



N°d'ordre : 4212

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité « Sciences des matériaux »

par

Naïma SALLEM- IDRISI

Comportement mécanique et évolution structurale induite
dans des films multicouches à base de Polyamide 6 et de
Polyéthylène

Soutenue 16 juillet 2008

J-F TASSIN	Professeur Université du Maine	Président
N. BILLON	Professeur Ecole des Mines de Paris/ CEMEF	Rapporteur
J. DEVAUX	Professeur Université Catholique de Louvain	Rapporteur
J GRENET	Professeur Université de Rouen	Examineur
P. KRAWCZAK	Professeur Ecole des Mines de Douai/DPTCIM	Directrice de thèse
J-M LEFEBVRE	Directeur de Recherche UST Lille- LSPES	Directeur de thèse
V MIRI	Maître des conférences UST Lille- LSPES	Tutrice
M-F LACRAMPE	Professeur Ecole des Mines de Douai/DPTCIM	Tutrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Département Technologie des Polymères et Composites et Ingénierie Mécanique de l'École des Mines de Douai et au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1.

Je remercie la société DSM pour m'avoir fournis les matières premières.

Je remercie Madame Noëlle Billon et Monsieur Jacques Devaux pour l'intérêt qu'ils ont accordé à cette étude en acceptant d'en être rapporteurs. De plus, je tiens à remercier Monsieur Jean-François Tassin d'avoir accepté de présider le jury et Monsieur Jean Grenet pour sa présence dans ce jury comme examinateur.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Patricia Krawczak et à Jean-Marc Lefebvre, qui m'ont donné l'occasion d'effectuer ce travail. Je leur adresse mes plus vifs remerciements pour les nombreuses et fructueuses discussions, leurs compétences et leurs conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à adresser mes plus chaleureux remerciements à Valérie Miri et à Marie-France Lacrampe qui ont accepté de m'encadrer au cours de ces années de thèse. Je les remercie pour les nombreuses discussions échangées et pour le temps qu'elles m'ont consacré qui ont ainsi conduit à l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué à cette étude. En particulier, Vincent Hervais et Jean-Michel Coillot pour leur aide au niveau de la machine de coextrusion gonflage de gaine ; Laurent Charlet pour ses différentes interventions sur la biétireuse ; Carole Gors pour les nombreuses manipulations de diffraction des rayons X ; Frédéric Cazeaux pour les nombreux prêts de verrerie et Nathalie Tancrez pour les autoclaves.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du personnel des deux laboratoires pour l'ambiance chaleureuse qu'ils su créer. Enfin, je souhaiterais remercier mes parents, mes sœurs et mes frères ainsi que mon mari pour m'avoir supportée et soutenue au cours de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	5
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
I.1. (CO)EXTRUSION-GONFLAGE DE GAINÉ.....	9
I.1.1. DESCRIPTION DU PROCEDE.....	9
I.1.2. EFFET DE L'ÉCOULEMENT SUR LA MORPHOLOGIE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS.....	12
<i>I.1.2.1. Morphologie cristalline dans les conditions statiques.....</i>	<i>12</i>
<i>I.1.2.2. Morphologie cristalline induites par le procédé d'extrusion-gonflage.....</i>	<i>13</i>
I.2. BIETIRAGE DE FILMS POLYMERES A L'ÉTAT SOLIDE.....	14
I.2.1. PROCEDE DE BIETIRAGE SIMULTANE (procédé double bulle).....	15
I.2.2. PROCEDE DE BIETIRAGE SEQUENTIEL (procédé STENTER).....	16
I.2.3. DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS ENTRE T_g ET T_f.....	16
<i>I.2.3.1. Description macroscopique de la déformation des polymères semi-cristallins.....</i>	<i>17</i>
<i>I.2.3.2. Déformation de la phase amorphe.....</i>	<i>18</i>
<i>I.2.3.3. Déformation des lamelles cristallines.....</i>	<i>18</i>
<i>I.2.3.4. Déformation des sphérolites.....</i>	<i>22</i>
<i>I.2.3.5. Cas des films multicouches.....</i>	<i>24</i>
I.2.4. RELATION ORIENTATION MOLECULAIRE/PROPRIETES D'USAGE.....	26
<i>I.2.4.1. Influence de l'orientation macromoléculaire sur les propriétés mécaniques.....</i>	<i>26</i>
<i>I.2.4.2. Influence de l'orientation macromoléculaire sur les propriétés barrières aux gaz.....</i>	<i>28</i>
I.3. STRUCTURE ET APTITUDE A LA DEFORMATION UNI- ET BIAXIALE DU PA6 ET DU PE.....	29
I.3.1. POLYAMIDE 6.....	29
<i>I.3.1.1. Structures cristallines du PA6.....</i>	<i>30</i>
<i>I.3.1.2. Propriétés mécaniques des différentes formes du PA6.....</i>	<i>31</i>
<i>I.3.1.3. Transitions de phases cristallines.....</i>	<i>33</i>
I.3.2. POLYETHYLENE.....	34
I.4. CONCLUSIONS ET PROGRAMME DE RECHERCHE.....	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	37

II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.....	43
II.1. MATERIAUX ET MISE EN ŒUVRE PAR COEXTRUSION-GONFLAGE.....	45
II.2. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE.....	48
II.2.1. OBSERVATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DE COUPES	
MICROTOMIQUES.....	48
II.2.2. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (MAF).....	49
II.3. CARACTERISATION MECANIQUE.....	50
II.3.1. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE LINEAIRE.....	50
II.3.2. TRACTION UNIAXIALE.....	51
II.3.3. TRACTION BIAXIALE.....	51
II.4. CARACTERISATION STRUCTURALE.....	53
II.4.1. CARACTERISATION THERMIQUE PAR DSC.....	53
II.4.2. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	54
II.4.3. SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE	
FOURIER (IRTF).....	56
<i>II.4.3.1. Caractéristiques infrarouges du PA6.....</i>	<i>57</i>
<i>II.4.3.2. Caractéristiques infrarouges du PE.....</i>	<i>59</i>
<i>II.4.3.3. Détermination du facteur de structure et quantification des phases du PA6...60</i>	
<i>II.4.3.3.i. Cas de la traction uniaxiale.....</i>	<i>61</i>
<i>II.4.3.3.ii. Cas de la traction biaxiale.....</i>	<i>61</i>
<i>II.4.3.4. Calcul des fonctions d'orientation.....</i>	<i>63</i>
<i>II.4.3.5. Bandes d'absorption exploitées pour les fonctions d'orientation du PA6 et du</i>	
<i>PE.....</i>	<i>66</i>
II.5. CARACTERISATION DE LA PERMEABILITE A L'OXYGENE.....	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	69
III. CARACTERISATION DES MATERIAUX NON DEFORMES.....	71
III.1. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE.....	73
III.2. CARACTERISATION THERMIQUE.....	75
III.3. ANALYSE STRUCTURALE.....	79
III.3.1. PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	79
<i>III.3.1.1. Le Polyéthylène.....</i>	<i>79</i>
<i>III.3.1.2. Le Polyamide 6.....</i>	<i>80</i>

<i>III.3.1.3. Les multicouches.....</i>	<i>81</i>
III.3.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	83
<i>III.3.2.1. Le Polyéthylène.....</i>	<i>83</i>
<i>III.3.2.2. Le Polyamide 6.....</i>	<i>85</i>
<i>III.3.2.3. Les multicouches PA/PE.....</i>	<i>87</i>
III.4. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE LINEAIRE.....	93
III.4.1. LE PE.....	93
III.4.2. LE PA6.....	94
III.4.3. LES MULTICOUCHES PA/PE.....	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	98
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT UNIAXIAL DES MULTICOUCHES A BASE DE PA6 ET DE PE.....	99
IV.1. ETUDE PRELIMINAIRE : VERIFICATION DE L'ISOTROPIE DANS LE PLAN DES FILMS INITIAUX.....	101
IV.2. COMPORTEMENT MECANIQUE EN TRACTION UNIAXIALE DES MULTICOUCHES A BASE DE PA6 ET DE PE.....	102
IV.2.1. LE PA6.....	102
IV.2.2. LE PE ET LE PP-g-AM.....	103
IV.2.3. COMPORTEMENT EN TRACTION UNIAXIALE DES MULTICOUCHES DE TYPE PE/PE-gAM/PA6.....	105
<i>IV.2.3.1. Incidence de la température.....</i>	<i>105</i>
<i>IV.2.3.2. Prédiction du comportement mécanique des films multicouches à partir des polymères parents.....</i>	<i>108</i>
IV.3. CARACTERISATION DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DES FILMS MULTICOUCHES PE/PA6 AVEC LA DEFORMATION UNIAXIALE.....	111
IV.3.1. ETUDE QUALITATIVE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	111
IV.3.2. ETUDE QUANTITATIVE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	114
<i>IV.3.2.1. Cas du PA6 seul.....</i>	<i>114</i>
IV.3.2.1.1. Mise en évidence de transformations de phase.....	114
IV.3.2.1.2. Incidence de la température d'étirage.....	117
IV.3.2.1.3. Orientation.....	119
<i>IV.3.2.2. Cas du PE seul.....</i>	<i>120</i>
<i>IV.3.2.3. Cas des multicouches.....</i>	<i>123</i>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	132
V. ETUDE DU COMPORTEMENT EN TRACTION BIAXIALE DE STRUCTURES MULTICOUCHES A BASE DE PA/PE.....	134
V.1. COMPORTEMENT MECANIQUE BIAXIAL DES MULTICOUCHES A BASE DE PA6 ET DE PE.....	136
V.1.1. LE PA6.....	136
V1.2. LE PE.....	139
V.1.3. LES MULTICOUCHES.....	140
V.2. CARACTERISATION SOMMAIRE DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS BIETIRES.....	143
V.3. EVOLUTION STRUCTURALE DES FILMS MULTICOUCHES AU COURS DU BIETIRAGE.....	145
V.3.1. ETUDE QULITATIVE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	145
V.3.2. ETUDE QUANTITATIVE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	149
V.3.2.1. <i>Cas du PA6 seul.....</i>	149
V.3.2.1.1. Mise en évidence de transformations de phase.....	149
V.3.2.1.2. Incidence de la déformation.....	150
V.3.2.2. <i>Cas du PE seul.....</i>	154
V.3.2.3. <i>Cas des multicouches.....</i>	156
V.3.2.3.1. Le PE.....	156
V.3.2.3.2. Le PA6.....	157
V.4. QUELQUES PROPRIETES DES FILMS MULTICOUCHES BIETIRES.....	163
V.4.1. PROPRIETES MECANIQUES.....	163
V.4.2. INCIDENCE DU BIETIRAGE SUR LES PROPRIETES BARRIERES A L'OXYGENE DU PA6.....	164
V.4.2.1. <i>Perméabilité des phases pures du PA6.....</i>	164
V.4.2.2. <i>Effet de la composition des multicouches.....</i>	164
V.4.2.3. <i>Effet du biétirage sur la perméabilité à l'oxygène des multicouches PA/PE.....</i>	165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	168
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	173

Introduction

L'emballage constitue l'un des débouchés majeurs des polymères. Cependant, ces produits plastiques doivent satisfaire simultanément à une telle quantité de critères de performances (tenue mécanique, imperméabilité à certains gaz ou arômes, transparence, ...) que l'utilisation d'un seul matériau ne permet généralement pas de répondre convenablement au cahier des charges imposé par l'application, à un coût industriellement raisonnable. C'est pourquoi ils sont très souvent constitués d'une association plus ou moins complexe de polymères, chacun apportant une performance particulière. Dans le domaine du film plastique d'emballage alimentaire, une des technologies permettant de réaliser cette combinaison est la co-extrusion gonflage de gaine.

Le polyamide 6 (PA6) est un polymère semi-cristallin à liaisons hydrogène, polymorphe qui possède d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène et de bonnes propriétés mécaniques. Ces caractéristiques font du PA6 un matériau régulièrement utilisé dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Cependant, de par son caractère hydrophile, le PA6 perd ces propriétés barrières en présence d'humidité. Pour remédier à ces problèmes, l'une des solutions, qui est envisagée dans ce travail, consiste à co-extruder le PA6 avec un polymère barrière à l'eau. Ainsi, le choix du deuxième constituant s'est porté sur le polyéthylène (PE). La résine adhésive utilisée pour constituer ces multicouches est le PE greffé anhydride maléique. Les films sont élaborés en configuration PA/PE-gMA/PE avec variation des épaisseurs de chaque couche.

Sur le plan industriel, de tels films multicouches sont amenés à subir certaines opérations post-extrusion induisant leur étirage ou biétirage. C'est le cas par exemple lors du thermoformage d'emballages souples ou semi-rigides. Or ce type de façonnage peut se révéler délicat dès lors que le comportement thermomécanique des différentes couches constitutives de l'assemblage complexe est fondamentalement différent.

Dans ce contexte, la présente étude s'attache à analyser le comportement en tractions uniaxiale et biaxiale de films multicouches PE/liant/PA6 co-extrudés gonflés, en relation avec

celui des polymères parents, et à identifier les modifications structurales induites dans chaque couche par ces opérations post-extrusion.

Dans une première partie, après avoir présenté les relations entre la mise en forme et les morphologies induites dans les polymères semi-cristallins, les structures et les propriétés du PA6 et du PE sont décrites. Après une présentation des matériaux et les moyens expérimentaux mis en œuvre afin de mener à bien cette étude, le chapitre suivant est dédié au comportement en traction uniaxiale des structures multicouches comparativement aux polymères parents. Parallèlement, une caractérisation structurale par diffraction des rayons et par spectroscopie infrarouge est menée en fonction de la température d'étirage et du taux de déformation afin de suivre l'évolution structurale avec la composition des films. La dernière partie porte sur l'étude du comportement au biétirage de ces films multicouches. De même, une comparaison des structures des films parents avec les films multicouches est réalisée par diffraction des rayons et par spectroscopie infrarouge. Enfin, quelques propriétés des films biétirés sont également évaluées dans ce dernier chapitre.

CHAPITRE I

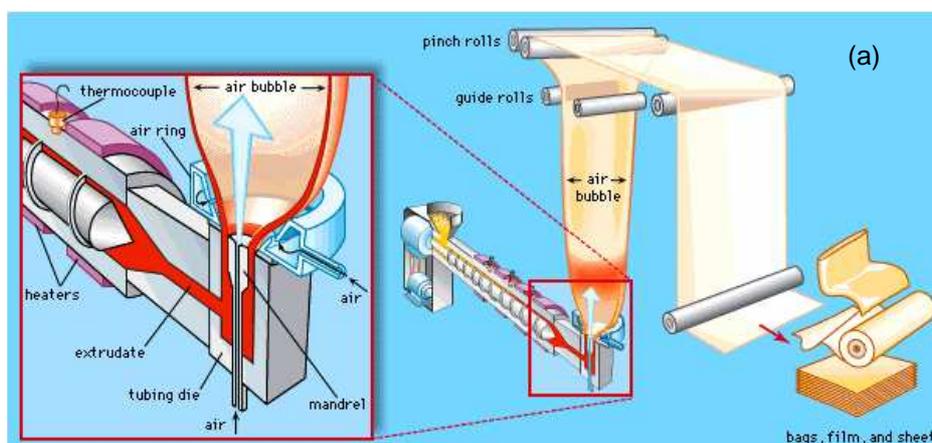
Etude bibliographique

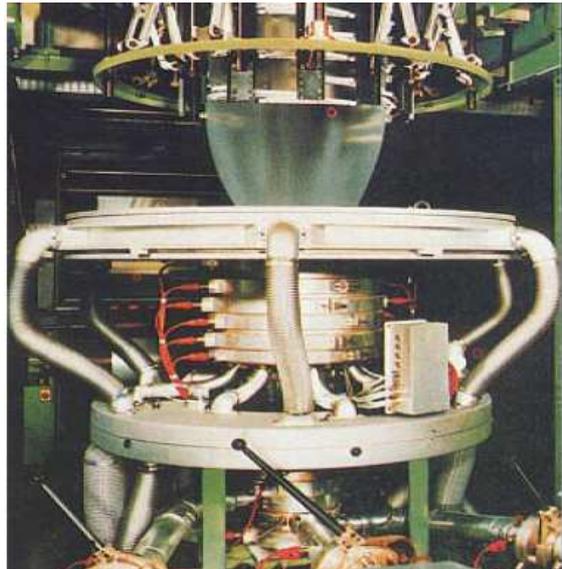
L'extrusion-gonflage de gaine est l'une des techniques de mise en oeuvre couramment utilisées pour la fabrication de films plastiques mono- ou multicouches pour le marché de l'emballage alimentaire. Les propriétés d'usage du produit fini peuvent être optimisées par une association judicieuse de polymères (films multicouches co-extrudés-gonflés) mais aussi par ajustement des paramètres de transformation. Dans certains cas, une transformation post-extrusion, telle que le biétrage, permet une amélioration supplémentaire de certaines propriétés telles que la résistance au déchirement ou l'imperméabilité aux gaz.

I.1. (Co)extrusion-gonflage de gaine

I.1.1. Description du procédé

Le principe du procédé d'extrusion-gonflage est schématisé sur la figure I.1. Le polymère fondu est extrudé à travers une filière annulaire pour former une gaine (tube de rapport épaisseur/ diamètre très faible). Cette gaine est alors gonflée en sortie de filière au moyen d'une surpression de l'air emprisonné à l'intérieur, et elle est simultanément étirée à l'aide de rouleaux d'entraînement (Fig. I.1(a)). La bulle ainsi formée est refroidie par soufflage d'air au niveau d'un anneau extérieur situé au-dessus de la filière. Une fois la gaine solidifiée (on parle de hauteur de « figeage » ou de solidification), elle supporte alors les contraintes induites par le gonflage et le tirage. L'étirage en direction transversale est obtenu par la surpression d'air injectée dans la gaine extrudée. L'étirage dans la direction longitudinale résulte du rapport de la vitesse de l'étirage (imposée par celle des deux rouleaux tireurs) à la vitesse d'extrusion (vitesse moyenne du polymère fondu en sortie de filière)





(b)

Fig. I.1: Schéma de principe (a) et photographie (b) de l'extrusion-gonflage de gaine

L'association de différents polymères de façon à combiner les propriétés spécifiques de chacun peut être réalisée en alimentant la filière annulaire par plusieurs extrudeuses (autant que de polymères à utiliser) ; il s'agit alors du procédé de co-extrusion gonflage (cf. Fig. I.2). Le rôle de la filière est alors de juxtaposer les matériaux à l'état fondu et de former la gaine multicouche. Des vis, placées à la périphérie de la matrice, permettent le réglage de l'épaisseur finale, alors que celui de la répartition des épaisseurs entre les diverses couches est obtenu par ajustement des débits des différentes extrudeuses. On notera par ailleurs, que les conditions de refroidissement des différentes couches ne sont pas similaires : la couche externe (provenant de l'extrudeuse 3 de la figure I.2) est rapidement refroidie à l'air par l'anneau de refroidissement alors que la couche interne (produite par l'extrudeuse 2 de la figure I.2), en contact avec l'air de gonflage, est refroidie plus lentement.

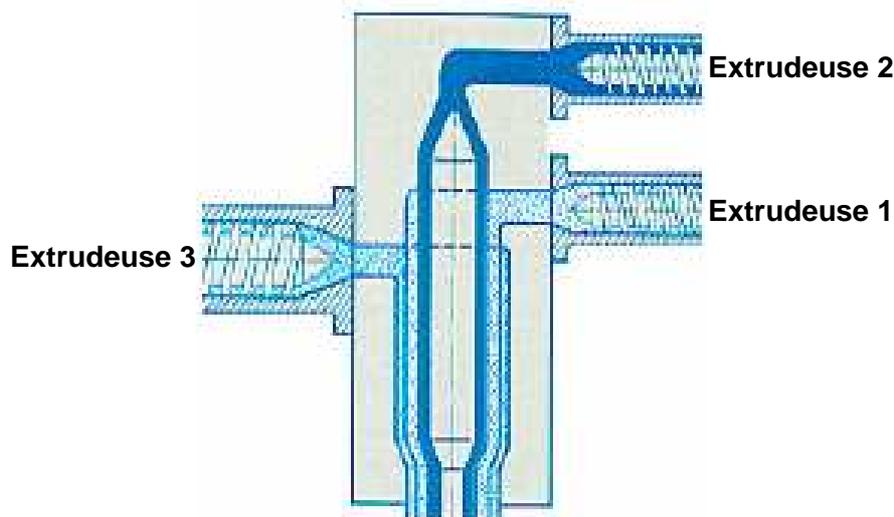


Fig. 1.2: Schéma d'une filière multicouche

Quel que soit le nombre d'extrudeuses (et de matériaux) considéré, les paramètres technologiques du procédé de (co)extrusion gonflage sont, outre les température d'extrusion du (des) polymère(s) et de refroidissement :

- Le débit massique de la ligne Q :

$$Q = \pi D_0 e V_0 \rho \quad (\text{Eq.1})$$

avec : D_0 : diamètre de la filière

V_0 : vitesse moyenne du film en sortie de filière

e : entrefer

ρ : masse volumique des différents matériaux à l'état fondu

- Le taux de gonflage T_G :

$$T_G = \frac{D}{D_0} = \frac{2L}{\pi D_0} \quad (\text{Eq.2})$$

avec : D : diamètre final de la gaine

D_0 : diamètre de la filière

L : largeur finale de la gaine à plat

- Le taux de tirage T_T :

$$T_T = \frac{V}{V_0} \quad (\text{Eq.3})$$

avec : V : vitesse de tirage du film

V_0 : vitesse moyenne du film en sortie de filière

- La (les) hauteur(s) de solidification (ou de figeage) H , marquant la frontière entre l'état fondu et l'état solide du film.

I.1.2. Effet de l'écoulement sur la morphologie des polymères semi-cristallins

Le procédé d'extrusion-gonflage génère un biétirage à l'état fondu de la gaine, sous l'effet des contraintes longitudinales et transversales induites respectivement par le tirage et le gonflage. Pour des conditions de refroidissement données, différentes morphologies peuvent être engendrées suivant l'intensité de ces contraintes et le temps de relaxation des chaînes macromoléculaires.

I.1.2.1. Morphologie cristalline dans les conditions statiques

De façon générale, les polymères cristallisent par repliement de chaînes pour former des lamelles cristallines, l'épaisseur de celles-ci pouvant atteindre une dizaine de nm [Hau95] (Fig. I.3).

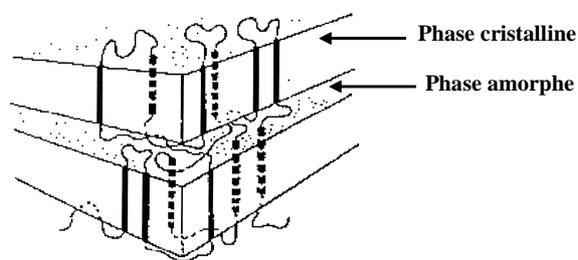


Fig. I.3: Cristallisation des polymères semi-cristallins par repliement de chaînes [Hau95]

En absence de contrainte, ces lamelles, torsadées dans le cas du PE, s'organisent sous forme de sphérolites dont la taille peut atteindre le millimètre. Les sphérolites croissent radialement à partir d'un germe jusqu'à occuper tout l'espace qui leur est offert (Fig. I.4). La taille des sphérolites va par conséquent dépendre du nombre de germes initialement présents dans le polymère fondu, lequel est lié à l'ajout ou non d'agents nucléants et à la cinétique de refroidissement. Ainsi, lorsque la vitesse de refroidissement augmente, le polymère cristallise à plus basse température, la taille des sphérolites et le taux de cristallinité tendent à diminuer.

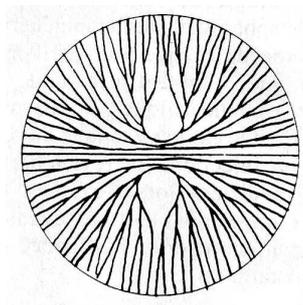


Fig. I.4: Représentation schématique d'un sphérolite

I.1.2.2. Morphologies cristallines induites par le procédé d'extrusion-gonflage

L'incidence des taux d'étirage et de gonflage sur la morphologie des films extrudés-gonflés a été particulièrement étudiée dans le cas du PE [Cho82][Hau99][Hau00]. Suivant l'intensité du tirage et du gonflage, les chaînes macromoléculaires vont être plus ou moins orientées à l'état fondu, modifiant la germination et la croissance des lamelles cristallines. En effet, la croissance des lamelles cristallines ayant lieu par dépôt de segments de chaînes perpendiculairement à la direction de croissance, l'élongation des macromolécules à l'état fondu favorise la croissance des lamelles dans la direction perpendiculaire à l'écoulement.

Dans le cas d'un faible taux de gonflage, les lamelles s'arrangent perpendiculairement à la direction de tirage sous forme de cylindrites. Suivant l'intensité du tirage, deux morphologies ont été proposées par Keller et Machin (Fig. I.5 (a)) [Cho82] :

- à faible contrainte, les lamelles sont torsadées comme dans un sphérolite obtenu en conditions statiques.
- à contrainte de tirage élevée, il n'y a plus de torsade des lamelles.

Lorsque le taux de gonflage augmente, la répartition des lamelles devient plus aléatoire. Dans le cas d'une orientation biaxiale, Choi et al décrivent la structure par des cylindrites dont les axes sont répartis aléatoirement dans le plan du film (Fig. I.5(b)) [Cho82].

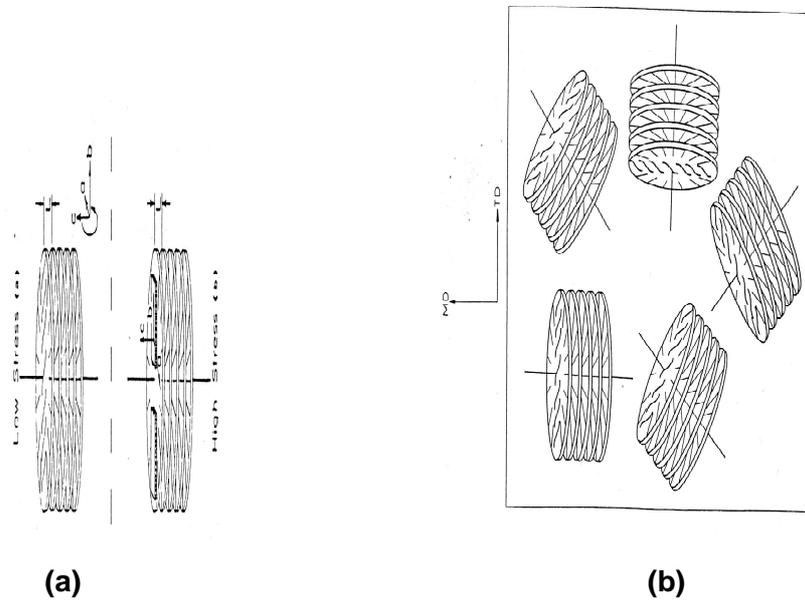


Fig. I.5: Morphologie des films (a) en fonction du tirage et (b) lors d'une orientation équi-biaxiale

Les propriétés d'usage des films extrudés-gonflés sont fortement influencées par les structures développées lors de la mise en œuvre. Ainsi, différentes études menées sur des PE basse et haute densités ont montré que l'augmentation de l'orientation des lamelles cristallines dans une direction donnée a pour effet d'améliorer la résistance au déchirement dans la direction perpendiculaire. En revanche, la résistance à la perforation est plutôt sensible à l'orientation planaire [Kim97][Lu00][Elk05].

I.2. Biétirage de films polymères à l'état solide

Le biétirage à l'état solide est un procédé de mise en forme largement utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire afin d'améliorer certaines performances des films, telles que:

- les propriétés optiques (en lien notamment avec une meilleure homogénéité de l'épaisseur et une diminution de la rugosité [Iwa92],

- les propriétés d'usage (module d'Young, résistance à la déchirure, perméabilité aux gaz...).

D'un point de vue industriel, il existe deux catégories de procédés permettant de biorienter les films à l'état solide décrits ci-dessous.

I.2.1. Procédé de biétirage simultané (procédé double bulle)

Cette technique consiste à reprendre le film obtenu par extrusion-gonflage (première bulle), à le porter à une température supérieure à sa température de transition vitreuse en injectant de l'air chaud et à le regonfler pour former une seconde bulle (Fig. I.6). Le but de cette seconde étape est de biétirer simultanément la première bulle. Durant l'étape du second gonflage, l'épaisseur du film est fortement réduite et la structure et la morphologie initiales sont modifiées. Le refroidissement depuis la température de gonflage jusqu'à la température ambiante permet de figer la structure orientée biaxialement [Sav90][Rhe99][Bia02].

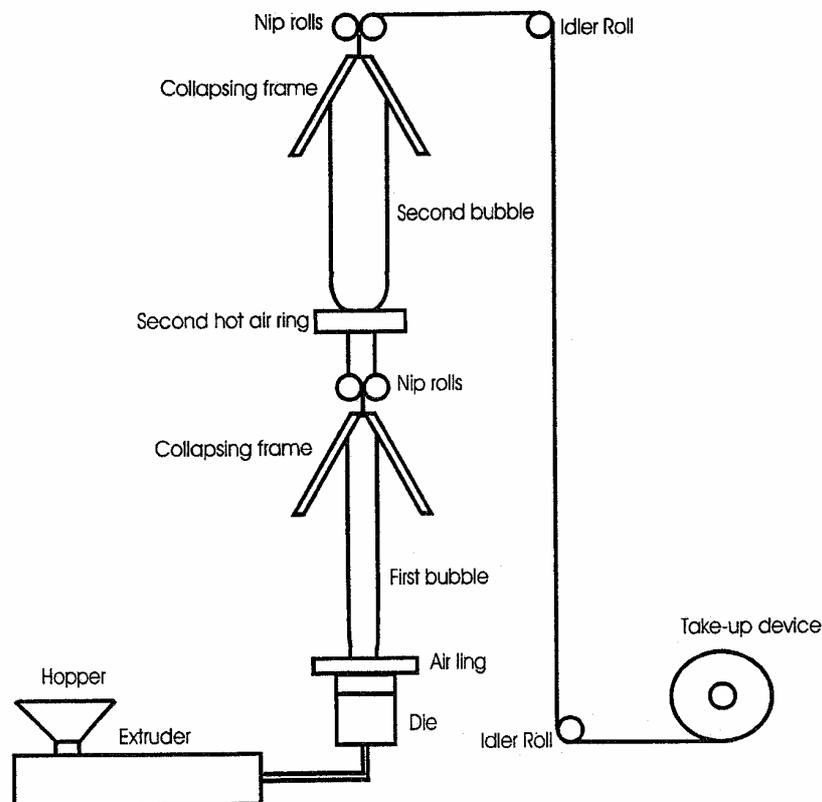


Fig. I.6: Représentation schématique du procédé de double bulle [Bia02]

I.2.2. Procédé de biétirage séquentiel (Procédé STENTER)

Ce procédé consiste à reprendre une feuille issue du procédé d'extrusion à plat (procédé CAST), à la réchauffer comme dans le procédé précédent. La 1^{ère} étape de ce procédé consiste à étirer cette feuille dans la direction longitudinale grâce à deux rouleaux tournant à des vitesses différentes. Ce film mono-étiré est ensuite étiré transversalement au moyen de pinces circulant sur des rails qui s'écartent les uns des autres comme schématisé ci-dessous.

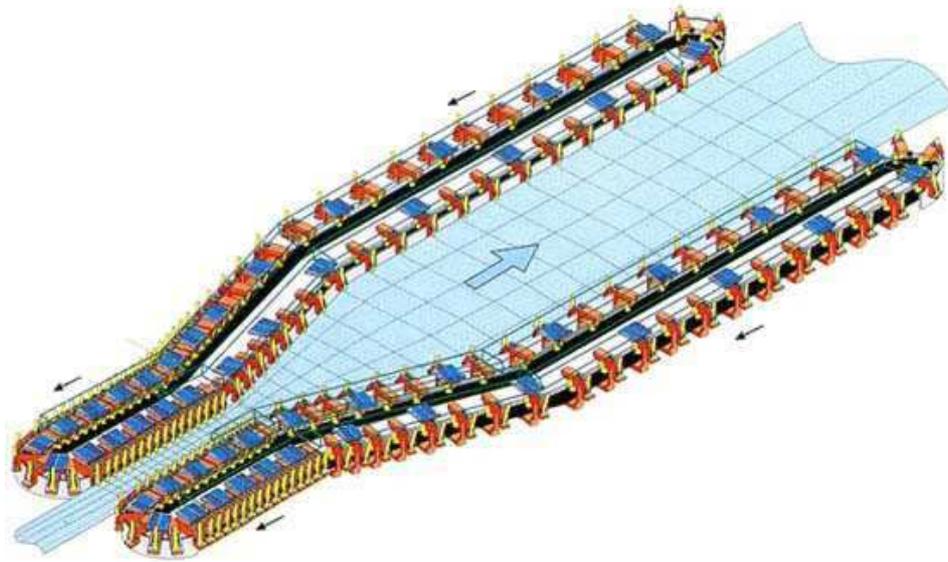


Fig. I.7: Procédé de biétirage à plat (« Procédé Stenter »)

D'un point de vue industriel, ces films, une fois biétirés via les différentes techniques, sont souvent soumis à un traitement thermique afin de stabiliser la structure obtenue.

Quelle soit la technique utilisée, le biétirage à l'état solide induit de profondes modifications de structure et de morphologie, à l'origine de modifications importantes des propriétés d'usage.

I.2.3. Déformation plastique des polymères semi-cristallins entre T_g et T_f

Les polymères déformés à l'état solide sont capables de mettre en jeu différents mécanismes de déformation plastique entraînant une transformation importante de la structure. Ces mécanismes de déformation plastique concernent à grande échelle aussi bien

la phase amorphe que les lamelles cristallines et ont fait l'objet de plusieurs articles de revues [Bow74][G'Se88][Lin94a][Hau95][Men02][Gal03].

1.2.3.1. Description macroscopique de la déformation des polymères semi-cristallins

De façon générale, les polymères semi-cristallins déformés entre leur température de transition vitreuse (T_g) et leur température de fusion (T_f) présentent des capacités de déformation considérables. La courbe contrainte-déformation des polymères semi-cristallins est généralement caractérisée par trois stades (Fig. 1.8):

Stade 1: la déformation est élastique et viscoélastique. Elle concerne plutôt la phase amorphe.

Stade 2: Au seuil d'écoulement, la contrainte est maximale. La déformation plastique est alors amorcée, correspondant microscopiquement à l'activation de mécanismes de déformation plastique dans la phase cristalline. Cette déformation peut s'accompagner du phénomène de striction, correspondant à une déformation plastique hétérogène.

Stade 3: si la température de déformation est proche du point de fusion, une consolidation du matériau peut alors précéder la rupture du matériau.

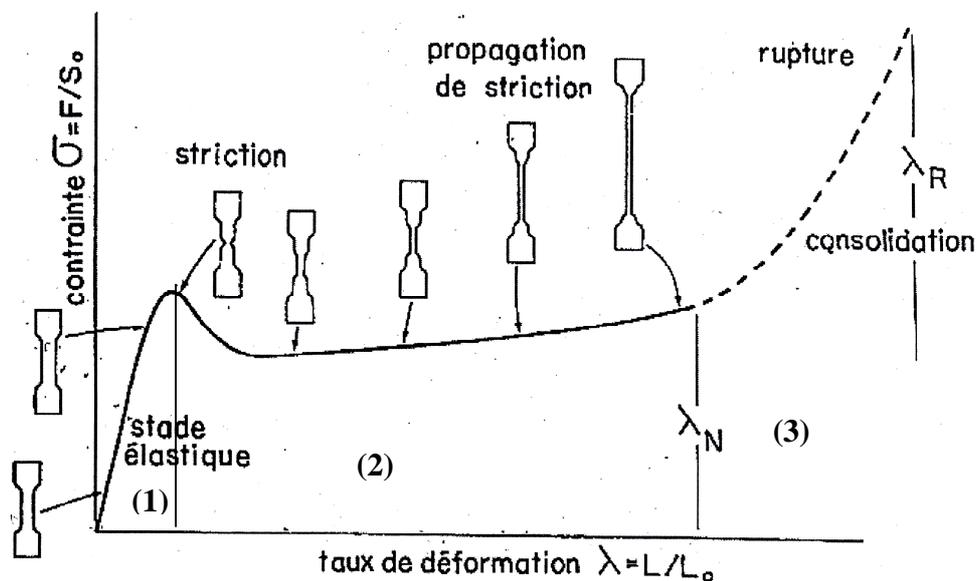


Fig. 1.8: Courbe contrainte-déformation typique des polymères semi-cristallins déformés entre T_g et T_f

1.2.3.2. Déformation de la phase amorphe

Entre T_g et T_f , la phase amorphe étant caoutchoutique, sa déformation est essentiellement de type élastique. Selon son état de sollicitation, deux types de mécanismes peuvent avoir lieu [Pet71][Bow74][Lin94a][Hau95][Gal03] (Fig. 1.9):

- le glissement interlamellaire (Fig. 1.9(b)) activé lorsque la phase amorphe est soumise à un cisaillement simple. Il correspond à un glissement de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte appliquée.
- La séparation interlamellaire (Fig. 1.9(c)) activée lorsque la phase amorphe est sollicitée en traction uniaxiale.

Lorsque les lamelles cristallines sont torsadées, comme dans le cas du PE, ces deux modes de déformation interviennent dans une même lamelle (Fig. 1.9(d)).

Ces mécanismes se produisent jusqu'à déformation totale des chaînes liantes, permettant ainsi un transfert de contraintes entre les phases amorphe et cristalline.

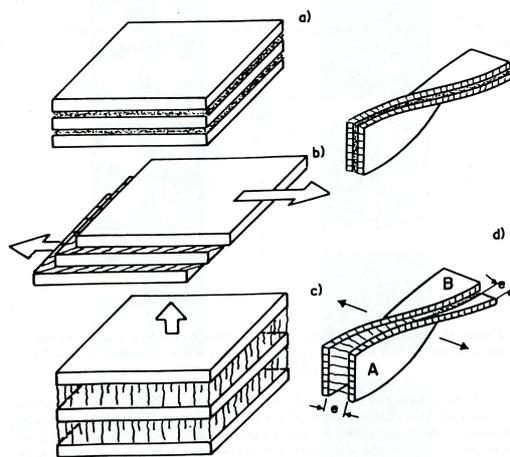


Fig. 1.9: Déformation de la phase amorphe (a) état non déformé (b) le glissement interlamellaire (c) la séparation interlamellaire (d) cas de lamelles torsadées [Hau95]

1.2.3.3. Déformation des lamelles cristallines

La déformation plastique des lamelles est, comme pour n'importe quel autre cristal, de nature cristallographique et est supposée se produire sans destruction de l'ordre cristallin. Elle met principalement en jeu des glissements cristallins, mais d'autres modes tels que le maclage ou les transformations de phase de type martensitique peuvent également intervenir [Lin94a].

Un système de glissement est défini par un plan et une direction de glissement contenue dans le plan de glissement. Le glissement apparaît lorsque la contrainte résolue dans le plan de cisaillement et dans la direction de glissement atteint une valeur critique τ_c appelée scission résolue critique. Dans le cas d'un monocristal, celle-ci peut être calculée à l'aide de la relation de Schmid (Eq.4):

$$\tau_c = \sigma_e \cos \beta \sin \alpha \quad (\text{Eq.4})$$

Où : α et β sont les angles que fait la force appliquée avec le plan et la direction de glissement, respectivement (Fig. I.10)

σ_e est la contrainte appliquée à l'amorçage de la déformation plastique

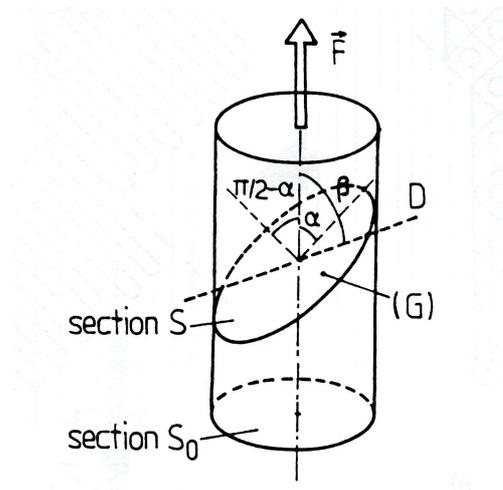


Fig. I.10: Définition des angles α et β de la loi de Schmid

La valeur de τ_c va dépendre de l'orientation du cristal par rapport à la direction de sollicitation. Aussi, certaines parties cristallines, favorablement orientées, se déformeront plus rapidement que d'autres.

Comme dans le cas des cristaux à petites molécules, les plans et les directions de glissement sont les plus denses. Toutefois, compte tenu de la nature macromoléculaire des polymères, seuls les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes sont potentiellement actifs. Concernant les directions de glissement, deux cas sont rencontrés : le glissement parallèle et le glissement transverse, comme illustré ci-dessous :

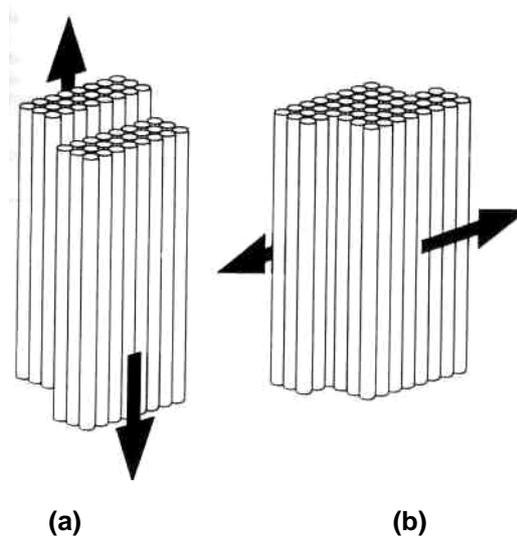


Fig. I.11: Déformation plastique de la phase cristalline des polymères semi-cristallins par glissement cristallin- (a) Glissement parallèle - (b) glissement transverse

Le glissement transverse ou « transverse slip » : Dans ce mode, la direction de glissement est perpendiculaire à l'axe de chaînes.

Le glissement dans la direction de la chaîne ou « chain slip » implique un déplacement des macromolécules les unes par rapport aux autres, parallèlement à la direction des chaînes. Le glissement parallèle peut opérer de deux manières (Fig. I.12) [You73]:

- soit par glissement homogène ou « fine slip » sur un grand nombre de plans parallèles,
- soit par glissement hétérogène de grande amplitude ou « coarse slip » sur un nombre plus restreint de plans.

Dans le cas du PE haute densité orienté, Young et al ont montré que le glissement homogène est activé aux faibles déformations [You73]. Toutefois, Bartczak et al ont montré dans le même matériau que la contribution du glissement hétérogène augmente avec la déformation [Bar92]. Ce phénomène est à l'origine d'hétérogénéités macroscopiques en traction, conduisant à l'apparition de la striction [Pet71] [Gau95].

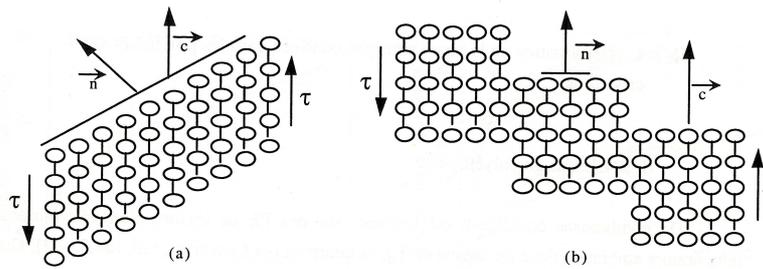


Fig. I.12: Représentation structurale des deux modes de glissement de chaîne : (a) glissement homogène (b) glissement hétérogène

Les glissements parallèle et perpendiculaire à l'axe des chaînes peuvent co-exister dans un même plan de glissement. Toutefois, dans le cas du polyéthylène, le glissement parallèle à l'axe des chaînes est favorisé car la scission critique résolue de ce système est inférieure à celle du glissement transverse [Lin94a].

Transformation fibrillaire (Modèle de Peterlin et Shultz [Pet71][Shu74])

Lorsqu'un seul système de glissement est activé, la direction de glissement tourne vers l'axe d'extension maximale. Dans le cas où le glissement parallèle est favorisé, l'axe des chaînes tend à s'orienter vers la direction d'étirage dans le cas d'une traction uniaxiale. Lorsque l'étirage se poursuit, cette orientation favorise le glissement hétérogène et la fragmentation des lamelles cristallines en blocs cristallins connectés par des molécules liantes issues du dépliement des chaînes au niveau des surfaces de rupture. On assiste ainsi à la transformation fibrillaire du matériau (fig. I.13) [Pet71][Shu74].

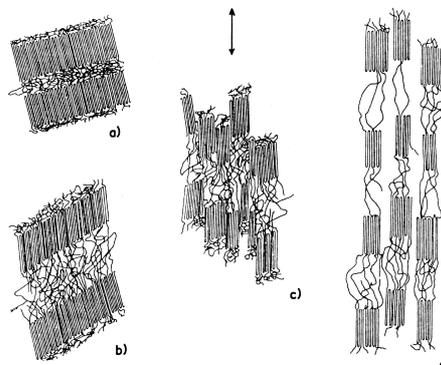


Fig. I.13: Mode de déformation dans les polymères semi-cristallins. a) Etat non déformé. b) Extension des molécules de liaison. c) Fragmentation des lamelles en blocs cristallins. d) Alignement des blocs selon l'axe de traction

Transformation de phases

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin polymorphe, la déformation plastique peut être accompagnée de changements de phases cristallines. Selon le cas considéré, des transitions désordre-ordre, ordre-désordre et ordre-ordre peuvent être induites. Pour les matériaux présentant une relaxation mécanique cristalline, des transformations vers une phase stable plus ordonnée peuvent être induites si la mobilité moléculaire dans la phase cristalline est suffisante. A l'inverse, si la température n'est pas suffisamment élevée pour permettre des réarrangements moléculaires locaux, une transformation vers une structure moins ordonnée peut être engendrée par l'accumulation de défauts créés pendant la déformation plastique à l'état solide [Seg05].

1.2.3.4. Déformation des sphérolites

Le déclenchement des mécanismes de déformation dépend de l'orientation des lamelles cristallines par rapport à la direction de sollicitation. En conséquence, la déformation des sphérolites est hétérogène.

En traction uniaxiale [Wey80][Hau95][Fer99][Tho06], on distingue trois régions (Fig. I.14):

- les **régions équatoriales** où commence la déformation. Les lamelles sont perpendiculaires à la direction de traction, ce qui active facilement la séparation interlamellaire et le glissement parallèlement à l'axe de chaîne dans les cristaux,
- les **régions diagonales** où les lamelles sont soumises à la fois à un cisaillement interlamellaire et à une séparation interlamellaire. Le cisaillement interlamellaire induit dans les cristaux un glissement parallèle à la direction des chaînes qui tournent vers l'axe d'étirage entraînant la fragmentation des cristaux,
- les **régions polaires** où les lamelles sont parallèles à la direction de traction. La déformation procède par fragmentation des lamelles cristallines et s'accompagne de phénomènes de cavitation [All80][Hau95].

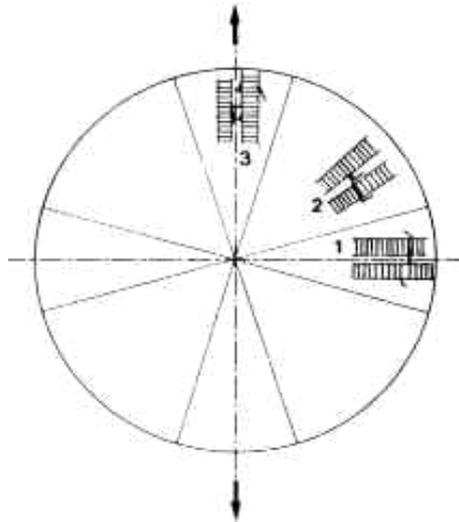


Fig. I.14: Déformation hétérogène des sphérolites en traction uniaxiale- définition des trois régions caractéristiques 1) Régions équatoriales, 2) régions diagonales, 3) régions polaires [Hau95]

En traction uniaxiale, le sphérolite adopte une forme ellipsoïdale à faible taux d'étirage puis prend progressivement une morphologie fibrillaire avec l'augmentation de la déformation (Fig. I.15).

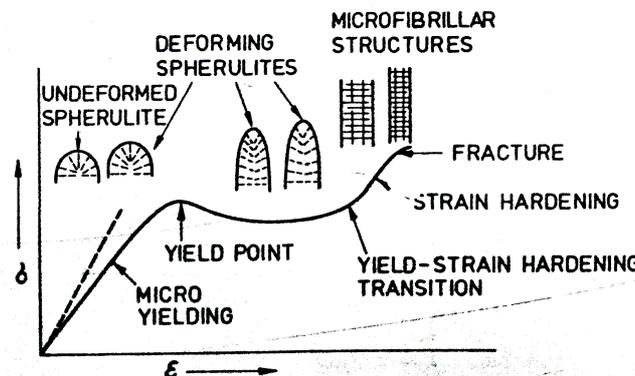


Fig. I.15: Déformation du sphérolite en traction uniaxiale

Quelques études rendent compte de la morphologie adoptée par les sphérolites soumis à une sollicitation biaxiale. Dans le cas du PP extrudé sur un mandrin, Pan et al ont montré que les sphérolites prennent une forme aplatie dans le plan de biétirage [Pan86]. Sous l'action de la sollicitation biaxiale, les lamelles tournent dans le plan de sollicitation puis se fragmentent en blocs cristallins. Ces blocs sont reliés par un réseau quasi étendu de chaînes liantes orientées dans le plan. Deux orientations cristallines ont été identifiées dans le sphérolite (Fig. I.16):

- Zone A : les cristaux sont tels que les chaînes sont orientées dans le plan du sphérolite.
- Zone B : les cristaux sont légèrement inclinés par rapport au plan du sphérolite.

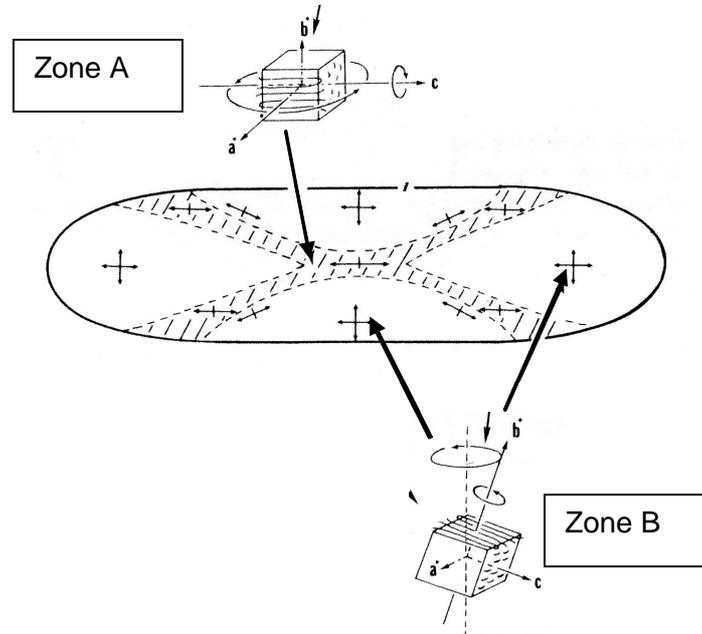


Fig. I.16: Modèle de déformation du sphérolite au biétirage [Pan86]

I.2.3.5. Cas des films multicouches

Certaines études ont montré que deux polymères associés dans une structure multicouche sont capables de développer des effets de synergie en modifiant leur mécanisme de déformation.

Ainsi, en associant deux matériaux, l'un fragile comme le polystyrène (PS), l'autre ductile comme le PE, Schrenk et al [Sch69] ont découvert que le PS, confiné entre deux couches de PE, peut atteindre, en traction uniaxiale, des taux de déformation nettement supérieurs à ceux obtenus lorsqu'il est en monocouche, la couche de PE permettant alors de bloquer la propagation de craquelures transversales formées dans la couche de PS (Fig. I.17).

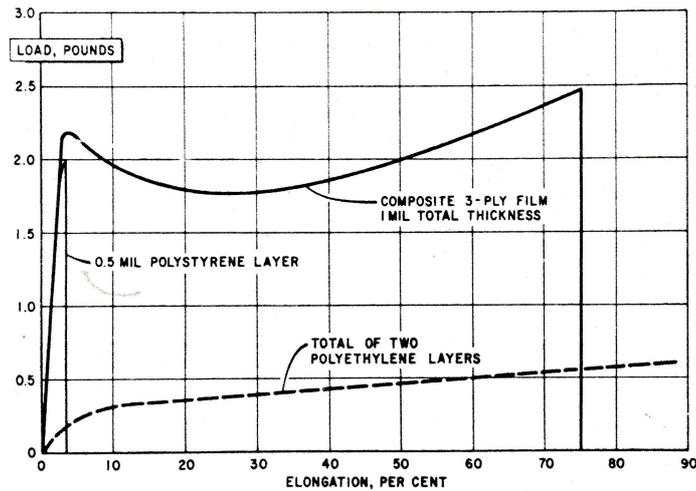


Fig. I.17: Courbe contrainte-déformation du tricouche PE/PS/PE étiré uniaxialement à l'ambiante en comparaison avec les matériaux parents [Sch69]

De façon complémentaire, des études menées sur des structures multicouches de polycarbonate (PC), matériau tenace, et de copolymère styrène-acrylonitrile (SAN), matériau fragile, ont montré que le comportement mécanique dépend non seulement de la proportion des deux matériaux mais également de l'épaisseur des couches de chaque matériau (Fig. I.18). Ainsi, les multicouches composés majoritairement de SAN, en couches plus épaisses ou du même ordre de grandeur que celles du PC, présentent un comportement plutôt fragile résultant de l'activation préférentielle de mécanismes cavitationnels dans les couches de SAN. En revanche, lorsque la proportion de PC augmente ou que l'épaisseur des couches des deux matériaux diminue, les structures multicouches sont de plus en plus ductiles et tenaces. Ceci est attribué à un changement de mode de déformation du SAN lorsqu'il se trouve en couche mince dans le multicouche. Ainsi, dans le cas des composites constitués majoritairement de PC avec des couches de SAN d'épaisseur de l'ordre du micron, les mécanismes cavitationnels dans la couche de SAN sont quasiment inexistant; ils laissent place à des mécanismes de cisaillement entraînant la formation de striction qui se propage aussi bien dans les couches de PC que de SAN [Shi93a][Shi93b].

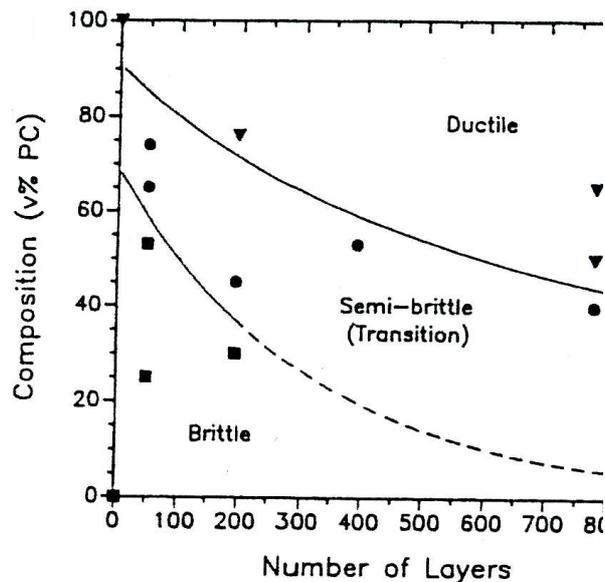


Fig. I.18: Influence de la proportion de PC et du nombre de couches ($\sim 1/\text{épaisseur des couches}$) sur le comportement mécanique du multicouche PC/SAN en traction uniaxiale [Shi93]

Quelques travaux menés sur des multicouches composés de polymères ductiles ont également mis en évidence des changements de mécanismes de déformation. Ainsi, alors que l'EVOH développe une striction et l'EVA se déforme de façon homogène dans des conditions de sollicitation fixées, Gaucher-Miri et al ont montré que le multicouche se déforme de manière homogène [Gau02].

