à un empilement de lamelles cristallines à plat avec fronts de croissance réguliers, mais dont les excroissances de surface (lamelles secondaires ou filles) sont assez irrégulières, l'épaisseur restante de

polymère n'étant plus suffisante pour maintenir une croissance régulière. Le second film a été cristallisé à 140 °C et à une épaisseur de 15 nm conduisant à une morphologie dendritique régulière aux fronts de croissance bien découpés.

Comme sur la figure 8.8, les bâtonnets de PE ne présentent pas d'alignement préférentiel sur la surface des lamelles, ne permettant pas de statuer sur l'organisation des repliements. Cela dit, quelques zones orientées apparaissent tout de même. Ainsi, à la figure 8.9.b, les bâtonnets sont alignés parallèlement les uns aux autres dans les interstices qui séparent deux dendrites (Flèches blanches). Comme expliqué plus tôt, cet alignement peut être attribué à l'existence d'une « épitaxie douce » : les chaînes de PE s'alignent le long des angles que fait la lamelle avec le substrat (à la base) et à la crête formée par les faces latérales et supérieures des lamelles (au sommet). Dans le cas des interstices inter-dendrites, tous ces angles sont suffisamment nets et rapprochés pour être reliés par des bâtonnets qui s'alignent donc parallèlement.

La figure 8.9.a présente une autre forme d'alignement qui reste pour le moment inexplicé. Il s'agit de lignes sombres qui zèbrent l'image. Ces lignes semblent alignées le long de certains fronts de croissance des lamelles et sont séparées de 400 nm environ. Leur origine reste inconnue, mais les bâtonnets de PE s'y alignent, preuve que leur surface est spécifique ou accidentée (Flèches flanches). L'hypothèse la plus réaliste est une fracture de la lamelle principale le long de ses plans de cristallisation à cause du vide imposé à l'échantillon lors de l'évaporation.

Pour résumer, ces expériences de décoration n'ont pas permis d'avoir accès à une quelconque organisation des repliements de chaînes sur les faces de lamelles, mais ont permis de visualiser deux effets intéressants. Premièrement, les bâtonnets de PE s'alignent à la perpendiculaire des lamelles sur la tranche, conduisant à des structures « shish-kebab » de dimensions nanoscopiques. Connaissant les caractéristiques de dégradation des PLAs, cette propriété d'alignement des bâtonnets de PE peut être vue comme un outil de design de nanostructures. Deuxièmement, ces expériences ont permis de constater la présence de lignes très nettes en surface des cristaux. La surface de ces

lignes est suffisamment marquée pour engendrer un alignement des bâtonnets de PE. Si l'origine exacte de ces lignes n'est pas connue, leurs orientation et alignement laissent présager qu'elles sont alignées le long ou perpendiculaire aux fronts de croissance.

Références

- (1) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 398-408.
- (2) Despotopoulou, M. M.; Frank, C. W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5797-5804.
- (3) Despotopoulou, M. M.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F.; Frank, C. W. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1996**, *34*, 2335-2349.
- (4) Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. *Polymer* **2005**, *46*, 7255-7265.
- (5) Abe, H.; Kikkawa, Y.; Inoue, Y.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1007-1014.
- (6) Iannace, S.; Nicolais, L. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64*, 911-919.
- (7) DiLorenzo, M. L. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 569-575.
- (8) Yasuniwa, M.; S, T.; Iura, K.; Ono, Y.; Dan, Y.; Takahashi, K. *Polymer* **2006**, *47*, 7554-7563.
- (9) Kawai, T.; Rahman, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Nakano, M.; Okamoto, H.; Kawada, J.; Usuki, A.; Honma, N.; Nakajima, K.; Matsuda, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9463-9469.
- (10) Pan, P.; Kai, W.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6898-6905.
- (11) Wittmann, J. C.; Lotz, B. *Makromolekular Chemie, Rapid Communications* **1982**, *3*, 733-738.
- (12) Wittmann, J. C.; Lotz, B. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1985**, *23*, 205-226.
- (13) Almontassir, A.; Gesti, S.; Franco, L.; Puiggiali, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5300-5309.
- (14) Gesti, S.; Almontassir, A.; Casas, M. T.; Puiggiali, J. *Polymer* **2004**, *45*, 8845-8861.
- (15) Gesti, S.; Casas, M. T.; Puiggiali, J. *Polymer* **2007**, *48*, 5088-5097.
- (16) Loos, J.; Tian, M. *Polymer* **2006**, *47*, 5574-5581.
- (17) Keith, H. D.; F. J. Padden, J.; Lotz, B.; Wittmann, J. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2230-2238.
- (18) Li, L.; Li, B.; Yang, G.; Li, C. Y. *Langmuir* **2007**, *23*, 8522-8525.