I.2.4. Relation orientation moléculaire/ propriétés d'usage

Les modifications de structure et de morphologie induites par l'étirage mono ou multiaxial à l'état solide se traduisent par des modifications plus ou moins marquées des performances des films et notamment de leurs propriétés mécaniques, optiques et barrières aux gaz [Per83] [Dev83][Sal86].

I.2.4.1. Influence de l'orientation macromoléculaire sur les propriétés mécaniques

L'étirage selon une direction va améliorer certaines propriétés mécaniques dans cette direction de sollicitation au détriment de celles dans la direction perpendiculaire (Fig. I.19) [Zho98]. Toutefois, notons que l'augmentation du module d'Young et la résistance à la traction dans la direction d'étirage s'accompagnent en contrepartie d'une chute de la déformation à la rupture, l'orientation progressive de la structure limite la possibilité de

développement de la plasticité, entraînant ainsi une réduction de la déformation à la rupture (Fig. I.20) [You73][Hol85].

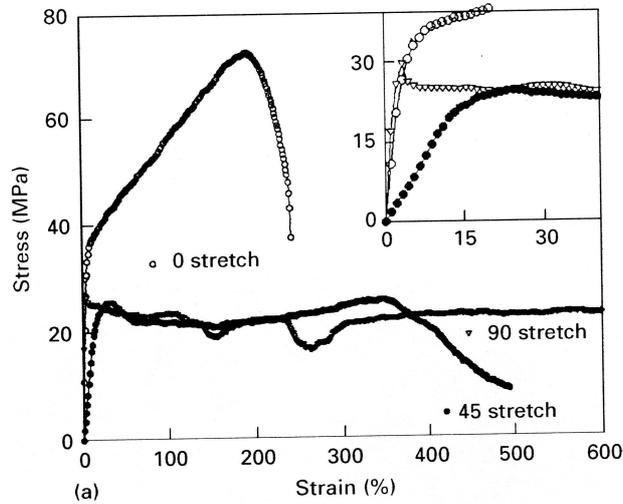


Fig. I.19 : Propriétés mécaniques du PEhd en fonction de la direction de sollicitation [Zho98]

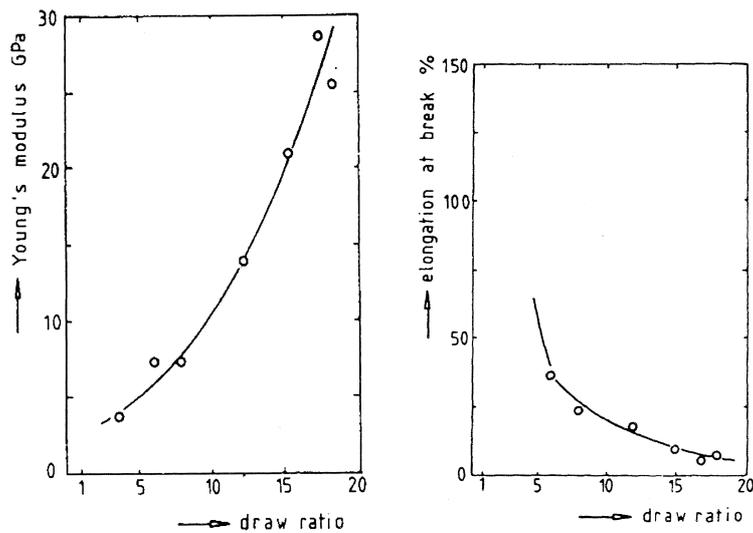


Fig. I.20: Influence du taux d'étirage sur le module d'Young et l'allongement à la rupture dans le cas du PE [You73]

Dans le cas du biétirage simultané, l'orientation des chaînes dans le plan du film tend à réduire l'anisotropie entre les deux directions de sollicitation comme illustré dans le cas de la résistance à la traction (Fig. I.21) [Mae89].

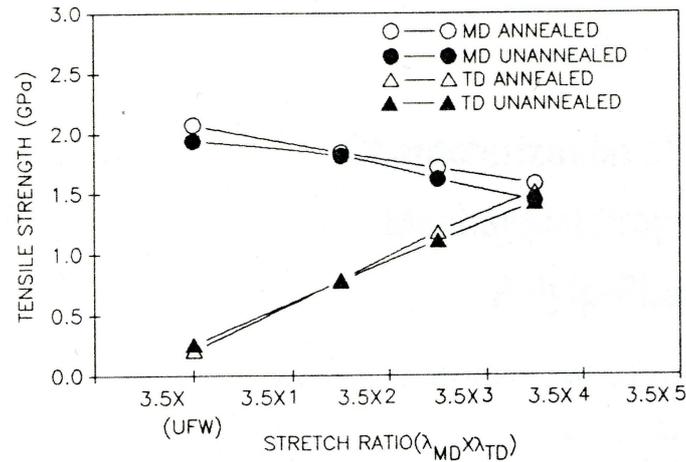


Fig. 1.21: Résistance à la traction dans les directions machine et transverse du PPS biétiré [Mae89]

Ce mode d'étirage permet également d'augmenter le module d'Young et d'atteindre d'excellentes propriétés de résistance à la déchirure et à la perforation, inaccessibles par extrusion-gonflage [Pan87][Mae89][Ger90][Dje95][Tar96][Jut00][Rhe99].

Remarque : Notons toutefois que l'augmentation macroscopique de la déformation biaxiale ne s'accompagne pas systématiquement d'une extension macromoléculaire. Ceci explique notamment le plafonnement des propriétés mécaniques dans le cas de films de PE pour des taux de biétirage supérieurs à 6*6 [Ger91].

Dans le cas des polymères semi-cristallins à liaisons H, tel le PA6, le biétirage s'accompagne d'une transformation de phase désordre-ordre où les plans contenant les liaisons fortes s'orientent dans le plan du film [Pen01][Seg05][Cole04]. Cette texture planaire particulière va générer des propriétés mécaniques d'autant plus renforcées (module d'Young, résistance au déchirement,...).

1.2.4.2. Influence de l'orientation macromoléculaire sur les propriétés de barrière aux gaz

La perméabilité d'un polymère dépend de nombreux paramètres. On pourra notamment citer l'effet de l'orientation macromoléculaire qui tend à améliorer les propriétés de barrière aux gaz de la plupart des polymères semi-cristallins [Sal89][Tas90][Web93][Kro97].

Dans le cas d'une orientation uniaxiale, les études menées sur le PE et le PP [Hol85][Tar90][Web93] ont montré une chute importante de la perméabilité à l'oxygène avec l'étirage. De façon générale, la perméabilité d'un polymère semi-cristallin donné est essentiellement

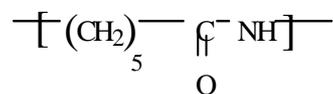
gouvernée par la phase amorphe, la phase cristalline étant considérée comme étant peu perméable aux gaz. En l'absence de variation sensible de la cristallinité avec la déformation, la chute de la perméabilité est attribuée d'une part à l'augmentation de la tortuosité due à la destruction des lamelles en blocs cristallins et d'autre part à une augmentation de la densité de la phase amorphe résultant de l'orientation des chaînes.

Dans le cas du biétirage, des études ont également montré une diminution de la perméabilité avec le taux de déformation, toutefois nettement moins marquée qu'en étirage uniaxial suggérant une phase amorphe moins orientée [Tar93][Tar96].

I.3. Structure et aptitude à la déformation uni- et biaxiale du PA6 et du PE

I.3.1. Polyamide 6

Le polyamide objet de la présente étude est le polyamide 6 (PA6). C'est un polymère thermoplastique semi-cristallin de formule chimique :



Le PA6 est caractérisé par la présence de liaisons hydrogène entre les groupements NH et CO. Ces liaisons se forment entre les chaînes ou à l'intérieur d'une même chaîne et sont responsables d'une forte cohésion inter et intra moléculaire. Ceci lui confère la propriété de barrière à différents gaz (O₂, CO₂, N₂) et le rend également hydrophile. Le PA6 peut absorber jusqu'à 10% d'eau sous 100% d'humidité relative à 23°C [Her94][Sta95]. Les molécules d'eau qui sont localisées majoritairement dans la phase amorphe jouent le rôle de plastifiant en cassant les liaisons H entre les chaînes [Per04]. Ceci entraîne une amélioration de la mobilité des chaînes dans la phase amorphe se traduisant par une diminution de la température de transition vitreuse. La présence d'humidité a pour conséquence de dégrader les propriétés barrières à l'oxygène du PA6 [Gav94].

Ainsi, à l'état sec, le PA6 est caractérisé par une température de transition vitreuse T_g de l'ordre de 50°C alors que pour le PA6 saturé en eau T_g décroît jusqu'à -17°C.

1.3.1.1. Structures cristallines du PA6

De nombreuses études sur la phase cristalline du PA6 ont permis d'identifier trois structures différentes, deux formes cristallines α et γ et une forme mésomorphe β .

- Structure alpha

La forme α est la phase la plus stable thermodynamiquement [Miy68]. Elle est monoclinique, de paramètres de maille $a=9,56 \text{ \AA}$, $b=17,224 \text{ \AA}$, $c=8,01 \text{ \AA}$ et $\beta=67,5^\circ$ [Hol55]. Les chaînes ont une conformation zig-zag planaire et sont orientées suivant l'axe b . Les liaisons hydrogène se forment entre les chaînes anti-parallèles dans les plans (002) (Fig. 1.22). Deux chaînes voisines sont dites anti-parallèles lorsque les groupes amides ne sont pas dirigés dans le même sens.

Cette structure s'obtient par différents traitements, notamment par refroidissement lent depuis l'état fondu ou par un recuit dans de l'eau surchauffée à haute température [Pen98] ou par traitement au phénol [Hoa72]. Sa température de fusion est de 220°C .

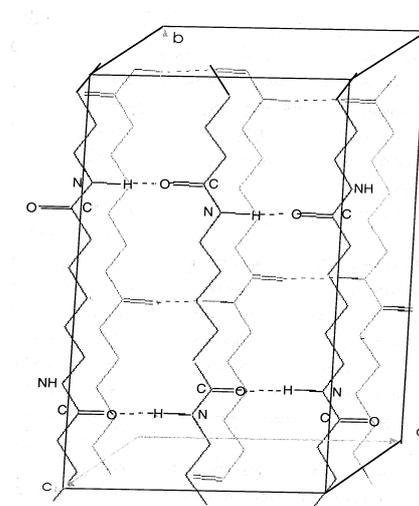


Fig. 1.22: Structure cristalline de la phase α [Hol55]

- Structure gamma

Celle-ci est décrite comme une seconde phase stable du PA6. Elle est également de type monoclinique de paramètres $a=9,33 \text{ \AA}$, $b=16,88 \text{ \AA}$, $c=4,78 \text{ \AA}$ et $\beta=121^\circ$ [Ari65]. Contrairement à la structure α , les liaisons hydrogènes se forment entre chaînes parallèles dans les plans

(200) (Fig. I.23). Dans cette structure, les groupements amides sont tournés de 67° par rapport à l'axe carboné, responsable du rétrécissement de la maille suivant l'axe b.

La forme γ s'obtient généralement par refroidissement rapide, notamment lors du filage de fibres [Iba06], ou suite à un traitement chimique de la structure d'origine par de l'iode [Ari65]. Sa température de fusion est de 214°C .

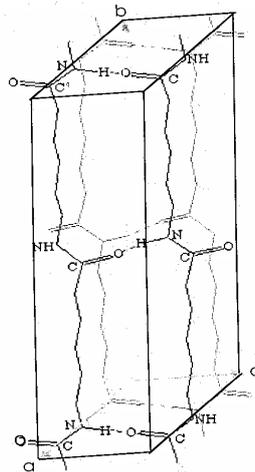


Fig. I.23: Structure cristalline de la phase γ [Ari65]

Les formes α et γ présentent une structure en feuillet constituée par des plans contenant des liaisons hydrogène.

- Structure bête

La forme β , obtenue généralement par trempe depuis l'état fondu, est décrite comme une phase mésomorphe qui est encore assez mal connue. Depuis 1955, une grande variété de description de la phase β a été proposée [Hol55][Zia59][Rol63][Ill72][Par77][Ste79][Mur91].

Le modèle le plus couramment admis est celui d'une organisation selon une maille pseudo-hexagonale avec une distribution aléatoire des liaisons hydrogènes entre les chaînes [Zia59].

I.3.1.2. Propriétés mécaniques des différentes formes du PA6

Quel que soit le type de sollicitation, chaque phase possède un comportement mécanique qui lui est propre (Fig. I.24 et I.25) [Per04]. La phase α est la structure cristalline la moins ductile. En effet, elle présente des niveaux de contrainte plus élevés et des déformations à la

rupture plus faibles que ceux des deux autres phases. Remarquons son comportement particulièrement fragile en biétiage. Aussi, en vue d'améliorer l'aptitude au biétiage du PA6, cette phase n'est pas à privilégier.

Concernant les mécanismes de déformation plastique, l'essentiel des études concerne la phase α . Ainsi, Lin et al ont montré que les systèmes de glissements préférentiels sont de type (001) [010], (100) [010] (glissements parallèles) et (001) [100] (glissement transverse) [Lin94b].

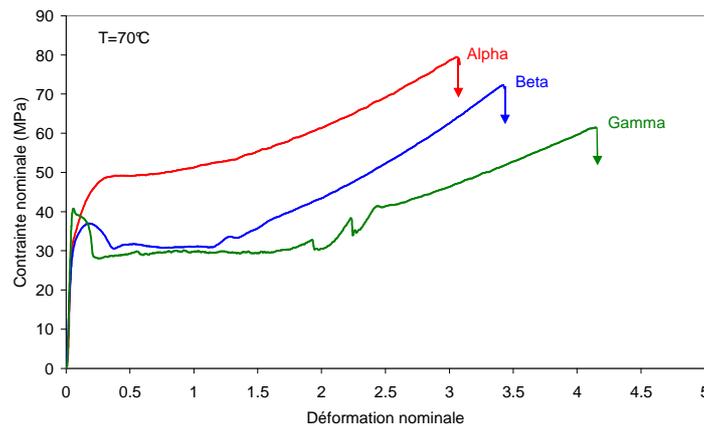


Fig. 1.24: Comportement mécanique en traction uniaxiale des structures cristallines du PA6 à 70°C

[Per04]

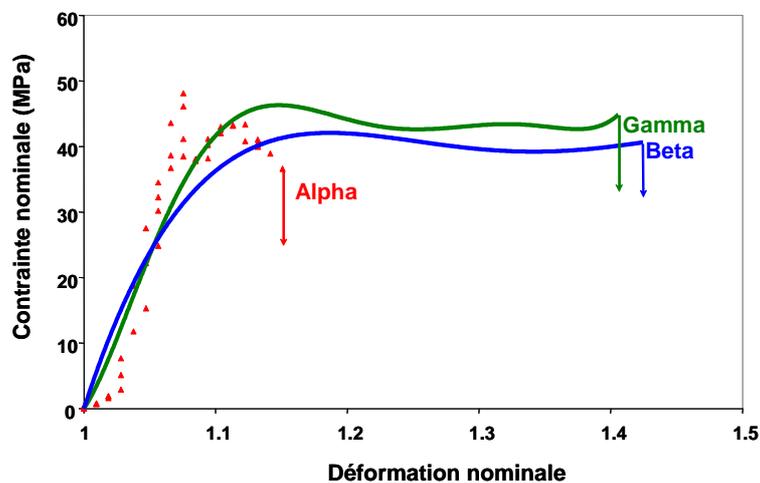


Fig. 1.25: Comportement mécanique en traction biaxiale des structures cristallines du PA6 à 70°C

[Per04]

1.3.1.3. Transitions de phases cristallines

Compte tenu de son polymorphisme, le PA6 peut être le siège de transitions désordre-ordre, ordre-désordre ou ordre-ordre sous l'effet de la température et de la déformation.

Concernant la structure β , celle-ci est susceptible de se transformer thermiquement et/ou mécaniquement en phase α [Mur91][Pen98][Per04][Col04][Fer04]. Les mécanismes élémentaires responsables de cette transition désordre-ordre sont encore méconnus. Néanmoins, une étude couplant la Microscopie à Force Atomique et la spectroscopie Raman a montré que cette transformation de phase a lieu pendant l'établissement de la structure fibrillaire du PA6 [Fer04]. Par ailleurs, des travaux sur des mélanges miscibles à base de PA6 ont mis en évidence que cette transformation n'a lieu que si toutes les mobilités moléculaires de la phase amorphe contrainte, située à proximité du cristal, sont libérées [Mir07].

La phase γ est stable thermiquement. En revanche, elle est instable mécaniquement. Les changements structuraux induits dépendent de la température de déformation. Ainsi, il a été montré qu'à basse température (70°C), la phase γ se transforme en structure métastable β [Per04], alors qu'à haute température d'étirage (150°C), elle évolue vers la forme stable α [Miy67][Pen98][Per04][Vas01][Iba06].

Thermiquement stable, la phase α est susceptible de subir des transitions avec la déformation. Celles-ci sont fonction de la température d'étirage. Ainsi, différents travaux ont montré que la phase α étirée uniaxialement évolue vers une phase α défectueuse, cette transition désordre-ordre s'atténuant avec l'augmentation de la température d'étirage [Per04][Pen98]. Des défauts de plasticité ont alors été invoqués pour rendre compte de cette transition. Galeski et al ont également mis en évidence dans le cas d'échantillons soumis à une compression à haute température une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ [Gal91].

I.3.2. Polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est un polymère semi-cristallin présentant une grande variété d'architectures macromoléculaires qui lui confèrent une large gamme de propriétés physiques, mécaniques.... On distingue principalement trois grades de PE :

- le polyéthylène basse densité (PEbdl) de densité comprise entre 0,860 et 0,935,
- le polyéthylène basse densité linéaire (PEbd) de densité comprise entre 0,915 et 0,935,
- le polyéthylène haute densité (PEhd) de densité comprise entre 0,935 et 0,965.

Les grades PEbd sont généralement faciles à mettre en œuvre par extrusion-gonflage mais génèrent des défauts de surface alors que les PEbdl donnent des états de surface satisfaisants mais dont la bulle est instable, d'où l'utilisation, en contexte industriel de mélange PEbd/PEbdl.

C'est un matériau couramment utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire pour ses bonnes propriétés de barrière à l'eau. En revanche, il présente une forte perméabilité à l'oxygène.

Le PE est un polymère qui cristallise facilement en raison de la grande souplesse et de la régularité de sa chaîne macromoléculaire. La forme cristalline la plus stable du PE est de type orthorhombique de paramètres de maille $a=7.4 \text{ \AA}$, $b=4.93 \text{ \AA}$ et $c=2.534 \text{ \AA}$, représentée sur la figure I.26 [Lin94]. L'axe c correspond à la direction des chaînes carbonées en conformation zigzag planaire, l'axe b est la direction de croissance des cristaux [Hau95].

Suivant le grade de PE, le taux de cristallinité peut atteindre jusqu'à 80 %. Le pic de fusion est plus ou moins large, sachant que la température de fusion à l'équilibre thermodynamique est de 141°C.

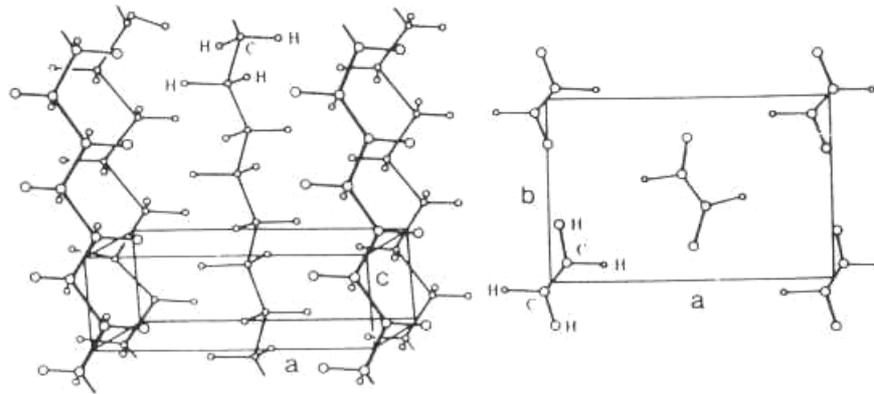


Fig. I.26: Maille orthorhombique du polyéthylène

L'étude du comportement mécanique en traction uniaxiale du PE a permis de mettre en évidence deux types de mécanismes, l'un homogène lié à un cisaillement homogène des cristaux, l'autre hétérogène correspondant à un glissement localisé dans la lamelle cristalline [Gau95]. Ces mécanismes impliquent l'activation préférentielle des systèmes de glissements suivants : $(100) [001]$ et $(010) [001]$ [Bar92][Gal03]. Frank et al ont montré que le premier système est le plus facile en raison des distances interréticulaires plus grandes pour les plans (100) que pour les plans (010) [Fra58].

Dans le cas du biétirage, Gerrits et al ont mis en évidence une double texture plane issue du glissement $(100)[001]$ parallèle à l'axe de chaîne et de glissements transverses de type $(110)[110]$ et $(100)[010]$ [Ger91].

Déformé proche de sa température de fusion, le PE peut atteindre des allongements à la rupture nettement supérieurs à ceux du PA6. En effet, des taux de déformation de l'ordre de 700% et de 6*6 sont caractéristiques du PE étiré et biétiré. Dans ce travail, il s'agit de voir l'effet de l'ajout du PE sur la capacité de déformation du PA6, agencé en structures multicouches avec le PE, sollicité en tractions uniaxiale et biaxiale.

I.4. Conclusions et programme de recherche

Le polyamide 6 (PA6) est un polymère semi-cristallin à liaisons hydrogène, polymorphe et qui possède d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène et de bonnes propriétés mécaniques. Ces caractéristiques font du PA6 un matériau régulièrement utilisé dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Cependant, de par son caractère hydrophile, le PA6 perd ces propriétés barrières en présence d'humidité. Pour remédier à ce problème, l'une des solutions, qui est envisagée dans ce travail, consiste à associer le PA6 avec le PE, imperméable à l'eau pour former une structure imperméable à la vapeur d'eau et à l'O₂, même en environnement humide. Le procédé de mise en œuvre choisi est la (co)extrusion-gonflage de gaine, suivi d'un biétirage à l'état solide en vue d'améliorer encore plus les propriétés barrières du film.

Il s'agit dans un premier temps d'adapter la température de biétirage au multicouche formé. Celle-ci doit être suffisamment élevée pour faciliter la déformation du PA6 mais doit rester inférieure à la température de fusion du PE : la température optimale est alors voisine de 100°C. A cette température, l'aptitude au biétirage du PA6 demeure faible et peut être optimisée en privilégiant, lors de la mise en œuvre, la formation de la phase métastable β en utilisant une température de refroidissement faible.

L'objectif dans ce travail est d'étudier l'incidence de l'ajout du PE sur les comportements en traction uniaxiale et au biétirage du PA6. Le comportement des films multicouches est évalué en relation avec celui des polymères parents. Puis, un suivi de l'évolution structurale et de l'orientation des chaînes macromoléculaires avec la déformation est réalisé en vue d'améliorer la compréhension des mécanismes de déformation mis en jeu. L'analyse des films extrudés puis biétirés permet d'évaluer les propriétés d'usage (mécanique et barrières à l'oxygène).

Références bibliographiques

- [All80]: P. Allan, M. Bevis, *Deformation processes in thin melt cast films of high-density polyethylene*, **Phil. Mag.**, 41 (4), **1980**, 555-572.
- [Ari65]: H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, *Crystal structure of the gamma form of nylon 6*, **J. Polym. Sci.**, 3, **1965**, 317-326.
- [Bar92]: Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Deformation mechanisms and plastic resistance in single crystal textured high-density polyethylene*, **Macro.**, 25, **1992**, 5036-5053
- [Bia02]: F. Bianchi, S. Cantagallo, G. Consolati, M. Lapata, M. Pegoraro, G. Tieghi, L. Zanderighi, *Properties of bioriented nylon 6 films related to film production technology*, **J. Appli. Polym. Sci.**, 86, **2002**, 559-571.
- [Bow74]: P. B. Bowden, R. J. Young, *Deformation mechanisms in crystalline polymers*, **J. Mater. Sci.**, 9, **1974**, 2034-2051.
- [Cho82]: K.J. Choi, J.E. Spruiell, J.L. White, *Orientation and morphology*, **J. Polym. Sci.**, 20, **1982**, 27-47.
- [Col04]: K. C. Cole, C. Depecker, M. Jutigny, J-M Lefebvre, P. Krawzack, *Biaxial deformation of PA6: Assessment of oriented by means of infrared trichroism*, **Polym. Eng. Sci.**, 44 (2), **2004**, 231-240.
- [Dje95]: K. Djeddar, *Sur l'étirabilité et la biétirabilité de copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique*, **Thèse**, Université de Lille, **1995**.
- [DeV83]: A.J. De Vries, *Structure- Properties relationships in biaxially oriented polypropylene films*, **J. Polym. Eng. Sci.**, 23, **1983**, 241-246.
- [Elk05]: S. Elkoun; M.A. Huneault, K. McCormick, F. Puterbaugh, L. Kale, *LLDPE-based mono- and multilayer blown films: effect of processing parameters on properties*, **Polym. Eng. Sci.**, **2005**, 1214-1221.
- [Fra58]: F. C. Frank, A. Keller; A. O'Connor, *Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity*, **Phil. Mag.**, **1958**, 64-74.
- [Fer99]: V. Ferreiro, *Etude par microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans les polymères à liaisons H*, **Thèse** Université de Lille, **1999**.

- [Fer04]: V. Ferreiro, C. Depecker, J. Laureyns, G. Coulon, *Structure and morphologies of cast and plastically, strained polyamide 6films as evidenced by confocal Raman microspectroscopy and atomic force microscopy*, **Polym.**, 45, **2004**, 6013-6026.
- [Gal91]: A. Galeski, A.S. Argon, R.E. Cohen, *Morphology of bulk nylon 6 subjected to plane strain compression*, **Macrom.**, 24, **1991**, 3953-3961.
- [Gal03]: A. Galeski, *Strength and toughness of crystalline polymer systems*, **Prog. Polym. Sci.**, 28, **2003**, 1643-1699.
- [Gau95]: V. Gaucher-Miri, *Etude de la plasticité des polyéthylènes en traction uniaxiale*, **Thèse Université de Lille1**, **1995**.
- [Gau02]: V. Gaucher-Miri, G.K. Jones, R. Kaas, A. Hiltner, E. Baer, *Plastic deformation of EVA, EVOH and their multilayer*, **J. Mater. Sci.**, 37, **2002**, 2635-2644.
- [Gav94]: R. Gavara, R.J. Hernandez, *The effect of water on the transport of oxygen through nylon 6 films*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, 32, **1994**, 2375-2382.
- [Ger90]: N.S.J.A. Gerrits, R.J. Young, P. Lemstra, *Tensile properties of biaxially drawn polyethylene*, **Polym.**, 31, **1990**, 231-236.
- [Ger91]: N.S.J.A. Gerrits, R.J. Young, *Deformation mechanisms in biaxially drawn polyethylene*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, 29, **1991**, 825-835.
- [G'Se88]: C. G'Sell, *Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides*, **Revue Phys. Appl.**, 23, **1988**, 1085-1101.
- [Hau95]: J-M. Haudin, C. G'Sell, *Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins*, *Introduction à la mécanique des polymères*, **1995**, 251-263.
- [Hau99]: J. M. Haudin, A. Piana, B. Monasse, G. Monge, B. Gourdon, *Etude des relations entre mise en forme, orientation et rétraction dans des films de polyéthylène basse densité réalisés par soufflage de gaine. II. Orientation de la phase cristalline*, **Ann. Chim. Sci. Mater.**, 24, **1999**, 555-580.
- [Hau00]: J. M. Haudin, A. Piana, B. Monasse, G. Monge, B. Gourdon, *Etude des relations entre mise en forme, orientation et rétraction dans des films de polyéthylène basse densité réalisés par soufflage de gaine. III. Orientation de la phase amorphe*, **Ann. Chim. Sci. Mat.**, 25, **2000**, 53-64.
- [Her94]: R.J. Hernandez, *Effect of water vapor on the transport properties of oxygen through polyamide packaging materials*, **J. Food Eng.**, 22, **1994**, 495-507.

- [Hoa72]: K. Hoashi, R. D. Andrews, *Morphological changes in nylon 6 and effect on mechanical properties. Dynamic mechanical properties*, **J. Polym. Sci.: Part C**, 38, **1972**, 387-404.
- [Hol55]: D.R. Holmes, C. W. Bunn, D.J. Smith, *The crystal structure of polycaproamide: nylon 6*, **J. Polym. Sci.**, 17, **1955**, 159-177.
- [Hol85]: P.S. Holden, G.A.J. Orchard, I.M. Ward, *A study of the gas properties of highly oriented polyethylene*, **J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edit.**, 23, **1985**, 709-731.
- [Iba06]: C. Ibanes, M. De Boissieu, L. David, R. Séguela, *High temperature behaviour of the crystalline phases in unfilled and clay-filled nylon 6 fibers*, **Polym.**, 47, **2006**, 5071-5079.
- [Iwa92]: K. Iwakura, Y.D. Wang, M. Cakmak, *Effect of biaxial stretching on thickness uniformity and surface roughness of PET and PPS films*, **Int. Polym. Processing**, VII, 4, **1992**, 327-333.
- [Jut00]: M. Jutigny, *Biétirage de polymères semi-cristallins: Application au polyamide 6*, **Thèse** Université de Lille, **2000**.
- [Kim97]: Y.M. Kim, C.H. Kim, J.K. Park, C.W. Lee, T.I. Min, *Morphological considerations on the mechanical properties of blown high-density polyethylene films*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 63, **1997**, 289-299.
- [Kro97]: J. Krohn, R. Tate, D. Jordy, *Factors affecting the permeability of blown films*, Proceedings of the SPE 55th Annual Technical conference & exhibits, **ANTEC'97**, **1997**, 1654-1658.
- [Lin94a]: L. Lin, A. S. Argon, *Structure and plastic deformation of polyethylene*, **J. Mater. Sci.**, 29, **1994**, 294-323.
- [Lin94b]: L. Lin, A. S. Argon, *Deformation resistance in oriented nylon 6*, **Macrom.**, 25, **1994**, 4011-024.
- [Lu00]: J.J. Lu, H.J. Sue, *Morphological and mechanical property relationship in linear low-density polyethylene blown films*, **J. Mater. Sci.**, 35, **2000**, 5169-5178.
- [Mae89]: E. Maemura, M. Cakmak, J.L. White, *Characterization of crystallinity, orientation, and mechanical properties in biaxially stretched poly(p-phenylene sulphide)*, **Polym. Eng. Sci.**, 29, **1989**, 140-150.

- [Men02]: Y. Men, G. Strobl, *From crystalline block slips to dominance of network stretching-mechanisms of tensile deformation in semi-crystalline polymers*, **Chni. Jour. Sci.**, 20 (2), **2002**, 161-170.
- [Mir07]: V. Miri, O. Persyn, J.M. Lefebvre, R. Seguela, Strain-induced disorder-order crystalline phase transition in nylon 6 and its miscible blends, **Polym.**, 48, **2007**, 5080-5087.
- [Miy67]: K. Miyasaka, K. Makishima, *Transition of nylon 6 gamma phase crystals by stretching in the chain direction*, **J. Polym. Sci.: Part A1**, 5, **1967**, 3017-3027.
- [Miy68]: K. Miyasaka, K. Ishikawa, *Effects of temperature and water on the $\gamma \rightarrow \alpha$ crystalline transition of nylon 6 caused by stretching in the chain direction*, *Jour. Polym.Sci.: Part A-2*, 6, 1968, 1317-1329.
- [Mur91]: N. S. Murthy, *Metastable crystalline phases in nylon 6*, **Polym. Com.**, 32 (10), **1991**, 301-305.
- [Pan86]: S.J. Pan, H.R. Brown, A. Hiltner, E. Baer, *Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part I: orientation mechanism and structural hierarchy*, **Polym. Eng. Sci.**, 26 (14), **1986**, 997-1006.
- [Pan87]: S.J. Pan, H.I. Tang, A. Hiltner, E. Baer, *Biaxial orientation of polypropylene solid state extrusion. Part II: Morphology and properties*, **Polym. Eng. Sci.**, 27 (12), **1987**, 869-875.
- [Par77]: J.P. Parker, P.H. Lindenmeyer, *On the crystal structure of nylon 6*, **J. Appli. Polym. Sci.**, 21, **1977**, 821-837.
- [Pen98]: L. Penel, *Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène : cas des copolymères éthylènes / alcool vinylique et du polyamide 6*, **Thèse** Université de Lille, **1998**.
- [Pen01]: L. Penel, *Structural and mechanical behavior of nylon 6 films. II. Uniaxial and biaxial drawing*, **J. Polym. Sci.: Part B: polym. Phys.**, 39, **2001**, 1224-1236.
- [Per83]: J.R.C. Pereira, R.S. Porter, *Solid-state coextrusion of poly(ethylene terephthalate). II Drawing of semicrystalline PET*, **J. Polym. Sci. : Polymer physics edition**, 21, **1983**, 1147-1161.
- [Per04]: O. Persyn, *Comportement mécanique et évolution structurale induite dans des mélanges à base de PA6*, **Thèse** Université de Lille, **2004**.

- [Pet71]: A. Peterlin, *Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene*, **J. Mater. Sci.**, 6, **1971**, 490-508.
- [Rhe99]: S. Rhee, J. L. White, *Investigation of double bubble tubular film extrusion of polyamide 6 and film structural characteristics*, **Polym. Eng. Sci.**, 39 (7), **2002**, 1160-1175.
- [Sal86]: D. R. Salame, *The use of barrier polymers in food and beverage packaging*, **J. Plas. Film and sheeting**, 2, **1986**, 321-334.
- [Sal89]: D. R. Salem, H. D. Weigmann, *Further discussion of the crystal structures of nylon 6*, **Polym. Com.**, 30, **1989**, 336-338.
- [Sav90]: A. Savolainen, *Biaxially oriented polypropylene blown films. I: Morphological analysis of orientation in the machine direction*, **Polym. Eng. Sci.**, 30 (19), **1990**, 1258-1264.
- [Sch69]: W.J. Schrenk, T. Alfrey, *Some physical properties of multilayered films*, **Polym. Eng. Sci.**, 9 (6), **1969**, 393-399.
- [Shu74]: J.M. Shultz, **Polym. Mat. Sci.**, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New jersey, **1974**, 500.
- [Seg05]: R. Séguéla, *On the strain-induced crystalline phase changes in semi-crystalline polymet: mechanisms and incidence on the mechanical properties*, **Polym. Macro. Sci.:** Part C: Polymer reviews, 45, **2005**, 263-287.
- [Shi93a]: E. Shin, A. Hiltner, E. Baer, *The damage zone in microlayer composites of polycarbonate and styrene-acrylonitrile*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 47, **1993**, 247-267.
- [Shi93b]: E. Shin, A. Hiltner, E. Baer, *The brittle-to-ductile transition in microlayer composites*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 47, **1993**, 269-288.
- [Sta95]: H.W. starkweather, *Nylon plastics handbook*, **Ed. M.I. Kohan**, Hanser/Gardner Publications, Inc, Cincinnati, **1995**.
- [Tar90]: A.K. Taraiya, G.A.J. Orchard, I.M. Ward, *The diffusion of oxygen through uniaxially and biaxially drawn polypropylene*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 41, **1990**, 1659-1671.
- [Tar93]: A.K. Taraiya, G.A.J. Orchard, I.M. Ward, *The effect of amorphous orientation on the oxygen permeability of polypropylene films*, **J. Polym. Sci.: Part B: polymer physics**, 31, **1993**, 641-645.
- [Tar96]: A.K. Taraiya, I.M. Ward, *Production and properties of biaxially oriented polyethylene tubes*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 59, **1996**, 627-638.

- [Tas90] : J.F. Tassin, *Orientation dans les systèmes polymères*, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire, vol8, Structure des polymères et méthodes d'études, **chap. VII, 1990**, p233.
- [Tho06]: C. Thomas, *Microscopie à force atomique in situ et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins*, **Thèse** Université de Lille, **2006**.
- [Vas01]: N. Vasanthan, D.R. Salem, *FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide 6 fibers during annealing and drawing*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, 39, **2001**, 536-547.
- [Web93]: J.A. Webb, D.I. Bower, I.M. Ward, P.T. Cardew, *The effect of drawing on the transport of gases through polyethylene*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, 31, **1993**, 743-757.
- [Wey80]: E. Weynant, J.M. Haudin, C. G'Sell, *In situ observation of the spherulite deformation in polybutène-1 (modification)*, **J. mater. Sci.**, 15, **1980**, 2677-2692.
- [You73]: R. J. Young, P. B. Bowden, J. M. Ritchie, J. G. Rider, *Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene*, **J. Mater. Sci.**, 8, **1973**, 23-36.
- [Zho98]: H. Zhou, G.L. Wilkes, *Orientation- dependent mechanical properties and deformation morphologies for uniaxially melt- extruded high- density polyethylene films having an initial sacked lamellar texture*, **J. Mater. Sci.**, 33, **1998**, 287-303.
- [Zia59]: A. Ziabicki, *Über die mesomorphe beta-form von polycapronamid und ihre Umwandlung in die kristalline form alpha*, **Colloid-zeitschrift**, 167, **1959**, 132-141.

CHAPITRE II

Méthodologie expérimentale

II.1. Matériaux et mise en œuvre par coextrusion-gonflage

Le film fabriqué est un complexe tricouche PA/Liant/PE (tableau II.1). La couche de PE est constituée d'un mélange de 30% en poids de PEbd et de 70% en poids de PEIbd. En effet, il est bien connu que l'extrusion-gonflage de PEIbd seul est caractérisée par une instabilité de bulle due à sa faible résistance à la déformation élongationnelle [Fie99]. Les films présentent alors des défauts de surface et des épaisseurs hétérogènes. L'ajout de PEbd, qui présente au contraire une augmentation de la viscosité élongationnelle avec la déformation, permet de minimiser ces défauts et de stabiliser la bulle. Dans la suite du manuscrit, le mélange de ces deux types de polyéthylène sera désigné par PE.

Un grade de PA6 non nucléé est utilisé pour former la couche de PA6. Afin d'assurer une bonne adhésion entre le PE et le PA6, naturellement incompatibles, une couche de liant est ajoutée. Celle-ci est constituée de PEIbd greffé anhydride maléique (PE-gAM). Le PEIbd permet une bonne compatibilité avec la couche de PE et les groupes anhydride maléique, portés à haute température, développent des liaisons chimiques et/ou hydrogène avec le polyamide 6 [Poi05].

Matériau	Fournisseur	Référence	Masse moléculaire Mw (g/mole)	Densité
PA6	DSM	AKULON F136C	50000	1.13
PEbd	SABIC	2101TN00	373600*	0.921
PEIbd	SABIC	118N	138000*	0.918
PE-gAM	DSM	YPAREX 0H042	92000*	0.928

*Données mesurées par GPC

Tableau II. 1 : Principales caractéristiques des matériaux de l'étude (Données fournisseurs)

Lors de la mise en œuvre par co-extrusion gonflage, la couche de PA6 est à l'extérieur et la couche de PE à l'intérieur de la bulle. Cette configuration a été choisie dans le but de refroidir le plus rapidement possible la couche de PA6 (Fig. II.1(a)).

L'épaisseur totale des films a été fixée à 100 μm (Fig. II.1(b)). La couche de PE-gAM est d'épaisseur constante égale à 10 μm alors que les épaisseurs des couches de PE et de PA6

sont variables, leur somme restant toujours égale à 90 μm (Fig. II.1(b)) (Tableau II. 2). De même, des films multicouches contenant une couche de liant de 5 μm d'épaisseur ont été élaborés afin d'étudier l'effet du PE-gAM sur le comportement de l'ensemble. De plus, des films bicouches PE/PA6 sans liant ont été extrudés afin de séparer aisément les deux couches en vue d'analyses mécaniques et structurales complémentaires.

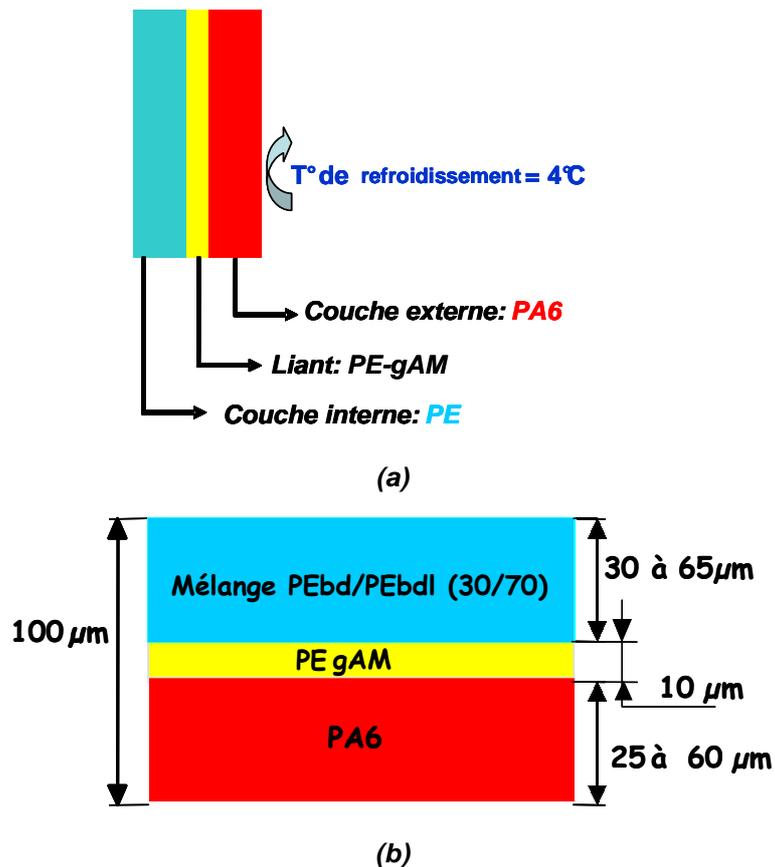


Fig. II.1 – Caractéristiques géométriques des films étudiés

Référence Film	Epaisseur théorique de la couche (μm)		
	PE	PE-gAM	PA6
PA6	0	0	100
PA60/PE30	30	10	60
PA45/PE45	45	10	45
PA25/PE65	65	10	25
PE	100	0	0

Tableau II.2 : Composition des films étudiés

Remarque: dans les sigles utilisés, les chiffres font référence aux épaisseurs respectives de PA6 et de PE dans la structure multicouche. Par exemple, pour la composition PA60/PE30, 60 signifie 60 μm de PA6 et 30 correspond à 30 μm de PE. Ces notations supposent la présence de 10 μm de liant. Dans le cas contraire, l'épaisseur de ce dernier sera précisée dans le texte.

La fabrication est réalisée au moyen d'une ligne industrielle de coextrusion-gonflage (Fig. II.2) équipée de trois extrudeuses monovis (Tableau II.2) et d'une filière annulaire de diamètre 120 mm et d'entrefer 1.2 mm. Les caractéristiques géométriques des vis des extrudeuses utilisées pour les couches de PE, de liant et de PA6 sont résumées dans le tableau II.3. Les conditions de transformations utilisées dans ce travail sont présentées dans le tableau II.4.

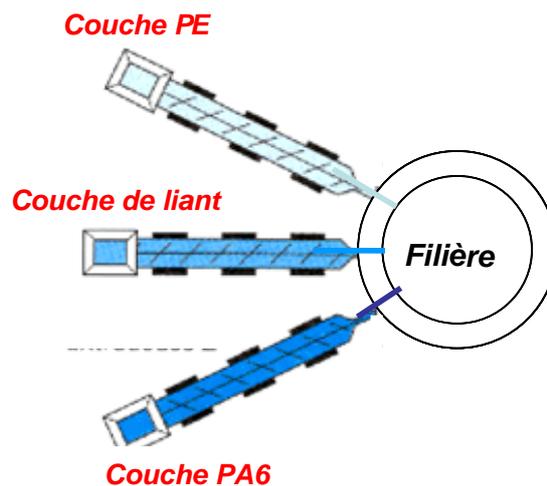


Fig. II.2: Ligne industrielle de coextrusion-gonflage utilisée

Couche	Vis		
	Diamètre D (mm)	Longueur	Taux de compression
PE	45	22 D	2.7
PE-gAM	35	31.4 D	2.16
PA6	40	32 D	3.7

Tableau II.3: Caractéristiques de la ligne de co-extrusion soufflage utilisée

Le débit global en sortie de filière a été maintenu constant pour les différentes compositions étudiées. L'épaisseur désirée de chaque couche a été obtenue en ajustant les débits de chaque extrudeuse. La température en sortie de filière est également constante, égale à 250°C. La température de refroidissement en sortie de filière a été fixée à 4°C, qui est la température la plus faible qu'il a été possible d'atteindre dans le procédé sans perturber la stabilité de la bulle. Cette condition de refroidissement a été volontairement choisie dans le but de favoriser la formation de la phase β du PA6 connue comme étant la plus apte au biétirage [Pen98]. Les taux de gonflage et de tirage ont été choisis les plus faibles possibles de manière à obtenir une bulle stable sans orientation préférentielle.

Température d'extrusion (°C)	Débit total (kg/h)	Température de refroidissement (°C)	Taux de gonflage	Taux de tirage
250	32	4	1.2	10

Tableau II.4: Conditions de transformation des films à base de PE et de PA6

II.2. Caractérisation morphologique

II.2.1. Observation par microscopie optique de coupes microtomiques

Généralement, le microtome permet d'effectuer des coupes minces d'échantillons préalablement enrobés dans une résine époxy, en vue d'observations microscopiques. Dans notre étude, cette technique va contribuer à la vérification des épaisseurs de chaque polymère dans les films multicouches.

Conditions expérimentales : le microtome utilisé, de type LEICA, est composé d'une lame de tungstène solidement fixée sur une partie mobile et placée perpendiculairement à l'échantillon serré entre deux mâchoires. Cette partie mobile coulisse sur le plateau du microtome pour effectuer des mouvements de bas en haut. La zone de coupe est entourée d'une chambre refroidie en permanence à l'azote liquide, ce qui permet d'éviter toute déformation de l'échantillon sous l'effet de la coupe.

Les coupes, d'environ 10 μm d'épaisseur, ont été réalisées à température ambiante et perpendiculairement au sens d'extrusion. Ces échantillons ont ensuite été observés à l'aide d'un microscope optique de type Olympus Provis en mode transmission avec un grossissement 125.

II.2.2. Microscopie à force atomique (MFA)

Principe de la technique :

La MFA est utilisée afin d'analyser la morphologie de surface des échantillons à des échelles spatiales allant de quelques dizaines de microns au nanomètre. La MFA fait partie de la famille des microscopies à champ proche. Le principe de la MFA consiste à mesurer et contrôler les forces interatomiques entre les atomes d'une pointe et ceux de la surface à analyser. Dans le mode contact intermittent à amplitude constante (ou Tapping mode), on impose au microlevier au bout duquel se trouve la pointe une oscillation sinusoïdale dont la fréquence est légèrement inférieure à la fréquence libre de résonance du microlevier et une amplitude libre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Lorsqu'on approche la surface du polymère à analyser de la pointe, celle-ci vient au contact de la surface de façon intermittente. En raison de l'interaction pointe-surface, les caractéristiques de l'oscillation varient (amplitude, phase). Une boucle d'asservissement permet alors de maintenir constante l'amplitude de référence en translatant verticalement l'échantillon par l'intermédiaire d'une cale piézocéramique. Trois types d'images sont alors obtenues:

- une image « hauteur » qui représente pour chaque point de la surface (x, y) les déplacements verticaux de la cale piézocéramique pour maintenir constante l'amplitude de référence. C'est une image qui décrit la topographie de la surface.
- Une image « phase » : le contraste est associé à la dissipation d'énergie entre la pointe et la surface à analyser. Elle met en évidence les zones dont les propriétés mécaniques locales sont différentes.
- Une image « amplitude » : elle caractérise les variations de pente de la surface et met en évidence les faibles variations de hauteur.

Conditions expérimentales

Les images ont été obtenues à partir d'un MFA de type Multimode de chez Digital Instrument en mode contact intermittent. Les pointes utilisées sont en silicium. Elles sont caractérisées par un rayon de courbure inférieur à 10 nm, une raideur de l'ordre de 10 N/m et une fréquence de résonance d'environ 300 kHz. La fréquence de travail est choisie environ 150 Hz au-dessous de la fréquence de résonance.

II.3. Caractérisation mécanique

II.3.1. Comportement viscoélastique linéaire

Le comportement mécanique dynamique des matériaux est étudié afin de caractériser les processus de relaxations moléculaires. Le principe des mesures dynamiques est le suivant : l'éprouvette est soumise à une déformation sinusoïdale, sa réponse, également sinusoïdale est déphasée d'un angle δ . Le rapport entre la réponse et la sollicitation définit le module dynamique complexe E^* défini par : $E^* = E' + iE''$

où,

- E' représente le module de conservation et caractérise la partie de l'énergie stockée sous forme élastique.
- E'' est appelé module de perte visqueuse et correspond à l'énergie dissipée dans le matériau par frottement visqueux.

On définit également le facteur de perte visqueuse $\tan \delta$ par

$$\tan \delta = E''/E'$$

L'étude de ces paramètres en fonction de la température et de la fréquence révèle des phénomènes d'absorption d'énergie mécanique caractéristiques des relaxations moléculaires du matériau. Ces phénomènes se traduisent par des maxima pour E'' et $\tan \delta$ et des points d'inflexion pour E' .

Conditions expérimentales : les échantillons de géométrie parallélépipédique, de longueur utile 10 mm, de largeur 4 mm et d'épaisseur 100 μm environ ont été sollicités en traction à 1 Hz sur une gamme de températures allant de -135 à 210°C, à l'aide d'un viscoélasticimètre

Rheometrics RSA III. L'amplitude de la déformation dynamique est de 0.15%. Une pré-tension statique supérieure de 10% à la force dynamique est appliquée sur l'éprouvette afin d'éviter la mise en compression et le flambage de l'échantillon.

II.3.2. Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés à l'aide d'une machine de type INSTRON 4466 munie d'une chambre de régulation thermique. Les éprouvettes se présentent sous forme d'haltères de longueur utile 24 mm, de largeur 5 mm et d'épaisseur 100 μm en moyenne. Les essais ont été réalisés entre 70 et 110°C à une vitesse de traverse de 50 mm/min, soit une vitesse initiale $\dot{\varepsilon} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ au sein de l'échantillon. Afin de mesurer les déformations locales post-mortem, les éprouvettes sont préalablement marquées par des traits horizontaux équidistants de 1.5 mm. Les courbes contrainte-déformation sont présentées sous forme nominale, définies par :

$$\text{- la contrainte nominale } \sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad (6)$$

où F est la force de traction et S_0 la section initiale de l'éprouvette.

$$\text{- la déformation nominale } \varepsilon_n = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (7)$$

où $\Delta l = l - l_0$ est l'allongement relatif et l_0 la longueur utile initiale de l'éprouvette.

On définit également le taux d'étirage nominal λ_n par :

$$\lambda_n = l/l_0 = 1 + \varepsilon_n \quad (8)$$

avec l la longueur de l'échantillon au cours de l'essai.

II.3.3. Traction biaxiale

La déformation biaxiale est réalisée sur un cadre de biétirage construit par la société Cellier. Le cadre est constitué d'un système de 4 pantographes munis de 10 pinces pneumatiques

alimentées en azote à une pression de 40 bars qui maintiennent l'échantillon lors de l'étirage (Fig. II.3). La machine est également équipée d'un four constitué de deux résistances chauffantes permettant d'effectuer des essais en température depuis la température ambiante jusqu'à 160°C avec une précision de 1°C.

L'étirage se fait au moyen de deux vérins hydrauliques perpendiculaires dans lesquels des capteurs de force ont été intégrés. Compte tenu de l'indépendance des deux vérins, les échantillons peuvent être sollicités selon 3 modes de déformation :

- le biétirage simultané (équilibré ou non équilibré) qui consiste à déplacer simultanément les deux vérins.
- le biétirage séquentiel, qui se caractérise par le déplacement d'un vérin jusqu'à la valeur de consigne, le deuxième vérin étant alors actionné.
- L'étirage uniaxial contraint au cours duquel une des dimensions est maintenue constante.

Conditions expérimentales : Les échantillons, de forme carrée de 105 mm de "longueur utile", sont déformés à une vitesse de 1 mm/s soit une vitesse de déformation initiale de 0,01 s⁻¹ dans chaque direction. Le taux de déformation local post-mortem se mesure grâce à un quadrillage (de 1 cm de côté) préalablement tracé sur les films avant déformation. Les essais ont été réalisés entre 80 et 110°C. Les courbes con trainte-déformation représentent les caractéristiques mesurées dans chaque direction d'étirage.

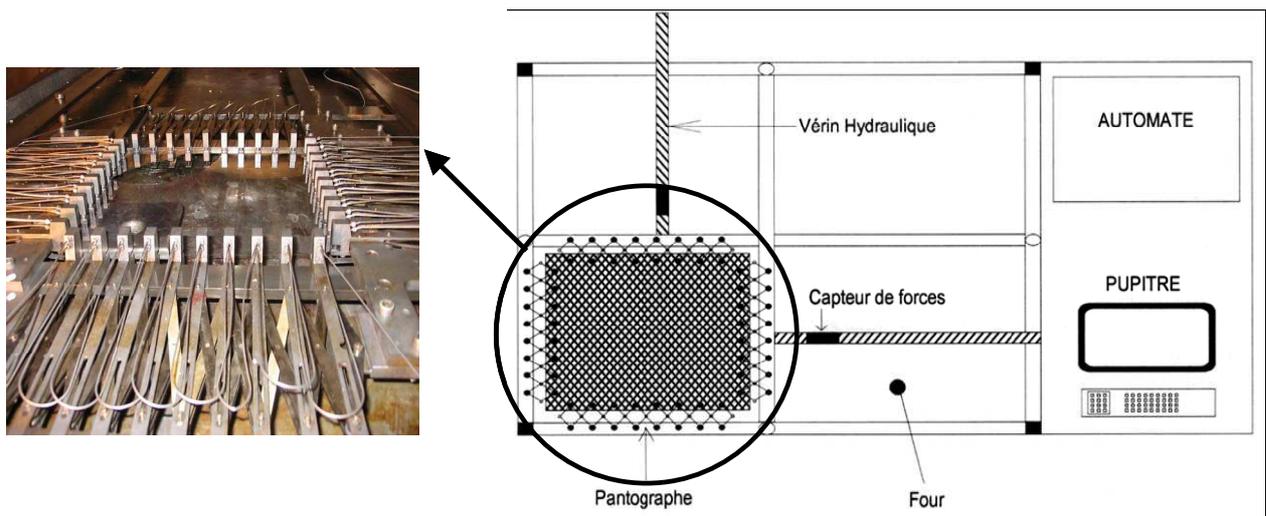


Fig. II.3 : Schéma du dispositif de biétirage et de caractérisation du comportement mécaniques en traction biaxiale

II.4. Caractérisation structurale

II.4.1. Caractérisation thermique par DSC

La caractérisation thermique des divers matériaux et produits est réalisée par analyse enthalpique différentielle connue sous le nom de DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer les variations d'enthalpie se produisant lors d'une transformation ou d'une évolution structurale et de réaliser un suivi quantitatif des réactions chimiques (polymérisation, réticulation, ...).

Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle « intégrale » permet d'assurer une montée linéaire de la température de référence (T_r) et de l'échantillon (T_e) en fonction du temps. La boucle différentielle ajuste la puissance de chauffe (dQ/dt) de l'échantillon afin que $T_e = T_r$ à chaque instant. On compense ainsi les effets endothermiques et exothermiques produits dans l'échantillon.

Conditions expérimentales : l'appareil de mesure est un microcalorimètre DIAMOND de Perkin Elmer. L'étalonnage en température et en puissance calorifique est réalisé à l'aide d'échantillons de zinc et d'indium de haute pureté. Les échantillons de 10 mg environ sont chauffés et refroidis à une vitesse de 10°C/min sur la plage de température 0-250°C.

La transition vitreuse, caractérisée par un saut de capacité calorifique, a lieu sur un domaine de température plus ou moins étendu. Dans ce travail, la température de transition vitreuse, T_g , est mesurée à mi-hauteur du saut de capacité calorifique.

La fusion des polymères a généralement lieu sur une plage de température plus ou moins large, liée à la distribution en épaisseur des lamelles cristallines. La température de fusion, T_f , est alors prise au maximum du pic de fusion correspondant à la température de fusion des cristaux d'épaisseur la plus probable.

Le taux de cristallinité, χ_c , est obtenu à l'aide de la mesure de l'enthalpie de fusion par la relation:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \quad (9)$$

où ΔH_f est l'enthalpie spécifique mesurée à partir de l'aire du pic de fusion et ΔH_f° l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment grand. Elle est de 230 J/g pour le polyamide 6 [Kha97] et de 290 J/g pour le polyéthylène [Wun73].

Les caractéristiques thermiques ont été obtenues sur une moyenne de cinq échantillons.

II.4.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X aux grands angles ou WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) est utilisée pour identifier la structure cristalline initiale des échantillons et pour suivre son évolution avec la déformation.

Dans le cas d'échantillons isotropes, les clichés sont constitués d'anneaux de diffraction car les cristaux sont distribués statistiquement dans l'espace. Lorsque l'échantillon est déformé, ces anneaux peuvent se transformer en arcs de cercles, révélant l'orientation des plans de diffraction dans l'échantillon.

Conditions expérimentales : on utilise le rayonnement $K\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) d'un tube à anticathode de cuivre soumis à une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA. Les échantillons sont analysés en transmission dans le plan et l'épaisseur du film. Dans le cas des films non déformés, les échantillons sont placés de sorte que la direction d'extrusion soit verticale (fig. II.4) Les échantillons étirés uniaxialement sont placés de sorte que la direction de sollicitation soit verticale.

Chaque diffractogramme est enregistré sur un détecteur courbe INEL CPS120 dans la gamme $8^\circ < 2\theta < 30^\circ$ avec un pas de 0.03° . Les échantillons biétirés sont placés tels que le plan d'étirage (M, T) soit perpendiculaire à l'axe du détecteur courbe.

Les clichés de diffraction sont collectés sur des « Imaging plates ». La distance entre le cliché de diffraction et l'échantillon est de 60 mm, le temps d'exposition d'environ 20 minutes.

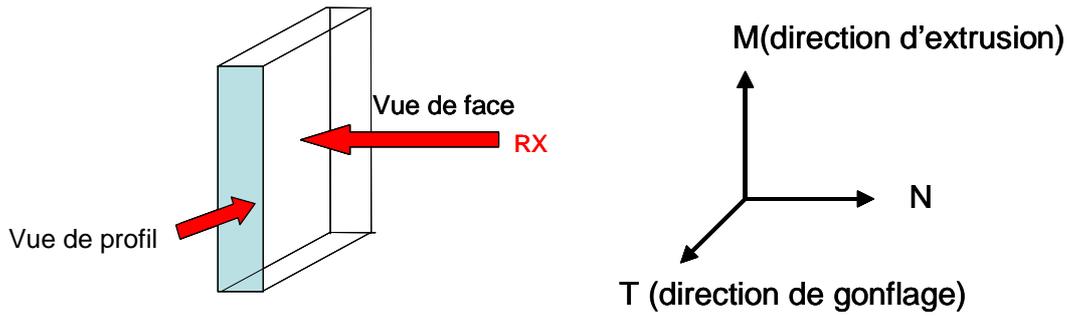


Fig. II.4: Description du positionnement des échantillons pour l'analyse par diffraction des rayons X

De façon générale, la diffraction des rayons X s'avère être une technique appropriée pour distinguer les différentes structures du PA6 (fig. II.5). La forme α est caractérisée par deux anneaux concentriques assez fins d'intensité comparable, situés à $2\theta=20^\circ$ et à 24° . La phase γ présente elle aussi deux anneaux situés à $2\theta=10^\circ$ et à 22° . Quant à la phase β , elle laisse apparaître un large anneau centré en $2\theta=22^\circ$, caractéristique du désordre de cette forme [Hoa72][Pen98].

L'indexation des raies de diffraction avec les angles de Bragg calculés est reportée dans le tableau II.5. Cette indexation a été réalisée en utilisant les paramètres de maille définis par Ziabicki pour la phase β [Zia59], par Arimoto pour la structure γ [Ari65] et par Holmes pour la forme α [Hol55].

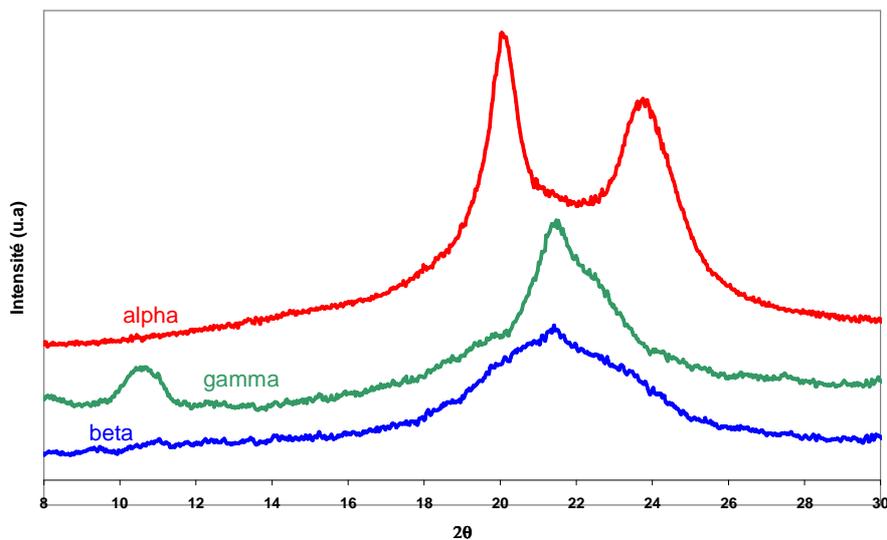


Fig. II.5: Raies de diffraction des rayons X caractéristiques des phases pures du PA6

Structure α		Structure β		Structure γ	
Angle de diffraction	Plan de diffraction	Angle de diffraction	Plan de diffraction	Angle de diffraction	Plan de diffraction
$2\theta=14.35^\circ$	(120)				
$2\theta=20.08^\circ$	(200)	$2\theta=10.27^\circ$	(020)	$2\theta=10.47^\circ$	(020)
$2\theta=24.02^\circ$	(002)	$2\theta=21.35^\circ$	(200)	$2\theta=21.66^\circ$	(001)
$2\theta=24.75^\circ$	(-202)	$2\theta=21.35^\circ$	(002)	$2\theta=21.66^\circ$	(20-1)
		$2\theta=21.33^\circ$	(-202)	$2\theta=22.2^\circ$	(200)

Tableau II.5: Correspondance angles de diffraction/plans cristallins du PA6

La phase cristalline orthorhombique du PE présente quant à elle deux raies de diffraction principales situées à $2\theta= 21$ et 23° , caractéristiques des plans (110) et (200) de la maille cristalline (Fig. II.6) [Gei64].

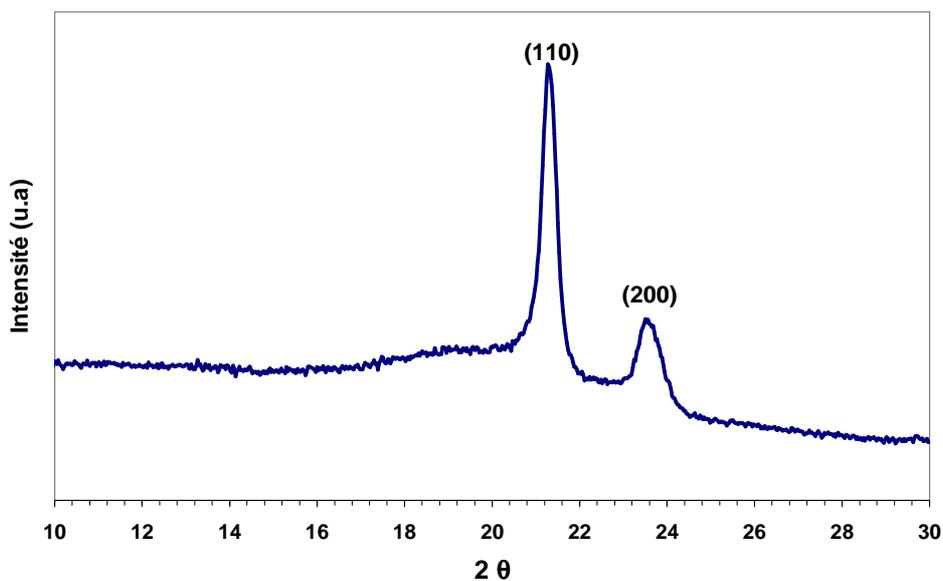


Fig. II.6: Raies de diffraction caractéristiques de la structure orthorhombique du PE [Gei64]

II.4.3. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge permet de caractériser les modes de vibration en relation avec les conformations des chaînes moléculaires. Les conditions pour avoir absorption d'une radiation infrarouge sont que :

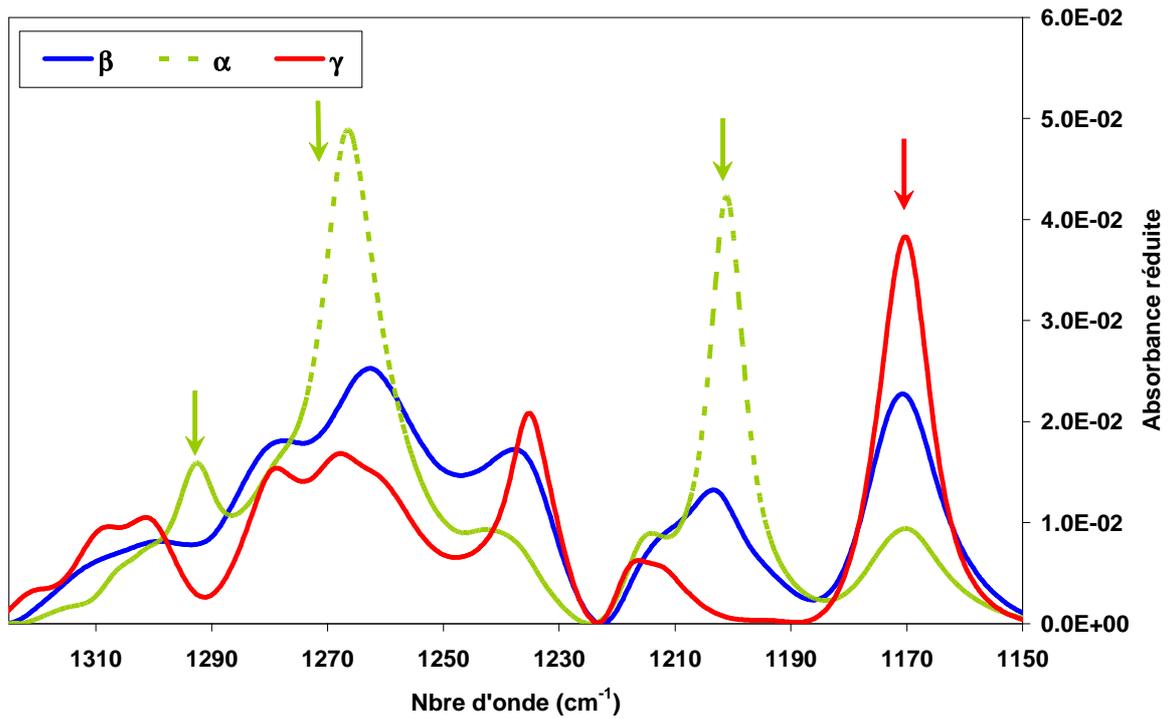
- l'énergie de la radiation soit égale à l'énergie de vibration de la molécule,
- cette vibration implique une variation du moment dipolaire,
- le champ électrique de la radiation et le moment de transition ne soient pas perpendiculaires.

Dans le cas du PA6, la spectroscopie infrarouge va permettre de caractériser les différentes structures cristallines, de les quantifier et de suivre leur évolution et l'orientation des chaînes moléculaires avec l'étirage. Dans le cas du PE, cette technique est utilisée pour suivre l'orientation des chaînes avec la déformation.

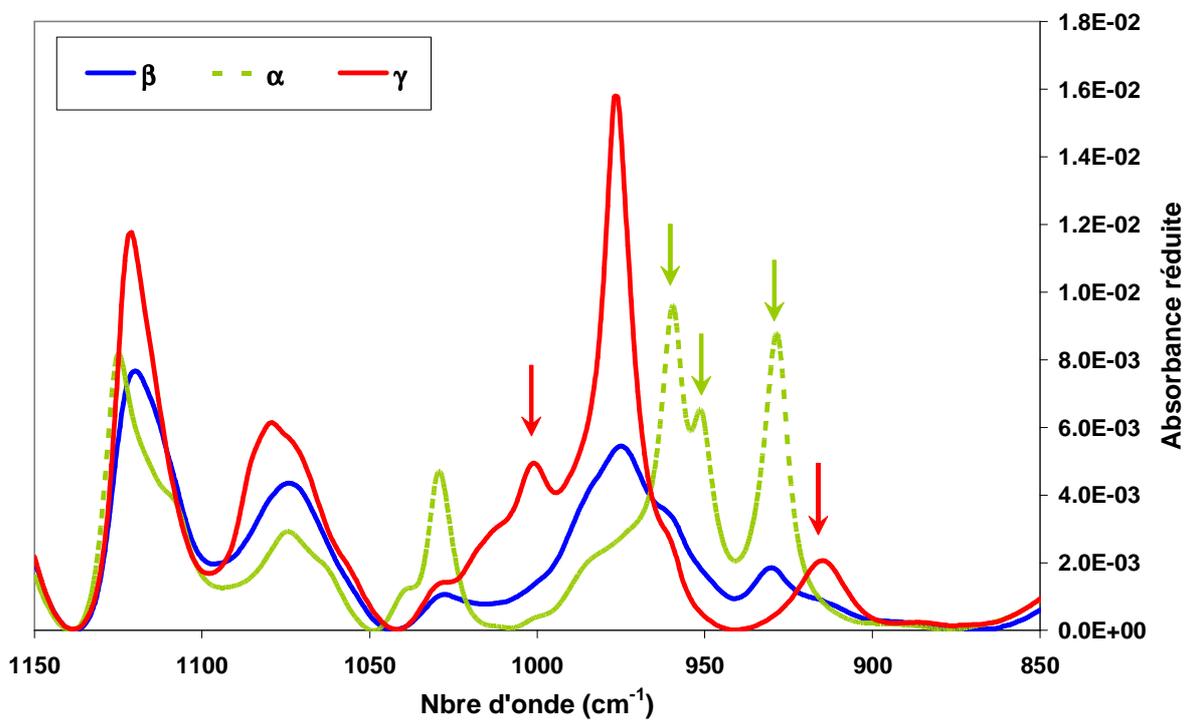
Conditions expérimentales : l'analyse se fait à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, de type 2000 de Perkin Elmer. Les spectres sont obtenus en transmission en lumière polarisée. L'acquisition de chaque spectre IR est réalisée après 130 scans sur la gamme des nombres d'onde compris entre 580 cm^{-1} et 5200 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les spectres obtenus sont normalisés par rapport à l'épaisseur totale du film.

II.4.3.1. Caractéristiques infrarouges du PA6

Les trois structures cristallines du PA6 présentent des spectres différents comme le montre la figure 7. La forme γ est caractérisée par des bandes d'absorption spécifiques situées à $914, 1000$ et 1170 cm^{-1} . La phase α laisse apparaître des bandes propres à $927, 950, 959, 1199, 1266$ et à 1292 cm^{-1} (Fig. II.7) [Rot92]. La structure β présente les mêmes caractéristiques que celles de la phase γ à l'exception de l'absence de la bande située à 1000 cm^{-1} [Per04] [Col04].



(a)



(b)

Fig. II.7: Spectre IRTF des différentes phases du PA6
(a)- dans la zone 1325- 1150 cm^{-1} ; (b)- dans la zone 1150 -850 cm^{-1}

Le tableau suivant résume les attributions des différentes bandes d'absorption caractéristiques des trois phases cristallines dans la gamme de nombre d'ondes compris entre 850 cm^{-1} et 1325 cm^{-1} [Rot92].

α	β	γ	Attribution
901	911	914	CO-NH
	918		
927			CO-NH
950			CO-NH
959	961	962	CO-NH
	973	975	CO-NH
		1000	
1021	1019	1018	
1028	1031	1028	CO-NH
1039			CO-NH
	1054		CO-NH
1062			
	1068	1067	CO-NH
1074			CO-NH
	1079	1079	CO-NH
1106		1107	
1114	1113	1116	
1124	1120	1121	
	1158	1161	
1168	1168	1168	CH ₂ twis/wag
	1172	1174	
1199			CH ₂ twis/wag
	1204		
1213	1209	1213	Amide III and CH ₂ wag
	1233	1232	Amide III and CH ₂ wag
1238			Amide III and CH ₂ wag
1264		1264	Amide III and CH ₂ wag
	1278	1279	Amide III and CH ₂ wag
1291			Amide III and CH ₂ wag
1300	1297	1298	Amide III and CH ₂ wag
	1308	1308	
		1319	

Tableau II.6: Bandes IRTF caractéristiques des différentes structures cristallines du PA6 (en gras, bandes significatives utilisées) [Rot92]

II.4.3.2. Caractéristiques infrarouges du PE

Les principales bandes d'absorption du PE sont présentées dans le tableau II.7 [Rea68] [Koe67] [Kri96]. Les bandes utilisées dans ce travail sont celles situées à 720 et 730 cm^{-1} .

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Phase	Orientation du moment de transition	Attribution
720	Amorphe, Cristalline	A _⊥ , C// axe b	A : CH ₂ rocking : C : out of plane CH ₂ rocking for the 2 chains in the unit cell
730	Cristalline	// axe a	In-plane CH ₂ rocking modes for the 2 chains in the unit cell
888	Amorphe	// axe a	CH ₂ rocking
909	Amorphe	⊥ axe a	CH bending in -CH=CH ₂
990	Amorphe	⊥ axe a	CH bending in -CH=CH ₂
1050	Cristalline	// axe a	CH ₂ twisting
1078	Amorphe	⊥ axe a	C-C stretching
1303	Amorphe	// axe a	CH ₂ wagging
1352	Amorphe	// axe a	CH ₂ wagging
1368	Amorphe	// axe a	CH ₂ wagging
1894	Cristalline	⊥ axe a	CH ₂ rocking
2016	Amorphe	// axe a	CH ₂ rocking

Tableau II.7: Attribution des bandes d'absorption infrarouge dans le PE [Rea68][Koe67][Kri96]

II.4.3.3. Détermination du facteur de structure et quantification des phases du PA6

La quantification des phases en présence dans la couche de PA6 nécessite la détermination du spectre S_0 , dit facteur de structure, correspondant au spectre de l'échantillon équivalent isotrope.

L'orientation d'une chaîne macromoléculaire d'axe i est repérée par rapport à 3 directions perpendiculaires qui sont les directions « Machine » (M) et « Transverse » (T) situées dans le plan du film, et la direction « Normale » (N), perpendiculaire au plan du film (Fig. II.8). Dans le cas d'échantillons non déformés, les directions « Machine » et « Transverse » correspondent aux sens d'extrusion et de gonflage, respectivement. Dans le cas des échantillons étirés uniaxialement, la direction « M » correspond à l'axe de sollicitation. Quant aux échantillons biétirés, les directions M et T définissent le plan de biétirage.

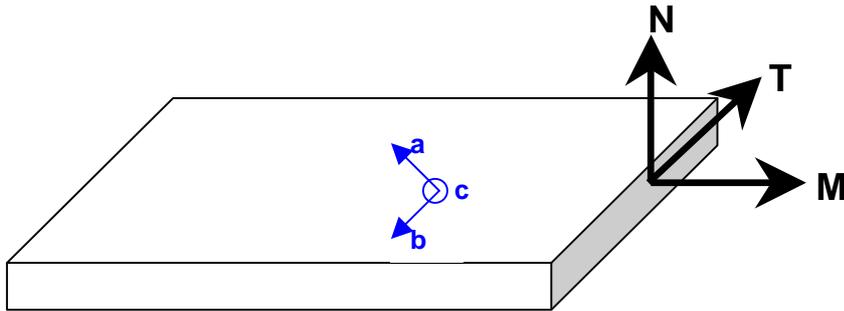


Fig. II.8: Définition du système de coordonnées de l'échantillon

II.4.3.3.i. Cas de la traction uniaxiale

Dans le cas de la traction uniaxiale, les chaînes s'orientent préférentiellement dans la direction d'étirage qui sera appelée direction Machine. En raison de la symétrie de révolution cylindrique, les directions Transverse et Normale sont considérées comme équivalentes. L'orientation est aisément caractérisée en mesurant les spectres S_M et S_T pour lesquels le champ électrique est polarisé suivant les directions machine et transverse, respectivement. Le spectre S_0 est alors déterminé par :

$$S_0 = \frac{S_M + 2S_T}{3} \quad (10)$$

II.4.3.3.ii. Cas de la traction biaxiale

Dans le cas de la traction biaxiale, la situation est plus complexe car les directions T et N ne sont plus identiques. Ainsi, en plus des spectres S_M et S_T , il est nécessaire d'obtenir le spectre dans la direction normale au film, S_N . L'accession au spectre S_N se fait alors à l'aide de la technique du "trichroïsme" décrite ci-dessous [Koe67][Col04].

Méthodologie : Comme en traction uniaxiale, les spectres S_M et S_T sont mesurés avec le film perpendiculaire au faisceau et la polarisation suivant les directions M et T, respectivement. En inclinant l'échantillon dans le plan MN d'un angle α autour de l'axe T (Fig. II.9), deux nouveaux spectres S_{MN} et S'_T sont mesurés avec une polarisation

perpendiculaire et parallèle à l'axe T respectivement. Dans notre étude, α est fixé à 45° . En raison de la réfraction, le faisceau traverse l'échantillon avec un angle β donné par :

$$\sin \beta = \frac{\sin 45^\circ}{n} \quad (11)$$

où n est l'indice de réfraction du polymère et est égal à 1.53 pour le PA6 [Pol75] [Col04] et 1.52 pour le PE [Pol75].

On peut montrer que les deux spectres résultants correspondent à [Gar81] [Ste71]:

$$S_{MN} = \frac{S_M \cos^2 \beta + S_N \sin^2 \beta}{\cos \beta} \quad (12)$$

$$S'_T = \frac{S_T}{\cos \beta} \quad (13)$$

Le spectre S_N est alors déduit de la relation (12) par:

$$S_N = \frac{\cos \beta}{\sin^2 \beta} (S_{MN} - S_M \cos \beta) \quad (14)$$

Le facteur de structure S_0 correspondant à l'échantillon équivalent isotrope est alors calculé à partir de l'expression suivante :

$$S_0 = \frac{1}{3} (S_M + S_T + S_N) \quad (15)$$

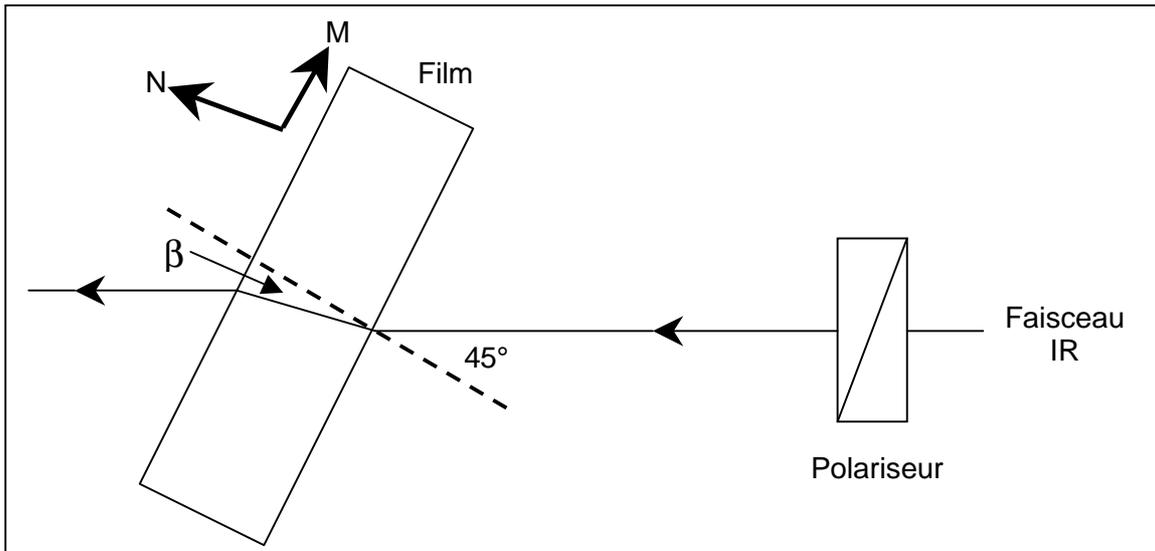


Fig. II.9: Schéma de principe du « tilt » de l'échantillon

Quantification des phases cristallines du PA6

La quantification des phases en présence dans la couche de PA6 est réalisée en considérant le spectre S_0 comme la résultante de la combinaison linéaire des spectres des 3 phases pures α , β et γ du PA6, présentées au § II.4.3.1 [Per04]. La composition en phases pures de l'échantillon est obtenue lorsque le spectre calculé est correctement ajusté au spectre mesuré.

Dans ce travail, deux zones ont été exploitées : $1325-1150\text{ cm}^{-1}$ et $1150-850\text{ cm}^{-1}$. La première zone est utilisée dans le cas de faibles épaisseurs ($<30\text{ }\mu\text{m}$), au-delà de $30\text{ }\mu\text{m}$, les bandes dans le domaine $1325-1150\text{ cm}^{-1}$ saturent. La seconde gamme est utilisée pour des épaisseurs $\geq 20\text{ }\mu\text{m}$. En effet, pour des épaisseurs plus faibles, les incertitudes de mesure rendent impossible la détermination du spectre S_N .

II.4.3.4. Calcul des fonctions d'orientation

Pour un mode de vibration donné, les fonctions d'orientation peuvent être calculées à partir de la relation:

$$f_{ij} = \frac{3 \langle \cos^2 \theta_{ij} \rangle - 1}{2} \quad (16)$$

Où f_{ij} , fonction d'orientation d'Hermans, définit le degré d'orientation de l'axe i relatif à la chaîne moléculaire par rapport à la direction J (Fig. II.10),

θ_{ij} représente l'angle entre la chaîne moléculaire et la direction J ,

Lorsque le moment de transition est suivant l'axe i , l'expression (16) devient alors :

$$f_{ij} = \frac{1}{2} (D - 1) \quad \text{avec } D = A_J/A_0 \quad (17)$$

A_J est l'intensité de la bande d'absorption sur le spectre S_J , enregistré avec une polarisation suivant la direction J ; $A_0 = 1/3(A_M+A_T+A_N)$ est l'intensité de la même bande considéré sur le spectre S_0 .

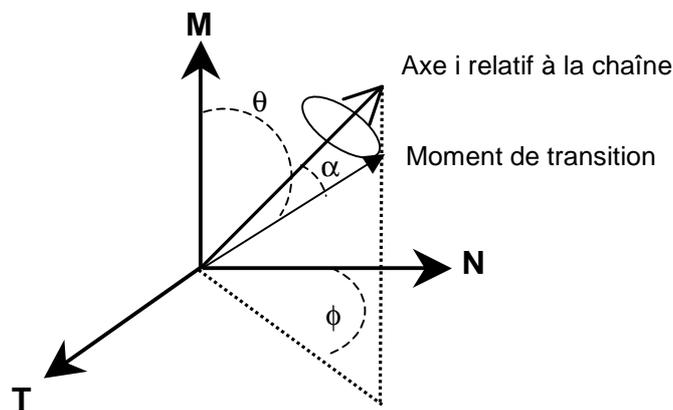


Fig. II.10: Représentation schématique de l'orientation d'une chaîne

La méthode de détermination des fonctions d'orientation consiste à effectuer une soustraction $S_J - DS_0$ (où $J = M, T, \text{ ou } N$) et à ajuster le facteur D jusqu'à disparition du pic en question [Gar81] [Col04].

Remarque: - d'après l'expression (16), $\langle \cos^2 \theta_{ij} \rangle$ étant compris entre 0 et 1, f_{ij} varie alors depuis -1/2 lorsque l'axe i est perpendiculaire à J et 1 lorsque l'axe i est parallèle à la direction J .

- On peut noter que, dans le cas d'un système orthogonal, (a, b, c) , $f_{aJ} + f_{bJ} + f_{cJ} = 0$.

Dans le cas de la traction uniaxiale, f_{iM} suffit pour décrire l'orientation de la chaîne. En effet, les fonctions f_{iT} et f_{iN} des axes T et N peuvent être déduites de f_{iM} car $f_{iT} = f_{iN}$ et $f_{iT} + f_{iN} + f_{iM} = 0$.

Le tableau II.8 résume les valeurs des fonctions d'orientation de l'axe de la chaîne obtenues en fonction de la sollicitation imposée.

Paramètre d'orientation	Nature de l'orientation			
	Isotrope	Uniaxiale parfaite dans la direction M	Uniaxiale parfaite dans la direction T	Equibiaxiale parfaite dans les directions M et T
f_{cM}	0	1	-1/2	1/4
f_{cT}	0	-1/2	1	1/4
f_{cN}	0	-1/2	-1/2	-1/2

Tableau II.8: Valeurs des fonctions d'orientation dans les cas parfaits

Une façon de représenter ces fonctions d'orientation est d'utiliser un diagramme ternaire (Fig. II.11), où chaque sommet du triangle correspond à une orientation parfaite dans l'une des trois directions J= M, T ou N et dans ce cas $f_{iJ} = 1$. Le centre du triangle correspond à un état non orienté où $f_{iJ} = 0$. Chaque côté du diagramme, pour lequel $f_{iJ} = -0,5$ par rapport à la direction associée au côté opposé, correspond à un axe i perpendiculaire à la direction J.

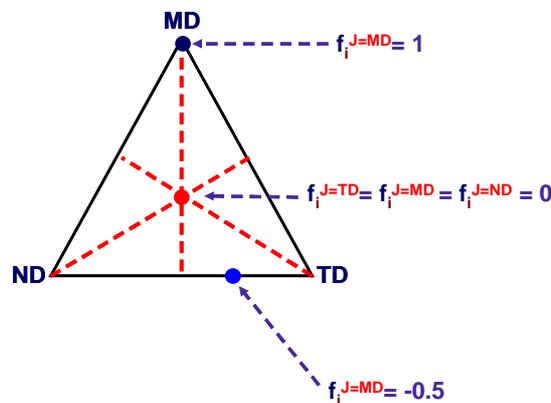


Fig. II.11: Description de l'orientation moléculaire dans un diagramme ternaire

II.4.3.5. Bandes d'absorption exploitées pour les fonctions d'orientation du PA6 et du PE

- Cas du PA6

Dans le cas du PA6, Cole a montré que seules les bandes situées à 1202, 930 et 830 cm^{-1} associées à la forme cristalline α , dont l'orientation des moments de transition est connue, affichent un trichroïsme important et sont donc affectées par l'orientation [Col04]. Aussi, dans ce travail, seule l'orientation de la phase α est étudiée. Pour cela, le système d'axes choisi est celui utilisé par Cole et est représenté sur la figure II.12 [Col04]. L'axe c correspond à l'axe de chaîne. L'axe a est perpendiculaire à la chaîne et est dans le plan contenant les liaisons hydrogène. L'axe b est également perpendiculaire à la chaîne et est normal au plan contenant les liaisons hydrogène.

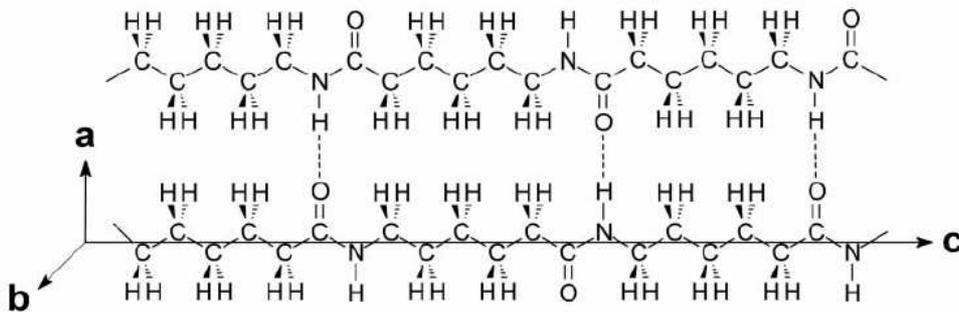


Fig. II.12: Définition des axes a, b et c de la phase α du PA6 [Col04]

Remarque : les axes a, b et c ainsi définis ne correspondent pas à ceux de la maille cristalline monoclinique du PA6 décrite selon Holmes et al [Hol55].

L'influence de la déformation sur l'orientation des chaînes de la phase α du PA6 est étudiée à partir des bandes situées à 930 cm^{-1} , 1202 cm^{-1} et 830 cm^{-1} . Les bandes à 930 et 1202 cm^{-1} sont caractérisées par un moment de transition le long de l'axe de la chaîne c. La bande à 830 cm^{-1} possède un moment de transition parallèle à l'axe b [Sib71]. L'orientation de l'axe a est déduite à partir de la relation $f_{aJ} + f_{bJ} + f_{cJ} = 0$.

- Cas du PE

Dans le cas du PE, le système d'axes (a, b, c) correspond aux axes de la maille orthorhombique du PE avec c l'axe des chaînes (Cf chapitre 1). L'orientation moléculaire induite par la déformation est étudiée à partir des bandes situées à 720 cm^{-1} caractérisée par un moment de transition parallèle à l'axe a et à 730 cm^{-1} dont le moment de transition est parallèle à l'axe b. L'orientation de l'axe de la chaîne est déduite des fonctions d'orientations des axes a et b à partir de la relation $f_{a,J} + f_{b,J} + f_{c,J} = 0$.

II.5. Caractérisation de la perméabilité à l'oxygène

L'évolution de la perméabilité à l'oxygène (P) en fonction de la composition du multicouche et de la déformation est évaluée suivant la norme ASTM D1434-82, à l'aide d'un perméamètre de type LISSY L100-5000 équipé de deux chambres automatiques réglées à une température de 23°C . Les échantillons de 50 cm^2 de surface utile ont été séchés sous vide à température ambiante pendant trois jours avant chaque essai. Les résultats sont alors exprimés en $\text{ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{atm}$. Le principe de mesure de la perméabilité est décrit Fig. II.13. Le flux d'oxygène ϕ qui passe à travers une membrane d'épaisseur e est défini par :

$$\phi = P.A \frac{P_1 - P_0}{e} \quad (18)$$

Où P est le coefficient de perméabilité, A la surface utile du film analysé et $(p_1 - p_0)$ la différence de pression de part et d'autre du film.

Le coefficient de perméabilité est alors déduit de la relation (18) lorsque le régime permanent est établi.

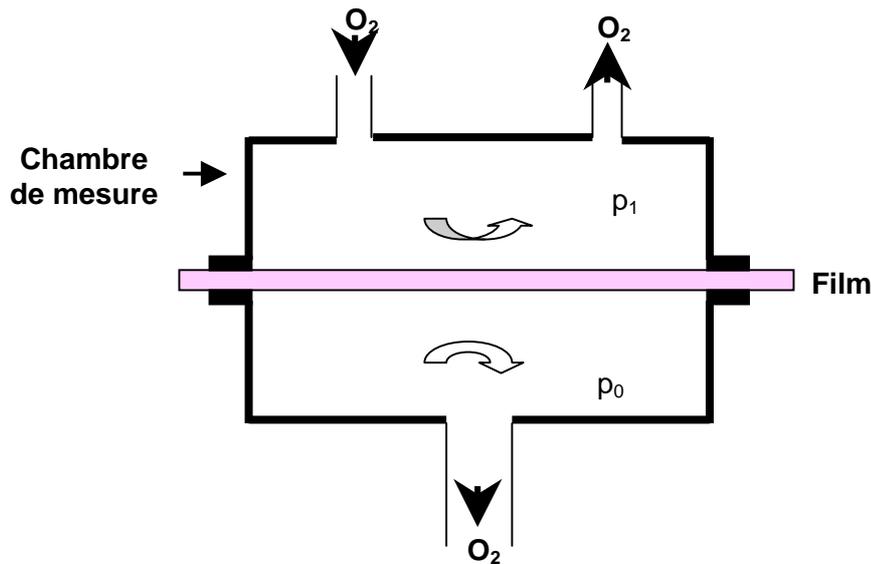


Fig. II.13: Schéma de principe de mesure de la perméabilité

Par définition, le coefficient de perméabilité (P) représente la quantité de gaz traversant une surface unitaire par unités d'épaisseur, de temps et de pression. Il est relié au coefficient de diffusion D (régé par la loi de Fick) et à la solubilité du gaz (S) par l'équation 19.

$$P = D S \quad (19)$$

On notera que la perméabilité d'un multicouche peut être estimée à partir de celle des monocouches le constituant (20), en supposant un arrangement en série de chacune des couches [Ash85][Coo99].

$$\frac{L}{P} = \sum_i \frac{L_i}{P_i} \quad (20)$$

Avec : L, P : épaisseur totale et perméabilité du multicouche

L_i, P_i : épaisseur et perméabilité de la couche i .

Références bibliographiques

- [Ari65]: H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, *Crystal structure of the gamma form of nylon 6*, **J. Polym. Sci.: Part A**, 3, **1965**, 317-326.
- [Ash85]: R.J. Ashley, *Polymer permeability*, chapter 7: Permeability and plastics packaging, Edited by **J. Comyn 1985**, 269-308.
- [Col04]: K.C. Cole, C. Depecker, M. Jutigny, J.-M. Lefebvre, P. Krawczak, *Biaxial deformation of Polyamide-6: Assessment of orientation by means of infrared trichroism*, **Polym. Eng. Sci.**, 44, **2004**, 231-240.
- [Coo99]: K. Cooksey, K.S. Marsh, L.H. Doar, *Predicting permeability and transmission rate of multilayer materials*, **Food technology**, 53, **1999**, 60-63.
- [Gar81]: A. Garton, D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *Molecular Orientation measurements in polymers by infrared spectral subtraction*, **App. Spec.**, 35, 4, **1981**.
- [Gei64]: P. H. Geil, *Polymer deformation. II. Drawing of polyethylene single crystals*, **J. Polym. Sci.: Part A**, 2, **1964**, 3813-3833.
- [Hoa72]: K. Hoashi, R.D. Andrews, *Morphological changes in nylon 6 and effect on mechanical properties. II. Dynamical mechanical properties*, **J. Poly. Sci.: Part C**, 38, **1972**, 387-404s.
- [Hol55]: D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith, *The crystal structure of polycaproyamide: nylon6*, **J. Poly. Sci.**, 17, **1955**, 159-177.
- [Kha97]: Y. P. Khanna, W. P. Kuhn, *Measurement of crystalline index in nylons by DSC: complexities and recommendations*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics**, 35, **1997**, 2219-2231.
- [Pen98] : L. Penel-Pierron, *Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène : cas des copolymères éthylène/ alcool vinylique et du polyamide 6*, **Thèse**, Université de Lille 1, **1998**.
- [Per04]: O. Persyn, *Comportement mécanique et évolution structurale induite dans des mélanges à base de polyamide 6*, **Thèse** université de Lille1, **2004**.
- [Pol75]: Polymer handbook Second Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, A. Wiley, Interscience publication, **1975**.

- [Rot92]: G. Rotter, H. Ishida, *FTIR separation of nylon-6 chain conformations: clarification of the mesomorphous and γ -crystalline phases*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, 30, **1992**, 489-495.
- [Sib71]: J.P. Sibilica, *Orientation in nylon 6 films as determined by three- dimensional infrared technique*, **J. Poly. Sci.: Part 2**, 9, **1971**, 27-42.
- [Wun73]: B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Academic Press, New York, Chap IV, **1973**, vol. 1: *Crystal structure, morphology, defects*.
- [Zia59]: A. Ziabicki, *Über die mesomorphe beta-form von polycapronamid und ihre Umwandlung in die kristalline form alpha*, **Colloid-zeitschrift**, 167, **1959**, 132-141.

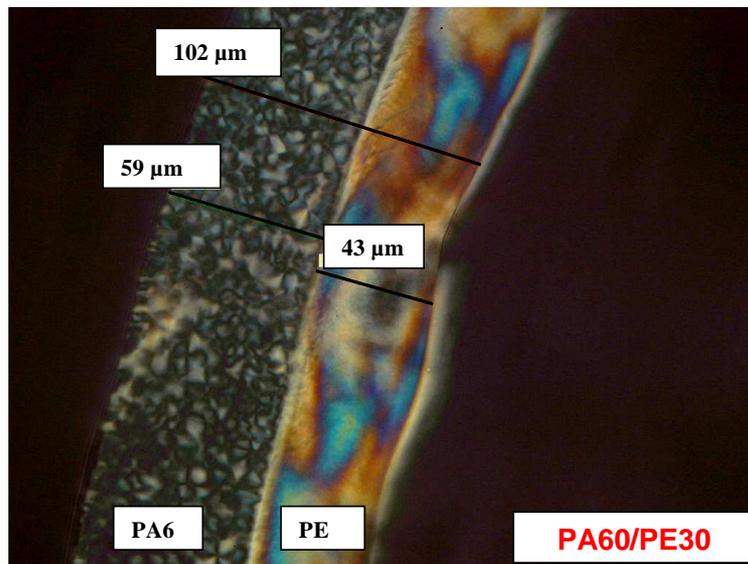
CHAPITRE III

Caractérisation des matériaux
non déformés

III.1. Caractérisation de la morphologie

Un premier contrôle des épaisseurs des couches de PA6 et de (PE+ liant) dans les structures multicouches, présentées dans le chapitre II, a été effectué à l'aide de coupes microtomiques réalisées dans l'épaisseur des films. La figure III.1 montre les micrographies optiques des trois structures multicouches PA25/PE65, PA45/PE45 et PA60/PE30. On constate que les épaisseurs des couches de PA6 et de (PE+ PE-gAM) dans les structures multicouches sont en bon accord avec celles attendues. A l'exception de la coupe PA25/PE65, il est souvent difficile de distinguer la couche de PE-gAM de celle du PE. De plus, dans le cas du PA6, la présence de sphérolites d'environ 10 μm de diamètre est observée.

Remarque: L'épaisseur de la couche de PA6 dans les films multicouches sera également vérifiée par spectroscopie infrarouge, comme cela sera présenté dans la suite de ce chapitre.



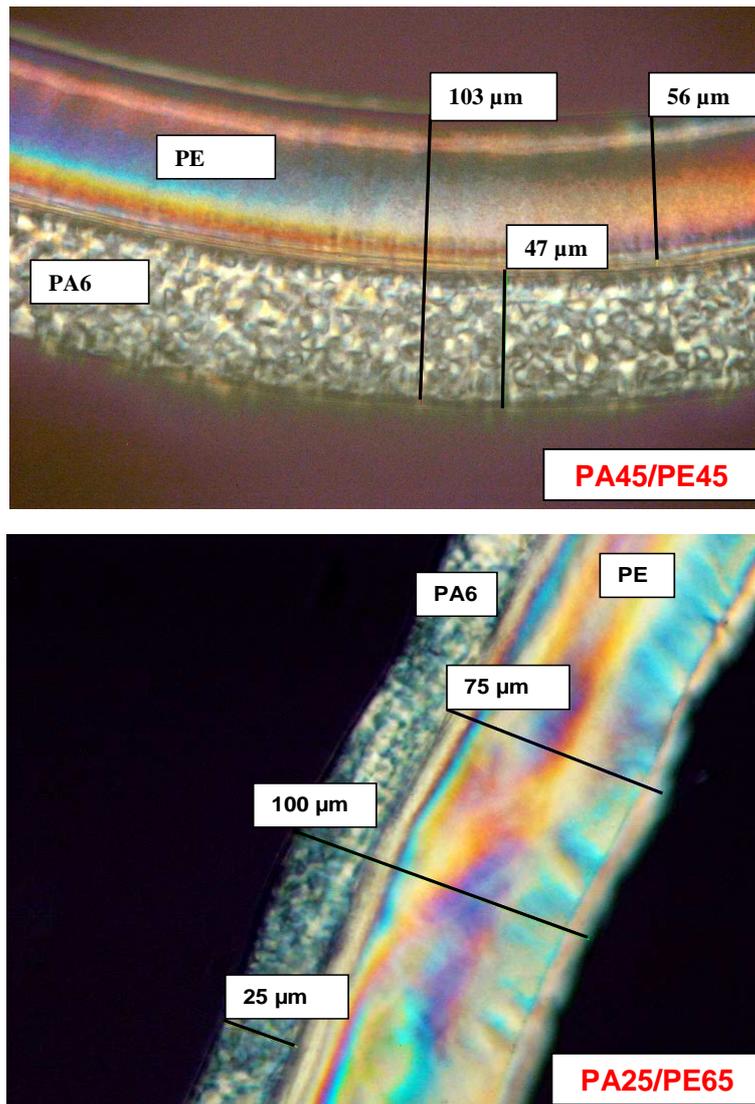


Fig. III.1: Micrographies optiques des coupes microtomes entre polariseurs croisés des différents multicouches (Grossissement * 125)

La morphologie de surface des films est illustrée sur la figure III.2. Le PA6 et le PE des structures multicouches présentent des morphologies similaires à celles des matériaux monocouches. Des sphérolites d'environ $8 \pm 2 \mu\text{m}$ de diamètre sont observés en surface du PA6 seul ou en multicouche. La taille des sphérolites semble indépendante de la composition des films. En revanche, le PE ne présente pas de morphologie bien définie en surface.

L'ensemble de ces résultats montre que, lors de la mise en œuvre, la morphologie développée par chaque matériau ne semble pas être affectée par la présence de l'autre matériau.

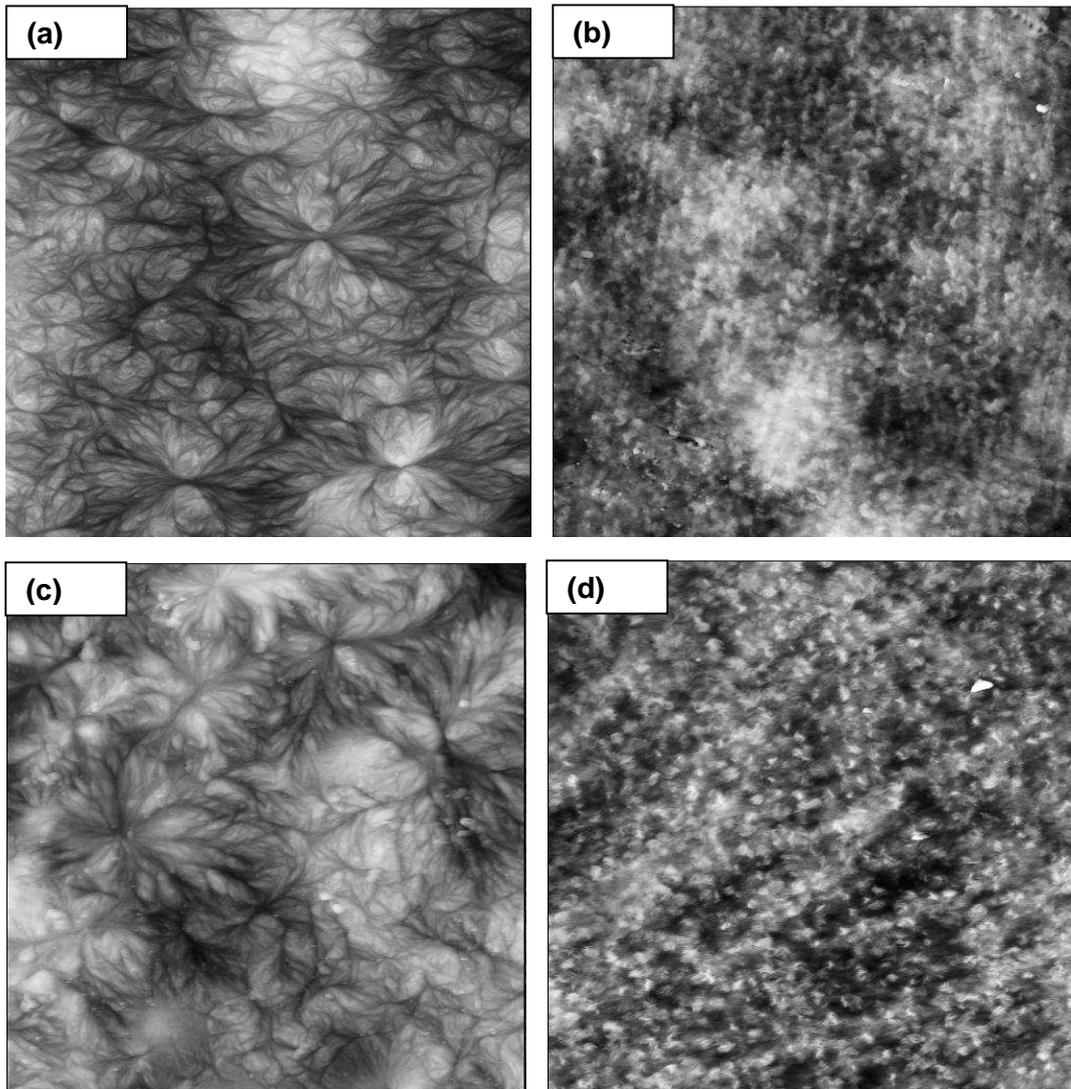


Fig. III.2: Images MFA en mode hauteur ($25 \times 25 \mu\text{m}$) des échantillons à l'état non déformé

(a) PA6 extrudé seul ($R_q = 64 \text{ nm}$); (b) PE extrudé seul ($R_q = 52 \text{ nm}$) (c) Surface PA6 du multicouche 45PA/45PE ($R_q = 65 \text{ nm}$); (d) Surface PE du multicouche 45PA/45PE ($R_q = 64 \text{ nm}$)

III.2. Caractérisation thermique

En raison du caractère hygroscopique du PA6 et afin de comparer les matériaux à taux d'humidité équivalent, les échantillons ont été séchés sous vide à température ambiante pendant trois jours avant les essais thermique et mécanique.

La figure III.3 présente le comportement thermique des polymères parents. Le thermogramme du PE seul présente un large endotherme situé entre 30 et 120°C associé à

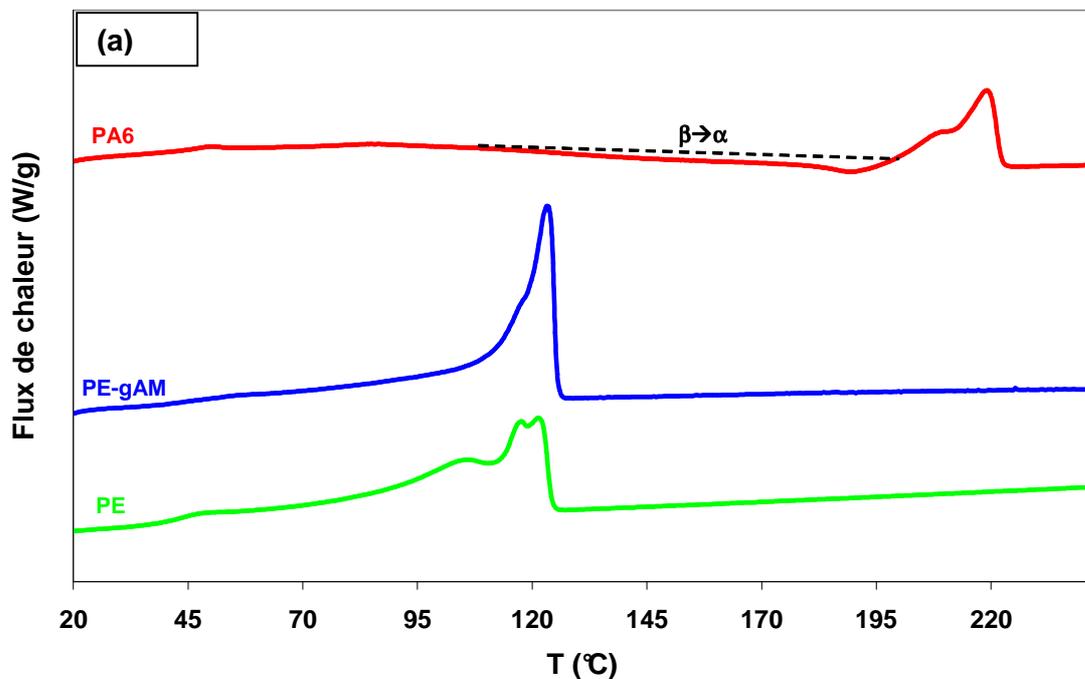
la fusion des cristaux. L'étalement de ce pic est attribué à une distribution importante en épaisseur des lamelles cristallines, caractéristique des PEIbd.

Le PE-gAM est caractérisé par un endotherme plus étroit dont le maximum se trouve à 123°C.

Le thermogramme du PA6 seul présente trois événements thermiques :

- un saut de capacité calorifique vers 47°C associé à la transition vitreuse (fig. 3(b))
- un large exotherme situé entre 100 et 190°C déjà rapporté dans la littérature qui a été attribué à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ induite thermiquement [Pen01a][Per04].
- un endotherme dont le maximum est situé à 220°C, relatif à la fusion de cristaux sous forme α . Cette phase cristalline provient de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ induite thermiquement et peut également résulter de la fusion de cristaux sous forme α initialement présents dans l'échantillon. De plus, on peut noter un épaulement vers 212°C pouvant être attribué à la fusion de cristaux α d'épaisseur plus faible ou de cristaux γ . Ces points seront élucidés dans la suite de ce chapitre.

Les principales caractéristiques des polymères parents sont regroupées dans le tableau III.1. On pourra noter le taux de cristallinité légèrement plus élevé du PE-gAM comparé à celui du PE.



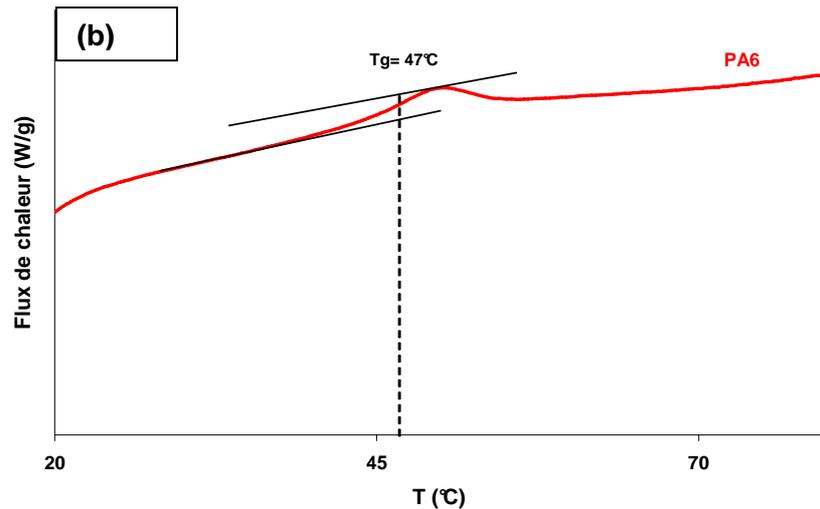


Fig. III.3: Thermogrammes DSC des matériaux de référence

Matériau	T_g (°C)	T_f (°C)	χ_c (%)
PA6	47	220	25±1
PE		121	40±5
PE-gAM		123	45±1

Tableau III.1: Caractéristiques thermiques des polymères parents

Les thermogrammes des multicouches permettent d'identifier distinctement les fusions associées au PA6 et au PE (Fig. III.4). En effet, ils montrent deux endothermes apparaissant aux températures de fusion des deux matériaux majoritaires. Par ailleurs, comme pour le PA6 seul, un pic à 212°C peut être observé sur les thermogrammes des multicouches.

La température de transition vitreuse du PA6 dans les structures multicouches n'a pas pu être mesurée car son saut de capacité calorifique est masqué par l'endotherme de fusion du PE.

Les principales caractéristiques thermiques des films multicouches sont regroupées dans le tableau III.2. Le taux de cristallinité du « PE+ liant » dans les films multicouches a été calculé en rapportant l'enthalpie de fusion à la fraction massique totale du PE et PE- gAM. On peut remarquer une variation du taux de cristallinité, aussi bien du PA6 que du « PE+ liant », dans les structures multicouches par rapport aux films parents : quel que soit le polymère considéré, le taux de cristallinité tend à augmenter lorsque l'épaisseur de la couche diminue.

Dans le cas du « PE+ liant », cette variation peut s'expliquer par deux facteurs :

- la variation d'enthalpie liée au saut de C_p au passage de la transition vitreuse du PA6 entraîne une surestimation de l'énergie de fusion du PE d'autant plus importante que la proportion de PA6 est élevée.
- la contribution du PE-gAM qui possède un taux de cristallinité légèrement plus élevé que celui du PE (cf tableau III.1). L'épaisseur de la couche de PE-gAM, constante quel que soit le multicouche considéré, a par conséquent une incidence d'autant plus importante que l'épaisseur de PE est faible, conduisant alors à une augmentation de la cristallinité globale du « PE+ liant ».

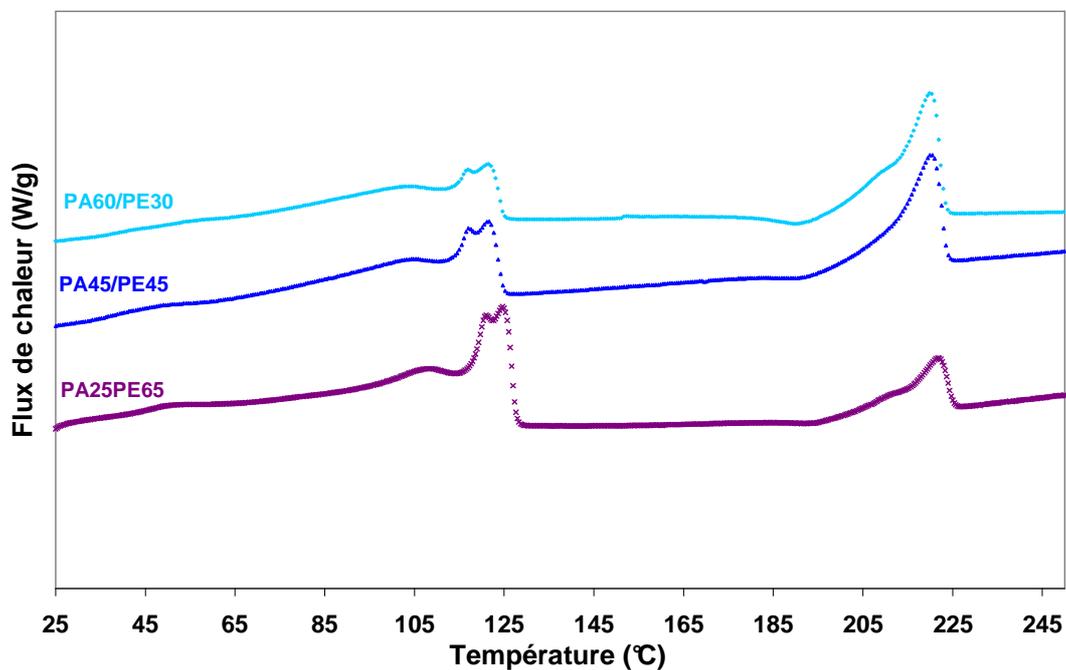


Fig. III.4: Thermogrammes DSC des différentes structures multicouches

Matériau	T_g (°C)		T_f (°C)		χ_c (%)	
	PA6	PE	PA6	PE+liant	PE+liant	PA6
PA6	47		220			25±1
PA60/PE30		122	220	52±5		29±1
PA45/PE45		122	220	47±7		32±2
PA25/PE65		122	219	44±3		31±1
PE		121		40±5		

Tableau III.2: Caractéristiques thermiques des différents multicouches en relation avec les polymères parents

III.3. Analyse structurale

III.3.1. Par diffraction des rayons X

Dans le but de mettre en évidence les éventuelles textures développées dans les films co-extrudés-gonflés, les échantillons ont été analysés de face et de profil.

III.3.1.1. Le Polyéthylène

Le film de polyéthylène étudié est caractérisé par 2 anneaux de diffraction situés à $2\theta \approx 21^\circ$ et 23° , caractéristiques des plans (110) et (200) de la maille orthorhombique du PE [Gei64] (Fig. III.5). La présence de ces anneaux de diffraction de face comme de profil montre que la phase cristalline du PE non déformé est plutôt isotrope. On peut toutefois remarquer, dans la zone équatoriale, sur la vue de profil, une légère accentuation de l'intensité de la raie à $2\theta \approx 21^\circ$, suggérant une orientation des plans (110) vers la direction de tirage.

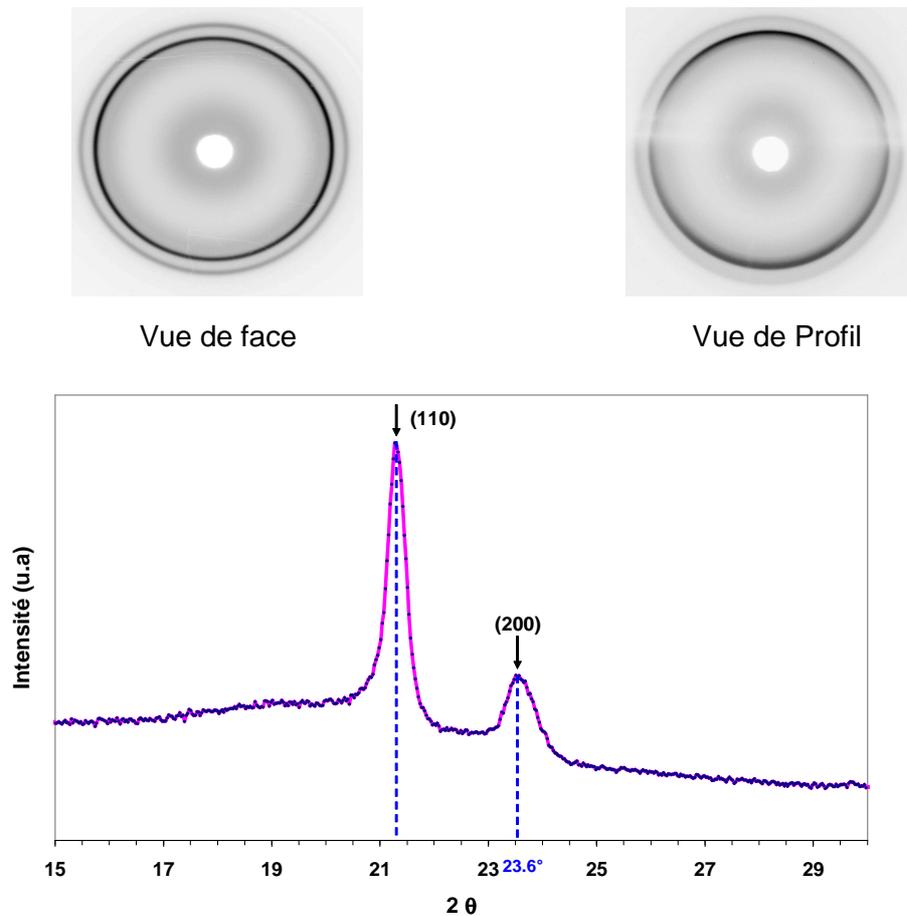


Fig. III.5: Cliché de diffraction X du PE non déformé

III.3.1.2. Le Polyamide 6

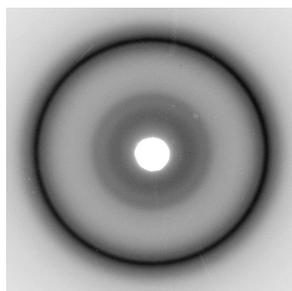
De face comme de profil, le PA6 présente des clichés de diffraction similaires, constitués d'un halo assez large compris entre $2\theta \approx 18^\circ$ et 23° superposé à une raie plus fine centrée vers $2\theta \approx 21^\circ$ (Fig. III.6). Par ailleurs, les diffractogrammes montrent la présence d'une raie de diffraction peu intense à $2\theta \approx 11^\circ$. L'ensemble de ces données montre que la structure cristalline du PA6 est isotrope et suggère la présence des phases β et γ .

Afin de clarifier sa structure cristalline initiale, le PA6 a été recuit pendant 30 minutes à 190°C . En effet, des études précédentes ont montré que thermiquement la phase β se transforme en phase α alors que la phase γ est stable [Pen01a]. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure III.7. La persistance des raies cristallines à $2\theta \approx 11^\circ$ et 21° montre la présence de cristaux γ dans l'échantillon initial. De plus, l'apparition de deux nouvelles raies situées à $2\theta \approx 20^\circ$ et 24° , caractéristiques de la structure α , témoigne d'une transformation $\beta \rightarrow \alpha$ induite thermiquement. Ainsi, sur le thermogramme de la figure III.3, l'épaule vers 212°C correspond à la fusion de cristaux γ , le pic de fusion à 220°C à la fusion des cristaux α issus de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ induite au cours de l'essai de DSC.

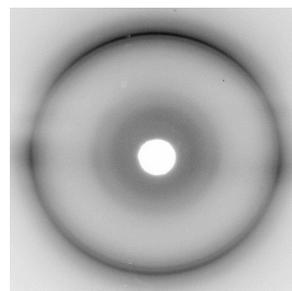
Ces résultats montrent que le film de PA6 brut est composé majoritairement des phases β et γ .

Remarques : 1) Le recuit a également conduit à une meilleure mise en évidence du pic à $2\theta \approx 22^\circ$ relatif aux plans (200) de la phase γ .

2) Les raies caractéristiques du PA6 apparaissent aux mêmes angles que celles du PE, ce qui rendra difficile la distinction des informations liées au PA6 et au PE dans les structures multicouches.



Vue de face



Vue de Profil

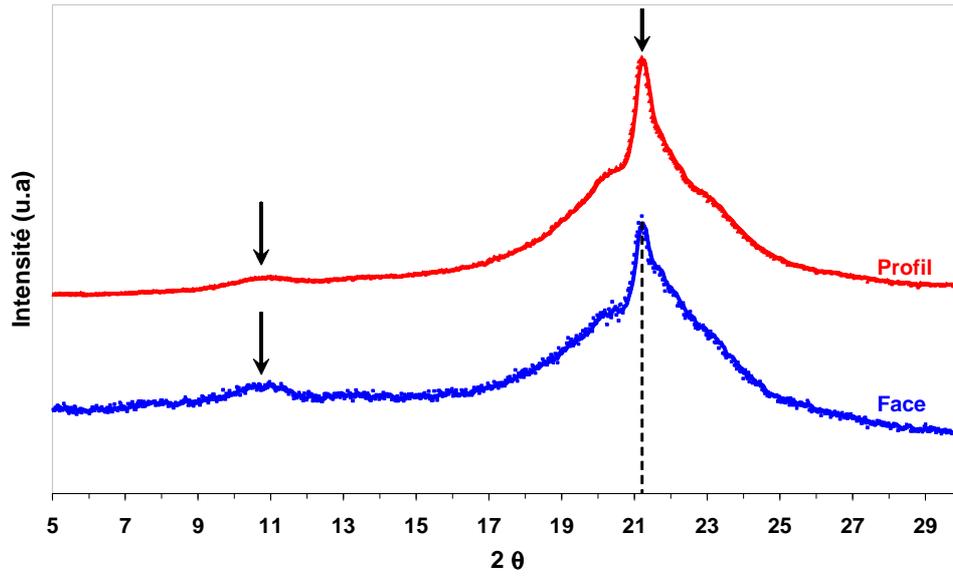


Fig. III.6: Cliché de diffraction X du PA6 non déformé

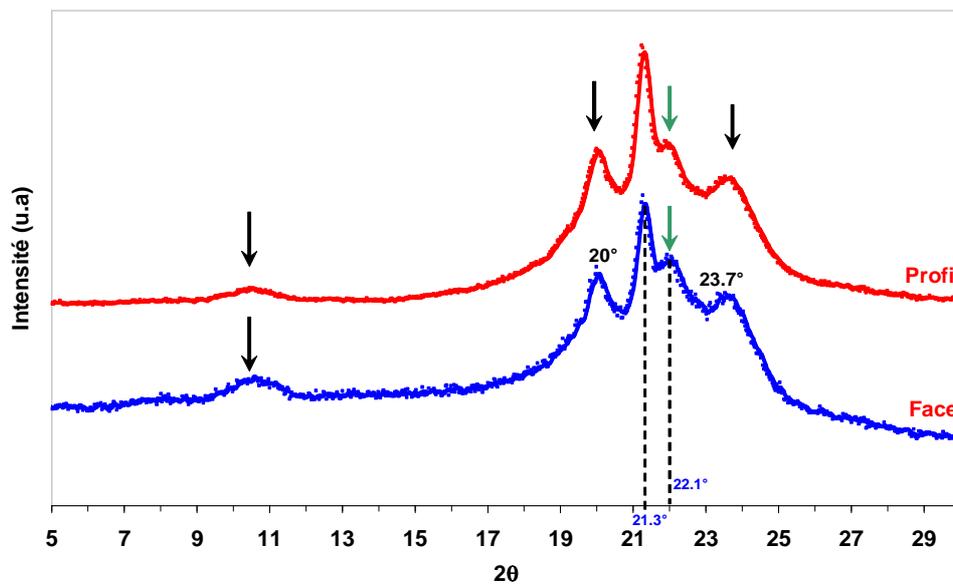


Fig. III.7: Clichés de diffraction du PA6 recuit pendant 30 minutes à 190°C

III.3.1.3. Les multicouches

Les clichés de diffraction enregistrés sur les structures multicouches présentent deux anneaux de diffraction intenses situés à $2\theta \approx 21^\circ$ et 23° , comme le montre la figure III.8 dans le cas du film PA45/PE45. La présence de ces anneaux souligne l'isotropie des structures cristallines dans les films multicouches.

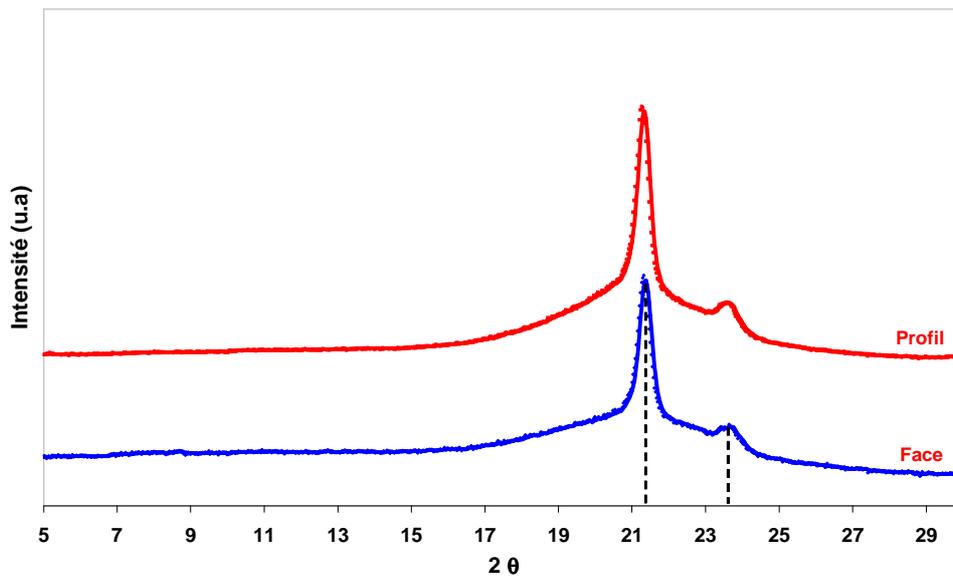
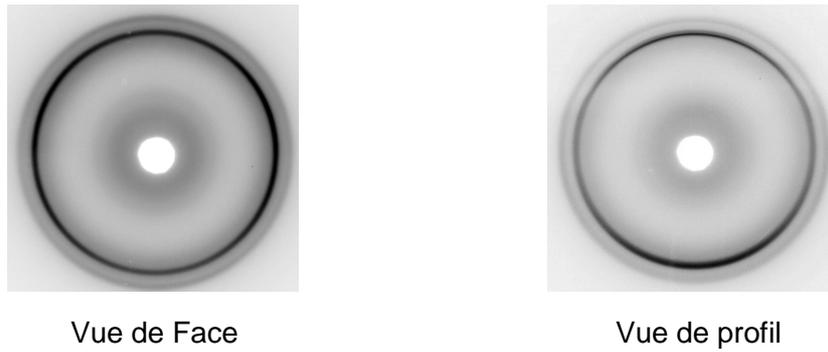


Fig. III.8: Clichés de diffraction de la structure multicouche PA45/PE45

Les essais menés sur l'ensemble des multicouches ont révélé une augmentation de l'intensité des pics situés à $2\theta = 21^\circ$ et 23° avec la proportion de PE, soulignant ainsi sa contribution majoritaire (Fig. III.9). La très forte intensité des raies du PE devant celles du PA6 masque les raies du polyamide rendant difficile l'identification des phases cristallines dans cette couche.

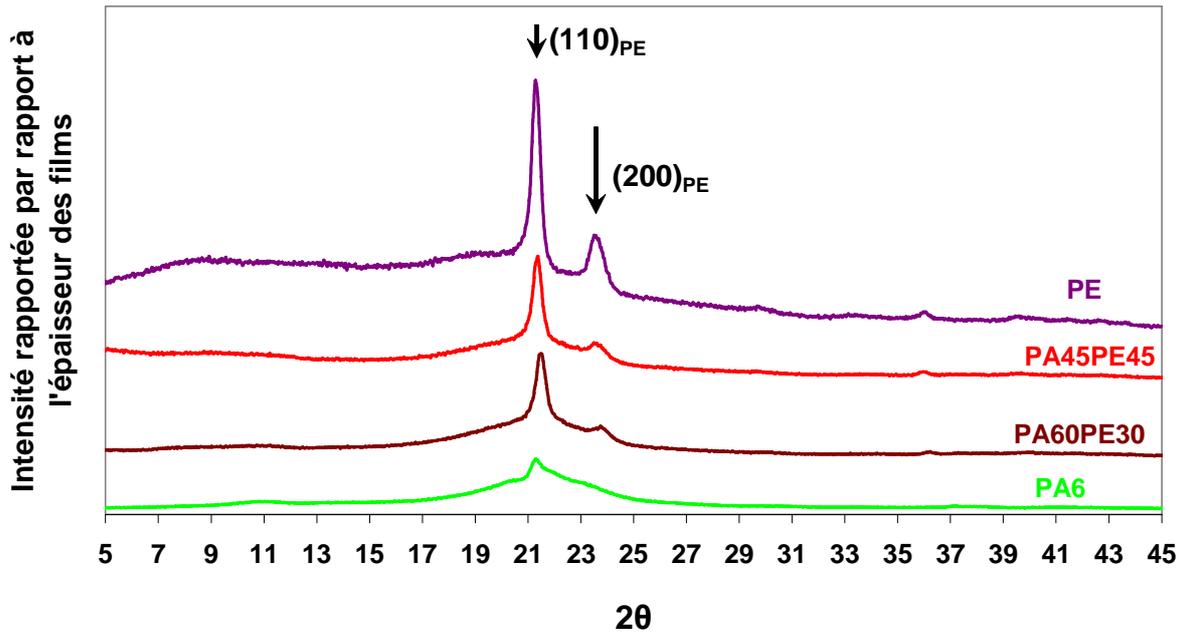


Fig. III.9: Clichés de diffraction des structures multicouches en comparaison avec les matériaux parents

III.3.2. Par spectroscopie infrarouge

Parallèlement à la diffraction des rayons X, une étude par spectroscopie infrarouge a été entreprise sur les matériaux non déformés.

III.3.2.1. Le Polyéthylène

Le film de PE de 100 μm n'a pas pu être analysé par spectroscopie IRTF car les bandes à 730 et 720 cm^{-1} saturent. Aussi, l'analyse infrarouge du PE pur a été réalisée à partir d'un film de 45 μm d'épaisseur issu du film bicouche sans liant PA45/PE45.

Les spectres mesurés dans le plan et dans l'épaisseur du film de PE non déformé sont présentés sur la figure III.10. Les spectres S_M et S_T sont similaires, ce qui indique que le film est isotrope dans le plan. En revanche, le spectre S_N diffère légèrement des deux autres spectres révélant une légère texturation du film. En effet, la bande à 720 cm^{-1} , caractéristique de l'axe b de la maille orthorhombique, est sensiblement plus intense sur le spectre S_N . Au contraire, l'intensité de la bande à 730 cm^{-1} est plus faible sur le spectre S_N que sur les 2 autres spectres.

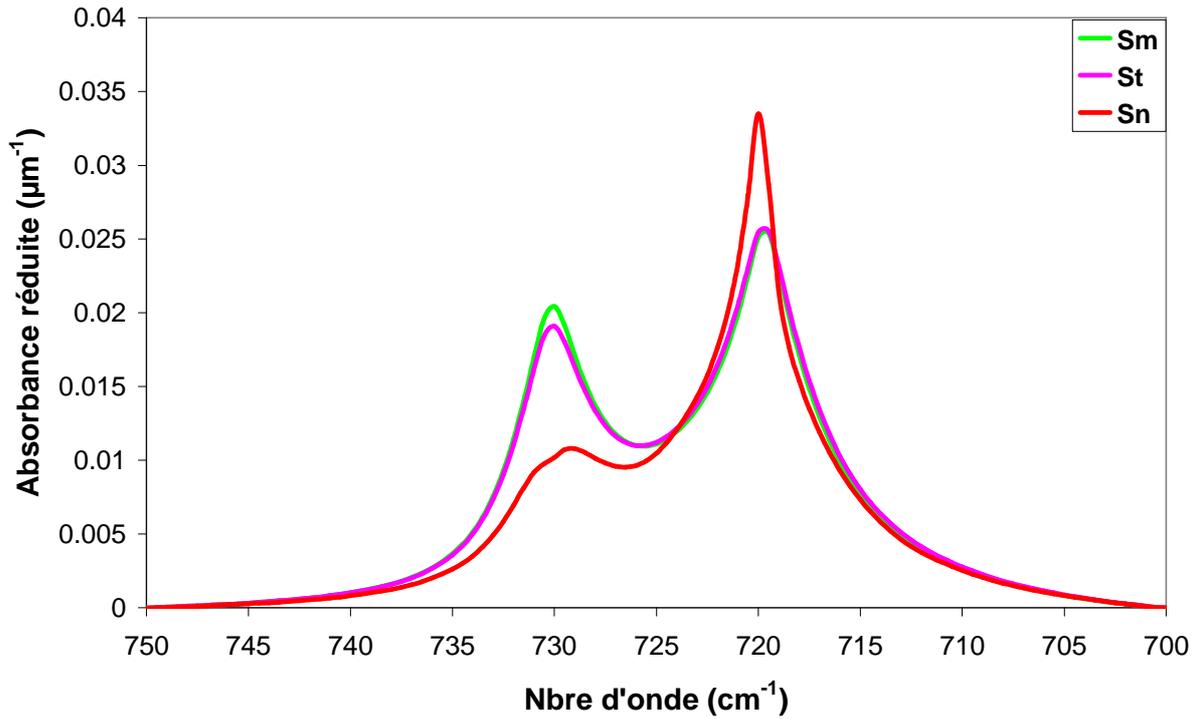


Fig. III.10: Spectres S_M , S_T et S_N du PE 45 μm brut

Les fonctions d'orientations calculées à partir des bandes à 730 et 720 cm^{-1} sont représentées sur la figure III.11 et le tableau III.3. Le polyéthylène de 45 μm est légèrement orienté et présente une texturation en accord avec celle du PE de 100 μm mise en évidence par diffraction des rayons X. Il apparaît notamment que les conditions d'extrusion-gonflage utilisées ont tendance à orienter l'axe a dans le plan du film.

Fonctions d'orientation f_{ij}								
Axe a			Axe b			Axe c		
M	T	N	M	T	N	M	T	N
0.065	-0.0325	-0.0325	-0.07	0.035	0.035	0.005	-0.0025	-0.0025

Tableau III.3 : Fonctions d'orientation calculées pour le PE brut à partir des pics à 720 et 730 cm^{-1}

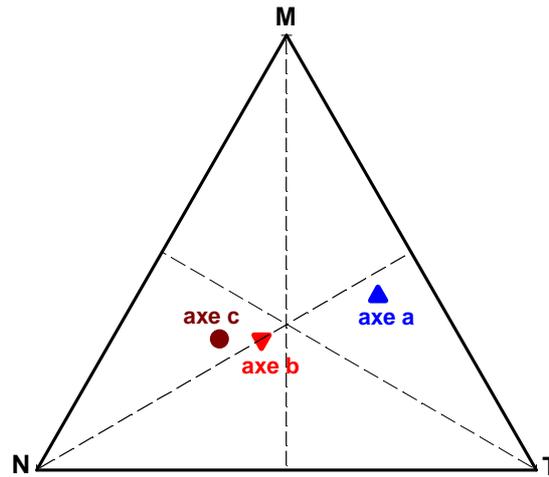


Fig. III.11: Diagramme ternaire montrant l'orientation des axes a, b et c pour le PE brut

III.3.2.2. Le Polyamide 6

La figure III.12 regroupe les spectres enregistrés dans les directions M, T et N du film brut de PA6, dans la gamme 1150- 850 cm^{-1} . La similitude des spectres S_M , S_T et S_N montre que le PA6 est isotrope.

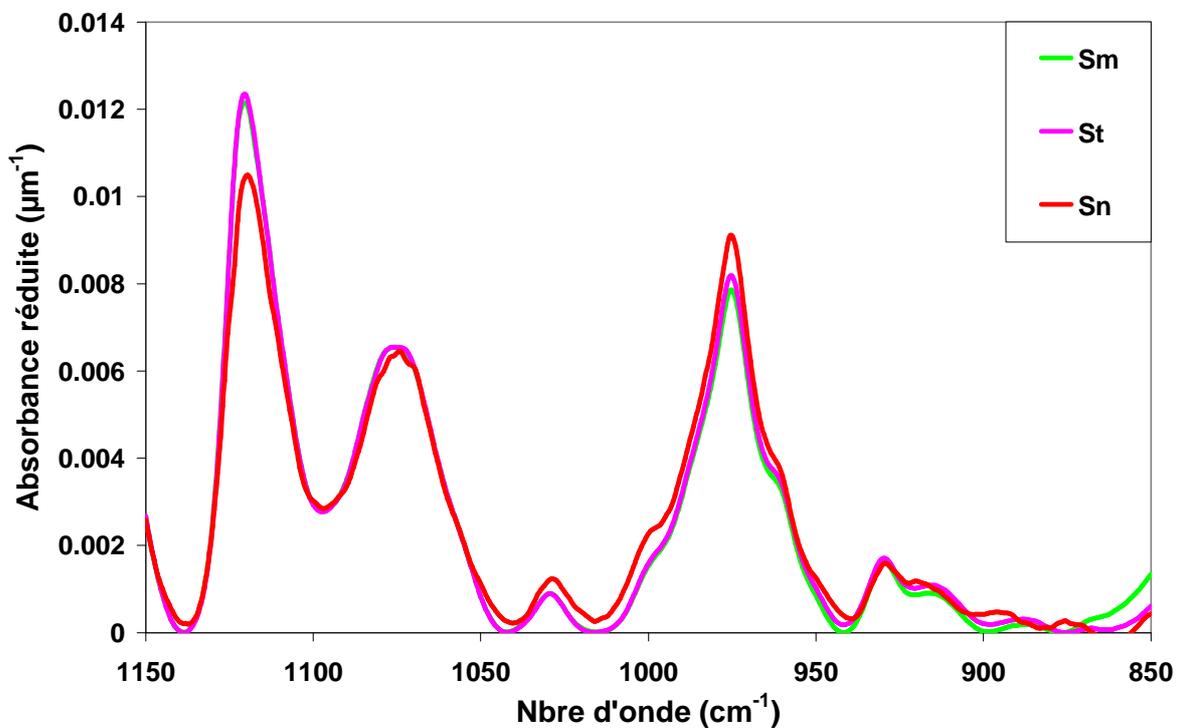


Fig. III.12: Spectres du PA6 enregistrés dans les directions machine, transverse et normale

La méthode de quantification des phases cristallines décrite dans le chapitre II, a été utilisée afin de déterminer les proportions des phases cristallines dans le PA6 pur. La figure III.13 compare les spectres mesuré et calculé à l'aide de la combinaison linéaire des spectres "des phases pures" pour le PA6 non déformé. Dans la zone 1150- 850 cm^{-1} , un bon accord est obtenu entre les deux spectres. La phase cristalline du PA6 pur est composée majoritairement de phase β et en proportion minoritaire de forme γ . Ces résultats corroborent ceux obtenus par diffraction des rayons X et montrent que le refroidissement imposé aux films lors de la mise en œuvre a été suffisamment sévère pour promouvoir la formation de la phase β . Notons que pour des films de PA6 obtenus par des procédés d'élaboration analogues, Bianchi et al et Rhee et al ont également observé la présence de phase γ [Rhe99][Bia02].

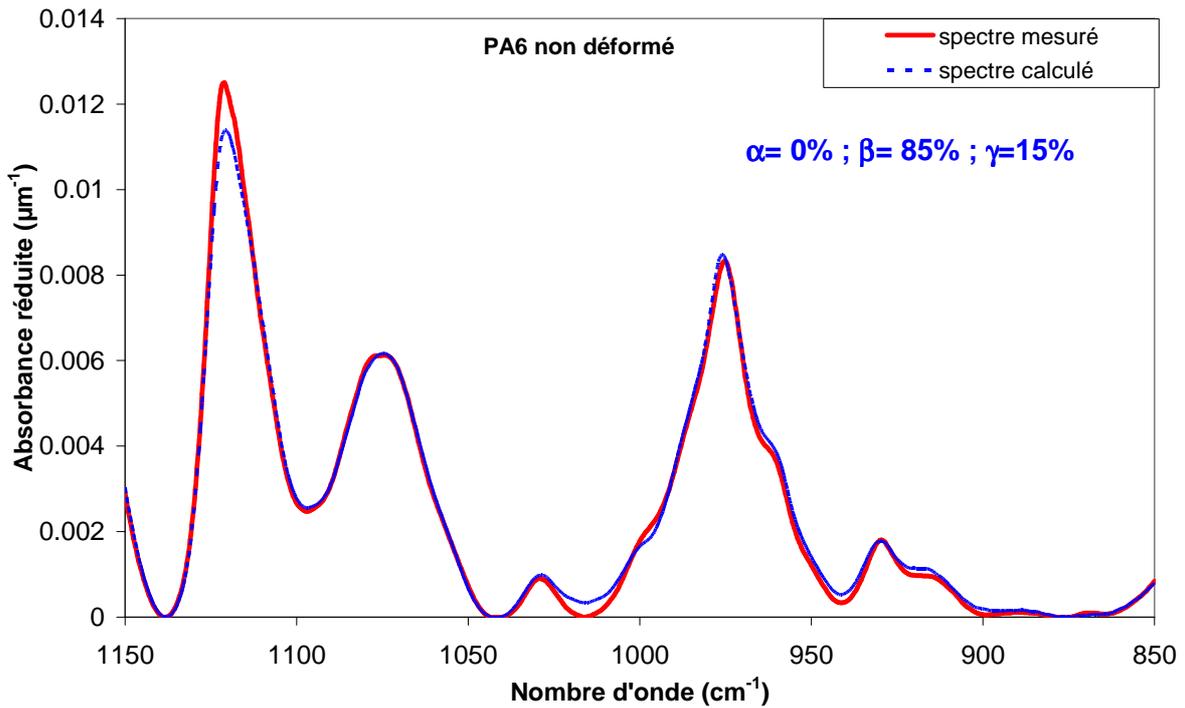


Fig. III.13: Comparaison des spectres mesuré et calculé pour le PA6 brut

III.3.2.3. Les multicouches PA/PE

La première étape de cette étude consiste à vérifier que la spectroscopie infrarouge permet de différencier les informations liées au PA6 et au PE. Il s'agit de montrer que les spectres du PE et du PA6 ne se superposent pas dans les zones usuelles d'analyse des matériaux parents.

La comparaison des spectres S_0 du PA6 et du PE seuls dans les deux gammes d'analyse du PA6 ([1150- 850] et [1325- 1150] cm^{-1}) est illustrée sur les figures III.14 et III.15. Rappelons que la première zone est utilisée pour des épaisseurs de polyamide $\geq 20 \mu\text{m}$, la seconde pour des épaisseurs $<30 \mu\text{m}$. Quelle que soit la zone considérée, le PE ne présente pas de bandes intenses ; son spectre est pratiquement confondu avec le bruit de fond. Aussi, dans ces deux zones, les spectres seront normalisés par rapport à l'épaisseur du PA6, dans la suite du manuscrit.

De façon analogue, dans la zone 750- 700 cm^{-1} , le PA6 ne présente pas de bande spécifique mais un niveau d'absorbance important; ce qui conduit dans les structures multicouches contenant de fortes épaisseurs en PA6 à une saturation des bandes liées au PE. Pour s'affranchir de ce problème, la couche de PA6 est dissoute chimiquement par du m-crésol à température ambiante pendant 2 heures. Dans cette gamme, les spectres sont ensuite normalisés par rapport à l'épaisseur du PE. Notons que les multicouches contenant une épaisseur de PE $>45 \mu\text{m}$ ne pourront être analysés par spectroscopie IRTF pour les mêmes raisons que celles évoquées au paragraphe précédent.

Ainsi, contrairement à la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge permettra de différencier et de suivre les phénomènes liés à chacun des matériaux.

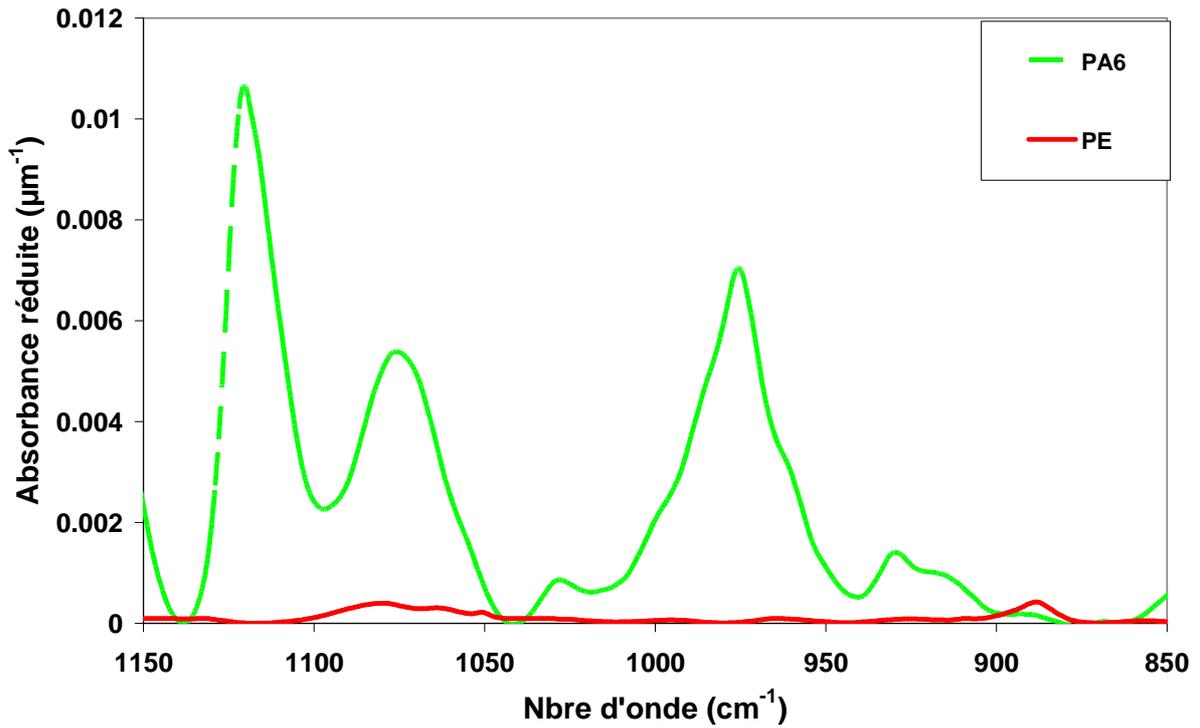


Fig. III.14: Comparaison des spectres infrarouge S_0 du PA6 et du PE dans la gamme 1150- 850 cm^{-1}

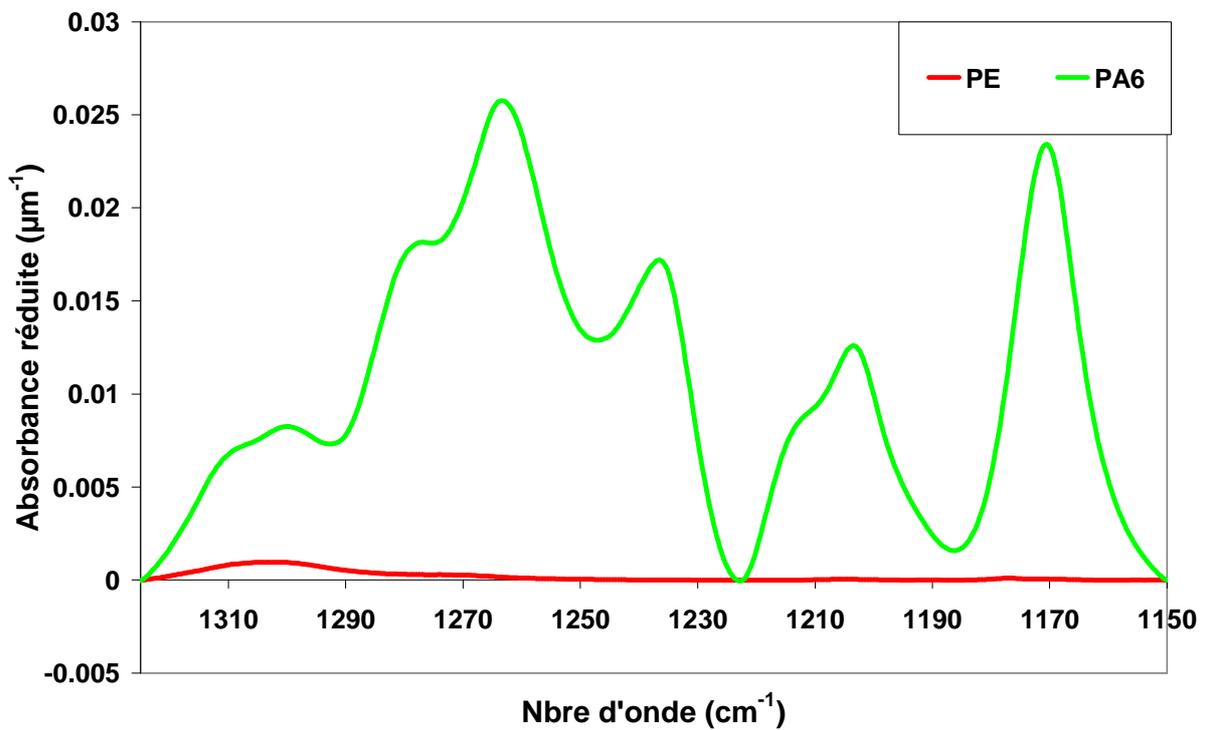


Fig. III.15: Comparaison des spectres infrarouge S_0 du PA6 (25 μm) et du PE dans la gamme 1325- 1150 cm^{-1}

- Le PE des multicouches

La figure III.16 représente les spectres S_M , S_T et S_N mesurés dans la gamme 750-700 cm^{-1} de la structure multicouche PA45/PE45 après dissolution du PA6. La similitude des spectres indique que la couche de PE est plutôt isotrope comme le confirme le tableau III.4 et la figure III.17 qui représente l'orientation des axes cristallographiques de la maille orthorhombique du PE. Aussi, il semblerait que le PE soit légèrement moins orienté dans les structures multicouches.

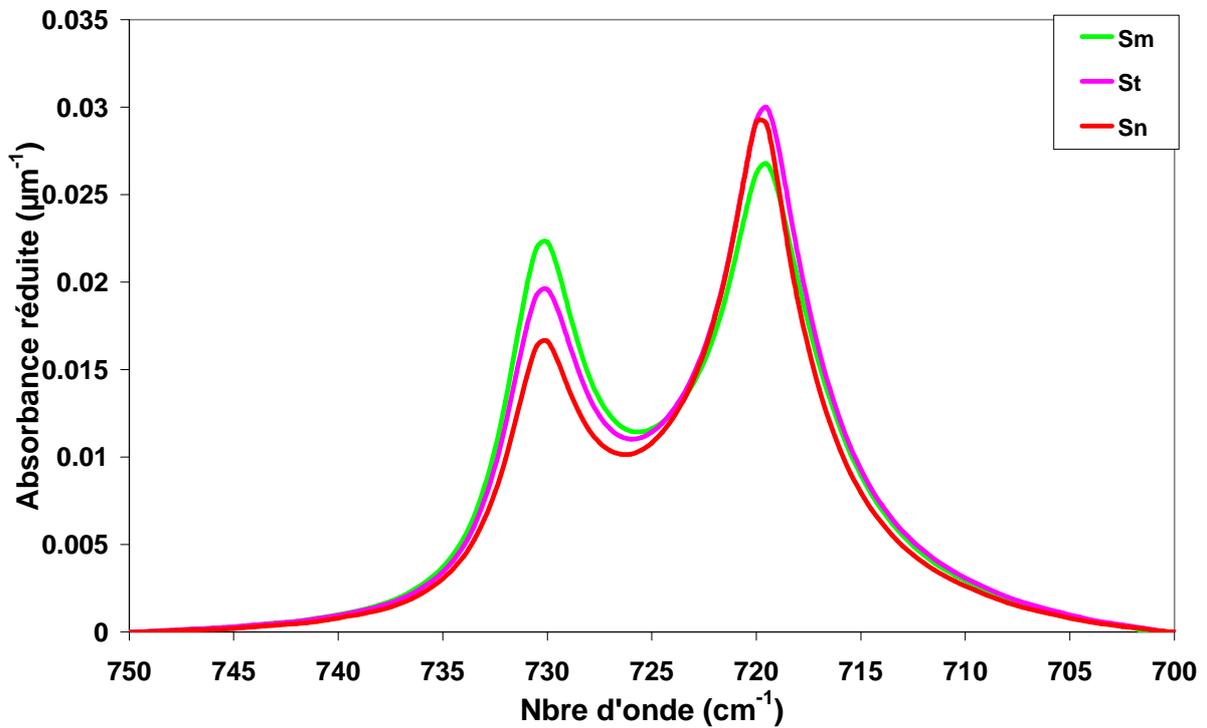


Fig. III.16: Spectres S_m , S_t , S_n et S_0 du PE de la structure multicouche PA45/PE45

Fonctions d'orientation f_{ij}								
Axe a			Axe b			Axe c		
M	T	N	M	T	N	M	T	N
-0.1	-0.035	0.135	0.025	0.01	-0.035	0.075	0.025	-0.1

Tableau III.4: Fonctions d'orientation calculées pour le PE brut à partir des pics à 720 et 730 cm^{-1}

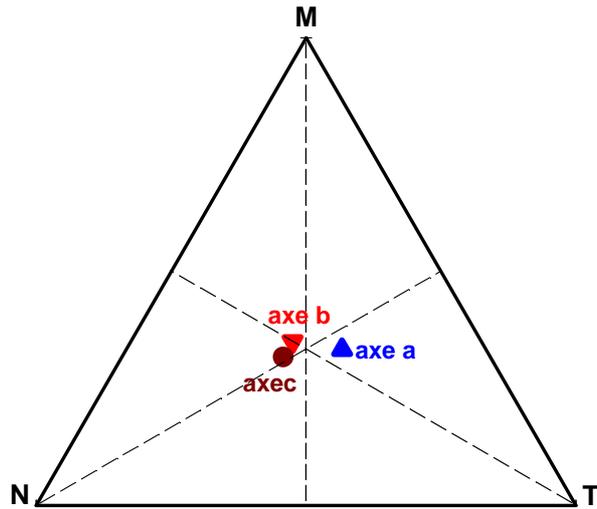


Fig. III.17: Diagramme ternaire montrant l'orientation des axes a, b et c pour le PE du multicouche PA45/PE45 brut

- Le PA6 des multicouches

La ressemblance des spectres S_M , S_T et S_N , de la figure III.18, montre que le PA6 dans le multicouche PA45/PE45 est isotrope, ce qui confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les mêmes conclusions ont été obtenues sur les autres compositions.

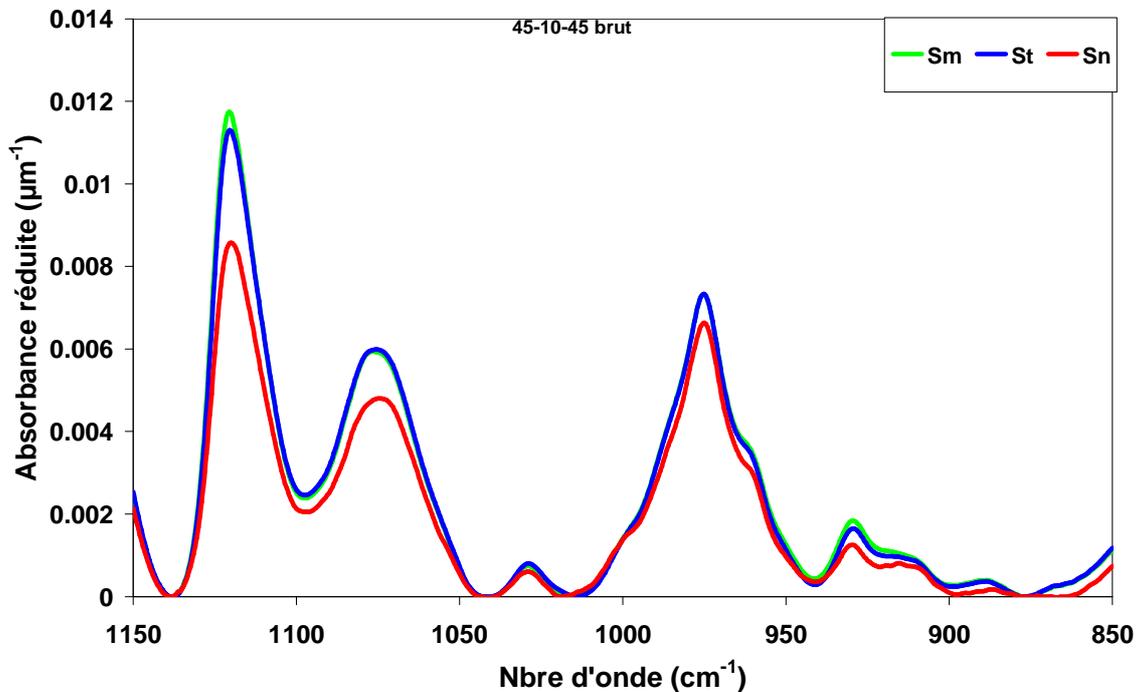


Fig. III.18: Spectre infrarouge du multicouche PA45/PE45 non déformé dans la gamme 1150-850 cm^{-1}

Quantification des phases cristallines : La comparaison des spectres S_0 mesuré et calculé du PA6 dans la structure multicouche PA45/PE45 est reportée sur la figure III.19. Un bon accord existe entre les deux spectres. Comme dans le cas du PA6 seul, on remarque la présence majoritaire des structures β et γ dans le PA6 du multicouche.

Le tableau III.5 regroupe les résultats de quantification des structures cristallines dans le PA6 obtenus pour les différentes compositions. Quel que soit le multicouche considéré, la phase cristalline du PA6 est composée majoritairement des formes β et γ . Ces résultats montrent que le PA6 extrudé seul ou co-extrudé présente les mêmes structures et ne semble pas être affecté par le PE lors de la mise en œuvre.

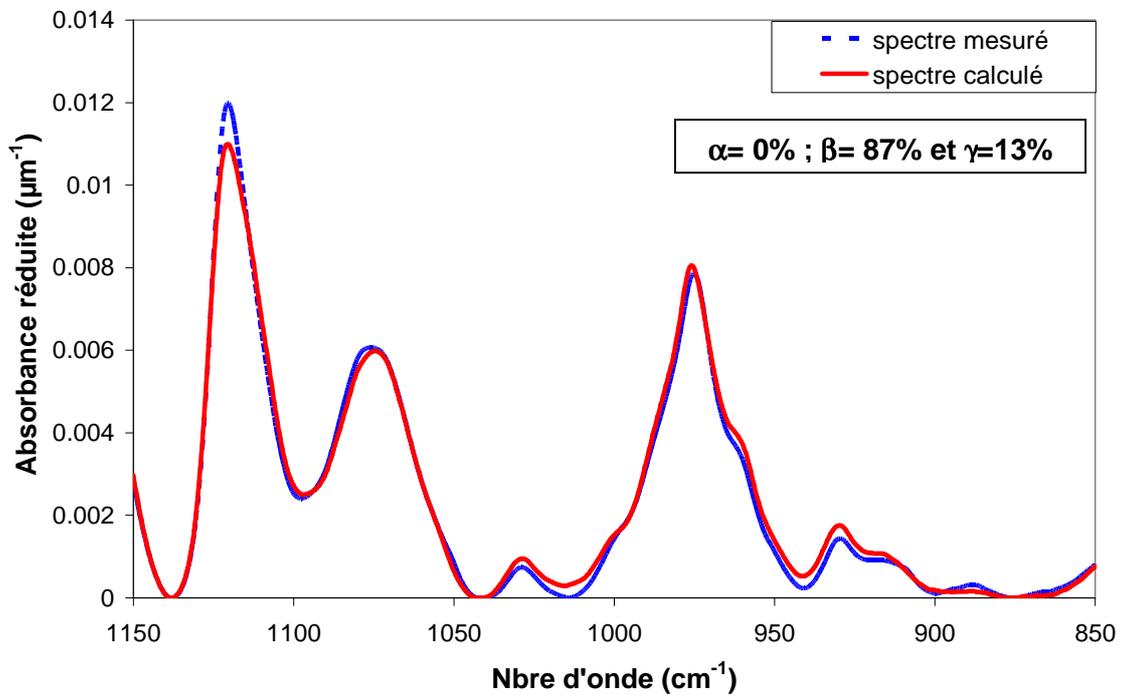
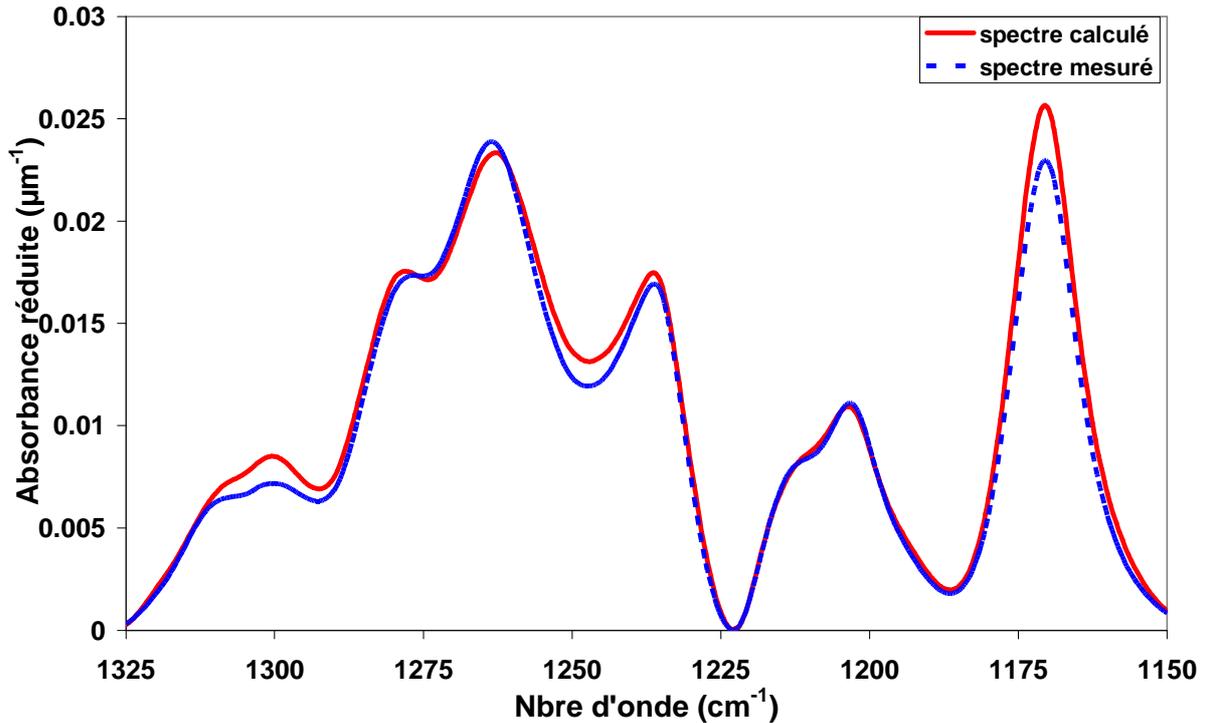


Fig. III.19: Comparaison des spectres S_0 mesuré et calculé pour le PA6 dans les structures PA45/PE45

Films	Zone 1150- 850 cm^{-1}			Zone 1325- 1150 cm^{-1}		
	α (%)	β (%)	γ (%)	α (%)	β (%)	γ (%)
PA25/PE65	0	88	12	0	81	19
PA45/PE45	0	87	13	-	-	-
PA60/PE30	0	85	15	-	-	-
PA6	0	85	15	-	-	-

Tableau III.5: Résultats de quantification des phases cristallines du PA6 dans les multicouches

Il est important de constater que dans le cas où les deux zones spectrales sont exploitables (cas du film PA25/PE65), un bon accord existe entre les spectres calculé et mesuré dans la gamme 1325- 1150 cm^{-1} et la quantification aboutit à des résultats semblables quelle que soit la gamme spectrale utilisée (Fig. III.20) (Tableau III.5), ce qui valide l'utilisation de cette zone dans le cas de faibles épaisseurs en PA6.



$\alpha= 0\%$; $\beta= 81\%$ et $\gamma= 19\%$

Fig. III.20: Comparaison des spectres mesuré et calculé dans la gamme spectrale 1325-1150 cm^{-1} pour le PA6 dans la structure PA25/PE65

Vérification de l'épaisseur de PA6 dans les films multicouches : celle-ci a été réalisée à l'aide de la bande d'absorption située à 1168 cm^{-1} qui est une bande de référence interne dépendant uniquement de l'épaisseur du polyamide [Col04]. L'épaisseur de la couche de PA6 dans les structures multicouches a ainsi pu être contrôlée de façon plus précise. L'épaisseur de la couche de PA6 dans le multicouche PA60/PE30 est comprise entre 63 et 70 μm , celle dans la structure PA45/PE45 varie entre 41 et 51 μm et dans le film PA25/PE65 l'épaisseur de la couche de polyamide est comprise entre 23 et 29 μm . Ainsi, l'épaisseur de la couche de PA6 dans les films multicouches est en bon accord avec celle fixée.

III.4. Comportement viscoélastique linéaire

III.4.1. Le PE

La figure III.21 représente l'évolution des modules élastique E' et de perte visqueuse E'' avec la température à une fréquence de 1 Hz pour le PE dans la gamme de températures (-140; 100°C). La décroissance de E' avec la température révèle la libération progressive des mobilités moléculaires dans la phase amorphe et le cristal. Ce phénomène est clairement mis en évidence sur la courbe $E''=f(T)$ sur laquelle on dénote trois relaxations caractéristiques du PE. La relaxation γ est mise en exergue par un maximum de E'' vers -120°C. Cette relaxation est généralement reliée à la phase amorphe. L'origine de cette relaxation est attribuée soit à une torsion locale de la chaîne moléculaire soit à un mouvement de type manivelle impliquant 6 à 8 CH_2 consécutifs dans les chaînes amorphes. Certains auteurs ont défini cette transition comme une transition vitreuse du PE. La relaxation β est décelée vers -27°C. Celle-ci est attribuée à des mobilités moléculaires des chaînes dans la phase amorphe interfaciale. Par ailleurs, on peut suspecter la présence d'un pic vers 40°C caractéristique de la relaxation cristalline α_c [McC67a][War83].

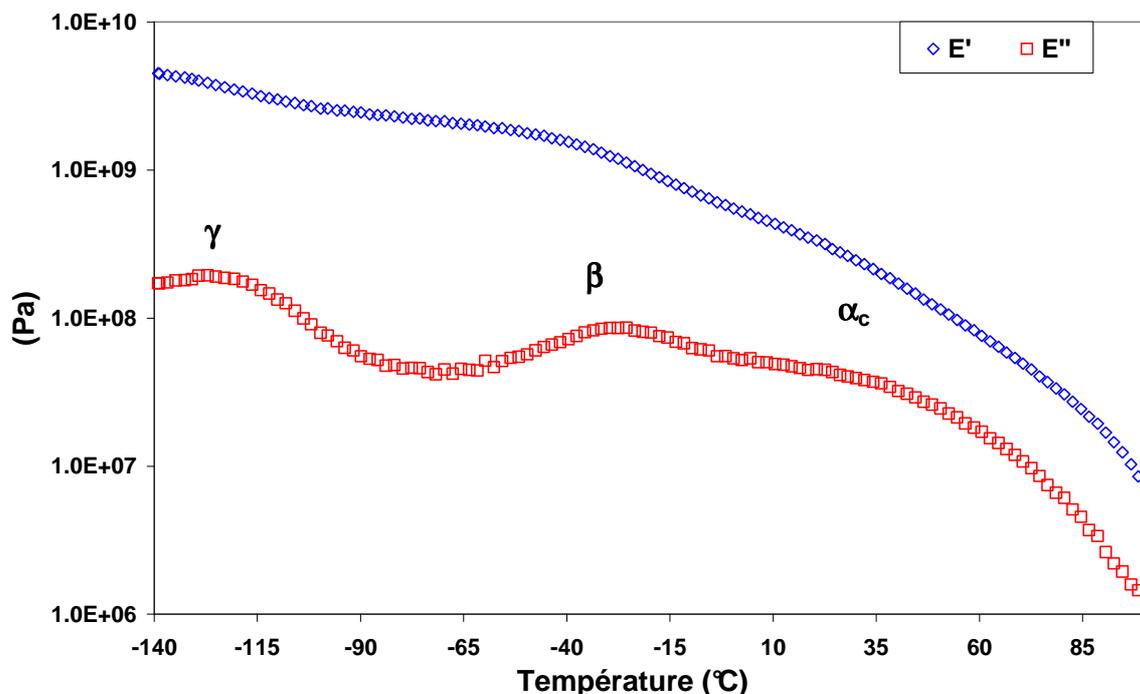


Fig. III.21: Module élastique E' et module de perte visqueuse E'' du PE brut

III.4.2. Le PA6

Les spectres viscoélastiques dynamiques du PA6 sont présentés sur la figure III.22 entre -100 et 200 °C. On peut déceler deux relaxations dans la gamme de températures étudiée. La relaxation β située vers -65°C est attribuée aux complexes formés entre les groupements amides et l'eau [Pap72]. Ainsi, son amplitude est susceptible de changer avec la quantité d'eau absorbée. Sa faible amplitude, dans le cas du PA6 étudié, est révélatrice d'échantillons secs. La relaxation α , située vers 62°C, révèle la libération des mobilités moléculaires dans la phase amorphe. Elle est comme la transition vitreuse fortement influencée par l'humidité. En présence de molécules d'eau, on constate une diminution de la température du pic de E'' et une augmentation de son amplitude, traduisant une amélioration de la mobilité des chaînes dans la phase amorphe par suite de l'effet plastifiant de l'eau [McC67b]. Aucune relaxation cristalline n'est décelée dans ce matériau.

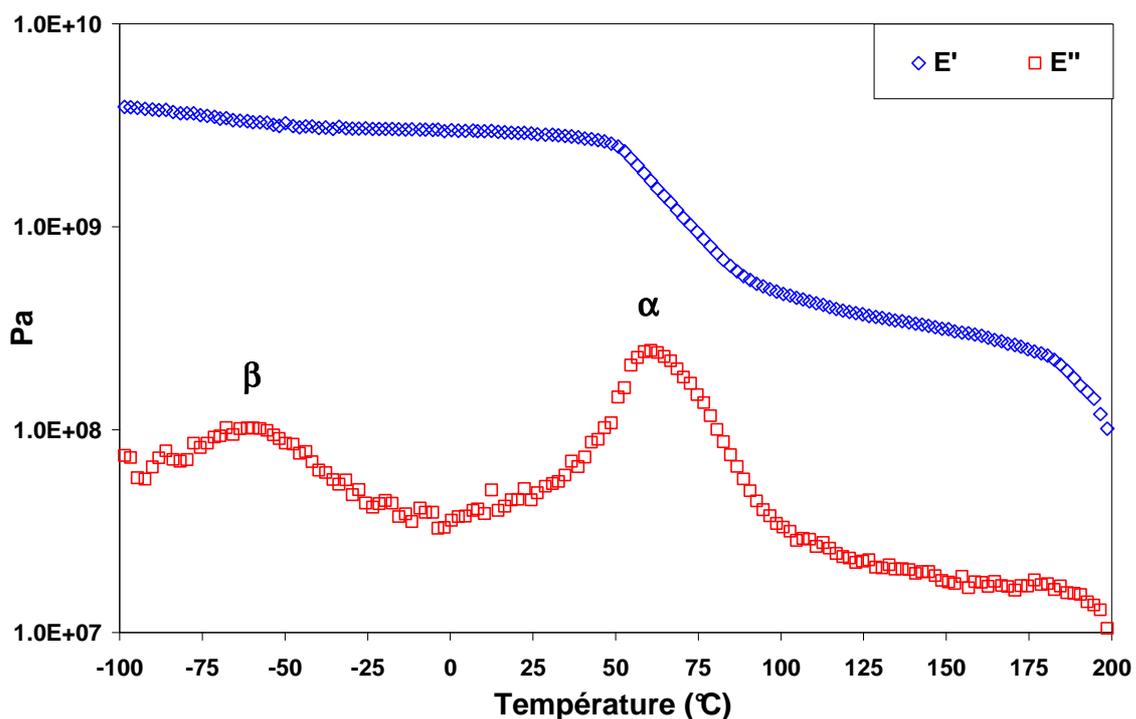


Fig. III.22: Evolution du module de conservation E' et du module de perte visqueuse E'' du PA6 avec la température

III.4.3. Les multicouches PA/PE

Le comportement viscoélastique des multicouches, étudié en fonction de la température à 1Hz, est présenté sur la figure III.23. Sur la gamme de températures étudiée, on remarque que le module élastique du multicouche est intermédiaire et augmente avec la proportion de PA6 dans les films, en relation avec le caractère plus rigide du PA6.

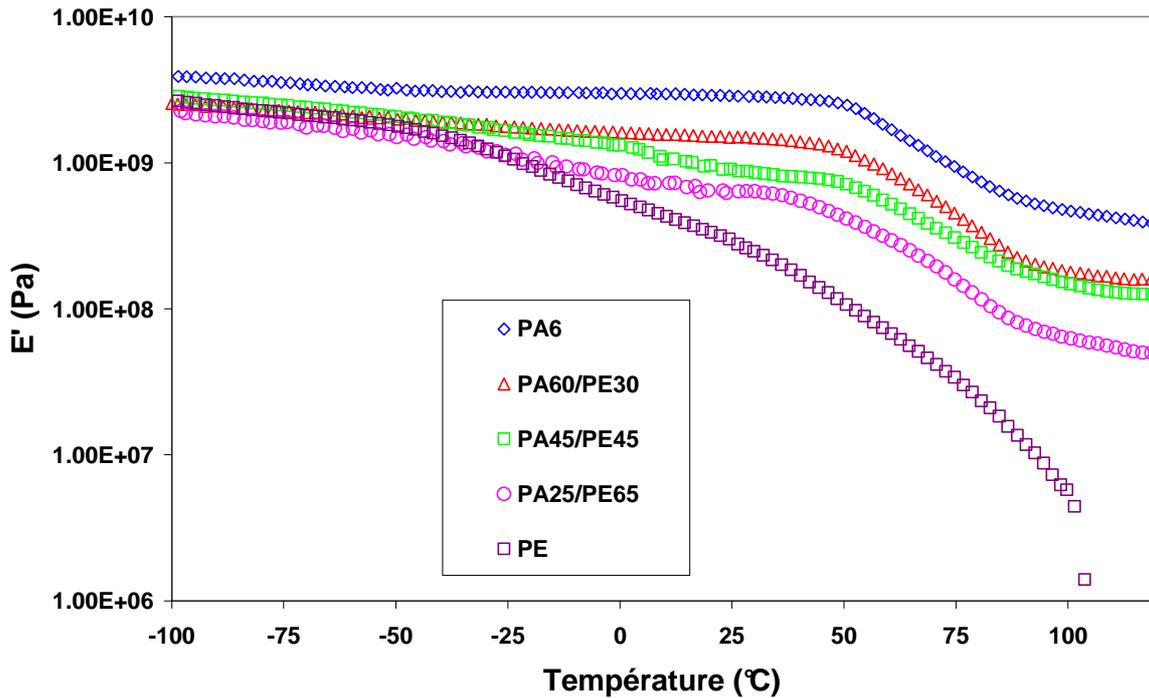


Fig. III.23: Evolution du module élastique avec la température des films multicouches en comparaison avec les matériaux parents

L'évolution de la tangente de l'angle de perte avec la température des films multicouches en comparaison avec les matériaux parents réalisé entre -100 °C et 120 °C est présenté sur la figure III.24. Comme pour le module E' , $\tan \delta$ des structures multicouches est intermédiaire entre celles des polymères parents. Le multicouche présente en particulier une relaxation vers 70 °C résultant de la contribution conjuguée de la libération des mobilités moléculaires des chaînes dans la phase amorphe du PA6 et de la relaxation cristalline du PE. L'amplitude et la largeur de cette relaxation augmentent avec la quantité de PE dans la structure.

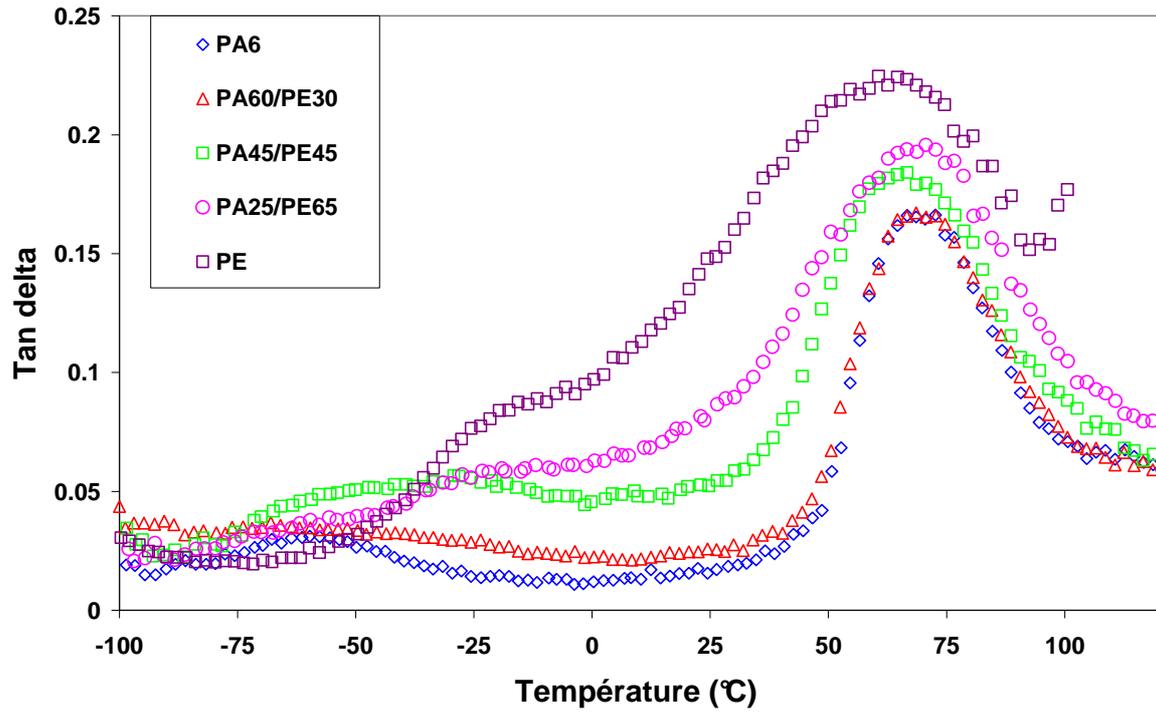


Fig. III.24: Spectre viscoélastique des films multicouches en comparaison avec les matériaux parents

- ❖ En structure multicouche, le PE et le PA6 présentent des propriétés thermiques et structurales similaires à celles des matériaux parents et ne semblent donc pas affectés par la présence de l'autre matériau.
 - Le taux de cristallinité du PE est de l'ordre de 45% et celui du PA6 avoisine les 30% quelle que soit la structure des films.
 - Initialement, le PA6 s'organise majoritairement sous les formes β et γ . Par conséquent, la température de refroidissement utilisée a été suffisante pour promouvoir la formation de la phase mésomorphe β .
 - En termes d'orientation, les films à l'état non déformé présentent une assez bonne isotropie.

Références bibliographiques

- [Bia02]: F. Bianchi, S. Cantagallo, G. Consolati, M. Laporta, M. Pegoraro, G. Tieghi, L. Zanderighi, *Properties of bioriented Nylon 6films related to film production technology*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 86, **2002**, 559-571.
- [Col04]: K.C. Cole, C. Depecker, M. Jutigny, J-M. Lefebvre, P. Krawczak, *Biaxial deformation of polyamide 6: Assessment of orientation by means of infrared trichroism*, **Polym. Eng. Sci.**, 44, **2004**, 231-240.
- [Fie99]: G.J. Field, P. Micic, S. N. Bhattacharya, *Melt Strength and film bubble instability of LLDPE/LDPE blends*, **Polym. Int.**, 48, **1999**, 461- 466.
- [McC67a]: N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, **Wiley, New York**, chap. 12, **1967**, 478-497.
- [McC67b]: N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, **Wiley, New York**, chap. 10, **1967**, 353-376.
- [Pap72]: Y.S. Papir, S.K. Kapur, C.E. Rogers, E. Baer, *Effect of orientation, anisotropy, and water on the relaxation behaviour of nylon 6 from 4.2 to 300 K*, **J. Polym. Sci.: Part A-2**, 10, **1972**, 1305-1319.
- [Pen01a]: L. Penel-Pierron, C. Depecker, R. Séguéla, J-M. Lefebvre, *Structural and mechanical behavior of nylon 6 films. Part I. Identification and stability of the crystalline phases*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Phys**, 39, **2001**, 484-495.
- [Per04]: O. Persyn, *Comportement mécanique et évolution structurale induite dans des mélanges à base de polyamide 6*, **Thèse**, Université de Lille 1, **2004**.
- [Poi05]: C. Poisson, *Optimisation de films complexes PE/Liant/PA à propriétés d'usage maîtrisées*, **Thèse**, Université de Lille 1, **2005**.
- [Rhe99]: S. Rhee, J.L. White, *Investigation of double bubble tubular film extrusion of polyamide 6 and film structural characteristics*, **Polym. Eng. Sci.**, 1 (39), **1999**, 1160-1175.
- [Rot92]: G. Rotter, H. Ishida, *FTIR separation of nylon-6 chain conformations: clarification of the mesomorphous and γ -crystalline phases*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, 30, **1992**, 489-495.
- [War83]: I.M. Ward, *Mechanical properties of solid polymers*, **Wiley Interscience**, New York, chap. 12, **1983**, 177-193.

CHAPITRE IV

Etude du comportement uniaxial
des multicouches à base de PA6 et
de PE

IV.1. Etude préliminaire : Vérification de l'isotropie dans le plan des films initiaux

Afin de vérifier mécaniquement l'isotropie dans le plan des films extrudés-gonflés, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes découpées selon les directions de tirage et de gonflage. Les résultats obtenus sur les films parents et le multicouche PA45/PE45 sont reportés sur la figure IV.1. La similitude des courbes σ - ε enregistrées dans les deux directions témoigne globalement de l'isotropie des différents films dans le plan.

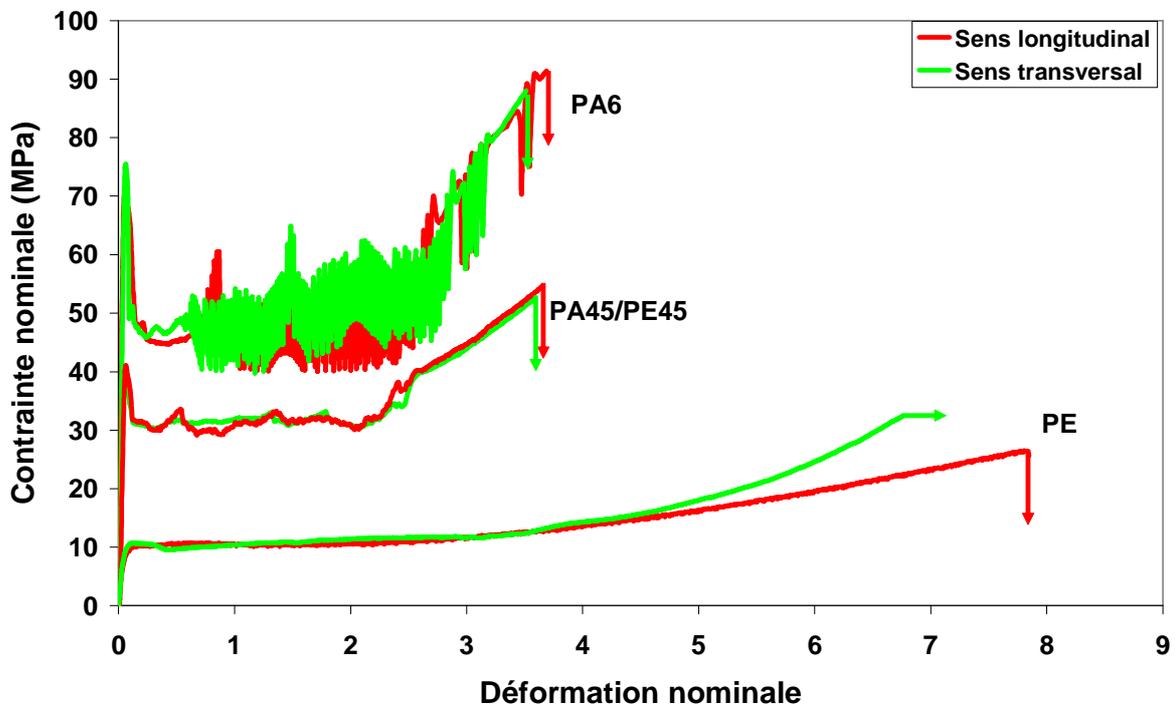


Fig. IV.1 : Comportement mécanique en traction uniaxiale à 23°C des films monocouches et multicouches initiaux

On peut noter dans le cas du PA6 la présence d'oscillations de contrainte qui se traduisent macroscopiquement par une alternance de bandes blanches et transparentes (cf Figure IV.2), les premières apparaissant lors de l'augmentation, les secondes lors de la chute de contrainte [Fer99]. Ces oscillations de contraintes déjà reportées dans le cas du PA6 sec à température ambiante [Fer99] ont également été observées sur le PET [Tod93] déformé en dessous de sa température de transition vitreuse. Dans ce dernier cas, il semblerait qu'un

couplage thermo-mécanique soit à l'origine de ce phénomène [Tod93]. Pour le PA6, Ferreiro et al ont attribué ce phénomène à un problème d'adaptation de la vitesse de déformation intrinsèque du matériau à la vitesse d'étirage imposée. Deux mécanismes de plasticité semblent régir ces irrégularités de contraintes : bandes de cisaillement et fragmentation de lamelles [Fer99].

On peut déjà remarquer l'inhibition quasi-totale du phénomène dans le multicouche PA45/PE45.

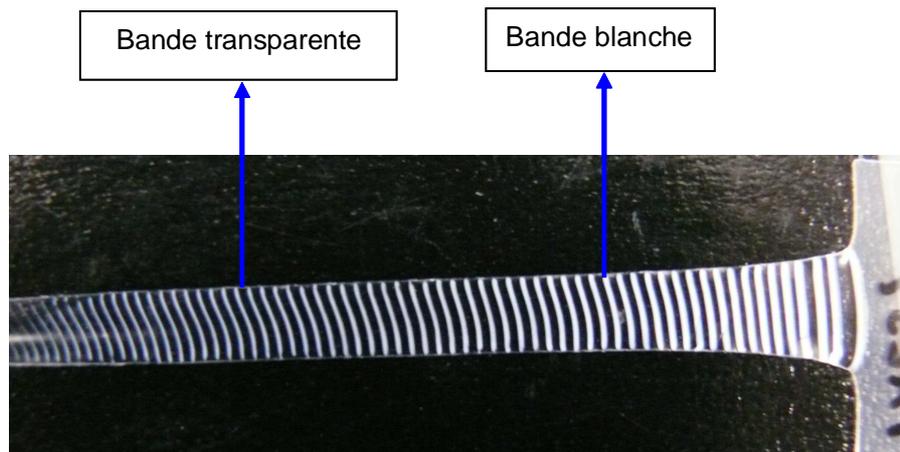


Fig. IV.2: Bandes blanches et transparentes présentes dans le PA6 sec étiré à 23°C

IV.2. Comportement mécanique en traction uniaxiale des multicouches à base de PA6 et de PE

IV.2.1. Le PA6

Le comportement mécanique du PA6 en traction uniaxiale en fonction de la température est présenté sur la figure IV.3. Dans la gamme de température étudiée, ce polymère présente un comportement ductile caractérisé par :

- la présence d'un crochet de traction témoignant d'une déformation hétérogène jusqu'à 70°C,
- un durcissement structural suite à la propagation de la striction.

Lorsque la température d'étirage augmente, on constate que le crochet de traction s'atténue progressivement pour laisser place à une déformation plus homogène. La diminution des niveaux de contraintes avec l'augmentation de la température témoigne de l'activation

thermique de la plasticité du PA6. Notons que la déformation à rupture est, quant à elle, peu affectée par la température. En effet, quelle que soit la température d'étirage, ε_{rupt} est de l'ordre de 300%.

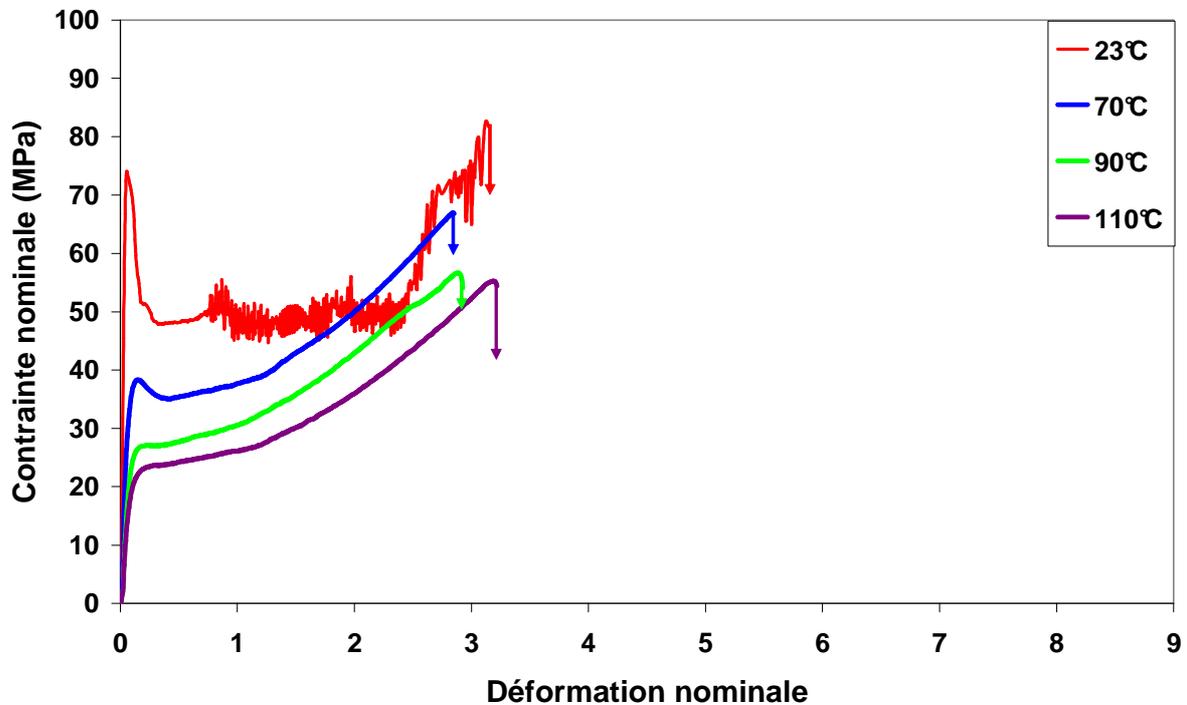


Fig. IV.3: Comportement mécanique en traction uniaxiale du film monocouche en PA6 à différentes températures

IV.2.2. Le PE et le PE-gAM

L'évolution des lois de comportement σ - ε nominales du PE avec la température est reportée sur la figure IV.4. Outre la diminution du niveau de contrainte avec l'augmentation de la température, on constate que le PE est nettement plus ductile que le PA6. Ainsi à titre d'exemple, à $T=70^\circ\text{C}$, la contrainte au seuil du PE est 6 fois plus faible et sa déformation à rupture deux fois plus grande que celle du PA6. Par ailleurs, dans la gamme de températures étudiée, le PE se déforme de façon homogène et, contrairement au PA6, est caractérisé par un durcissement d'autant moins marqué que la température d'étirage augmente. Notons à 110°C une chute de ε_{rupt} liée au fait que cette température d'étirage est située dans le large pic de fusion du PE.

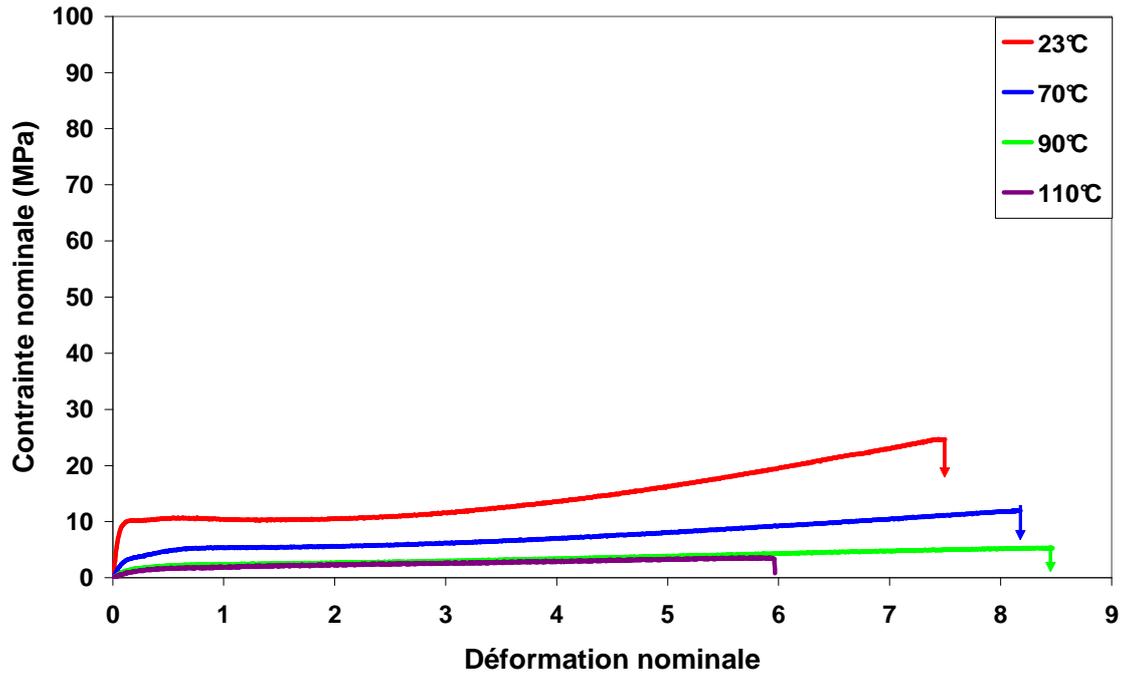


Fig. IV.4: Comportement mécanique en traction uniaxiale du film monocouche en PE en fonction de la température

Quant au PE-gAM, il présente un comportement mécanique similaire à celui du PE avec toutefois une étirabilité légèrement plus faible comme l'illustre la figure IV.5.

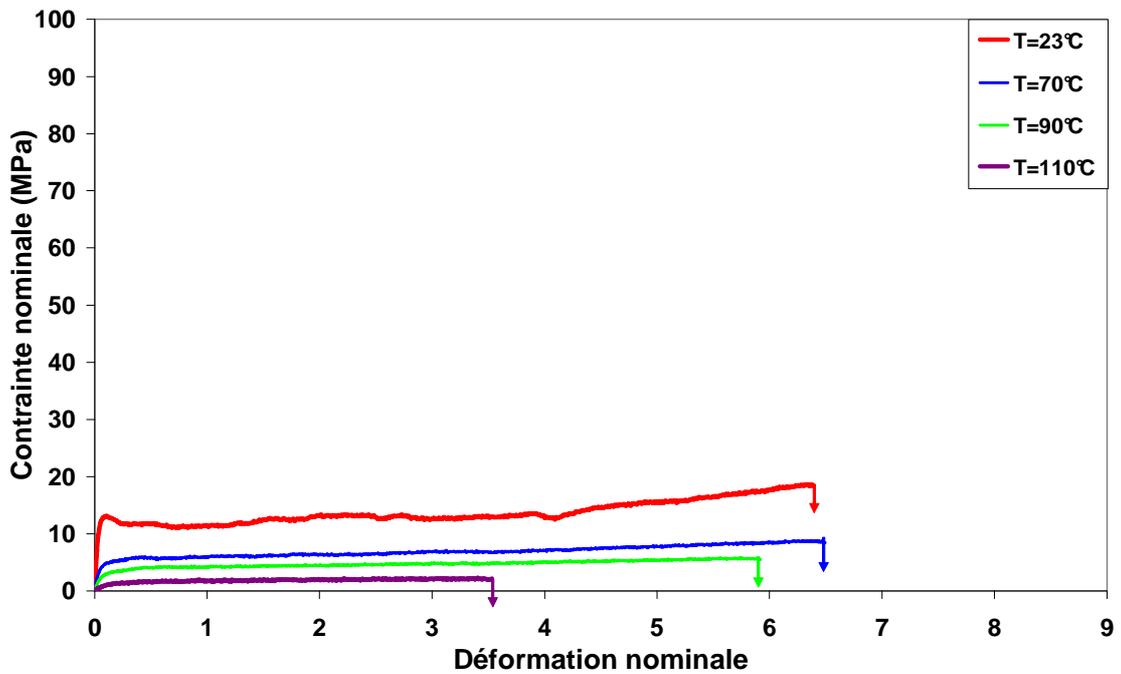


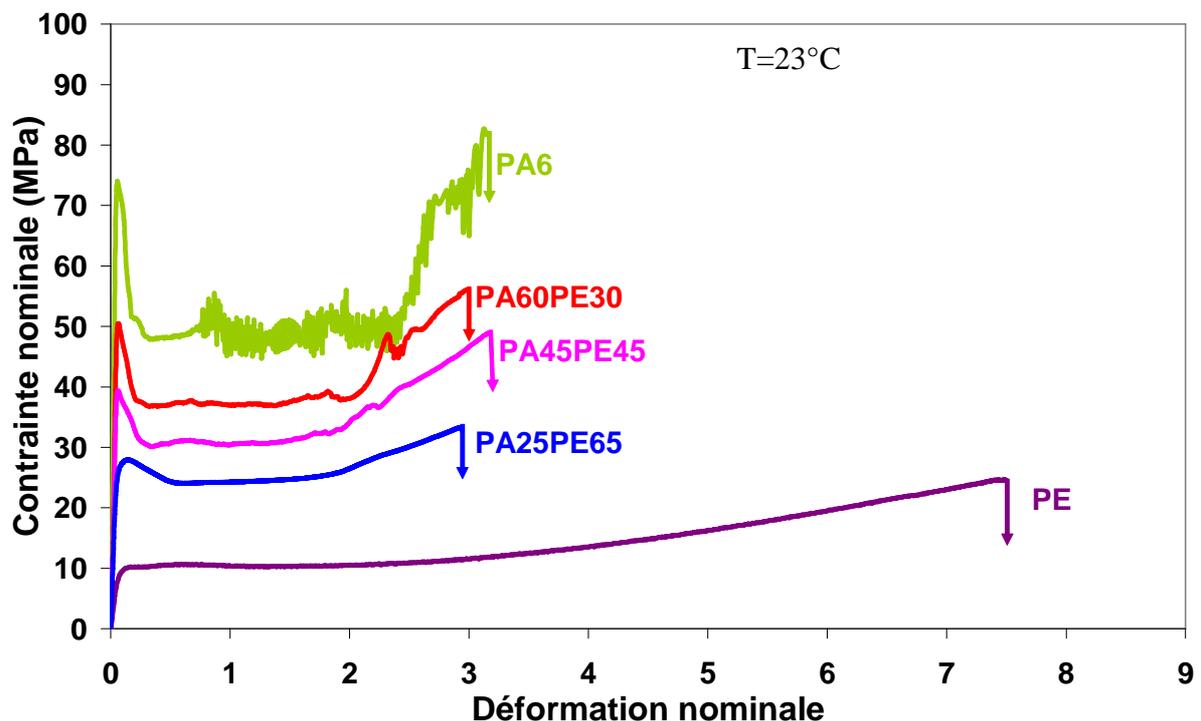
Fig. IV.5: Comportement mécanique en traction uniaxiale du liant PE-gAM en fonction de la température

IV.2.3. Comportement en traction uniaxiale des multicouches de type PE/PE-gAM/PA6

IV.2.3.1. Incidence de la température

Au cours de l'étirage, aucun délaminage n'a été observé macroscopiquement et ce, quels que soient le multicouche et la température d'étirage considérés, ce qui montre que les deux polymères se déforment de la même façon dans la structure multicouche.

La figure IV.6 illustre le comportement mécanique des différents multicouches comparativement aux matériaux parents à 23 et 110°C. L'ensemble des multicouches tend à adopter le comportement du PA6: Ainsi, à 110°C, la déformation de tous les multicouches est plutôt homogène. A 23°C une striction apparaît, alors qu'elle n'est pas observée dans le PE seul. Cependant, comme évoqué précédemment, aucune oscillation de contrainte n'est mise en évidence dans les multicouches, montrant que la présence du PE empêche le développement des bandes blanches et transparentes observées dans le cas du PA6.



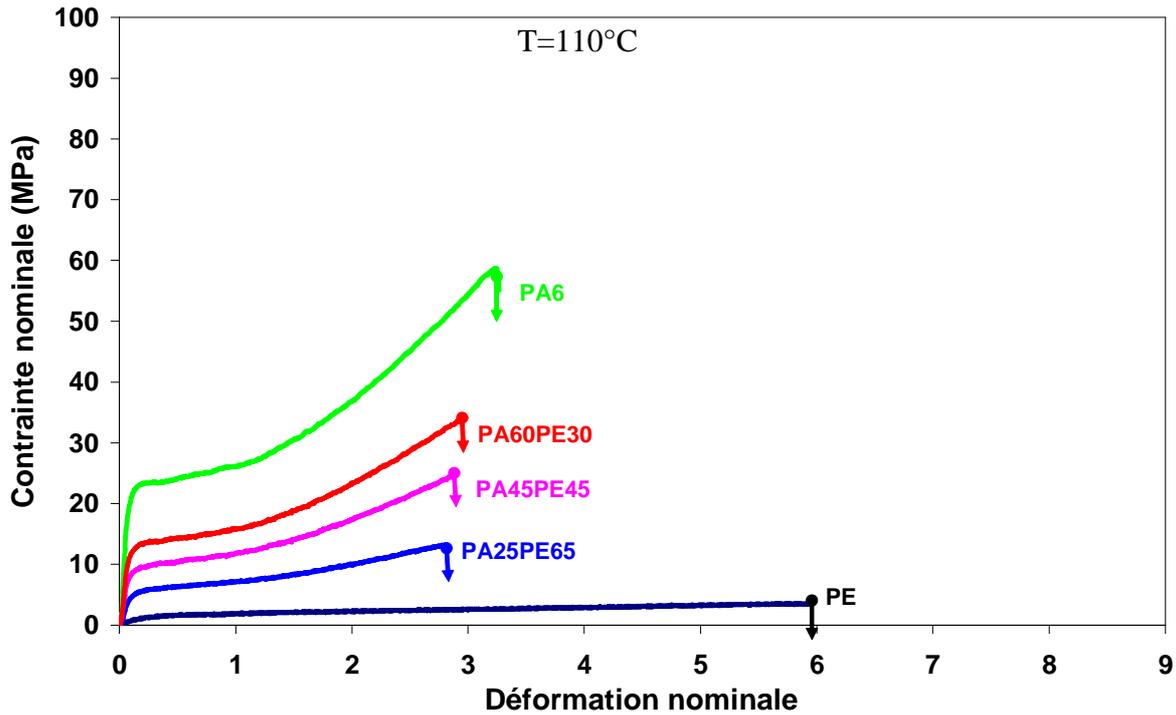


Fig. IV.6: Comportement en traction uniaxiale des multicouches en comparaison avec les matériaux parents à 23 et 110°C

Quelle que soit la température de déformation, les multicouches sont caractérisés par un niveau de contrainte et un durcissement intermédiaires entre ceux des matériaux parents, régis par la composition du complexe. Ainsi, la contrainte et le durcissement des multicouches augmentent avec la proportion de PA6.

La figure IV.7 illustre l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement plastique (σ_y) avec la température d'étirage et la composition des multicouches. La décroissance de σ_y avec l'augmentation de la température résulte de la superposition de l'activation thermique de la plasticité du PE et du PA6.

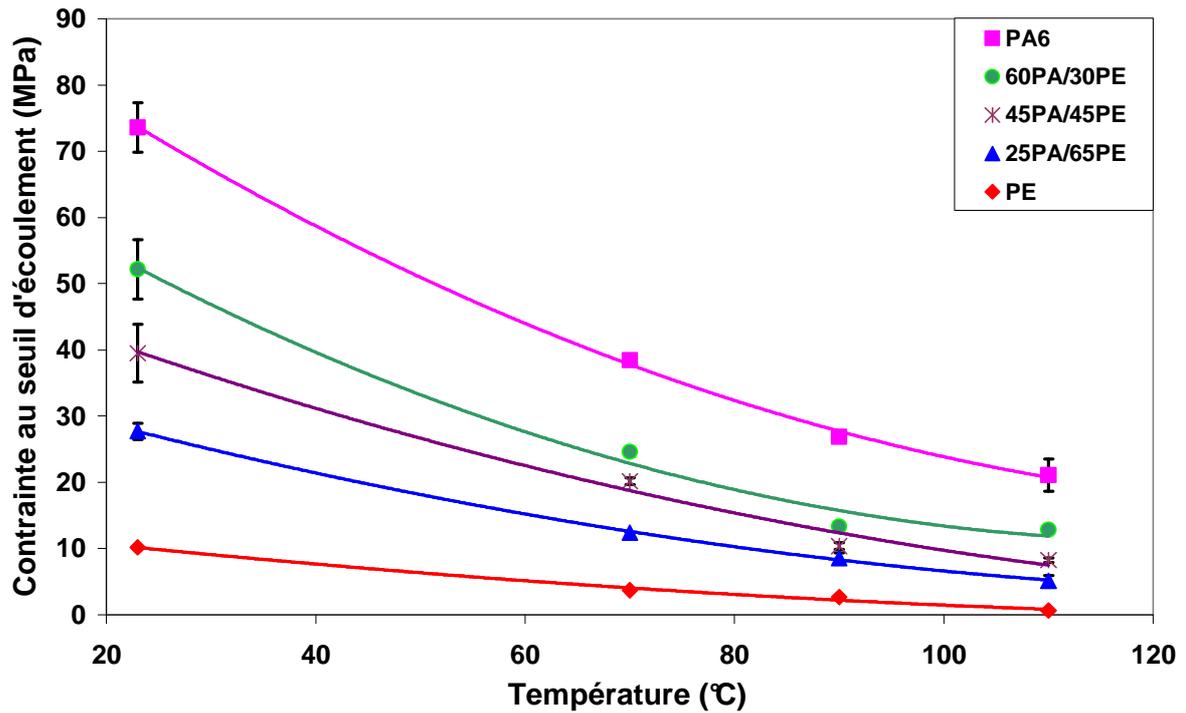


Fig. IV.7: Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement des films multicouches et parents avec la température

La déformation à la rupture est peu affectée par la composition du multicouche et la température d'étirage. Ainsi, l'allongement à la rupture de tous les multicouches vaut environ 300%, similaire à celui du PA6 et n'est pas affectée par la présence du PE (Figure IV.8). Ceci montre qu'en traction uniaxiale c'est le PA6 qui gouverne le comportement à la rupture des structures multicouches PE/PE-gAM/PA6. Notons que, dans le cas des films coextrudés bicouches PA6/PE sans liant où subsiste cependant une adhésion d'origine électrostatique entre les deux polymères, le même comportement à rupture est observé, c'est-à-dire que ϵ_{rupt} est similaire à celui du PA6.

Aussi, bien qu'aucun délaminage n'ait été mis en évidence macroscopiquement sur les multicouches PA6/PE-gAM/PE étirés, l'adhésion entre le PA6 et le PE-gAM semble insuffisante pour empêcher la propagation de la fissure, initialement amorcée dans la couche de PA6, dans les couches de PE-gAM et de PE, conduisant ainsi à la ruine de la structure. En effet, différentes études ont montré que ϵ_{rupt} de films multicouches est limité à l'allongement à la rupture du constituant le moins étirable dans le cas d'une faible adhésion entre les constituants [Shr69][Kim84][San98]. Sanchez et al [San98] ont d'ailleurs clairement

mis en évidence l'augmentation de l'allongement à la rupture avec le taux d'anhydride maléique dans des films tricouches PE+PE-gAM/PA6/PE+PE-gAM.

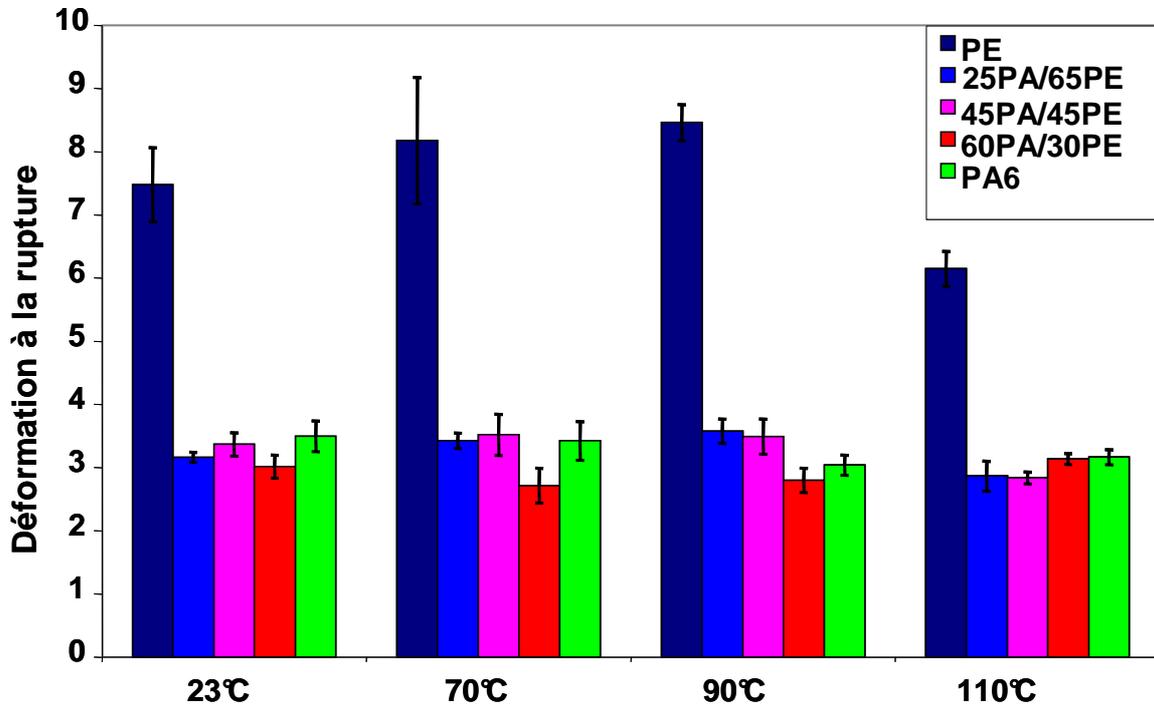


Fig. IV.8: Evolution de la déformation à la rupture des multicouches PA6/PE avec la température

IV.2.3.2. Prédiction du comportement mécanique des films multicouches à partir des polymères parents

La figure IV.9 compare l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement expérimentale des différents multicouches aux différentes températures d'étirage avec la contrainte au seuil d'écoulement théorique, $\sigma_{y\text{multicouches}}$, calculée à partir de la loi de mélange définie par :

$$\sigma_{y\text{multicouches}} = X\sigma_{y\text{PA6}} + (0.9-X)\sigma_{y\text{PE}} + 0.1\sigma_{y\text{PEg-AM}}$$

où X correspond à la fraction volumique du PE dans le multicouche et $\sigma_{y\text{PE}}$, $\sigma_{y\text{PA6}}$ et $\sigma_{y\text{PEg-AM}}$ aux contraintes au seuil du PE, du PA6 et du PEG-AM, respectivement.

Quelles que soient la température et la composition des films, un accord satisfaisant entre les valeurs expérimentales et théoriques est observé.

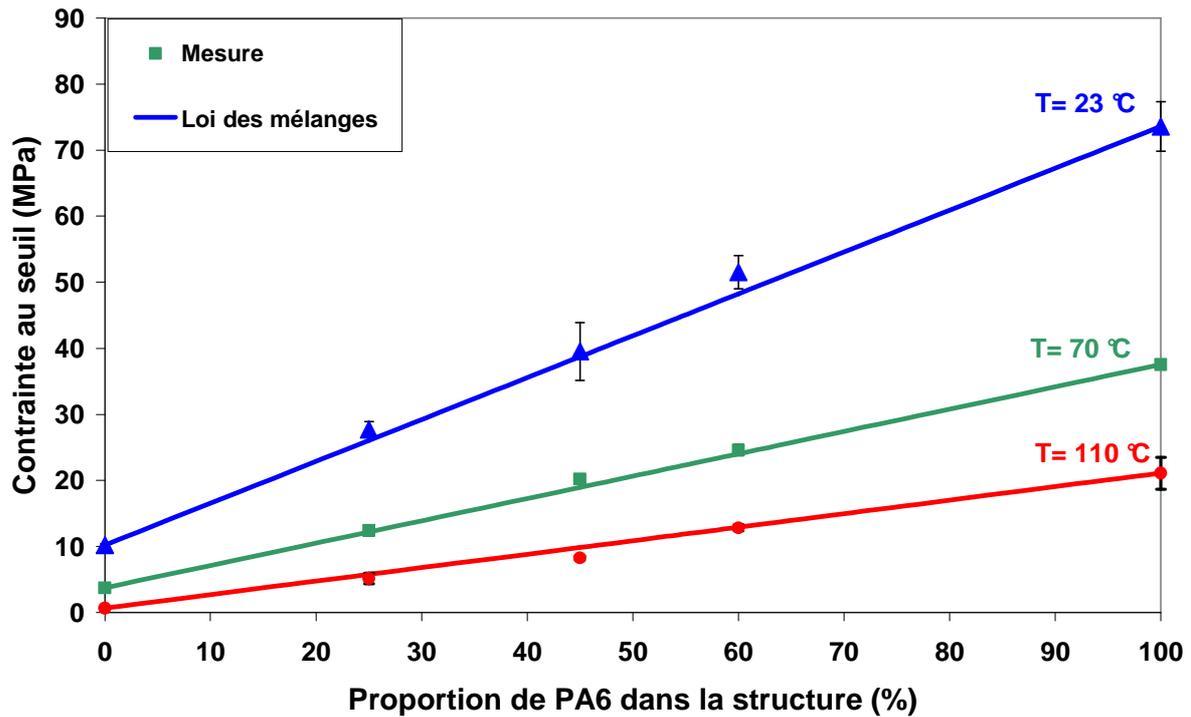
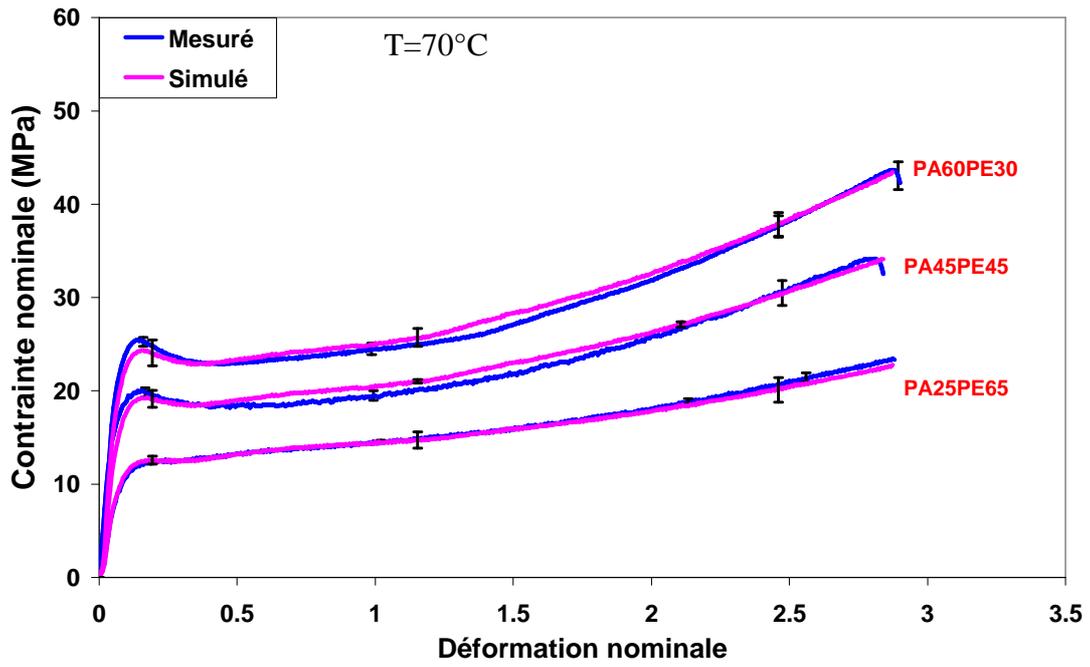


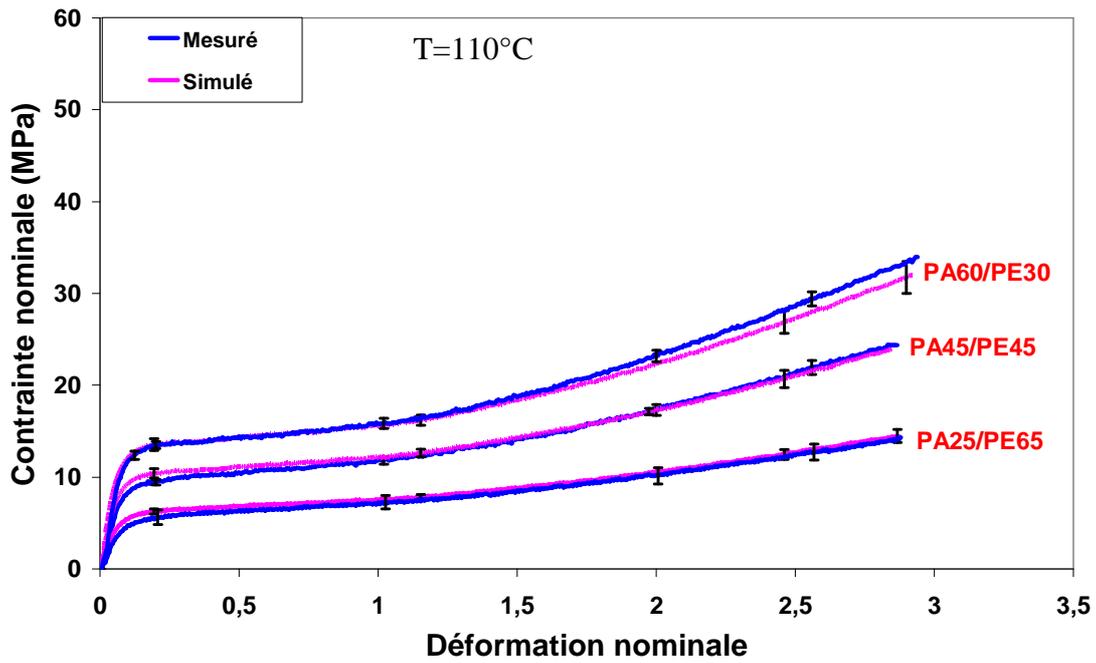
Fig. IV.9: Modélisation de la contrainte au seuil d'écoulement de films complexes PE/PE-gAM/PA6 par une loi des mélanges

Cette même loi appliquée sur l'ensemble des courbes σ - ε des multicouches à 70 et 110°C est représentée sur la figure IV.10. On constate que l'approche simple de la loi des mélanges permet de reconstruire le comportement mécanique en traction uniaxiale de ces structures multicouches à partir des caractéristiques des composants de référence. En effet, quelle que soit la température d'étirage, on remarque un assez bon accord entre les courbes mesurées expérimentalement et calculées compte tenu de la dispersion expérimentale. Des résultats similaires ont été obtenus par Huang et al, dans leur étude sur le tricouche PEhd/PEhd-gAM/PA6 étiré uniaxialement à différentes vitesses de déformation, en appliquant une loi des mélanges [Hua04]. Ceci suggère que le comportement de chaque couche du multicouche est similaire à celui mesuré lorsque le matériau est seul.

Remarque: L'application de cette loi ne permet pas de décrire le comportement des multicouches à 23°C, les courbes expérimentales se situant toujours au-dessus des courbes calculées. Ceci indique que les modes de déformation mis en jeu dans les films parents sont différents de ceux impliqués dans les films multicouches pour cette température, en relation avec l'inhibition des oscillations de contrainte observées dans le PA6 pur.



(a)



(b)

Fig. IV.10: Comparaison des courbes de traction mesurées à celles calculées à partir de la loi des mélanges (a) à 70°C et (b) à 110°C

IV.3. Caractérisation de l'évolution structurale des films multicouches PE/PA6 avec la déformation uniaxiale

IV.3.1. Etude qualitative par diffraction des rayons X

Le suivi par diffraction des rayons X de l'évolution structurale du PE et du PA6 déformés jusqu'à la rupture et en fonction de la température est présenté sur les figures IV.11 et IV.12. Pour le PE, deux taux d'étirage ont été analysés : ϵ_{rupt} et $\epsilon = 3$; c'est-à-dire au taux de déformation pour lequel a lieu la rupture de la structure multicouche.

Excepté pour l'échantillon étiré à 23°C jusqu'à $\epsilon=3$, les clichés de diffraction des autres PE déformés sont similaires : ils sont caractérisés par un renforcement équatorial plus ou moins intense des réflexions (200) et (110) indiquant que les chaînes macromoléculaires tendent à s'orienter suivant l'axe d'étirage [Ste58]. Quant au PE déformé à 23°C à $\epsilon=3$, une concentration dans 4 positions diagonales de la réflexion (110) semble être observée parallèlement à un renforcement équatorial de la réflexion (200), suggérant une orientation de l'axe des chaînes dans une position oblique par rapport à l'axe de sollicitation. Cette orientation particulière de l'axe c est la résultante de l'activation de systèmes de glissements dans les cristaux de PE [Gau95]. L'évolution avec la température des clichés de diffraction du PE déformé montre que l'orientation de l'axe de chaîne dans la direction d'étirage a lieu d'autant plus facilement que la température d'étirage est élevée.

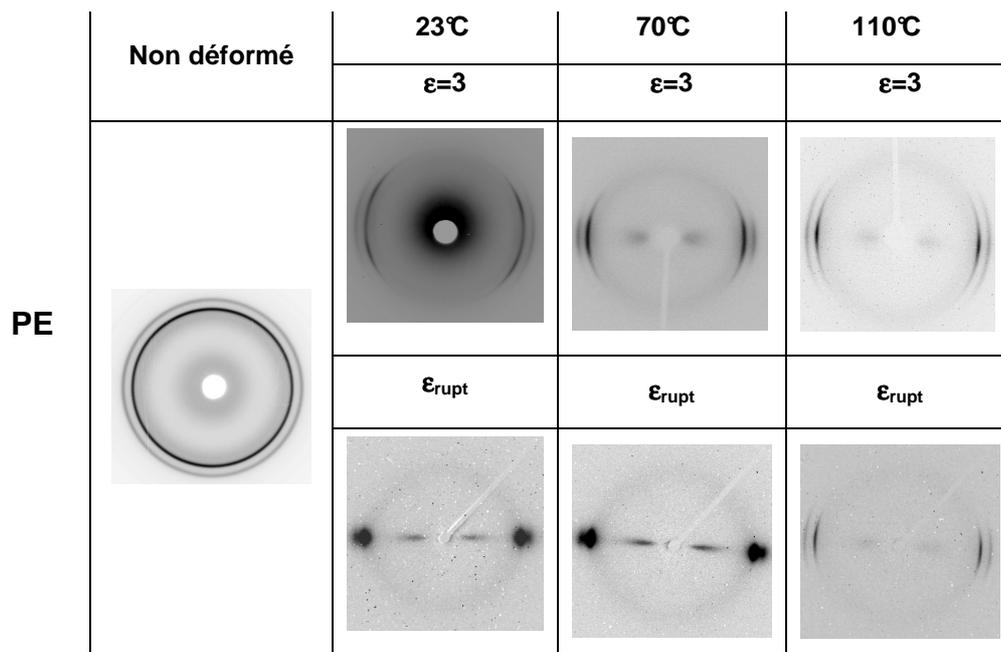


Fig. IV.11: Clichés de diffraction du PE étiré à $\epsilon = 3$ et ϵ_{rupt} à différentes températures. Axe d'étirage vertical

Dans le cas du PA6, les anneaux de diffraction initiaux situés vers $2\theta \approx 11^\circ$ et 22° , caractéristiques des phases β et γ (la phase β étant majoritaire cf chapitre III) disparaissent au profit de deux arcs de diffraction dans la zone équatoriale centrés vers $2\theta \approx 20^\circ$ et 24° , caractéristiques des plans (200) et (002)₋(-202) de la phase α (Fig. IV.12). Aussi, outre l'orientation des chaînes macromoléculaires dans l'axe d'étirage, ces observations suggèrent la disparition des phases β et γ et l'émergence de la phase α avec l'étirage. On peut remarquer que les raies spécifiques de la phase α sont d'autant plus fines que la température d'étirage augmente, ce qui témoigne d'une amélioration de la perfection des cristaux α formés avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [Mur91][Pen01][Col04][Fer04][Mir07]. En effet, ces différentes études ont clairement mis en évidence une transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ induite mécaniquement dans le PA6 d'autant plus prononcée que la température d'étirage est élevée.

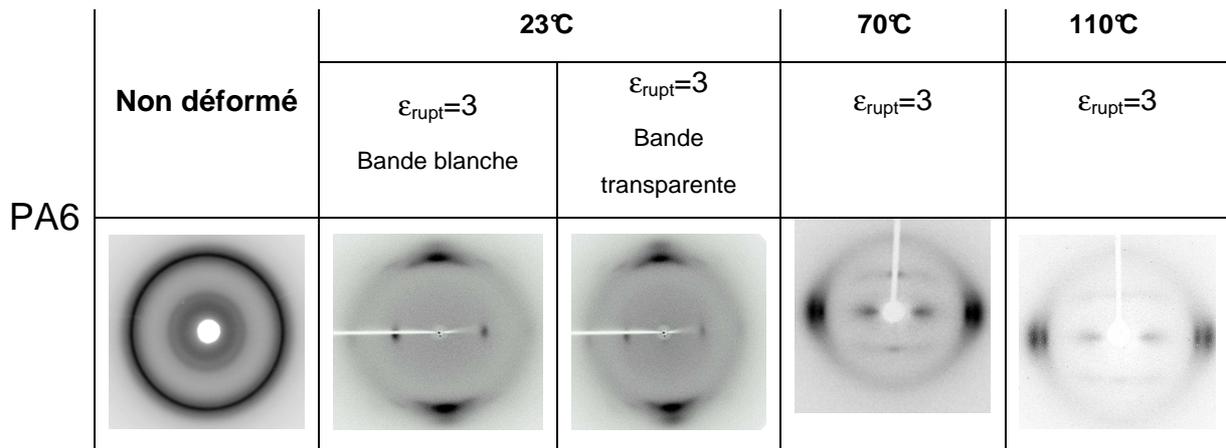


Fig. IV.12: Clichés de diffraction du PA6 étiré à $\epsilon_{rupt}=3$ à différentes températures. Axe d'étirage vertical

Sur la figure IV.13 sont présentés les résultats de diffraction des rayons X concernant l'évolution structurale des différents films multicouches. Quelles que soient la composition du multicouche et la température considérées, on constate la transformation des différents anneaux de diffraction en des arcs équatoriaux. En particulier, en ce qui concerne le PE aucune réflexion en position diagonale n'est mise en évidence à 23°C, ce qui indique que l'axe de chaîne du PE s'oriente dans la direction d'étirage pour des niveaux de déformation

plus faibles dans le multicouche. La superposition des raies de diffraction du PE et du PA6 dans ces structures multicouches rend toutefois difficile la distinction de l'information liée à chacun des matériaux. D'autre part, la très forte intensité des raies du PE devant celles du PA6 masque l'information relative à ce dernier.

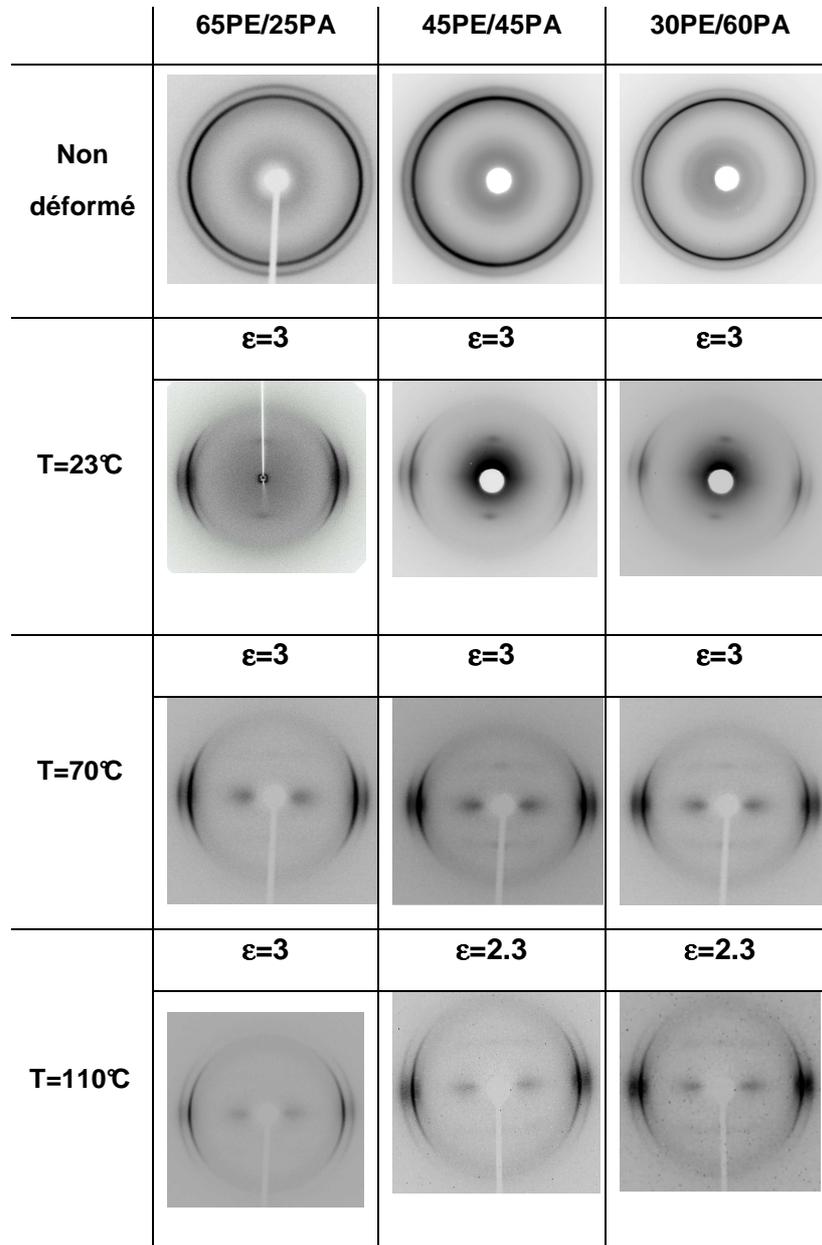


Fig. IV.13: Clichés de diffraction des structures multicouches étirées à différentes températures. Axe d'étirage vertical

Pour disposer d'informations plus fiables, des films bicouches sans liant ont été étirés dans les mêmes conditions que les films multicouches avec liant. Comme l'illustre la figure IV.14-

a, le cliché de diffraction obtenu pour le film bicouche PE45/PA45 déformé à 110°C est similaire à celui présenté sur la figure IV.13 pour le tricouche correspondant. Les clichés de diffraction des couches de PE et de PA6 issues du film bicouche sont présentés sur les figures IV.14-b et c. Les mêmes caractéristiques que celles des matériaux parents sont observées en particulier des changements de phases cristallins analogues à ceux observés pour le PA6 seul sont également mis en évidence dans le PA6 du film bicouche.

Aussi, hormis à 23°C, il semblerait que l'évolution structurale des matériaux déformés seuls ou en structure multicouche soit similaire. Toutefois, la diffraction des RX ne permet pas de révéler si les transformations de phases dans la couche de polyamide ont lieu en proportions similaires dans les films mono- et multi-couches. Aussi, parallèlement à cette analyse, une étude par spectroscopie infrarouge est menée afin de quantifier les changements structuraux induits dans les films multicouches en comparaison avec les polymères parents.

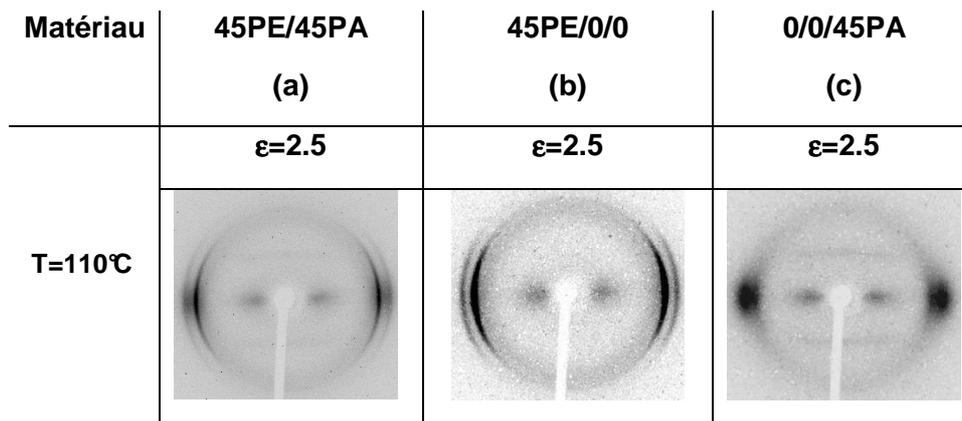


Fig. IV.14: Clichés de diffraction du multicouche 45PA/45PE, du 45PA et du 45PE étirés à 110°C

IV.3.2. Etude quantitative par spectroscopie infrarouge

IV.3.2.1. Cas du PA6 seul

IV.3.2.1.1. Mise en évidence de transformations de phase

La figure IV.15 compare le spectre mesuré avec le polariseur dans la direction d'étirage, S_M , avec celui mesuré avec le polariseur dans la direction transversale, S_T pour le PA6 étiré à $\epsilon=1$ à 110°C. La différence entre les spectres S_M et S_T résulte du dichroïsme lié à l'orientation moléculaire induit par l'étirage uniaxial. Ainsi, les bandes situées à 930 et 1120 cm^{-1} sont

beaucoup plus intenses dans la direction d'étirage montrant que les moments de transition de ces bandes sont plutôt orientés parallèlement à l'axe de chaînes.

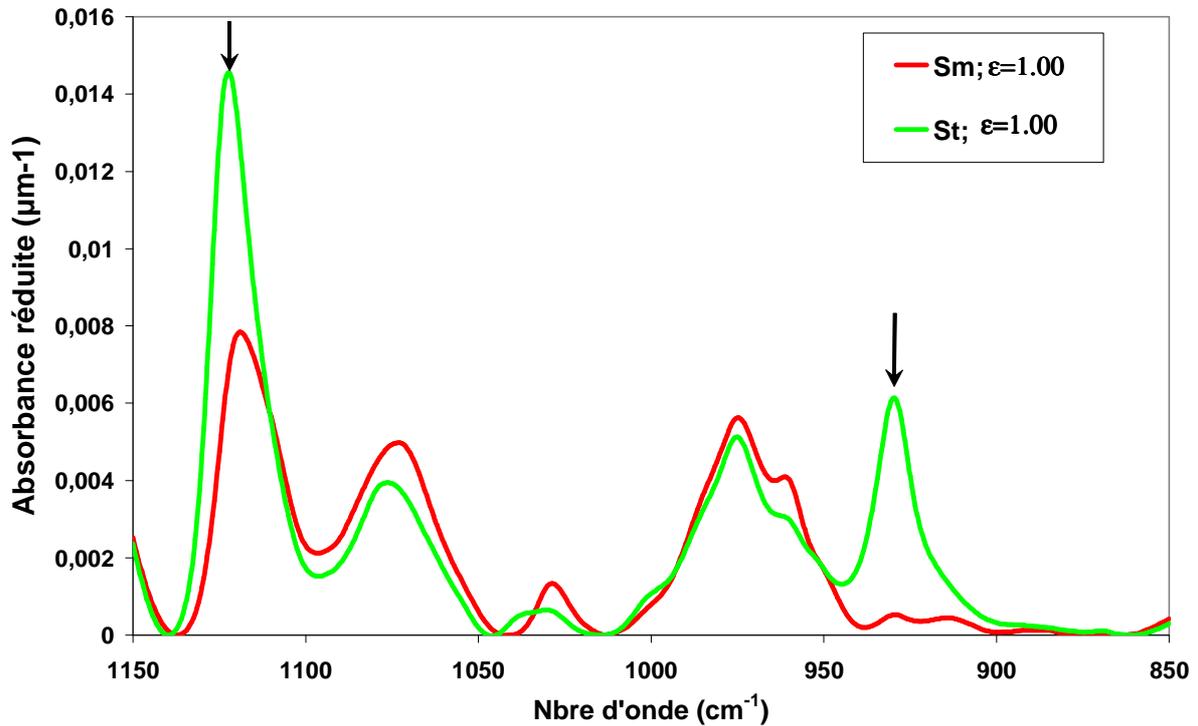


Fig. IV.15: Spectres S_M et S_T du PA6 étiré ($\epsilon=1.00$) à 110°C en comparaison avec le spectre S_0 du PA6 non déformé

L'évolution avec le taux d'étirage des spectres S_0 calculés à partir des spectres S_M et S_T (cf chapitre II) est présentée sur la figure IV.16. On assiste à une intensification des bandes à 930 et 960 cm^{-1} parallèlement à une diminution des bandes à 975 et 1000 cm^{-1} avec l'augmentation de l'étirage. Ceci traduit une diminution des proportions des phases β et γ au profit de la phase α lors de l'essai de traction uniaxiale à 110°C , en accord avec les résultats de diffraction X présentés précédemment.

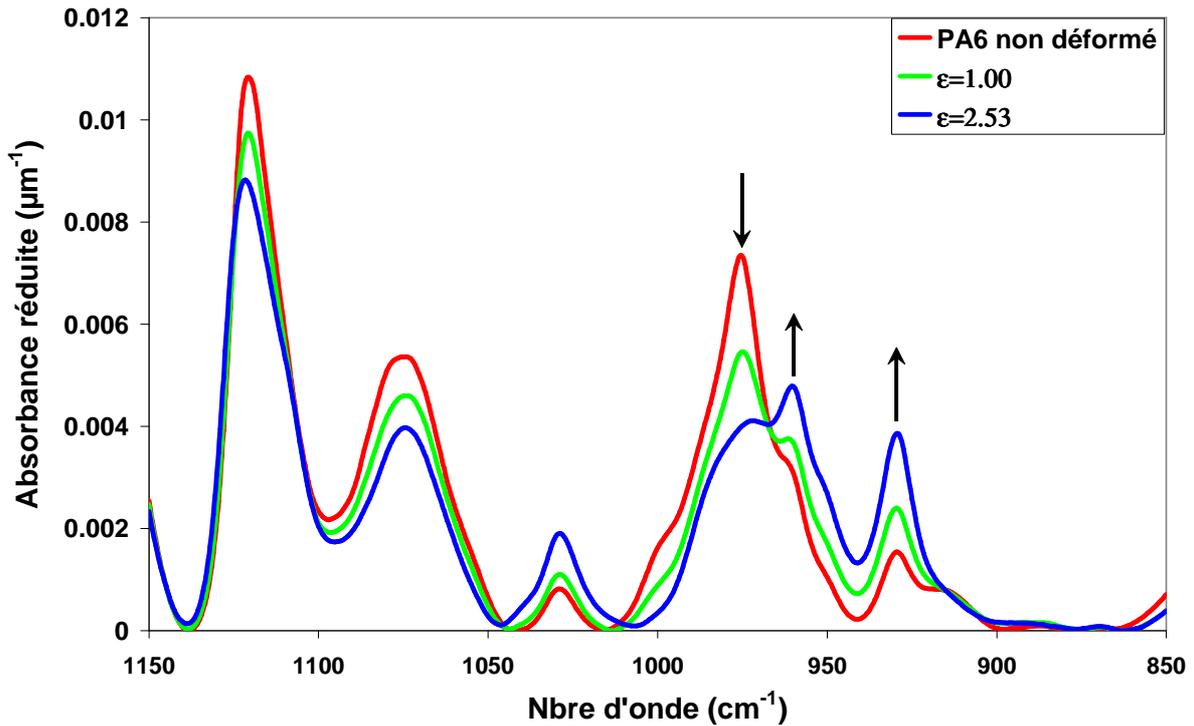


Fig. IV.16: Evolution des spectres S_0 avec le taux d'étirage du PA6 étiré à 110°C

La figure IV.17 présente la quantification de l'évolution des fractions cristallines au cours de la déformation à 110°C . Alors que la quantité de phase α augmente progressivement avec l'étirage, la forme γ diminue dès les premiers stades de la déformation pour devenir indécélable bien avant la rupture tandis que la phase β ne commence à diminuer qu'à partir de $\epsilon = 1$. Différentes études ont clairement montré que pour des températures similaires, la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ induite mécaniquement est progressive et a lieu dès les premiers stades de la déformation [Pen98][Fer04][Mir07][Mur91]. Par ailleurs, des travaux antérieurs menés sur la stabilité de la phase γ ont montré que celle-ci se transforme en phase mésomorphe sous étirage. Aussi, on peut supposer que la quantité de phase β maintenue globalement constante dans l'échantillon dans le premier stade de la déformation ($\epsilon < 1$) résulterait de la superposition des transformations de phases $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$.

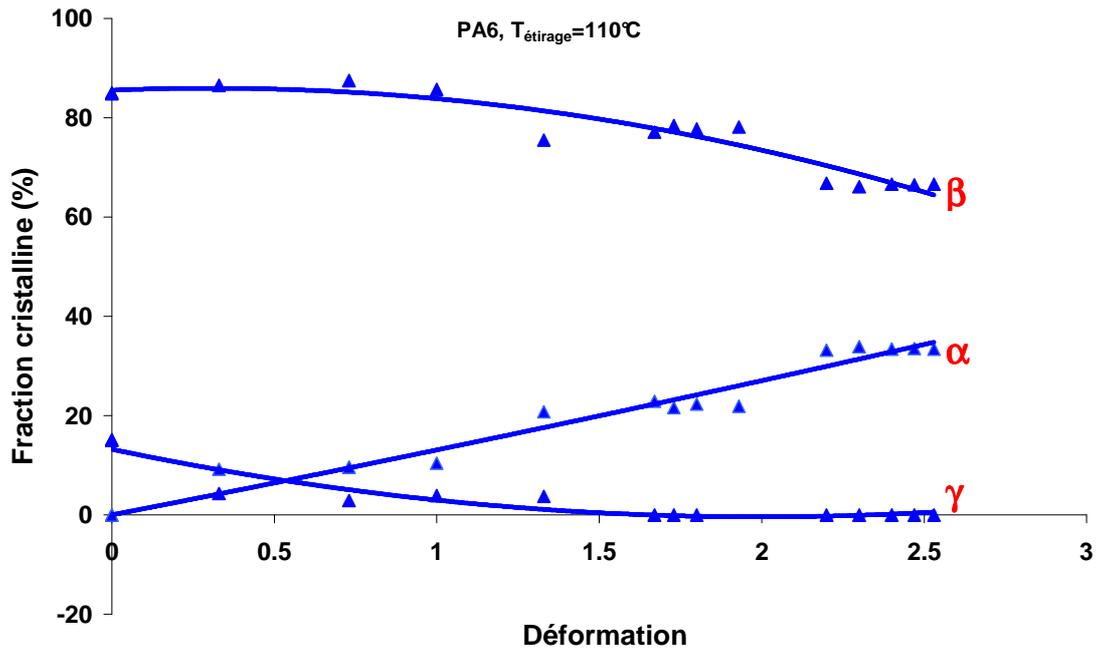


Fig. IV.17: Quantification des phases cristallines en fonction de la déformation pour le PA6 étiré à 110°C

IV.3.2.1.2. Incidence de la température d'étirage

La figure IV.18 présente les spectres infrarouge du PA6 étiré à 70, 90 et 110°C pour un taux d'étirage similaire. On observe une intensification des bandes d'absorption à 1028, 960 et 930 cm^{-1} , accompagnée d'une diminution d'intensité de la bande à 975 cm^{-1} d'autant moins marquée que la température est basse. Ceci traduit une diminution de la quantité de phase β et une augmentation de la forme α d'autant moins importantes que la température d'étirage est faible. En revanche, pour le taux d'étirage choisi, la bande à 1000 cm^{-1} , caractéristique de la phase γ , disparaît quelle que soit la température d'étirage ce qui tend à montrer la disparition de cette phase, indépendamment de la température dans la gamme étudiée.

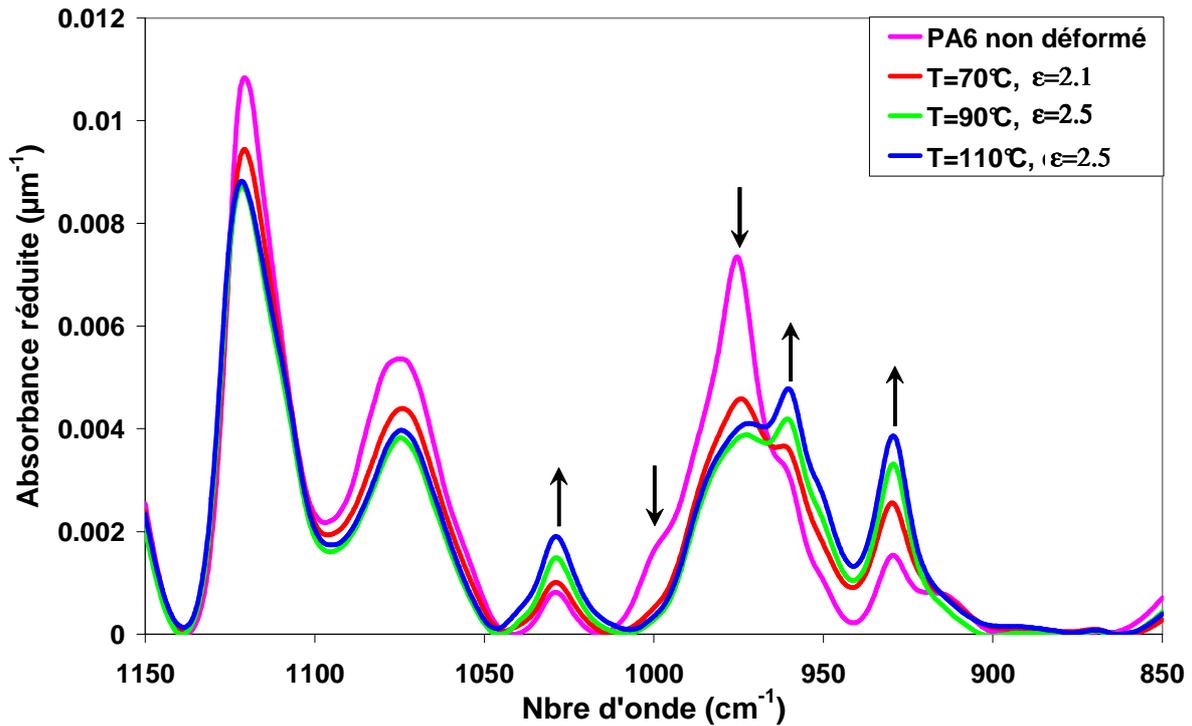


Fig. IV.18: Spectres infrarouge du PA6 étiré à différentes températures

La quantification des phases cristallines en fonction de la déformation pour le PA6 étiré à 70, 90 et 110°C est présentée sur la figure IV.19. Comme attendu, l'augmentation de la température d'étirage favorise l'apparition de la phase α au détriment des formes γ et β .

Notons qu'à 70°C, dans les premiers stades de déformation, une transformation $\gamma \rightarrow \beta$ est clairement identifiée. Puis, à partir de $\epsilon \approx 1.5$, c'est la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ qui se met en place avec un taux de transformation modéré comparé à ceux obtenus à 90 et 110°C. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Persyn et al [Per04]. En effet, dans ces travaux, il a été montré que l'activation de la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ nécessite d'être au dessus de la relaxation principale, soit à une température supérieure à 80°C. On peut en l'occurrence constater que le taux de phase β obtenu à rupture est similaire à celui mesuré dans l'échantillon non déformé.

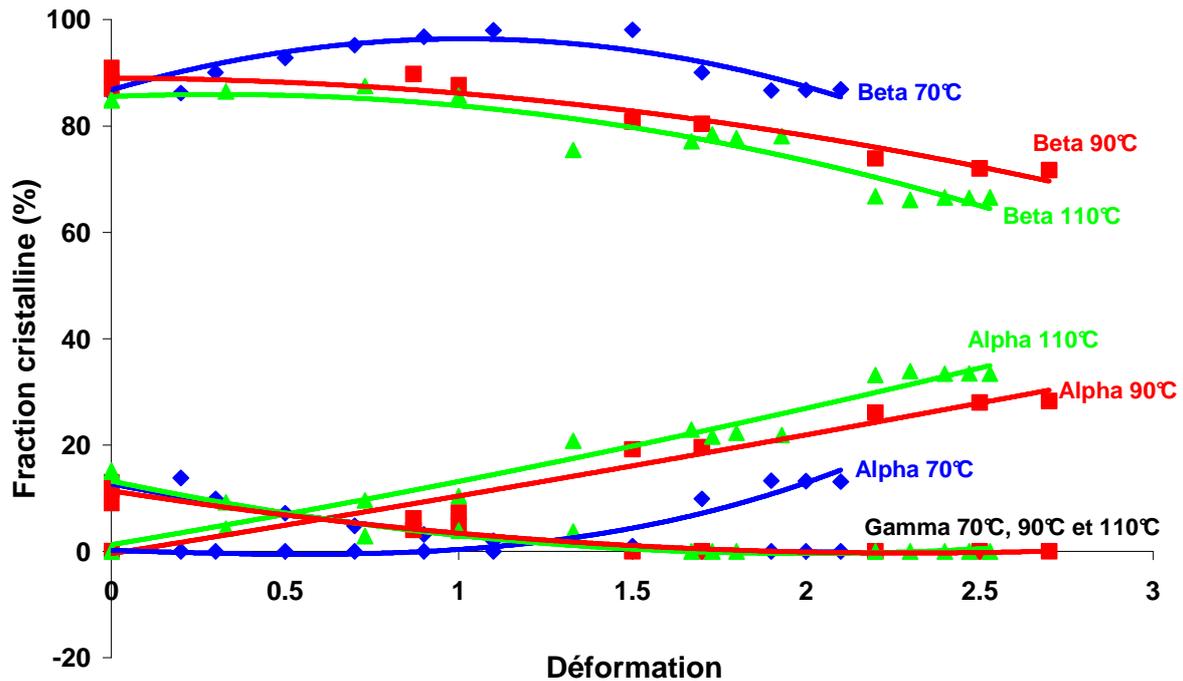


Fig. IV.19: Quantification des phases cristallines en fonction de la déformation pour le PA6 étiré à $T=70^{\circ}\text{C}$, 90°C et 110°C

IV.3.2.1.3. Orientation

Le suivi de l'orientation des chaînes moléculaires avec la déformation du PA6 étirés à 70 et 110°C est reporté sur la figure IV.20. Rappelons que e dans le cas du PA6, c'est l'orientation de la phase α qui est étudiée (cf. chapitre II).

Quelle que soit la température d'étirage, on note une orientation progressive de l'axe de chaîne dans la direction d'étirage. Par ailleurs, on remarque que l'axe b s'oriente dans le plan (N, T), indiquant que les plans contenant les liaisons hydrogène s'orientent parallèlement au plan du film. Notons qu'avec l'augmentation de la température de déformation, ces orientations sont plus graduelles.

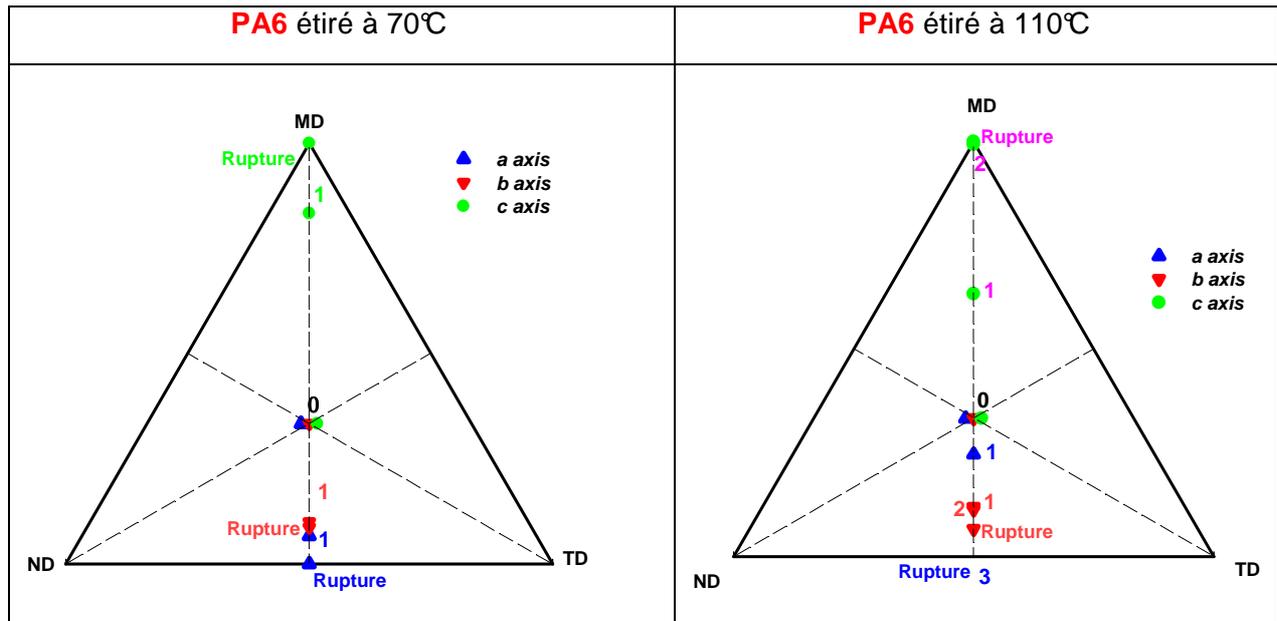


Fig. IV.20: Orientation des axes cristallins dans le PA6 étiré à 70 et 110°C Les chiffres indiquent le s taux de déformation.

IV.3.2.2. Cas du PE seul

L'évolution des spectres S_M , S_T et S_0 dans le cas du PE étiré à 110°C à $\epsilon = 3$ est présentée sur la figure IV.21. L'intensité des bandes à 720 et 730 cm^{-1} , plus élevée dans la direction transversale, traduit une orientation préférentielle des axes a et b de la phase cristalline perpendiculairement à la direction d'étirage.

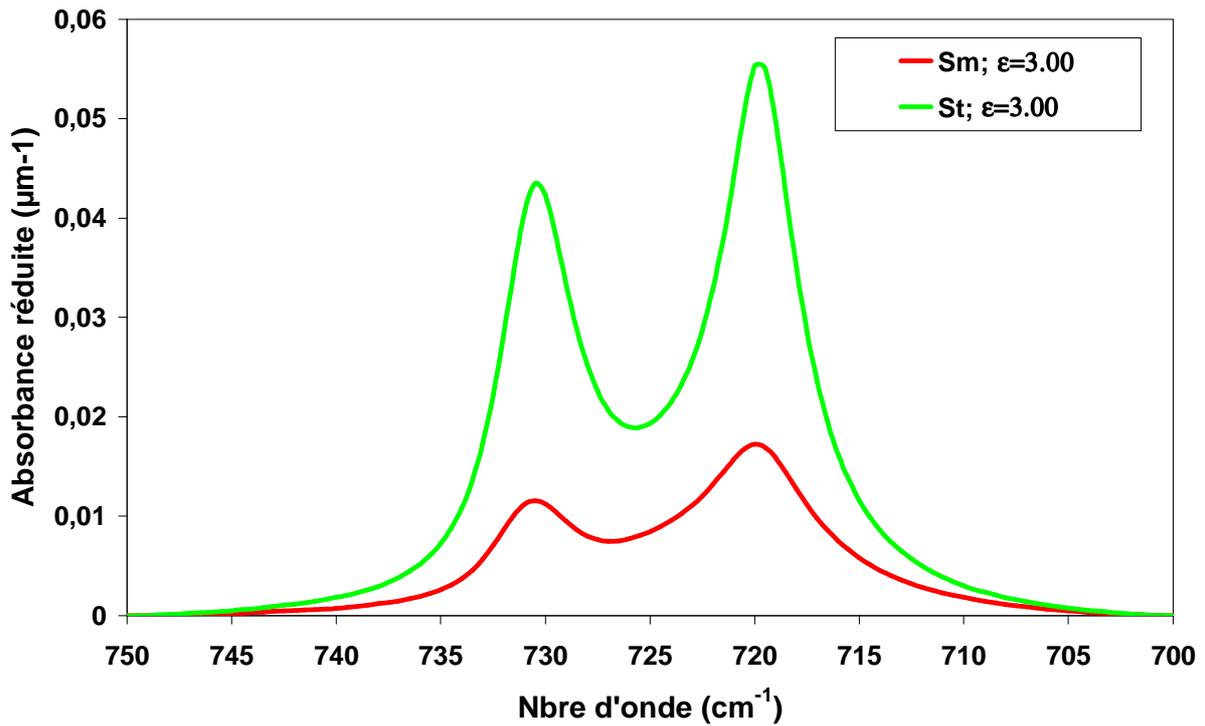


Fig. IV.21: Evolution des spectres S_M , S_T du PE étiré ($\epsilon=3.00$) à 110°C en comparaison avec le spectre S_0 du PE non déformé

L'orientation des axes cristallographiques de la maille orthorhombique du PE avec la déformation est reportée sur les diagrammes de la figure IV.22 pour 70 et 110°C . Comme pour le PA6, on note une orientation progressive de l'axe de chaîne vers la direction d'étirage. Quant aux axes cristallographiques a et b, ces derniers tendent à se placer dans le plan (N, T). On remarque toutefois, à 110°C , une orientation des différents axes moins marquée. Ceci peut s'expliquer par une relaxation importante des chaînes du PE en raison d'une température d'étirage proche de sa température de fusion.

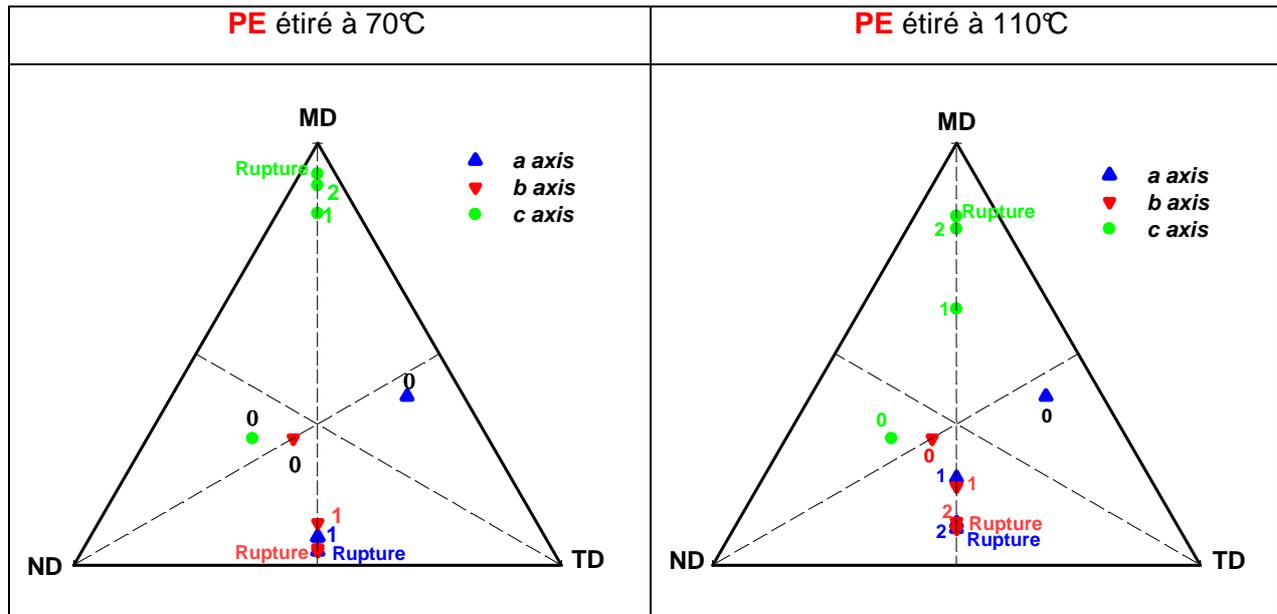


Fig. IV.22: Orientation des axes cristallographiques du PE étiré à 70 et 110°C Les chiffres indiquent les taux de déformation.

Quelle que soit la température d'étirage, les spectres S_0 du PE sont peu affectés par la déformation. Ainsi, à titre d'exemple, la figure IV.23 illustre l'évolution des spectres S_0 avec la déformation dans le cas du PE étiré à 110°C. On peut noter une légère augmentation de l'absorbance des bandes d'absorption à 720 et 730 cm^{-1} avec la déformation pouvant être attribuée à une extension des chaînes amorphes et/ou un accroissement du taux de cristallinité [Gau95].

Dans la suite du manuscrit, seules les orientations des axes cristallographiques de la maille du PE seront représentées et commentées, sans exploiter les spectres polarisés.

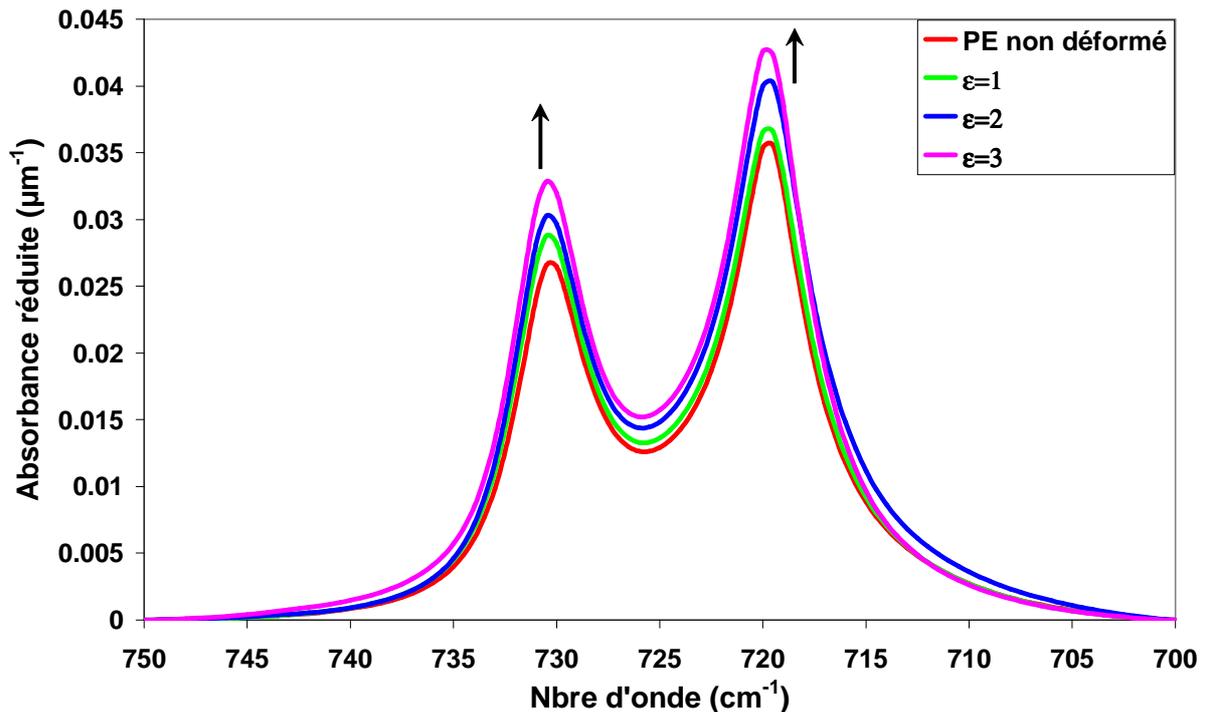


Fig. IV.23: Spectres S_0 du PE étiré à 110°C à différents taux de déformation

IV.3.2.3. Cas des multicouches

- Le PA6

Sur la figure IV.24 est représentée l'évolution du spectre S_0 en fonction de la déformation dans le cas du multicouche 45PA/45PE étiré uniaxialement à 110°C. Rappelons que dans cette gamme spectrale, seul le PA6 présente des bandes d'absorption (cf Chapitre III). Comme dans le cas du PA6 seul, on constate à une diminution des phases β et γ au profit de la forme α avec l'étirage, comme le montre la chute des bandes d'absorption à 1000 et 975 cm^{-1} et l'augmentation des bandes à 1024, 960 et 930 cm^{-1} . Notons que ces transformations sont d'autant plus favorisées que la température d'étirage est élevée (Figure IV.25).

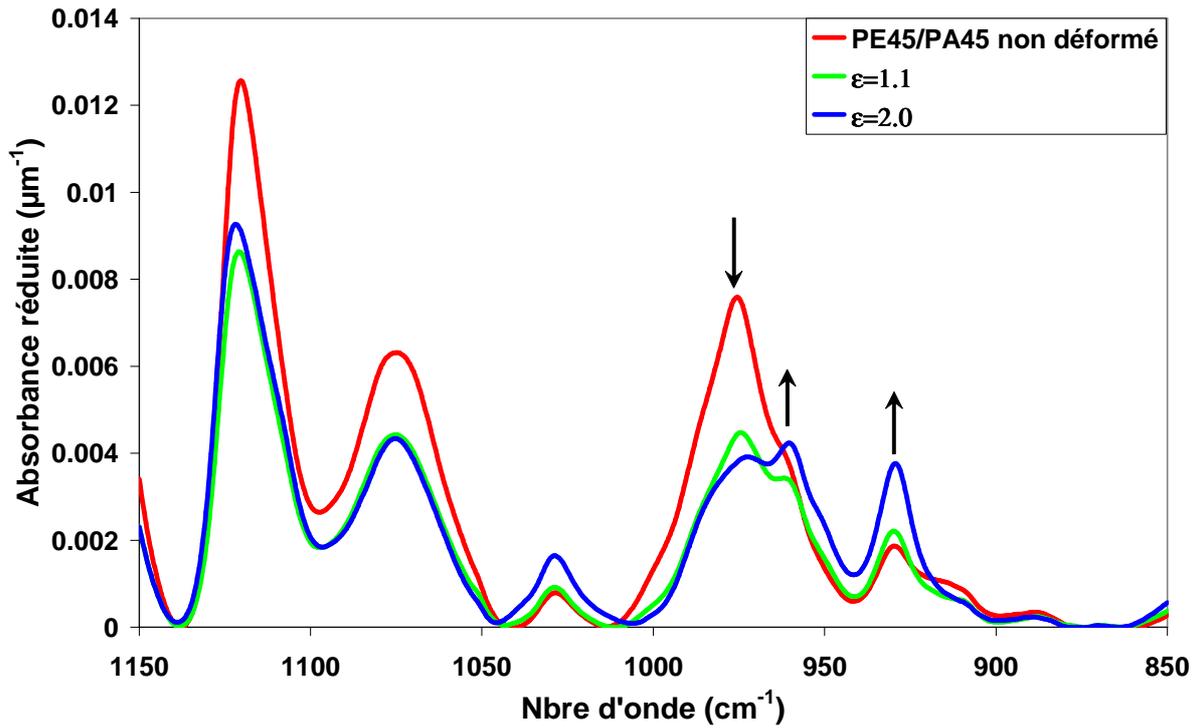


Fig. IV.24: Spectres infrarouge du multicouche 45PA/45PE étiré à 110°C à différents taux de déformation

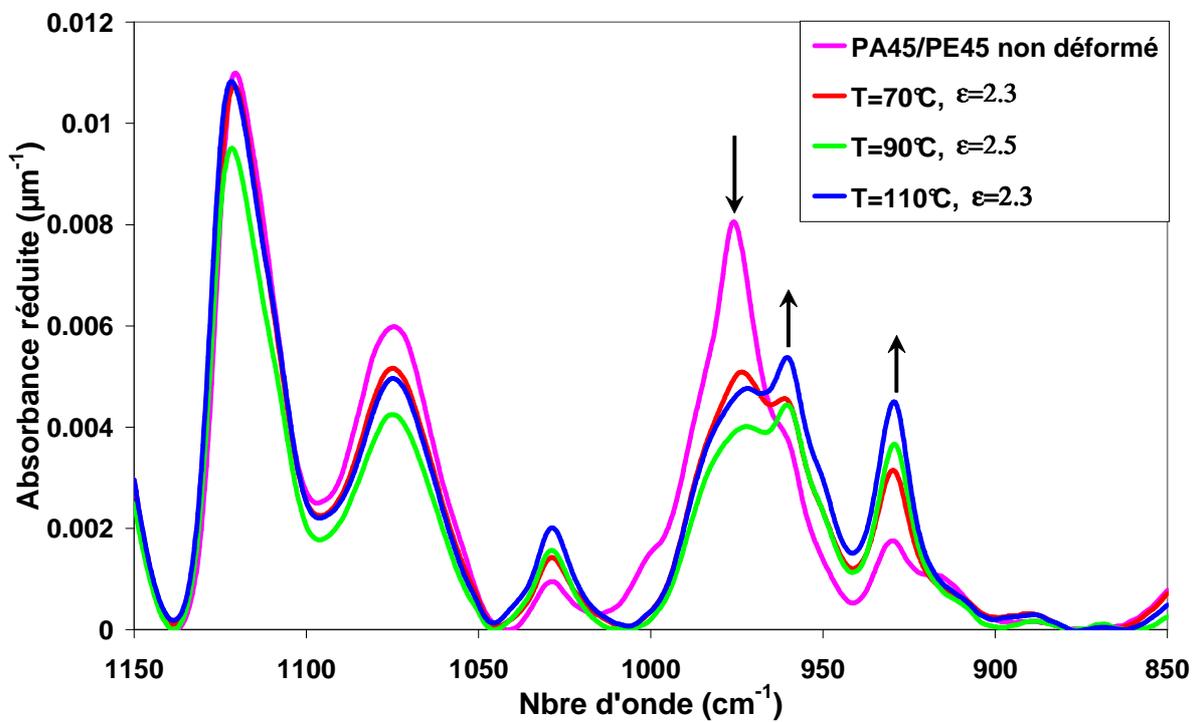


Fig. IV.25: Spectres infrarouge du multicouche 45PA/45PE étiré à différentes températures

L'évolution quantitative des phases cristallines de la couche de PA6 dans la structure multicouche 45PA/45PE est représentée en fonction de l'étirage sur la figure IV.26 à différentes températures. On note des évolutions similaires à celles observées dans le cas du film monocouche de PA6. En particulier, on retrouve une diminution des phases γ et β au profit de la phase α d'autant plus favorisée que l'étirage et la température sont élevés.

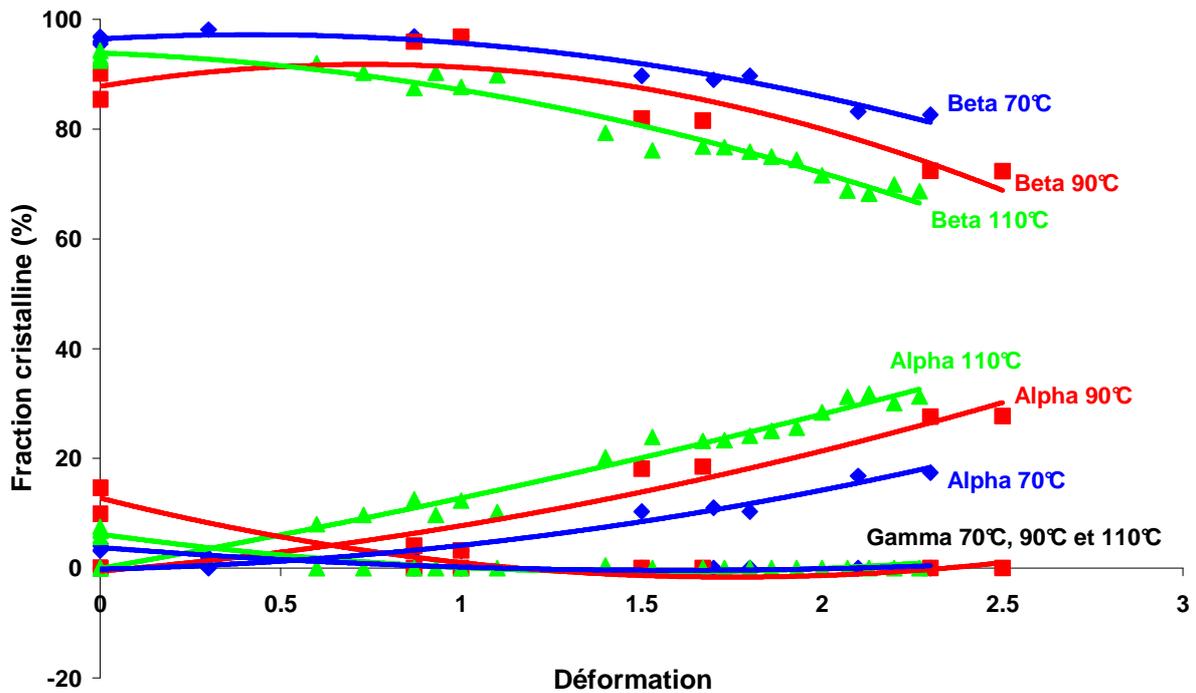


Fig. IV.26: Quantification des phases cristallines en fonction de la température d'étirage pour le multicouche 45PA/45PE

L'effet de la composition des multicouches sur l'évolution avec la déformation des fractions cristallines du PA6 est illustré à 70 et 110°C sur la figure IV.27. Quelle que soit la température d'étirage, les transitions de phase dans la couche de PA6 ont lieu dans des proportions similaires, indépendamment de la composition du multicouche.

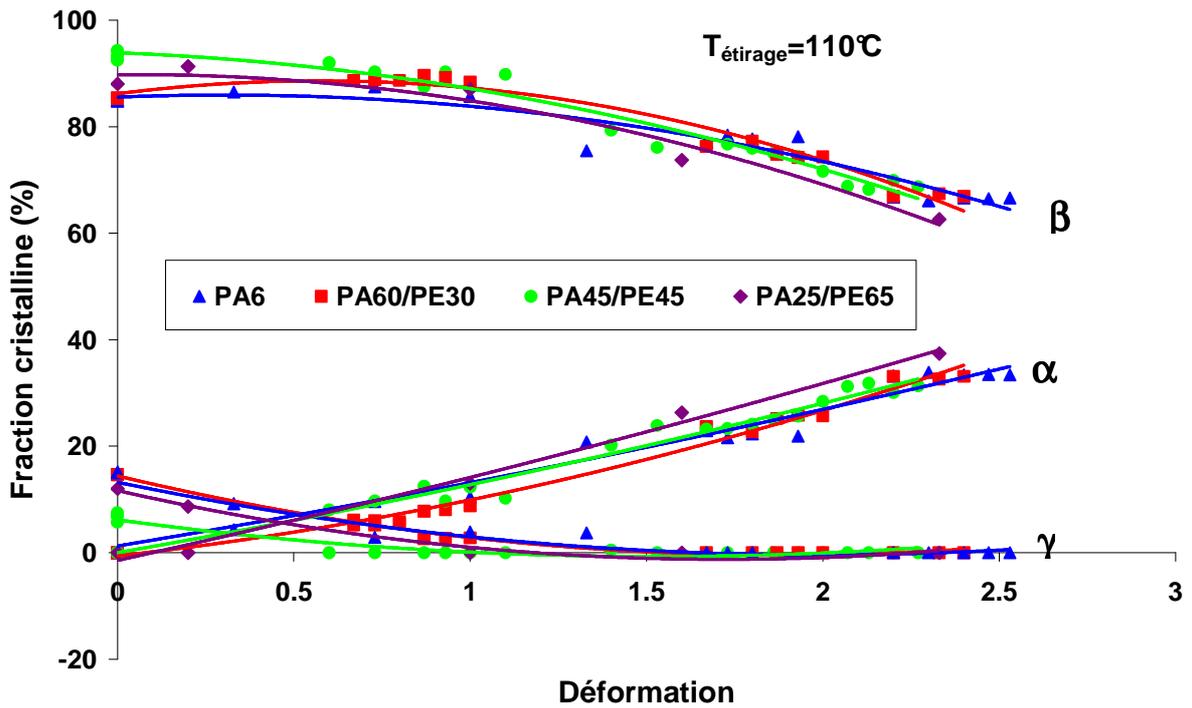
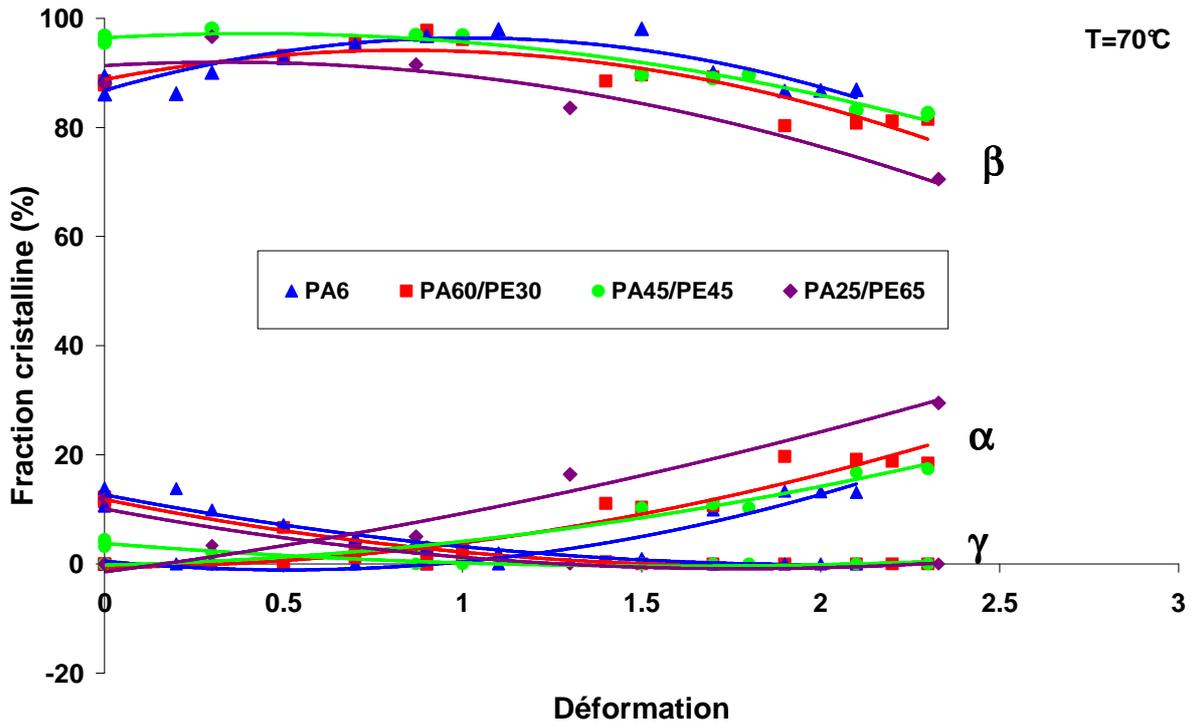


Fig. IV.27: Effet de la composition des multicouches sur l'évolution des fractions cristallines du PA6 à différentes températures

Comme dans le cas du PA6 pur, l'orientation de la phase α dans les films multicouche est très marquée dès les faibles taux d'étirage (Figure IV.28). Ainsi, quelle que soit la température, on constate dès $\epsilon = 1$ que l'axe de chaîne de la phase α est déjà fortement orienté vers la direction d'étirage. Quant à l'axe b, qui est perpendiculaire aux plans contenant les liaisons hydrogène, son orientation est beaucoup plus graduelle avec la déformation.

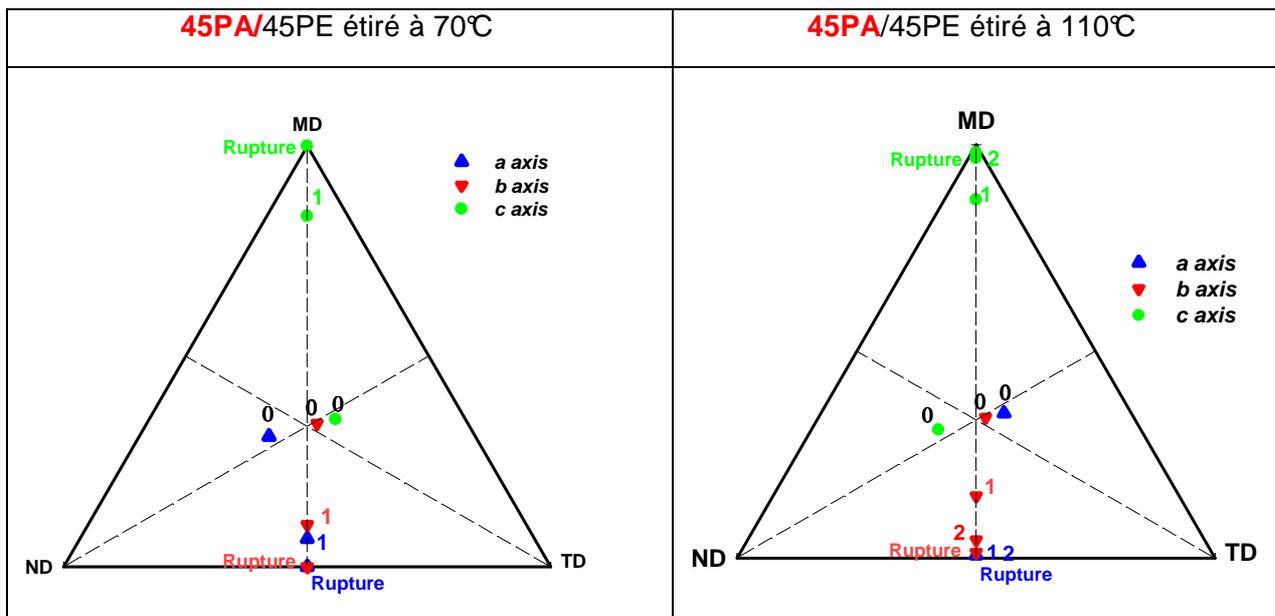


Fig. IV.28 : Orientation des axes cristallins de la phase α dans le multicouche 45PA/45PE étiré à différentes températures

Par ailleurs, aucune influence majeure de la composition des multicouches n'est mise en évidence sur l'orientation de la phase α comme le montre la figure IV.29.

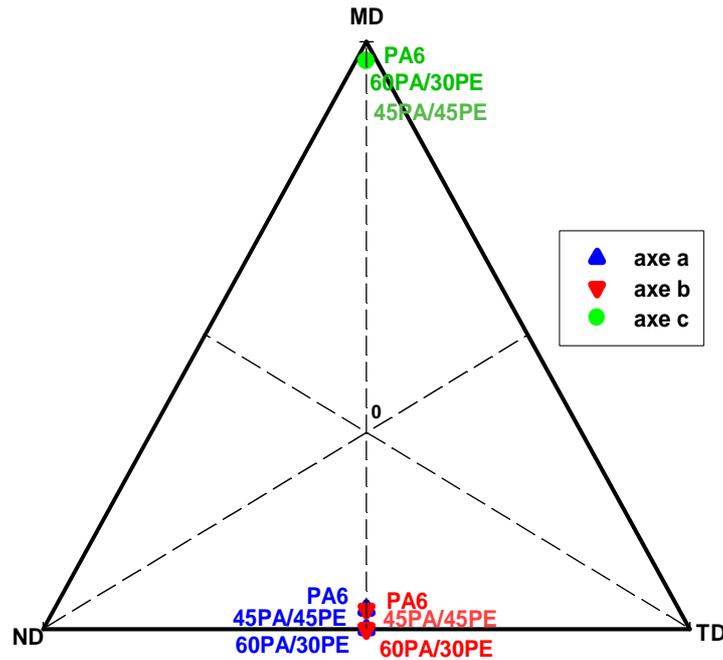


Fig. IV.29 : Incidence de la composition des multicouches sur l'orientation de la phase α pour les matériaux étirés à 110°C et $\epsilon=2$

Aussi, l'ensemble de ces résultats montre que le comportement mécanique du PA6 sous sollicitation uniaxiale entre 70 et 110°C n'est nullement affecté par la présence du PE. De plus, le fait que les transformations de phases aient lieu de façon analogue quelle que soit la composition du multicouche indique que les mêmes mécanismes de déformation sont mis en jeu dans le PA6, qu'il soit en structure mono- ou multi-couches.

- Le PE

L'orientation du PE dans le film multicouche 45PA/45PE étiré à 70 et 110°C est reportée sur les diagrammes de la figure IV.30. Comme dans le cas du PE pur, l'axe de chaîne s'oriente progressivement dans la direction de sollicitation et les axes a et b tendent vers le plan (N,T), quelle que soit la température.

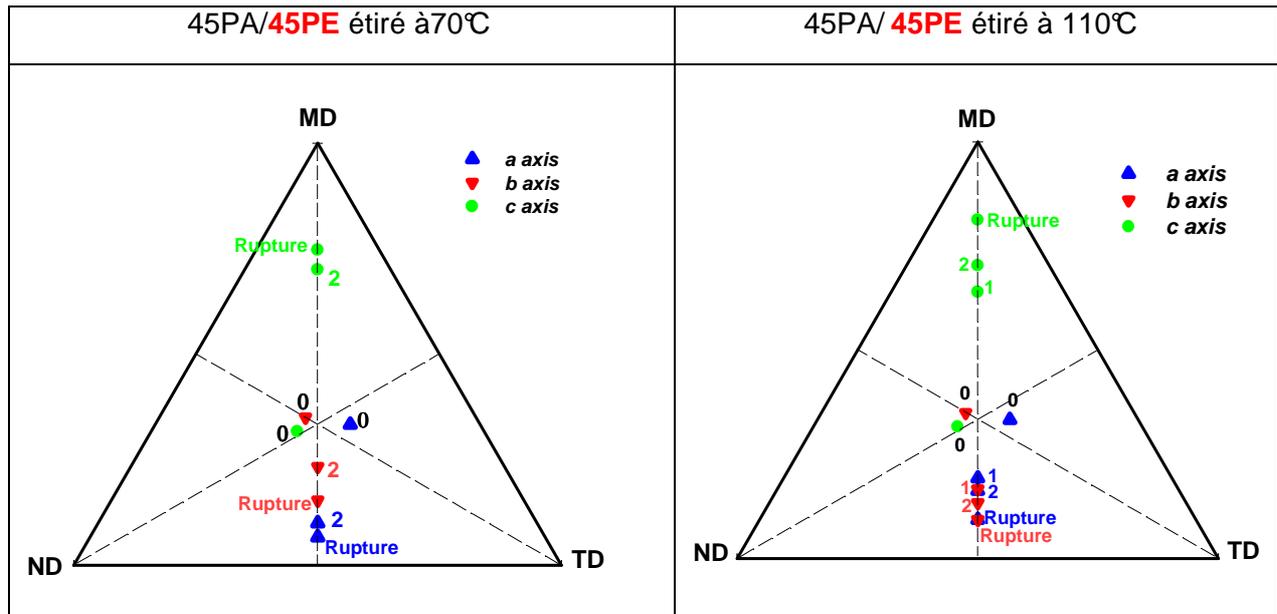


Fig. IV.30: Orientation des axes cristallins dans le multicouche 45PA/45PE45 étiré à différentes températures en relation avec les matériaux parents

Par ailleurs, la composition du multicouche a globalement peu d'incidence sur l'orientation de la phase cristalline du PE, comme reporté sur la figure IV.31.

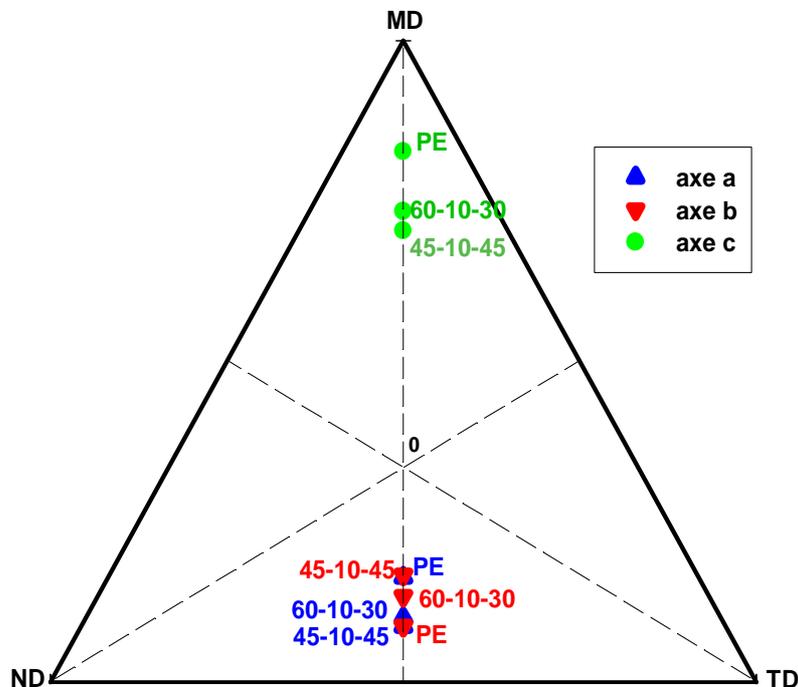


Fig. IV.31: Incidence de la composition des multicouches sur l'orientation des axes cristallographiques du PE pour les matériaux étirés à 110°C et $\epsilon=2$

Qu'ils soient seuls ou en multicouches, le PE et le PA6, sollicités en traction uniaxiale, présentent des comportements similaires et ne sont pas affectés par l'ajout de l'un ou l'autre des matériaux. Ceci montre que chacun des deux polymères se déforme en activant les mêmes mécanismes de plasticité qu'ils soient en structures mono- ou multicouches. Ceci explique que le comportement des multicouches soit correctement décrit à l'aide d'une simple loi des mélanges prenant en compte uniquement les comportements des polymères parents.

Certains travaux évoqués dans la littérature soulignent des changements radicaux de mécanismes de déformation de certains polymères agencés en structures multicouches [Sch69][Shi93a][Shi93b]. Shin et al, dans leur étude sur des multicouches constitués de copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) et de polycarbonate (PC), ont noté une transition fragile- ductile en diminuant l'épaisseur du SAN depuis 25 à 1 μm [Shi93a][Shi93b].

Dans la gamme d'épaisseurs exploitées, il n'est pas mis en évidence de modifications de mécanismes de déformation. Il convient cependant de noter que dans la situation présente, le contraste de ductilité entre les matériaux associés n'est pas aussi marqué que dans le cas du complexe PC/SAN.

- Le comportement mécanique en traction uniaxiale des multicouches est intermédiaire entre celui des matériaux parents. Une simple loi de mélange des comportements de PA6 et de PE suffit pour décrire le comportement mécanique en traction uniaxiale des films multicouches. La rupture est gouvernée par le PA6 et n'est pas affectée par la présence de PE.
- L'étude par diffraction des rayons X de l'évolution structurale avec l'étirage met en évidence dans le cas du PA6 seul l'orientation de l'axe des chaînes dans la direction de sollicitation, ainsi que la diminution des phases β et γ au profit de la phase α . Ces phénomènes sont corroborés qualitativement dans les structures multicouches.
- La spectroscopie infrarouge permet de quantifier plus précisément cette évolution structurale et l'orientation des matériaux. Elle révèle notamment l'occurrence des mêmes transitions de phases induites mécaniquement dans le PA6, indépendamment de la composition du multicouche. Dans le cas du PE, cette technique a permis de mettre en évidence des orientations similaires quelle que soit la composition du complexe. Ceci confirme que les mêmes mécanismes de déformation sont mis en jeu dans les films mono- et multicouches sollicités en traction uniaxiale.
- Les données mécaniques et d'analyse structurale sont de ce point de vue en excellent accord.

Références bibliographiques

- [Col04]: K. C. Cole, C. Depecker, M. Jutigny, J-M Lefebvre, P. Krawczak, *Biaxial deformation of PA6: Assessment of oriented PA6 by means of infrared trichroism*, **Polym. Eng. Sci.**, 44 (2), **2004**, 231-240.
- [Fer99]: V. Ferreiro, *Etude par microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans les polymères à liaisons H*, **Thèse**, Université de Lille 1, **1999**.
- [Fer04]: V. Ferreiro, C. Depecker, J. Laureyns, G. Coulon, *Structure and morphologies of cast and plastically, strained polyamide 6 films as evidenced by confocal Raman microspectroscopy and atomic force microscopy*, **Polym.**, 45, **2004**, 6013-6026.
- [Gau95]: V. Gaucher-Miri, *Etude de la plasticité des polyéthylènes en traction uniaxiale*, **Thèse**, Université de Lille 1, **1995**.
- [Hua04]: C.H. Huang, J.S. Wu, C.C. Huang, *Predicting the permeability and tensile behavior of high density polyethylene/tie/polyamide6 three-layer films*, **Polym. Int.**, 53, **2004**, 2099-2106.
- [Kim84]: Y.J. Kim, C.D. Han, B.K. Song, E. Kouassi, *Mechanical and Transport properties of coextruded films*, **J. Appl. Polym. Sci**, 29, **1984**, 2359-2382.
- [Mir07]: V. Miri, O. Persyn, J.M. Lefebvre, R. Séguéla, A. Stroeks, *Strain induced disorder-order crystalline phase transition in nylon 6 and its miscible blends*, **Polym.**, 48(17), **2007**, 5080-5087.
- [Mur91]: N. S. Murthy, S.A. Curran, S.M. Aharoni, H. Minor, *Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6*, **Macro.**, 24, **1991**, 3215-3220.
- [Pen98]: L. Penel-Pierron, *Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène : cas des copolymères éthylène/ alcool vinylique et du polyamide 6*, **Thèse** Université de Lille 1, **1998**.
- [Pen01]: L. Penel, R. Séguéla, J-M. Lefebvre, V. Miri, C. Depecker, M. Jutigny, J. Pabiot, *Structural and mechanical behaviour of nylon 6 Part2. Uniaxial and biaxial drawing*, **J. Polym. Sc.:** part B: Polym. Phys., **2001**, 39, 1224-1236.
- [Per04]: O. Persyn, *Comportement mécanique et évolution structurale induite dans des mélanges à base de PA6*, **Thèse**, Université de Lille 1, **2004**.

- [San98]: S. Sanchez- Valdes, I. Yanez-Flores, L.F. Ramos de Valle, O.S. Rodriguez-Fernandez, F. Orona-Villareal, M. Lopez-Quintanilla, *Fusion bonding of maleated polyethylene blends to polyamide 6*, **Polym. Eng. Sci.**, 38, **1998**, 127-133.
- [Sch69]: W.J. Schrenk, T. Alfrey, *Some physical properties of multilayered films*, **Polym. Eng. Sci.**, 9 (6), **1969**, 393-399.
- [Shi93a]: E. Shin, A. Hiltner, E. Baer, *The damage zone in microlayer composites of polycarbonate and styrene-acrylonitrile*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 47, **1993**, 247-267.
- [Shi93b]: E. Shin, A. Hiltner, E. Baer, *The brittle-to-ductile transition in microlayer composites*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 47, **1993**, 269-288.
- [Ste58]: R.S. Stein, *The X-ray diffraction, birefringence, and infrared dichroism of stretched polyethylene. II. Generalized uniaxial crystal orientation*, **J. Polym. Sci.**, XXXI, **1958**, 327-334.
- [Tod93]: A. Toda, *Oscillation and instability of neck propagation in poly(ethylene terephthalate) films*, **Polym.**, 34 (11), **1993**.

CHAPITRE V

Etude du comportement en traction
biaxiale de structures multicouches
à base de PA6 et de PE

Le biétirage à l'état solide, couramment employé dans l'industrie de l'emballage alimentaire [Fan00][Ng00], est un moyen de renforcer les propriétés mécaniques et de barrière aux gaz [Sal86][Tar90]. Dans la littérature, les études menées sur les polymères semi-cristallins ont montré que l'aptitude au biétirage est fonction du type de polymère considéré. Les polyoléfines sont facilement biétirables avec une température optimale proche du point de fusion et des taux de déformation pouvant atteindre facilement 6*6 [Ada71]. En revanche, les polymères à liaisons hydrogène présentent une faible aptitude à la mise en forme par biétirage, et ce, d'autant plus que l'on s'approche de leur température de fusion. La présence d'une structure en feuillets, comme la forme α du PA6, serait à l'origine de ce comportement singulier [Ség98][Ség99][Pen01][Per04]. Aussi, pour optimiser le biétirage du PA6, il est nécessaire de remplir les conditions suivantes:

- privilégier la présence de phase mésomorphe dans l'échantillon initial,
- utiliser une température suffisamment élevée pour favoriser la mobilité moléculaire mais assez basse pour limiter la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ induite thermiquement et mécaniquement [Pen01].

Dans le cas du PA6 sous forme β , la gamme de température optimale est située entre 100 et 130°C. Notons toutefois que même dans ces conditions, les taux de déformation atteints demeurent faibles et sont de l'ordre de $\varepsilon_1 * \varepsilon_2 = 1*1$ [Pen01][Per04].

L'objectif dans ce chapitre est d'étudier l'incidence de l'ajout du PE sur le comportement au biétirage du PA6. Dans une première partie, le comportement biaxial simultané des différentes structures multicouches est évalué en relation avec celui des polymères parents. Puis, un suivi de l'évolution structurale et de l'orientation des chaînes macromoléculaires avec la déformation est réalisé dans chaque couche en vue d'améliorer la compréhension des mécanismes de déformation mis en jeu.

V.1. Comportement mécanique biaxial des multicouches à base de PA6 et de PE

V.1.1. Le PA6

Le comportement mécanique du PA6 en traction biaxiale entre 80 et 120°C est présenté sur la figure V.1-a. Exceptée la chute du niveau de contrainte au seuil d'écoulement, l'augmentation de la température a peu d'incidence sur l'aptitude au biétirage du PA6 : le taux de biétirage maximal obtenu est de l'ordre de 0.8 *0.8 à 110°C. Macroscopiquement, quelle que soit la température de déformation, le biétirage simultané du PA6 s'accompagne de la formation de strictions dans les deux directions de sollicitation comme illustré sur la figure V.2. Le développement de ces hétérogénéités de déformation peut être à l'origine de la faible biétirabilité de ce matériau.

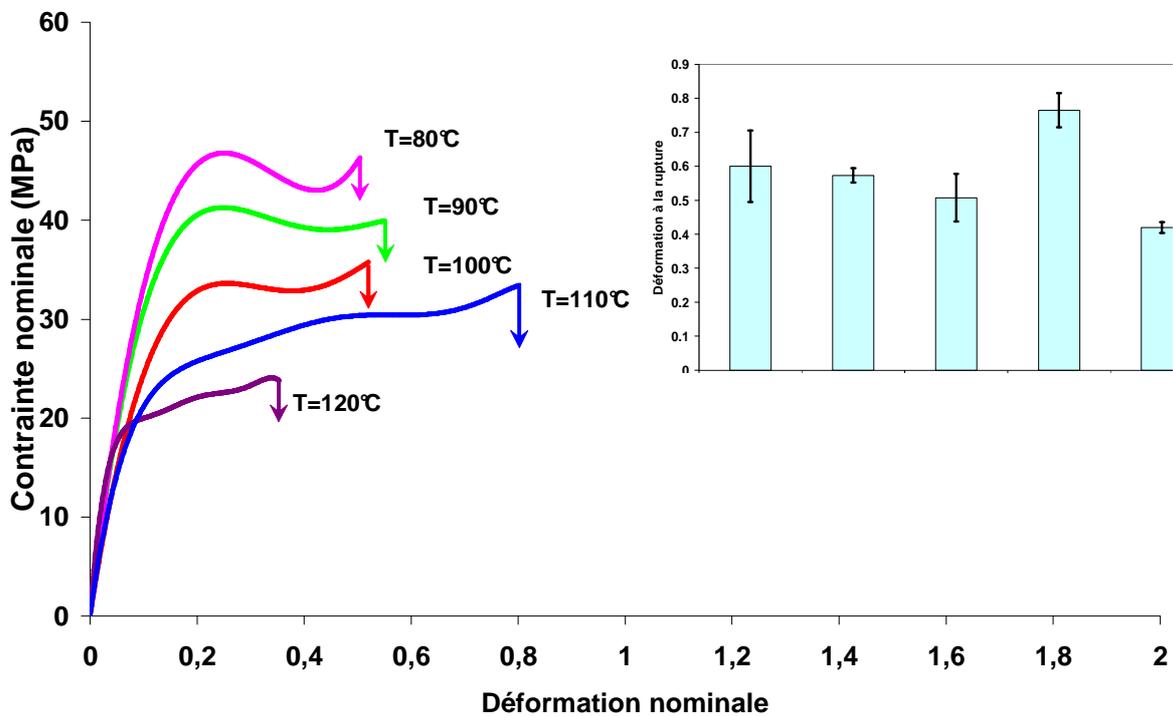


Fig. V.1: Effet de la température sur le comportement mécanique en biétirage simultané du PA6

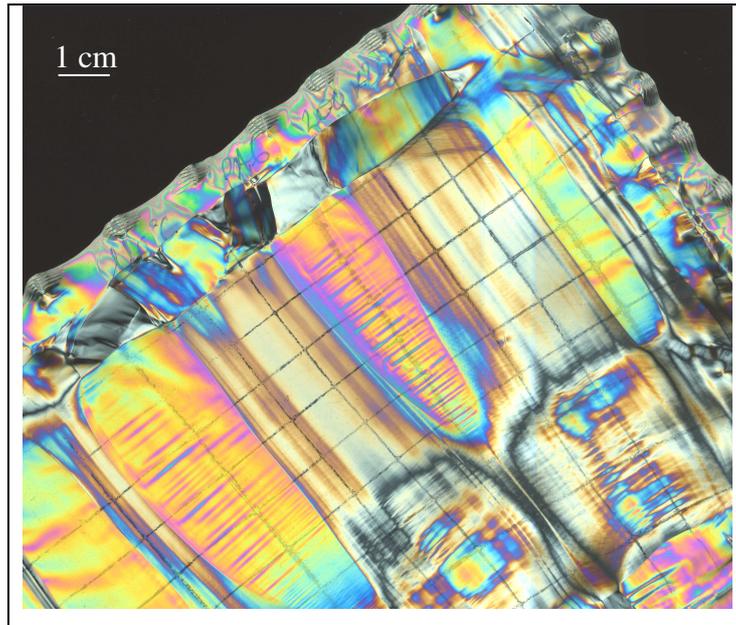


Fig. V.2: Photographie du PA6 biétiré à 110°C ($\varepsilon_1 * \varepsilon_2 = 0.8 * 0.8$)

Comme illustré sur la figure V.3, l'épaisseur n'a pas d'incidence majeure sur le comportement au biétirage du PA6. En effet, les courbes σ - ε enregistrées sur des films d'épaisseur 100 et 45 μm sont similaires, avec en particulier un allongement à rupture équivalent.

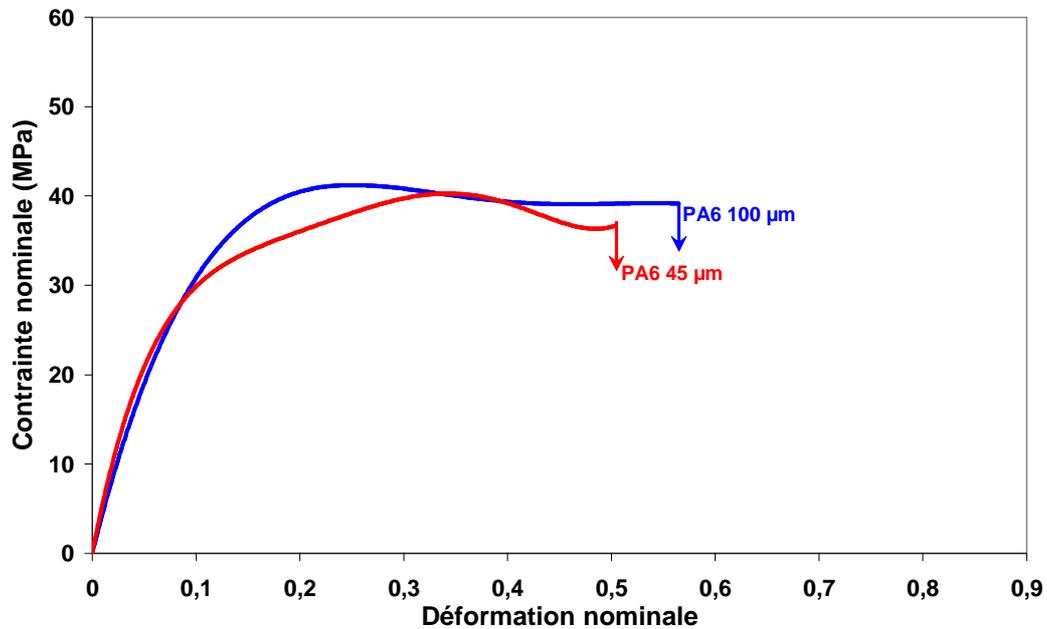


Fig. V.3: Effet de l'épaisseur sur la biétirabilité du PA6 à 90°C

Remarque:

Outre la phase cristalline initiale, l'aptitude au biétirage dépend de la morphologie du film. En effet, des études menées sur du PA6 majoritairement sous forme β ont clairement montré une biétirabilité plus faible des films en présence de sphérolites [Pen01]. Aussi, comparativement aux résultats des études précédentes [Pen98][Per04], la biétirabilité particulièrement faible des films analysés dans ce travail est probablement liée à la présence de sphérolites de taille importante, comme montré dans le chapitre III.

V.1.2. Le PE

Le comportement au biétirage du PE est présenté sur la figure V.4 pour différentes températures. Contrairement au PA6, le PE est caractérisé par des niveaux de contrainte nettement plus faibles et des taux de déformation à la rupture relativement importants, et ce d'autant plus que l'on s'approche de son point de fusion. A 120°C, le film de PE étant quasiment fondu, les essais n'ont pas pu être exploités.

Par ailleurs, dans la gamme de température étudiée, le comportement du PE est caractérisé par une déformation homogène : aucune striction ne se développe dans le film au cours de l'essai comme en témoigne la photographie de la figure V.5.

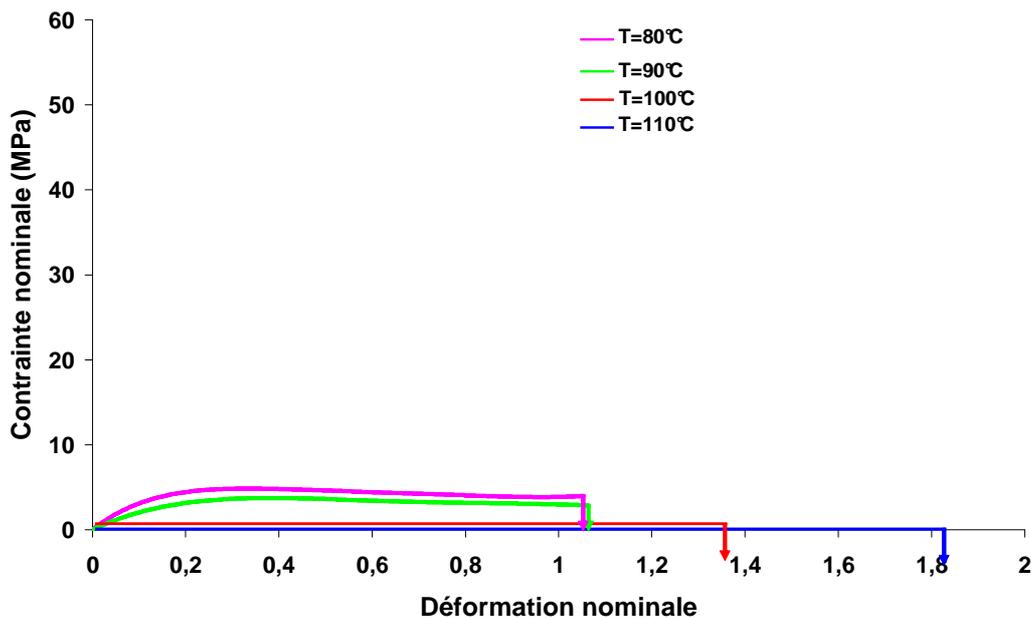


Fig. V.4: Effet de la température sur le comportement mécanique au biétirage du PE

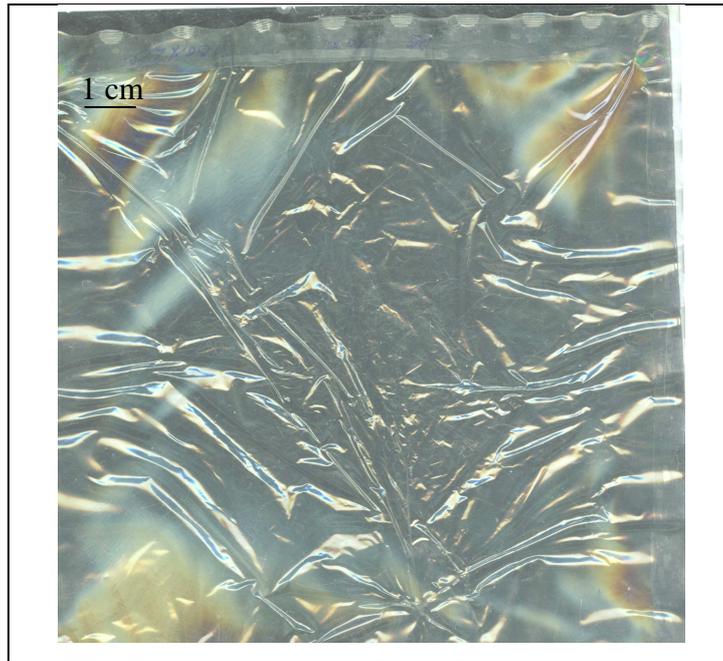


Fig. V.5: Photographie du PE biétiré à 110°C ($\epsilon_1 * \epsilon_2 = 1.8 * 1.8$)

V.1.3. Les multicouches

La figure V.6 illustre le comportement au biétirage des différents multicouches comparativement aux matériaux parents à 100°C. Quelle que soit la température de déformation, le comportement mécanique des films multicouches est intermédiaire entre ceux des polymères parents. Comme en traction uniaxiale, les niveaux de contraintes augmentent avec la proportion de PA6 dans la structure multicouche. En revanche, on constate que l'allongement à la rupture, ϵ_{rupt} , augmente en présence de PE, d'autant plus que l'épaisseur relative de PE est importante, et ce indépendamment de la température (figure V.7). En effet, dès 80°C, on constate que les taux de déformation atteints dans les structures multicouches sont déjà plus élevés que ceux du PA6 seul.

Aussi, le comportement à la rupture en traction biaxiale n'est pas gouverné par le PA6, contrairement à l'étirage uniaxial.

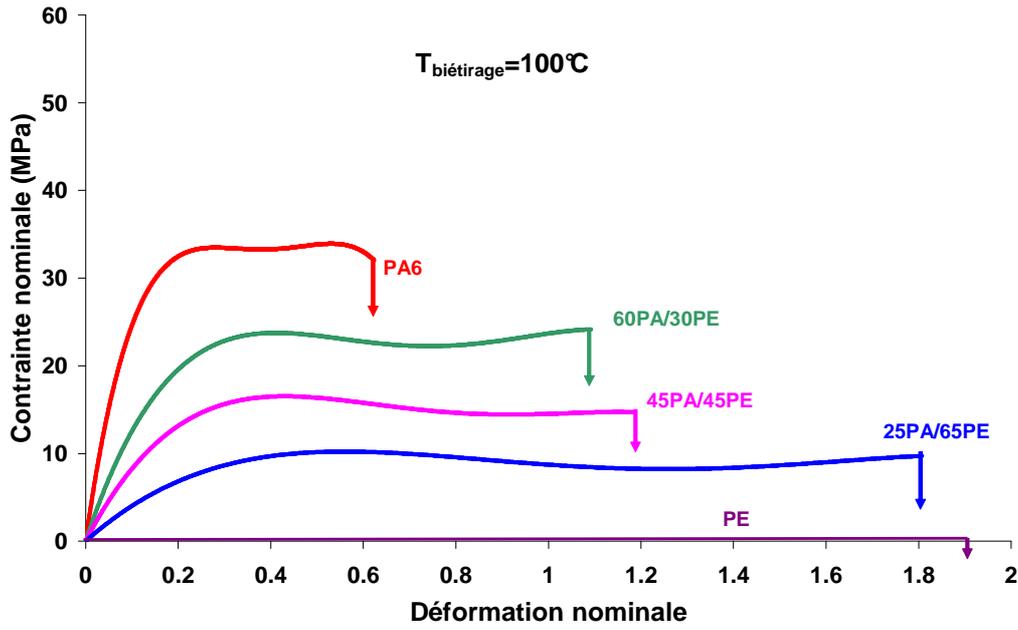


Fig. V.6: Influence de la composition des multicouches sur le comportement biaxial du PA6 à 100°C

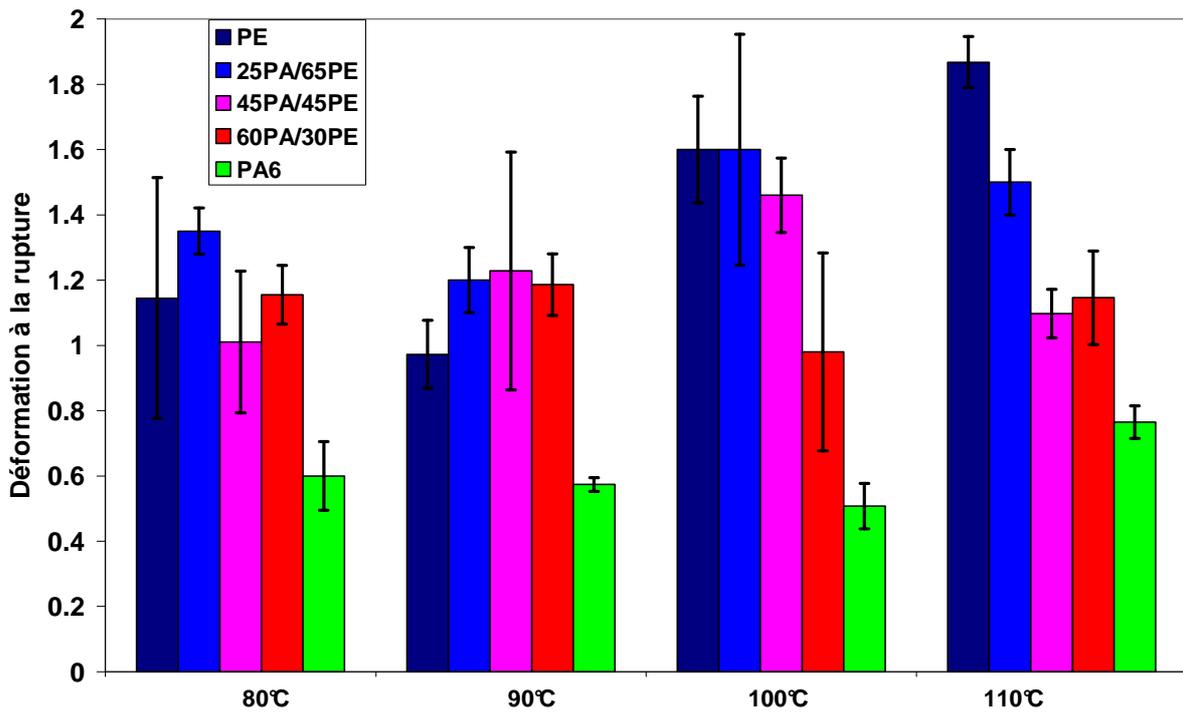


Fig. V.7: Influence de la température sur la biétirabilité des structures multicouches en comparaison avec les polymères parents

Au cours du biétirage, aucun délaminage n'a été observé macroscopiquement et ce, quels que soient le multicouche et la température d'étirage considérés. De plus,

macroscopiquement, comme le PE, l'ensemble des multicouches tend à se déformer de façon homogène, et ce quelle que soit la température (figure V.8).

L'ensemble de ces observations suggère que la présence de PE modifie les modes de déformation du PA6 dans le multicouche sollicité en traction biaxiale.

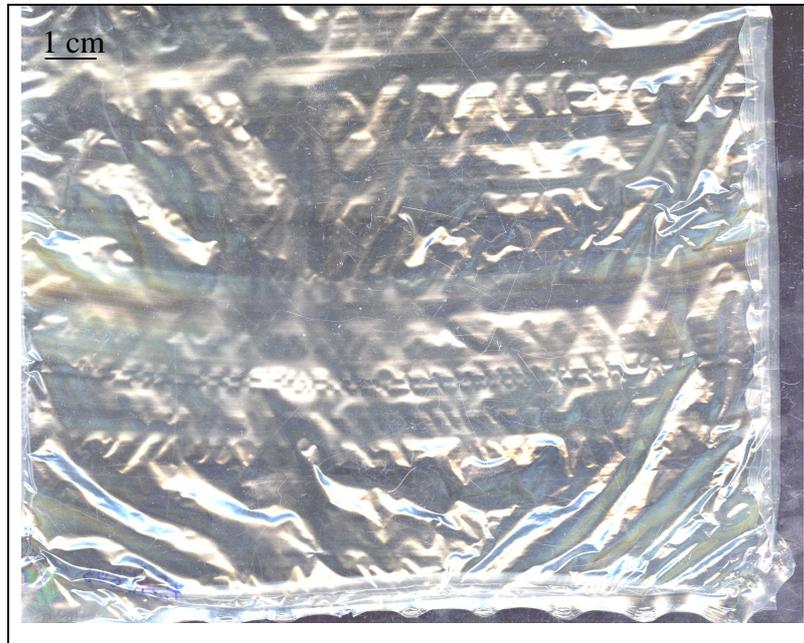


Fig. V.8: Photographie du multicouche 45PA/45PE biétiré à 110°C ($\epsilon_1 * \epsilon_2 = 1.0 * 1.0$)

De façon complémentaire, l'incidence de l'épaisseur de la couche de PEG-AM sur la biétirabilité des multicouches a également été étudiée. Le tableau V.1 regroupe les valeurs des déformations à rupture ϵ_{rupt} en fonction de l'épaisseur de liant dans le cas du multicouche PA45/PE45 déformé à 90°C. Notons qu'aucun délaminage n'a été observé, même en absence de liant. Aux dispersions expérimentales près, on constate que la biétirabilité est quasi-indépendante de l'épaisseur de la couche de liant. Il est, de surcroît, intéressant de souligner qu'une simple adhésion d'origine électrostatique entre les deux polymères suffit pour améliorer la biétirabilité du PA6. En effet, rappelons que ϵ_{rupt} moyen du PA6 seul biétiré dans les mêmes conditions n'est que de 0,6*0,6. Notons que dans le cas où les deux couches sont désolidarisées préalablement à la déformation, les taux de biétirage obtenus sont alors similaires à ceux du PA6 seul.

$T_{\text{biétirage}}=90^{\circ}\text{C}$	Épaisseur de la couche de liant (μm)		
	0	5	10
$\epsilon_{\text{max PA45/PE45}}$	$1.4*1.4 \pm 0.1$	$1.6*1.6 \pm 0.3$	$1.8*1.8 \pm 0.4$

Tableau V.1: Influence de l'épaisseur de la couche de liant PE-gAM sur la biétirabilité ($\epsilon_{\text{max PA6}}=0.6*0.6$ à cette température)

V.2. Caractérisation sommaire de la morphologie des films biétirés

La figure V.9 représente la morphologie de la surface du film de PA6 déformé à 110°C à $\epsilon_1*\epsilon_2=0,1*0,1$. Un affaissement du cœur des sphérolites est mis en évidence dès les faibles taux de déformation ce qui semble indiquer que la déformation biaxiale s'initie préférentiellement dans ces régions, ce qui est en accord avec des résultats obtenus sur des films polybutadiène-1 de morphologie initiale sphérolitique [Haa69].

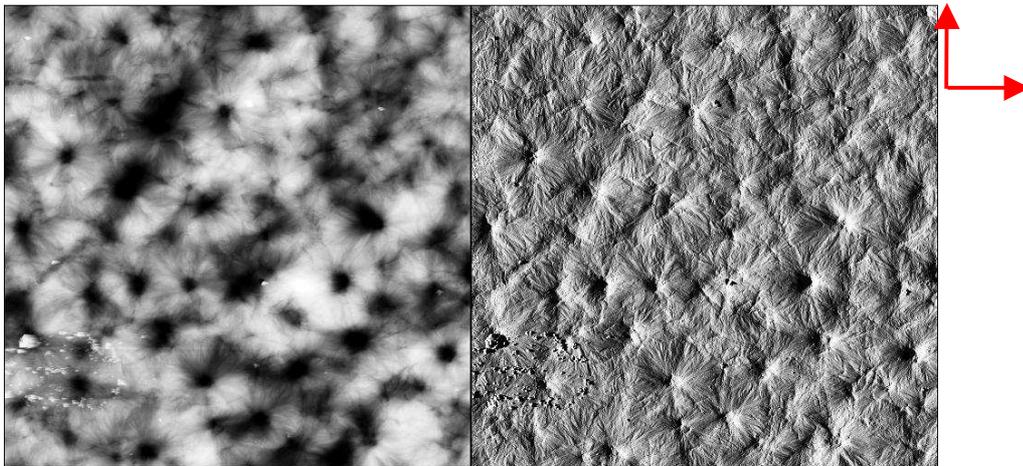


Fig. V.9: Image AFM en mode hauteur et amplitude $25*25 \mu\text{m}^2$ du PA6 biétiré à $T= 110^{\circ}\text{C}$, $\epsilon_1*\epsilon_2=0.1*0.1$. $Z_{\text{range}}= 1000 \text{ nm}$. $R_q= 72,4 \text{ nm}$

A plus petite échelle, des fractures concentriques autour du cœur des sphérolites semblent être mises en évidence, comme présenté sur la figure V.10.

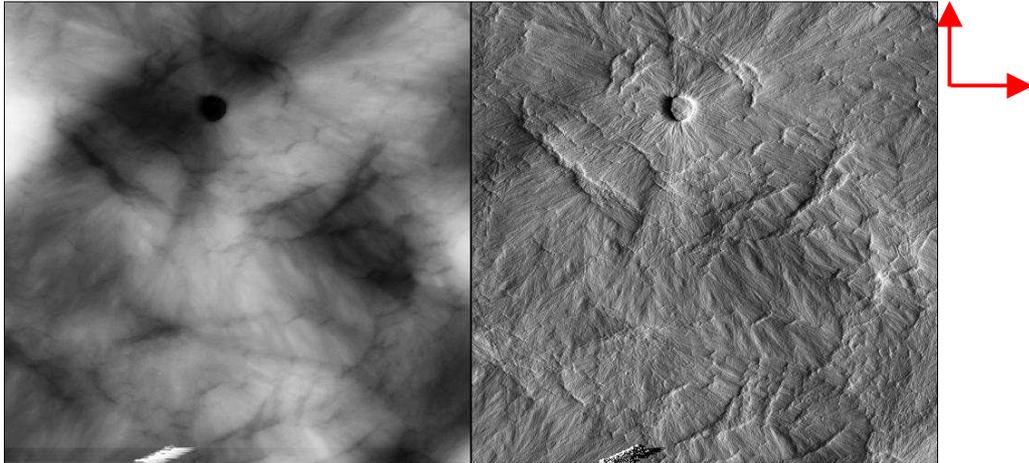


Fig. V.10: Image AFM en mode hauteur et amplitude $5*5 \mu\text{m}^2$ du PA6 biétiré à $T= 110^\circ\text{C}$,
 $\varepsilon_1*\varepsilon_2=0.1*0.1$. Zrange= 1000 nm. $R_q= 81,9 \text{ nm}$

Avec l'augmentation du taux de biétirage, la croissance de la rugosité semble indiquer que l'affaissement des cœurs des sphérolites progresse et se propage dans les zones adjacentes, aboutissant alors à la morphologie présentée sur la figure V.11. Il est à noter que ce type de morphologie est également observé sur le PA6 des structures multicouches biétirées jusqu'à la rupture (Figure V.12).

Une étude plus approfondie est indispensable pour améliorer la compréhension des mécanismes de déformation à l'origine de cette morphologie. A l'issue de ce travail prospectif, on peut toutefois conclure que la morphologie à rupture du PA6 qu'il soit seul ou en structure multicouche est similaire (Fig. V.12).

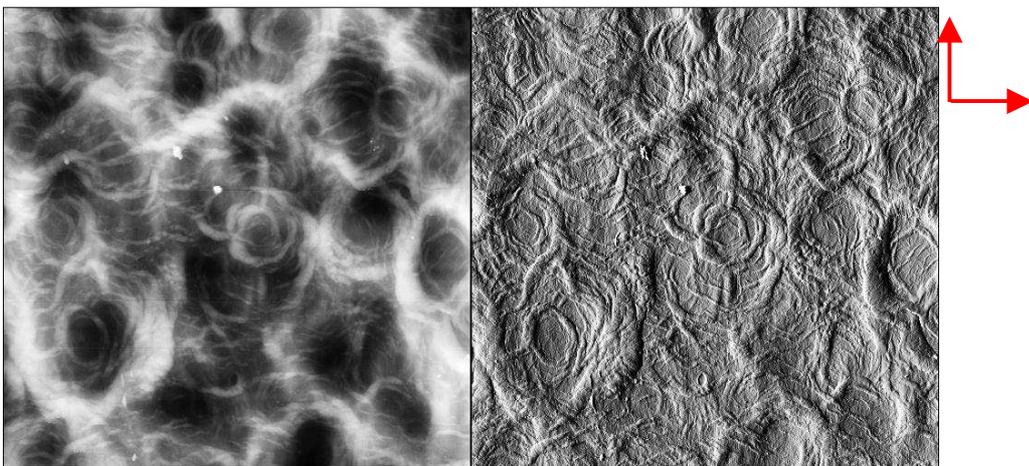


Fig. V.11: Image AFM en modes hauteur et amplitude $25*25 \mu\text{m}^2$ du PA6 biétiré à $T= 110^\circ\text{C}$,
 $\varepsilon_1*\varepsilon_2=1.0*1.0$; Zrange= 1000 nm

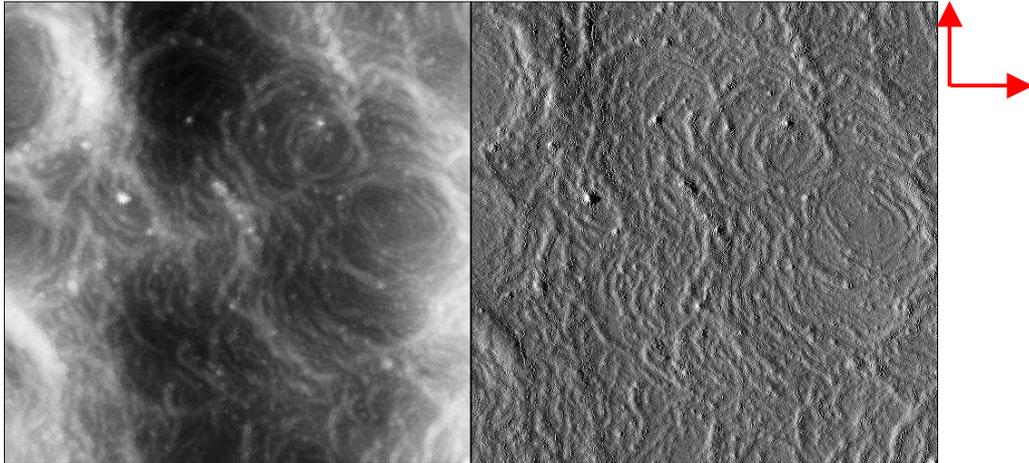


Fig. V.12: Image AFM en modes hauteur et amplitude $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ du PA6 du multicouche biétiré à $T=110^\circ\text{C}$, $\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 = 1.5 \times 1.5$; $Z_{\text{range}} = 1000 \text{ nm}$

V.3. Evolution structurale des films multicouches au cours du biétirage

V.3.1. Etude qualitative par diffraction des rayons X

Les figures V.13 et V.14 présentent les clichés de diffraction des rayons X, vues de face et de profil, du PE et du PA6 biétirés simultanément à 110°C jusqu'au taux de déformation maximal. Ces clichés mettent en évidence une texture différente de celle observée en traction uniaxiale. En effet, la déformation biaxiale est à l'origine d'une orientation planaire, indépendamment du type de matériau comme rapporté dans la littérature [Ada73][Ger91][Ség98][Kim98][Rhe99][Pen01][Rhe02a][Rhe02b][Rhe02c].

Dans le cas du PE biétiré (Fig. V.13), la vue de face révèle une distribution uniforme des plans (110) de la maille orthorhombique, perpendiculairement au plan du film. La vue de profil laisse apparaître une intensification de la raie (200) vers l'équateur révélant une orientation préférentielle des plans (100) dans le plan du film. Cette texture, en accord avec celle rapportée dans la littérature pour des taux de déformation équivalents, serait liée à l'activation préférentielle du système de glissement (100)[001], parallèle à l'axe des chaînes [Ger91].

Précisons que pour des taux de biétirage plus importants, la littérature rapporte le développement d'une double texture cristalline constituée des plans (100) et (110) orientés dans le plan du film [Ger91].

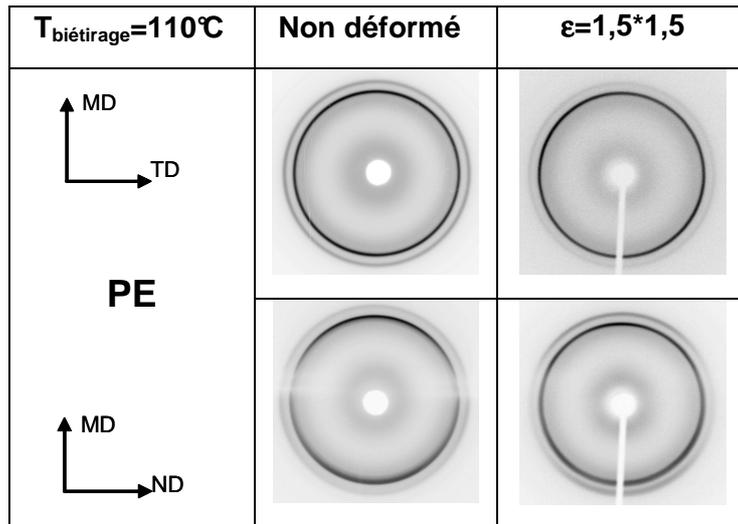


Fig. V.13: Clichés de diffraction du PE biétiré à 110°C à différents taux de déformation

Dans le cas du PA6, la vue de face présente un large anneau de diffraction (Fig. V.14). Les diffractogrammes correspondants enregistrés dans le plan équatorial en fonction du taux de biétirage (Fig. V.15-a) montrent l'émergence d'une raie à $2\theta \approx 20^{\circ}$, caractéristique des plans $(200)_{\alpha}$ et la diminution de la raie à $2\theta \approx 21^{\circ}$, attribuée aux plans $(001)_{\gamma}$. Quant à la vue de profil, celle-ci laisse apparaître une diffraction équatoriale située à 23° , caractéristique des plans $(002)_{\alpha}$ (Fig. V.15-b) et 4 arcs de diffraction en position diagonale qui ont été attribués à la diffraction de certains plans $(200)_{\alpha}$ [Per04]. Outre la formation de la phase α et la diminution de la phase γ avec la déformation, ces observations traduisent une distribution uniforme des plans $(200)_{\alpha}$ perpendiculairement au plan du film et une orientation des plans $(002)_{\alpha}$ dans le plan du film. Le développement de ce type de texture planaire telle que les plans contenant les liaisons H s'orientent dans le plan du film a déjà été observé dans des études précédentes [Pen01][Per04][Rhe99][Rhe02a] mais également pour d'autres polymères à liaisons H biétirés tels que l'EVOH et le PA11 [Ség98][Rhe02b].

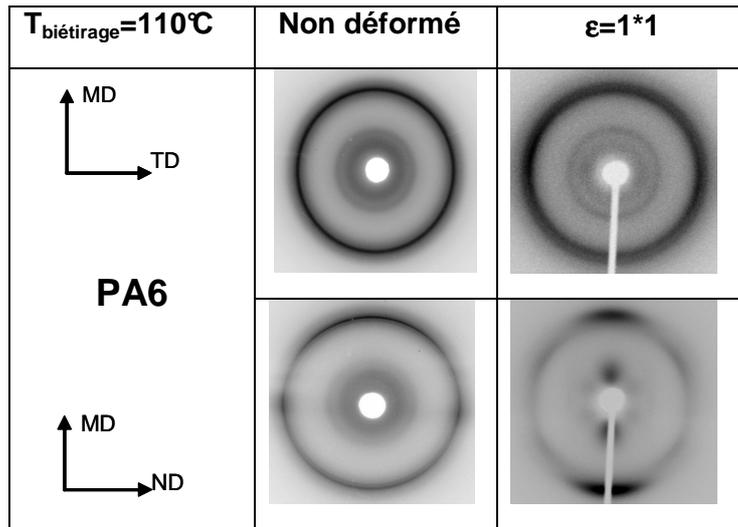
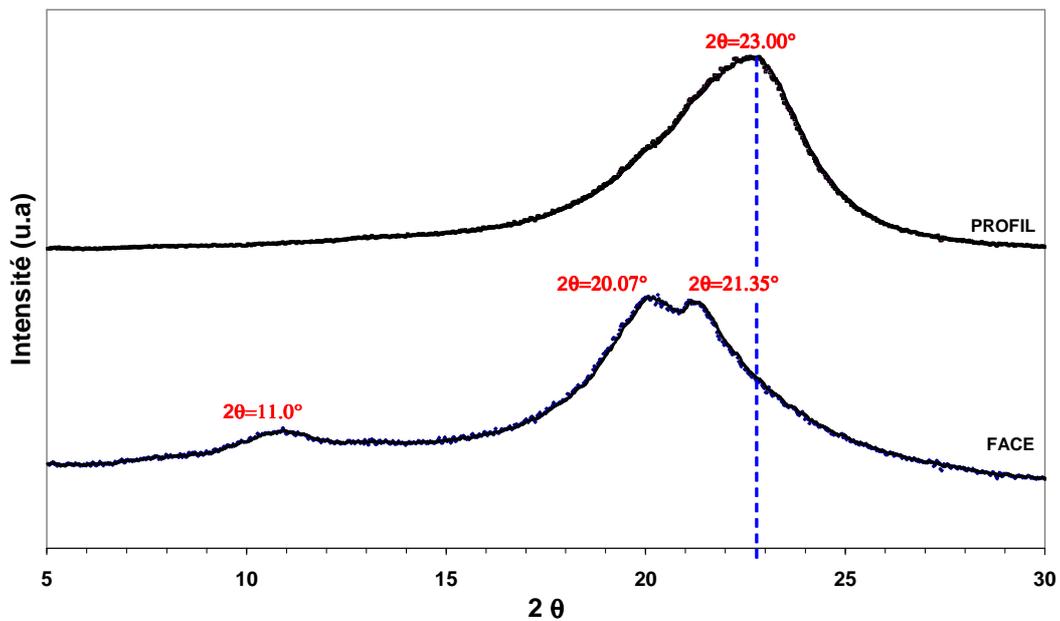
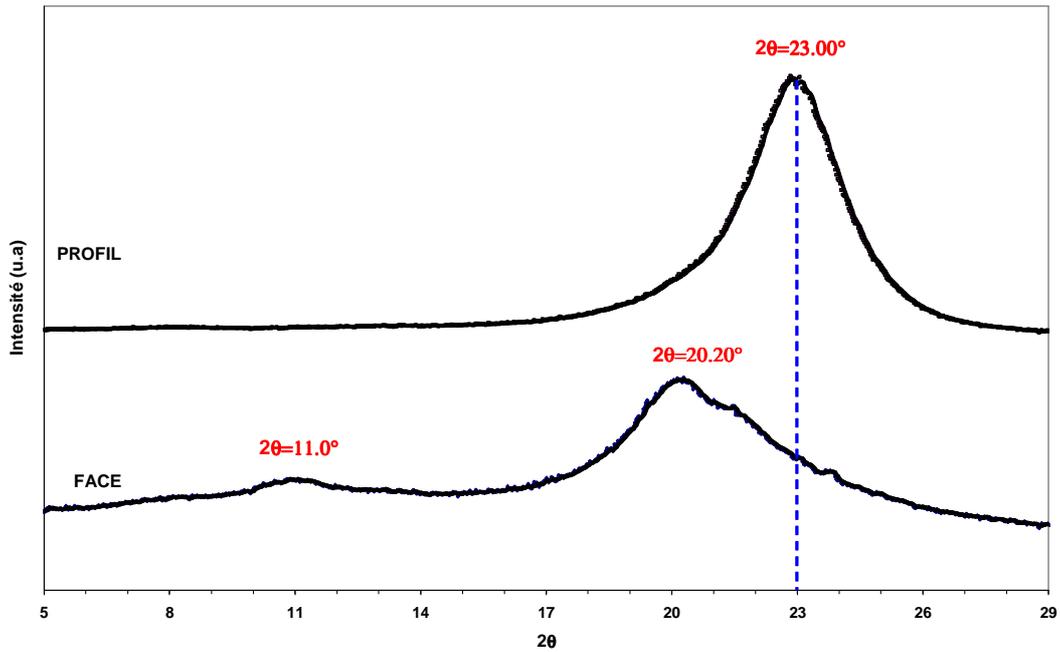


Fig. V.14: Clichés de diffraction du PA6 biétiré à 110°C à différents taux de déformation



(a)



(b)

Fig. V.15: Clichés de diffraction du PA6 biétiré à 110°C ; (a) $\epsilon_1 * \epsilon_2 \approx 0.5 * 0.5$ et (b) $\epsilon_1 * \epsilon_2 \approx 1.0 * 1.0$

L'évolution structurale par diffraction des rayons X des films multicouches biétirés simultanément à 110°C est présentée sur la figure V.16. Comme en traction uniaxiale, la superposition des raies de diffraction du PE et du PA6 rend difficile l'exploitation des clichés. Toutefois, pour un même taux de déformation, on peut remarquer sur les vues de profil que la diffraction équatoriale liée à la phase α du PA6 semble s'atténuer avec l'augmentation relative de PE.

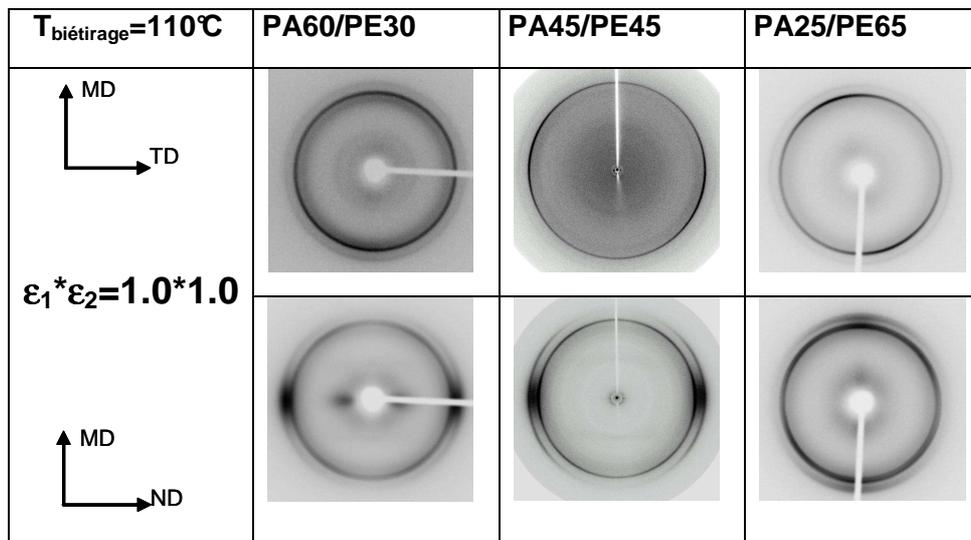


Fig. V.16: Clichés de diffraction des multicouches biétirés à 110°C à $\epsilon_1 * \epsilon_2 \approx 1.0 * 1.0$

Toutefois, à la rupture, il semblerait que la structure du PA6 biétiré en structure multicouche ou seul soit similaire. En effet, si l'on considère que l'évolution structurale est indépendante de la présence ou non de liant comme le suggère l'analogie des clichés des figures V.17-a et -b, le PA6 issu du film bicouche PA45/PE45 et le PA6 seul étirés jusqu'à la rupture (cf Fig. V.14) semblent présenter des changements de phases cristallines analogues. Ces éléments qualitatifs vont être reconsidérés ci-dessous.

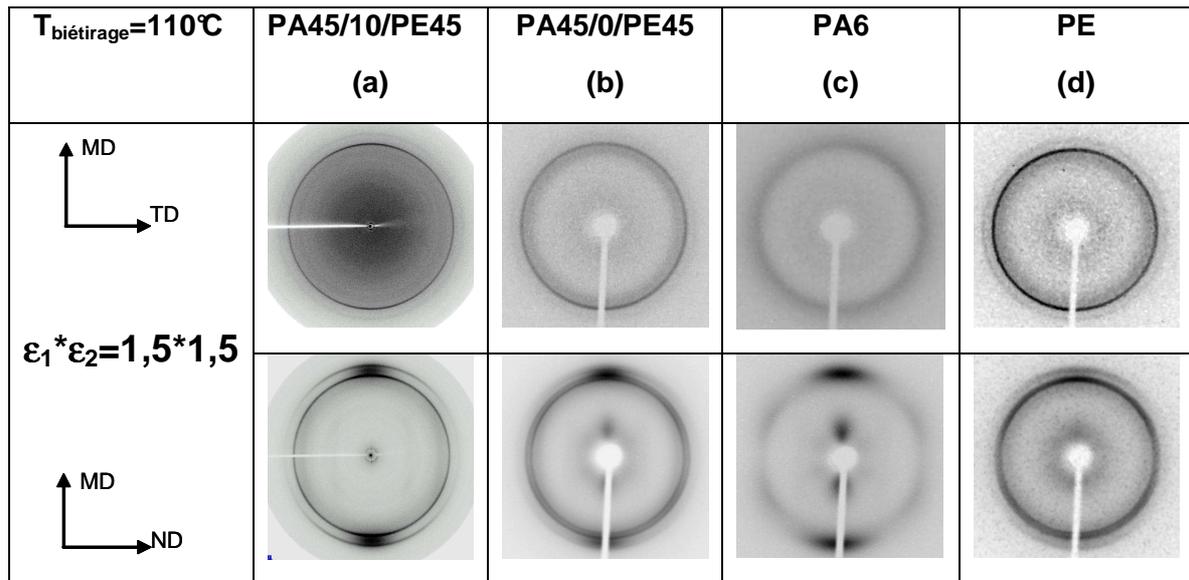


Fig. V.17: Clichés de diffraction du bi-couche PA45/PE45, du 45PA et du 45PE biétirés à 110°C
 $\epsilon_1 * \epsilon_2 \approx 1.5 * 1.5$

V.3.2. Etude quantitative par spectroscopie infrarouge

Afin de clarifier les tendances d'évolution structurale mises en évidence par diffraction des rayons X, la quantification des phases cristallines en présence est réalisée par spectroscopie infrarouge.

V.3.2.1. Cas du PA6 seul

V.3.2.1.1. Mise en évidence de transformations de phase

Sur la figure V.18 sont présentés les spectres S_M , S_T , S_N et S_0 du PA6 biétiré à 90°C à un taux de $\epsilon_1 * \epsilon_2 = 0.7 * 0.7$. La similitude des spectres S_M et S_T montre que le film a été biétiré équibiaxialement dans le plan. En revanche, la différence entre le spectre S_N et les deux

autres révèle le développement d'une texture planaire. En particulier, la bande à 930 cm^{-1} , qui est présente sur les spectres S_M et S_T et absente sur le spectre S_N , montre que l'axe de chaîne de la phase α se situe préférentiellement dans le plan du film.

Le spectre S_0 , calculé à partir des trois spectres, est utilisé pour suivre l'évolution structurale et quantifier les phases cristallines dans le PA6 en fonction des conditions de biétirage.

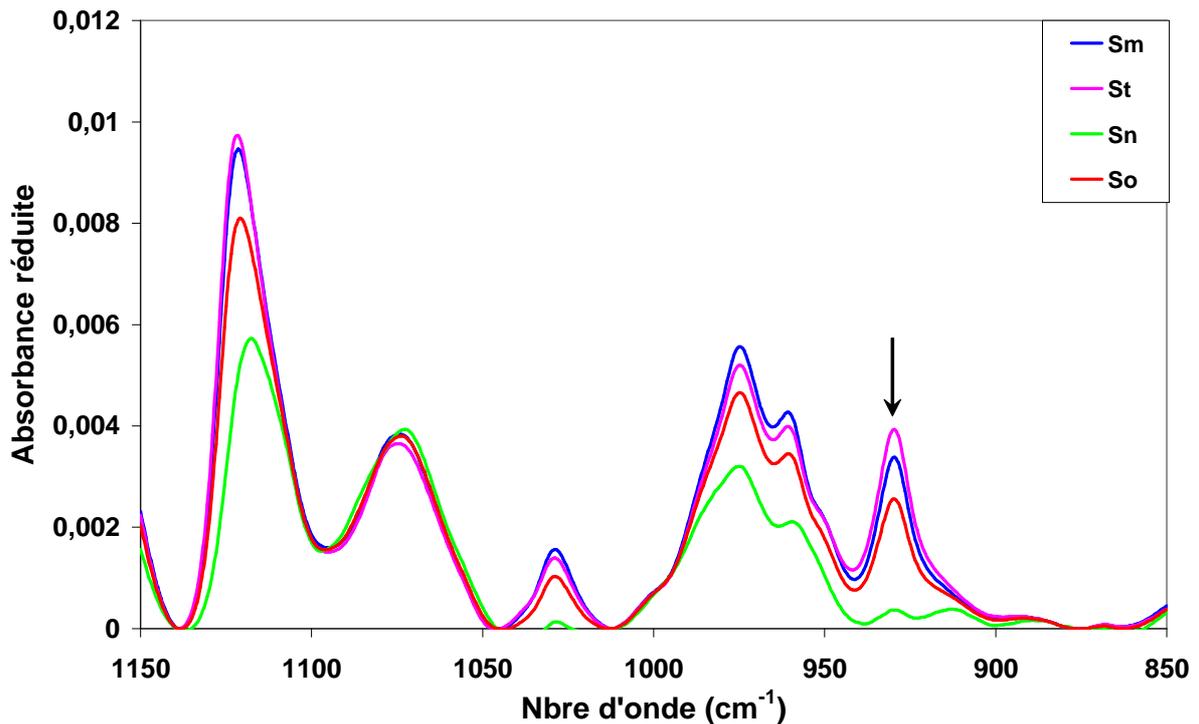


Fig. V.18: Spectres S_M , S_T et S_N du PA6 biétiré ($\epsilon_1 \cdot \epsilon_2 = 0.7 \cdot 0.7$) à 90°C

V.3.2.1.2. Incidence de la déformation sur les phases cristallines du PA6

L'effet de la déformation sur l'évolution structurale du PA6 est présenté sur la figure V.19. On note avec l'étirage, une diminution des bandes à 1000 et 975 cm^{-1} , caractéristiques des phases γ et β , accompagnée d'une intensification des bandes à 960 , 950 et 930 cm^{-1} , relatives à la phase α [Rot92][Vas01][Vas03][Col04]. Ceci met en évidence une réduction des phases β et γ au profit de la forme α induite mécaniquement pour le PA6 biétiré à 90°C , en accord avec les résultats de diffraction X précédents.

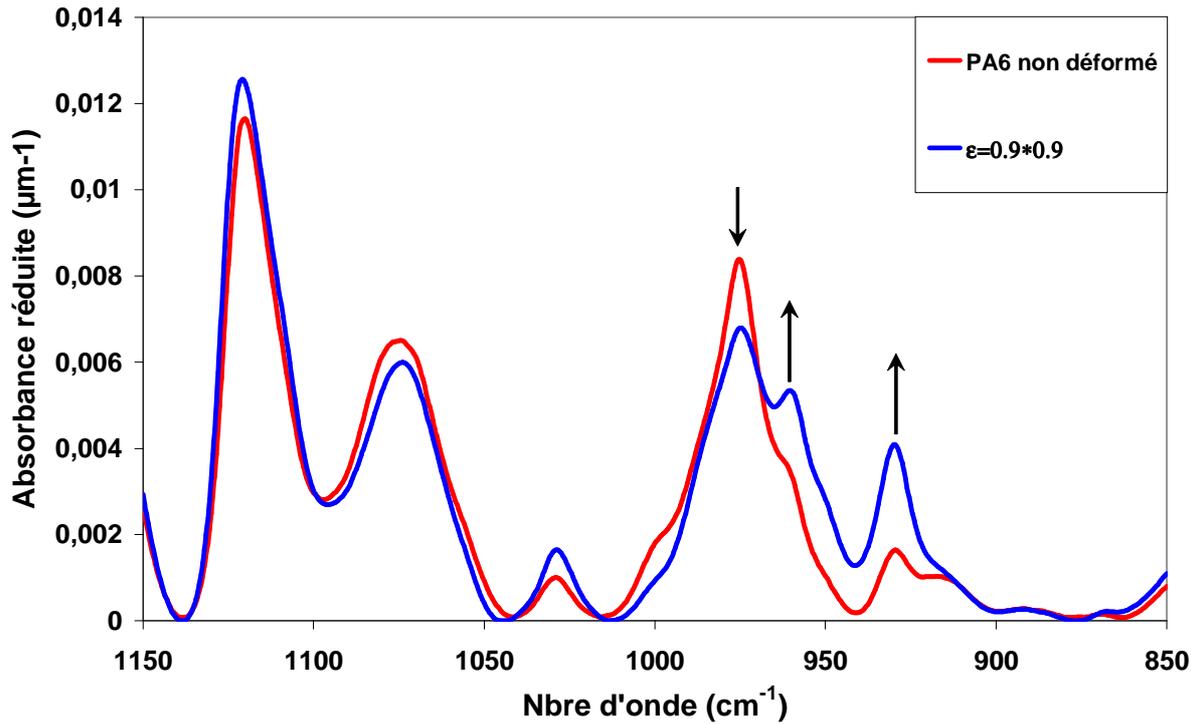


Fig. V.19: Spectres infrarouge du PA6 biétiré à 90°C à différents taux de déformation

Les influences du taux et de la température de biétirage sur les transitions cristallines du polyamide 6 sont représentées sur la figure V.20. Entre 90 et 110°C, les mêmes évolutions des phases cristallines du PA6 sont observées : la quantité de phase α augmente progressivement avec l'étirage tandis que la forme γ diminue dès les premiers stades de la déformation pour devenir indécélable bien avant la rupture, la phase β commençant à diminuer à partir de $\epsilon_1 * \epsilon_2 = 0,6 * 0,6$ seulement. Comme en traction uniaxiale (cf chap. IV), la superposition des transformations de phases $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ peut être à l'origine de la proportion constante de phase β dans l'échantillon dans le premier stade de la déformation ($\epsilon_1 * \epsilon_2 < 0,6 * 0,6$).

Notons, de plus, que la rupture du film se produit pour une même quantité de forme α , d'environ 30% quelle que soit la température de biétirage.

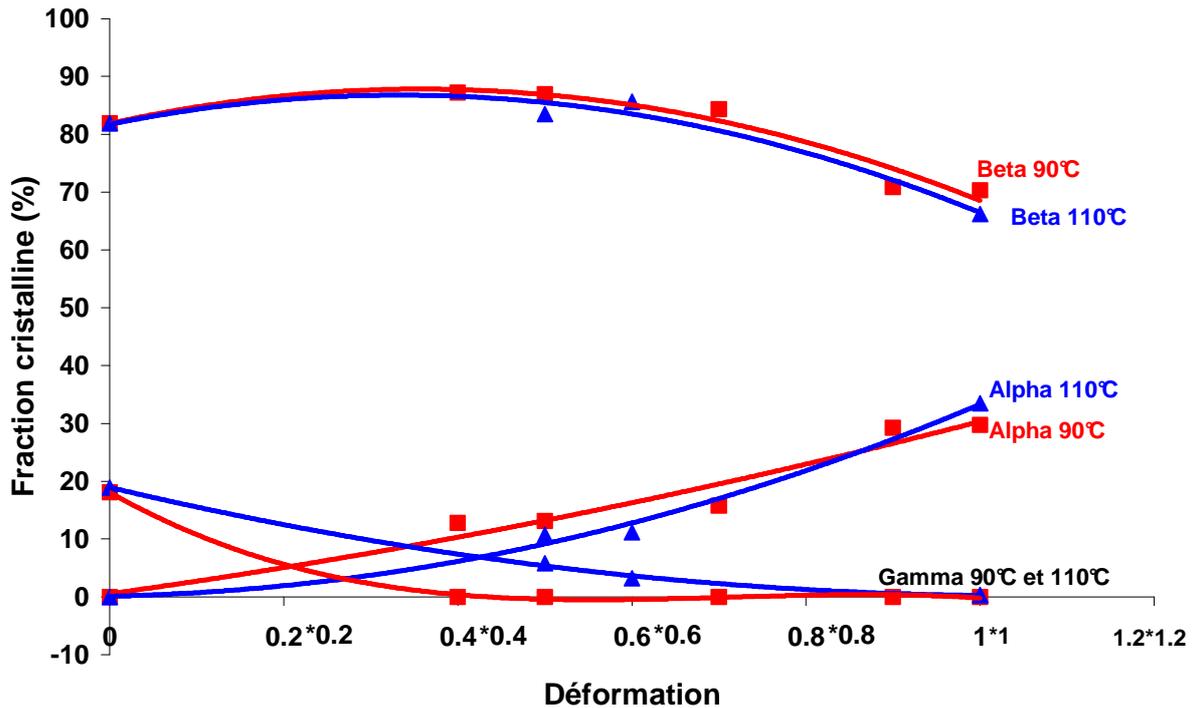
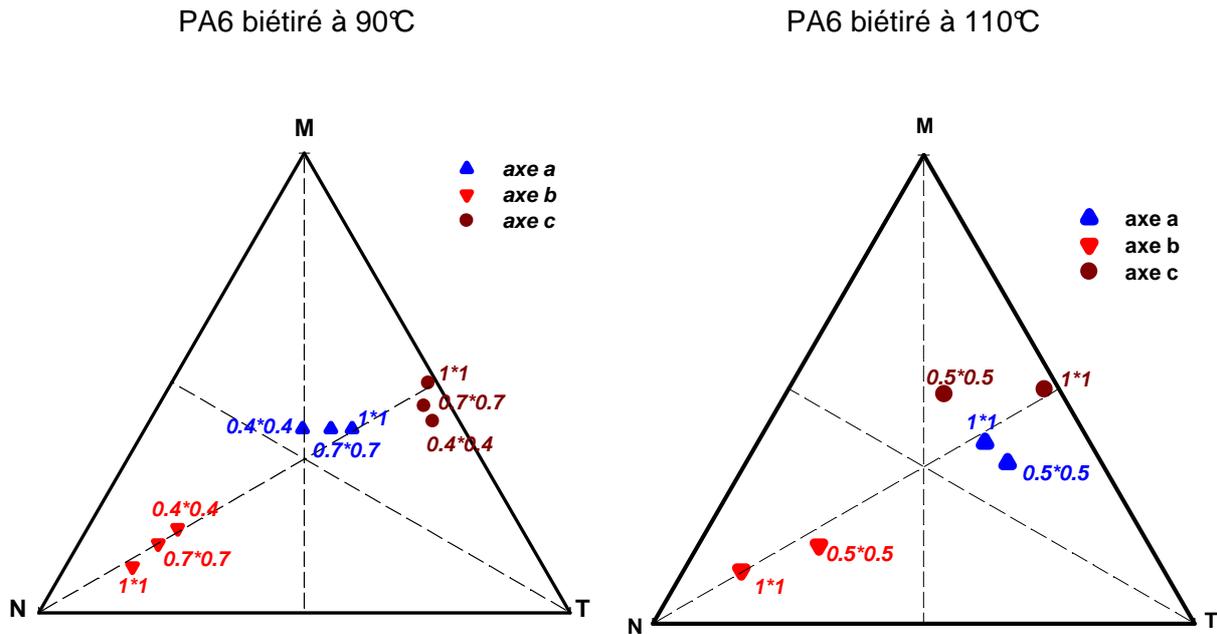


Fig. V.20: Quantification des phases cristallines en fonction de la déformation pour le PA6 biétiré à $T=90^{\circ}\text{C}$ et 110°C

Evolution de la texture cristalline :

Le suivi de l'orientation de la phase α avec la déformation est reporté sur la figure V.21 pour le PA6 biétiré à 90 et 110°C. Pour ces films biétirés, on remarque que tous les points tendent à s'aligner le long de la médiane entre les directions M et T, ce qui signifie que l'orientation de la phase α est plutôt équibiaxiale. L'axe de chaîne s'oriente dans le plan du film et l'axe b a tendance à s'orienter dans la direction N (épaisseur du film), ce qui indique que les plans contenant les liaisons H s'orientent progressivement dans le plan du film. Notons que dès les faibles taux de déformation, la phase α est déjà fortement orientée. Par ailleurs, l'augmentation de la température ne semble pas affecter l'orientation de la phase α . Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature [Jut00][Col04].



Fonctions d'orientation f_{ij} ($i= a, b, c ; J= M, T, N$) à 90°C									
$\epsilon^*\epsilon$	Axe c			Axe b			Axe a		
	M	T	N	M	T	N	M	T	N
0.4*0.4	0.30	-0.24	-0.06	0.13	-0.23	0.10	-0.43	0.47	-0.04
0.7*0.7	0.25	0.18	-0.43	-0.27	-0.28	0.55	0.03	0.10	-0.13
1*1	0.23	0.25	-0.48	-0.31	-0.35	0.66	0.09	0.10	-0.19

Fonctions d'orientation f_{ij} ($i= a, b, c ; J= M, T, N$) à 110°C									
$\epsilon^*\epsilon$	Axe c			Axe b			Axe a		
	M	T	N	M	T	N	M	T	N
0.5*0.5	0.24	-0.06	-0.18	-0.25	-0.17	0.42	0.02	0.22	-0.24
1*1	0.25	0.21	-0.46	-0.33	-0.34	0.67	0.08	0.13	-0.21

Fig. V.21: Orientation des axes cristallins de la phase α du PA6 biétiré à 90 et 110°C. Les chiffres portés à proximité des points (\bullet \blacktriangle \blacktriangledown) indiquent les taux de biétirage

V.3.2.2. Cas du PE seul

Les spectres mesurés dans le plan et l'épaisseur du film de polyéthylène biétiré simultanément à un taux d'environ $\epsilon_1\epsilon_2 \approx 1.5 \times 1.5$ à 90 °C sont présentés sur la figure V.22. La similitude des spectres S_M et S_T met clairement en évidence l'état de biétirage équilibré dans le plan du film. L'intensité nettement plus importante de la bande à 730 cm^{-1} dans la direction N traduit une orientation préférentielle de l'axe a de la maille du PE dans l'épaisseur du film, tandis que l'axe b a plutôt tendance à s'orienter dans le plan du film comme le suggère l'intensité légèrement plus élevée de la bande à 720 cm^{-1} sur les spectres S_M et S_T . En résumé, l'ensemble de ces données indique que l'axe de chaîne c s'oriente préférentiellement dans le plan du film avec la sollicitation biaxiale.

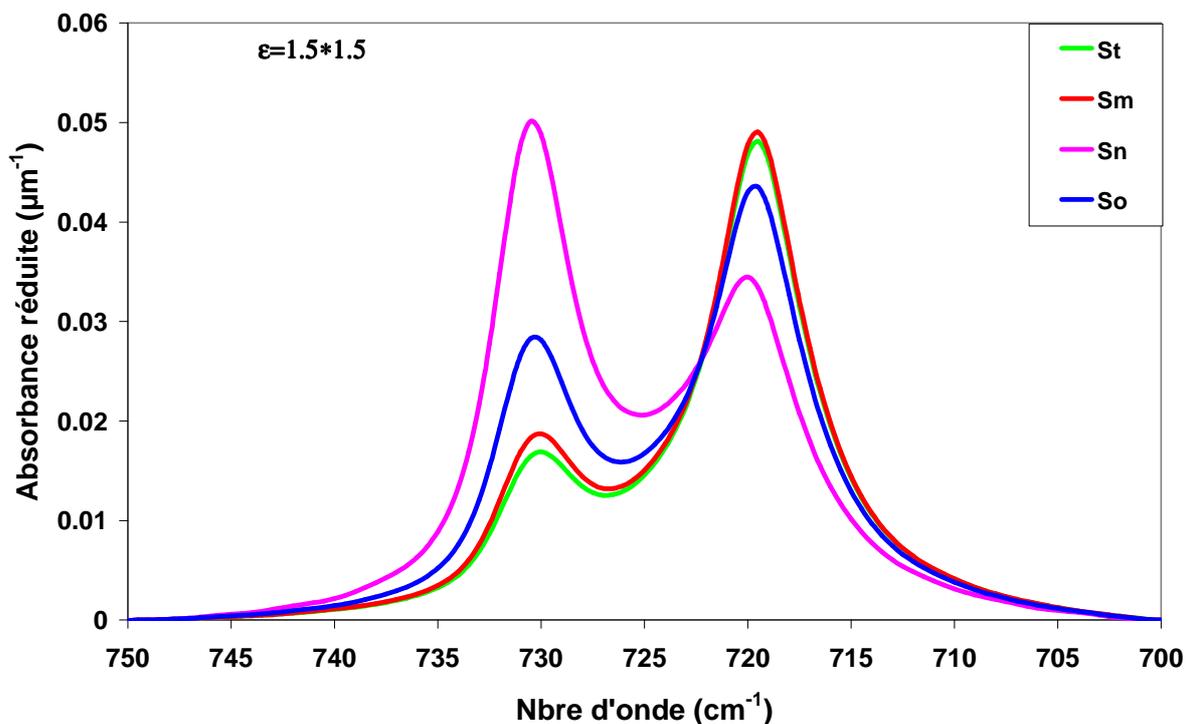
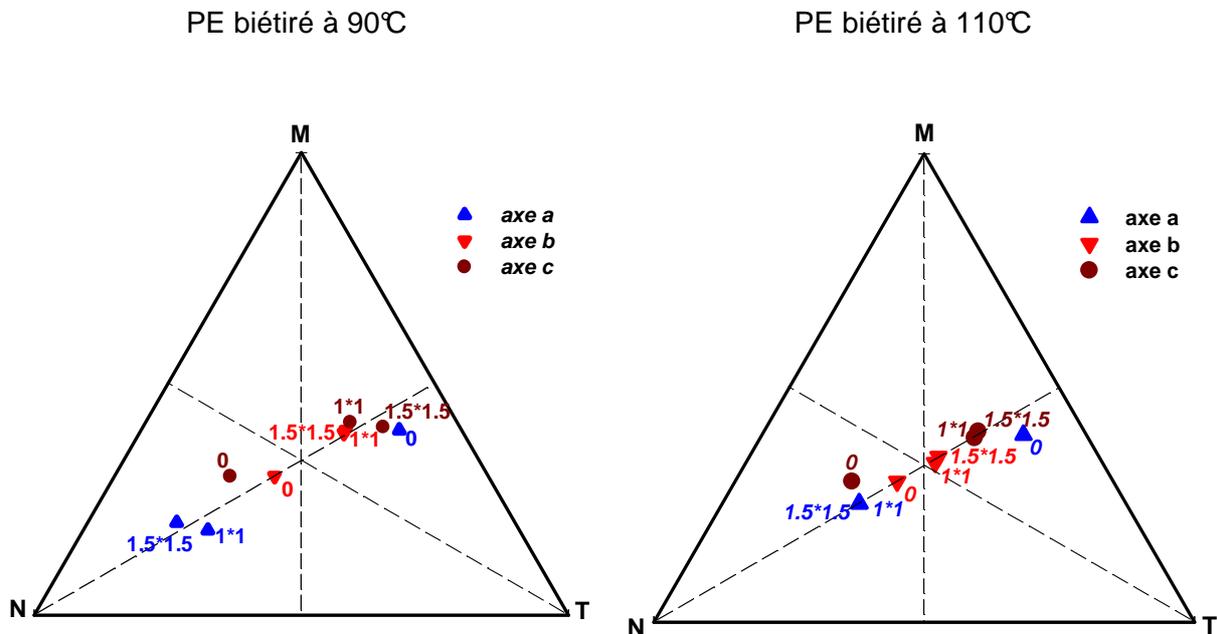


Fig. V.22: Spectres S_M , S_T et S_N du PE biétiré simultanément ($\epsilon_1 \cdot \epsilon_2 = 1.5 \cdot 1.5$) à 90°C

L'orientation des axes de la maille orthorhombique du PE avec le biétirage est présentée sur la figure V.23. Comme pour le PA6, on remarque que l'ensemble des points tendent à s'aligner le long de la médiane entre les directions M et T, ce qui signifie que l'orientation est plutôt équilibrée. Pour les deux températures de biétirage, on peut noter une orientation des axes cristallographiques du PE moins marquée comparativement à ceux de la phase α .

du PA6 malgré des taux de déformation plus importants. Comme en traction uniaxiale, on remarque que l'orientation du PE est d'autant moins marquée que la température de biétirage est élevée. Ceci peut être attribuée à un phénomène de relaxation des chaînes d'autant plus important que la température de déformation est proche du point de fusion.



Fonctions d'orientation f_{iJ} ($i= a, b, c ; J= M, T, N$) à 90°C									
Axe a				Axe b			Axe c		
$\epsilon^*\epsilon$	M	T	N	M	T	N	M	T	N
1*1	-0.23	-0.15	0.38	0.10	0.08	-0.18	0.13	0.07	-0.2
1.5*1.5	-0.20	-0.25	0.45	0.09	0.07	-0.16	0.11	0.17	-0.28

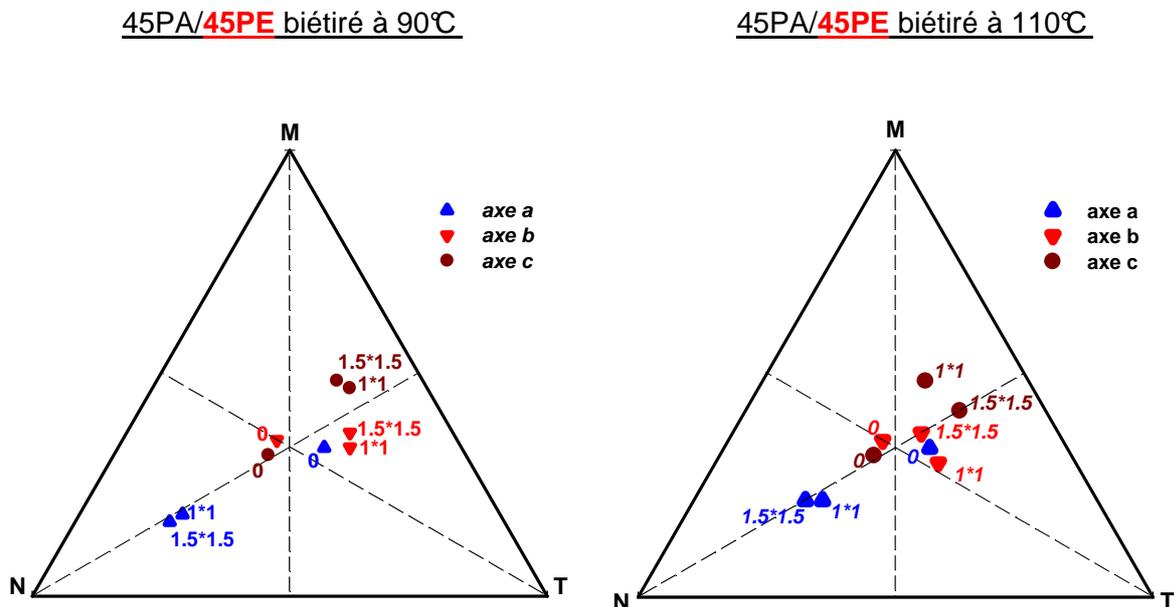
Fonctions d'orientation f_{iJ} ($i= a, b, c ; J= M, T, N$) à 110°C									
Axe a				Axe b			Axe c		
$\epsilon^*\epsilon$	M	T	N	M	T	N	M	T	N
1*1	-0.12	-0.12	0.24	0.03	0.03	-0.06	0.09	0.09	-0.18
1.5*1.5	-0.12	-0.12	0.24	0.01	0.03	-0.04	0.11	0.09	-0.20

Fig. V.23: Orientation des axes cristallographiques du PE biétiré à 90 et 110°C. Les chiffres portés à proximité des symboles ($\bullet \blacktriangle \blacktriangledown$) indiquent les taux de biétirage

V.3.2.3. Cas des multicouches

V.3.2.3.1. Le PE

L'orientation du PE dans le film multicouche PA45/PE45 biétiré simultanément à 90 et 110°C est reportée sur les diagrammes de la figure V.24. Comme dans le cas du PE pur, les axes b et c s'orientent progressivement dans le plan du film et l'axe a tend vers l'épaisseur du film, quelle que soit la température de sollicitation. De plus, on retrouve une faible orientation des axes cristallographiques qui s'avère d'autant moins prononcée que la température de biétirage est élevée.



Fonctions d'orientation f_{ij} ($i= a, b, c ; J= M, T, N$) à 90°C									
Axe a			Axe b			Axe c			
$\varepsilon^*\varepsilon$	M	T	N	M	T	N	M	T	N
1*1	-0.25	-0.23	0.48	0.05	0.15	-0.20	0.20	0.08	-0.28
1.5*1.5	-0.23	-0.20	0.43	0	0.18	-0.18	0.23	0.03	-0.26

Fonctions d'orientation f_{ij} (i= a, b, c ; J= M, T, N) à 110°C									
Axe a			Axe b			Axe c			
$\epsilon^*\epsilon$	M	T	N	M	T	N	M	T	N
1*1	-0.18	-0.12	0.3	-0.05	0.15	-0.10	0.23	-0.03	-0.20
1.5*1.5	-0.18	-0.18	0.36	0.05	0.05	-0.10	0.13	0.13	-0.26

Fig. V.24: Orientation des axes cristallins du PE dans le multicouche PA45/PE45 biétiré à différentes températures. Les chiffres portés à proximité des points (•▲▼) indiquent les taux de biétirage

Par ailleurs, comme l'illustre la figure V.25, la composition du multicouche influe peu sur l'orientation de la phase cristalline du PE. En effet, quelle que soit la composition du complexe, des orientations similaires sont mesurées.

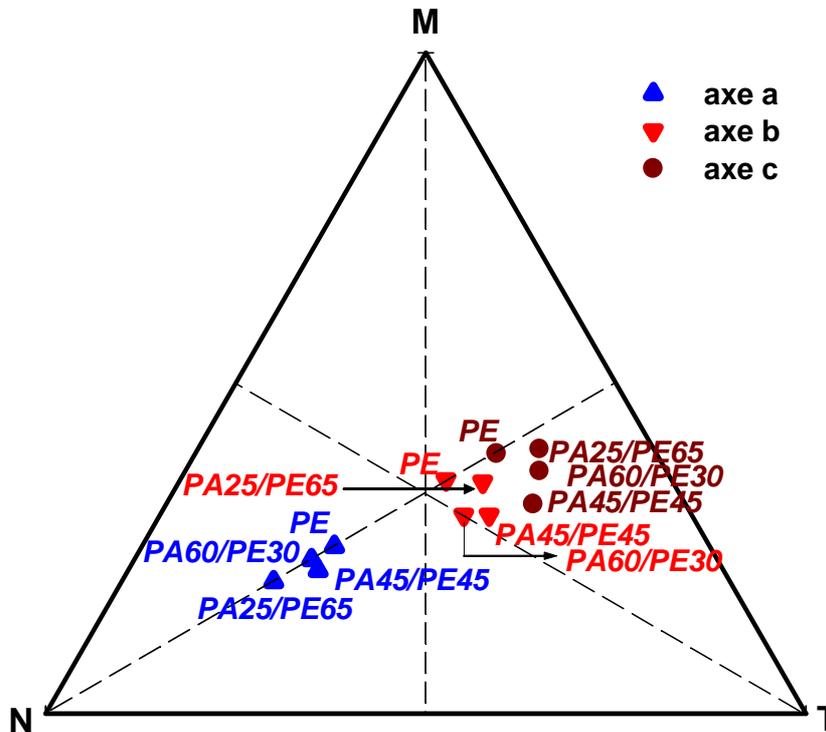


Fig. V.25: Incidence de la composition du multicouche sur l'orientation de la maille cristalline du PE biétirés ($\epsilon_1^*\epsilon_2= 1.0*1.0$) à 110°C

V.3.2.3.2. Le PA6

Sur les figures V.26 et V.27 sont représentées les évolutions du spectre S_0 dans les gammes spectrales $1150-850\text{ cm}^{-1}$ et $1325-1150\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la déformation dans le cas des multicouches PA45/PE45 et PA25/PE65 biétirés simultanément à 110°C . Rappelons que :

- dans ces gammes de nombre d'onde, seul le PA6 présente des bandes d'absorption (cf Chapitre III).
- les gammes spectrales $1150-850\text{ cm}^{-1}$ et $1325-1150\text{ cm}^{-1}$ sont utilisées pour des échantillons d'épaisseur supérieure à $25\text{ }\mu\text{m}$ et inférieure à $30\text{ }\mu\text{m}$, respectivement.

Dans la gamme $1150-850\text{ cm}^{-1}$ (Fig. V.26), comme dans le cas du PA6 seul, la déformation biaxiale est accompagnée d'une émergence des bandes à 930 et 960 cm^{-1} parallèlement à une diminution de l'absorbance des bandes situées à 1000 et 975 cm^{-1} . Dans la gamme $1325-1150\text{ cm}^{-1}$ (Fig. V.27), on note une intensification de la bande à 1199 cm^{-1} accompagnée d'une diminution des bandes à 1233 et 1168 cm^{-1} . L'ensemble de ces données met clairement en évidence une transformation des phases β et γ vers la forme α pour les deux échantillons présentés.

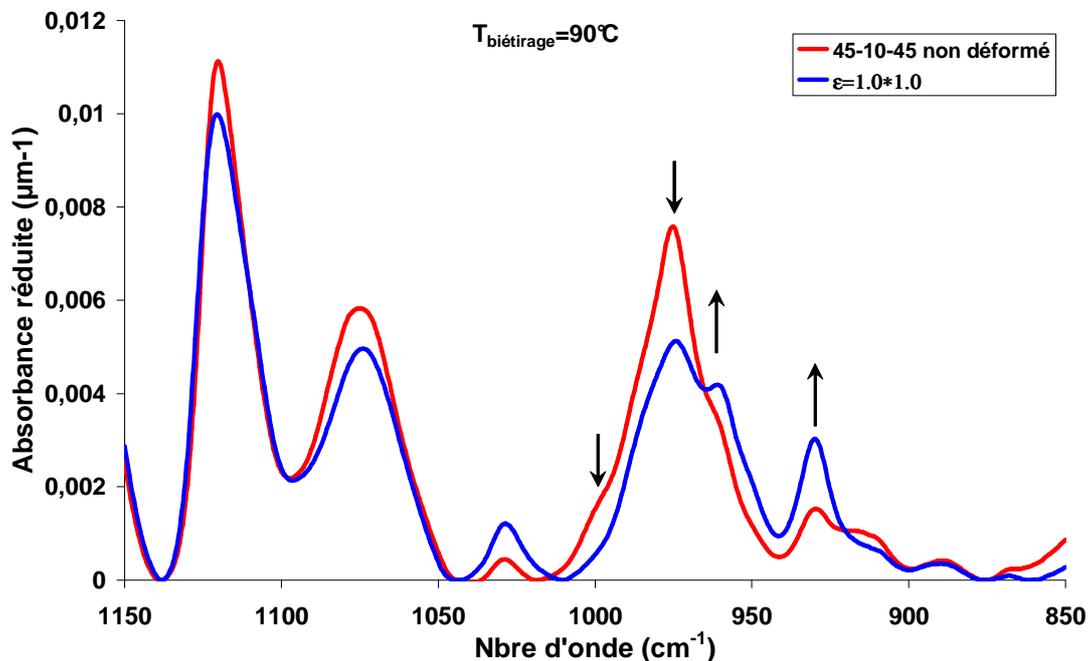


Fig. V.26: Spectres S_0 du multicouche 45PA/45PE biétiré à 90°C à différents taux de déformation dans la zone $1150-850\text{ cm}^{-1}$

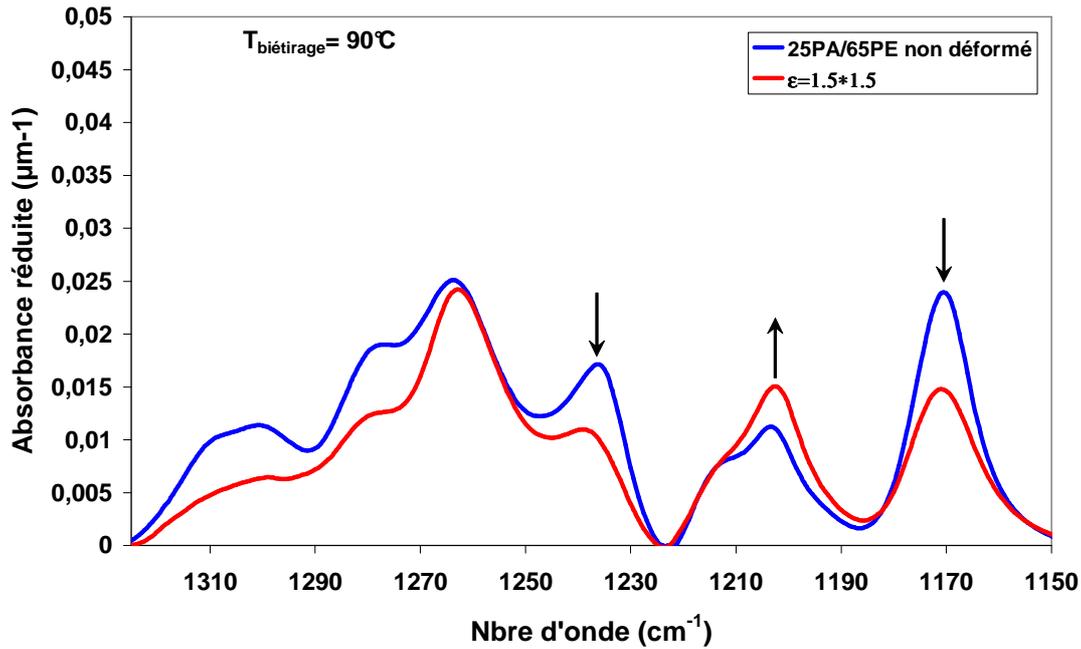


Fig. V.27: Spectres S_0 du multicouche 25PA/65PE biétiré à 90°C à différents taux de déformation dans la zone 1150-1325 cm^{-1}

L'évolution quantitative des phases cristallines de la couche de PA6 dans les différentes structures multicouches est représentée sur la figure V.28 à 90 et 110°C. Quelle que soit la température, la couche de PA6 dans les multicouches subit une transformation des phases β et γ au profit de la phase α . Toutefois, alors que le PA6 connaît ces transitions dès les faibles taux de déformations ($\epsilon_1 * \epsilon_2 = 0.5 \times 0.5$), celles-ci ont lieu dans les multicouches pour des taux de déformation d'autant plus importants que la fraction de PA6 est faible. Sachant que la phase α est la forme la moins apte au biétirage [Pen98][Jug00][Per04], le ralentissement de son apparition permet d'expliquer l'augmentation de la biétirabilité avec la diminution de l'épaisseur de la couche de PA6 dans les structures multicouches.

De plus, la figure V.28 met clairement en évidence que la composition cristalline de la couche de PA6 à la rupture est similaire quelle que soit le multicouche considéré. Ainsi, à la rupture, la couche de PA6 est constituée de 70% de phase β et 30% de phase α quel que soit le complexe considéré. C'est comme s'il existait une quantité de phase α limite au-delà de laquelle le biétirage est catastrophique.

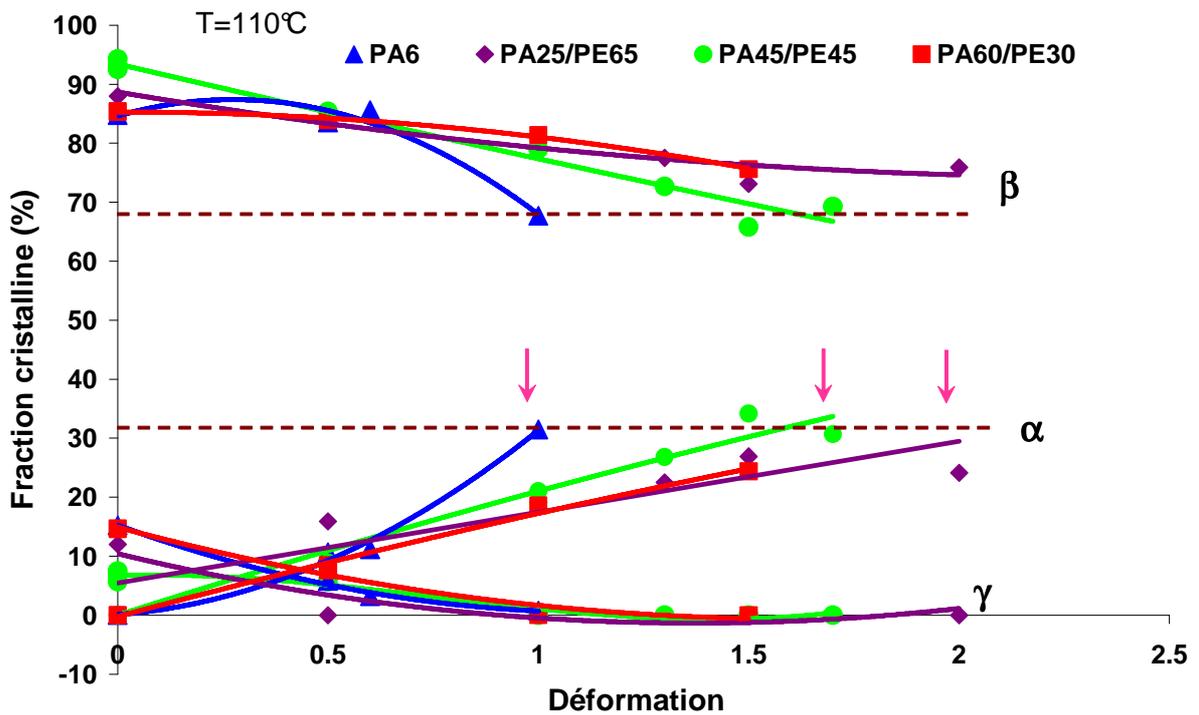
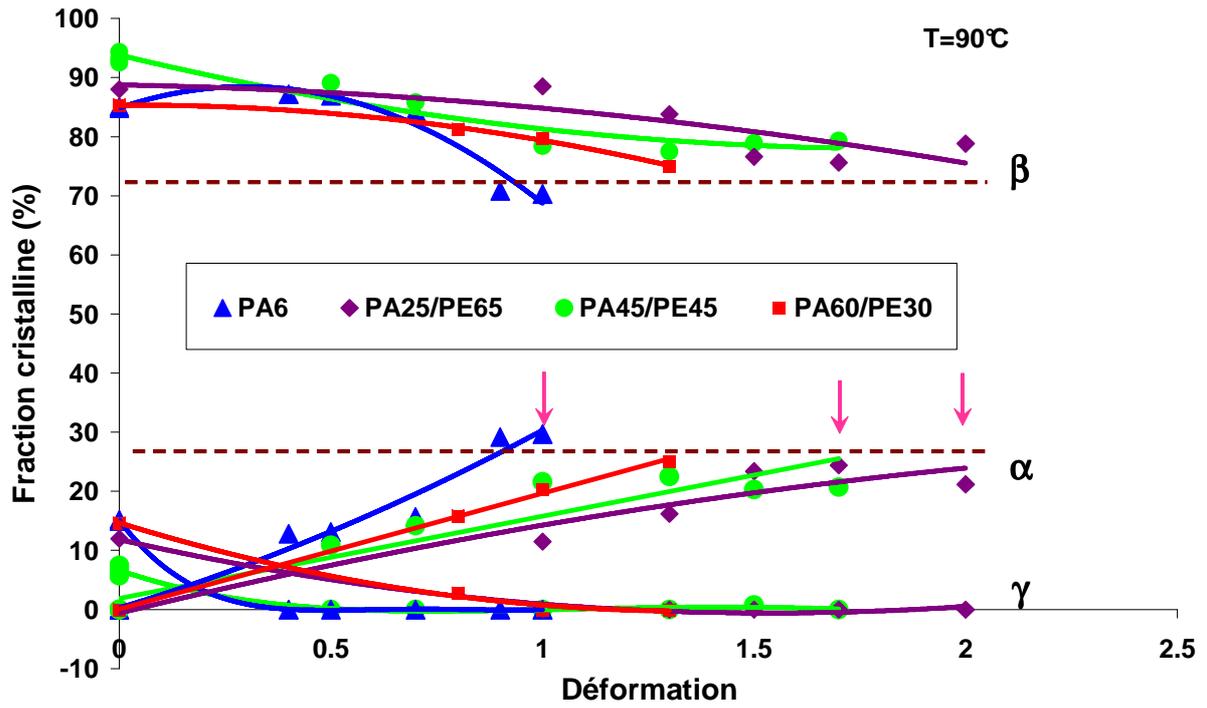
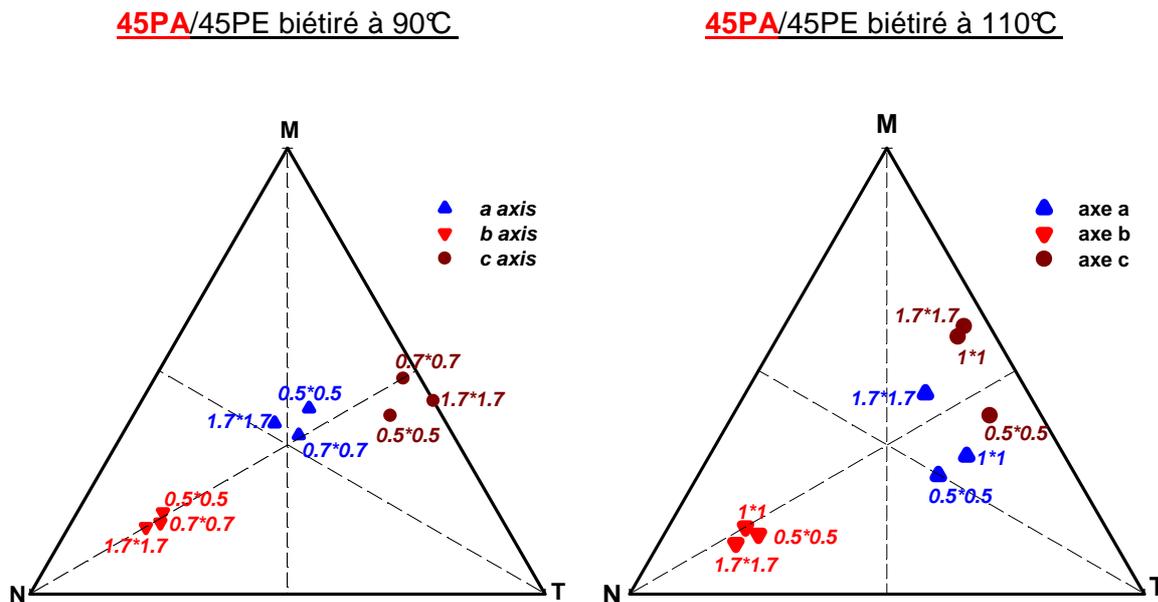


Fig. V.28: Quantification des phases cristallines pour le multicouche en comparaison avec le PA6 à 90 et 110°C

L'orientation de la phase α en fonction du taux de déformation est représentée sur la figure V.29 pour le multicouche 45PA/45PE à 90 et 110°C. Comme dans le cas du PA6 seul, la phase α est très texturée dès les faibles taux de biétirage. En particulier, on note que l'orientation moyenne de l'axe b n'évolue pas de façon significative entre $\epsilon^*\epsilon = 0.5 \times 0.5$ et $\epsilon^*\epsilon = 1.7 \times 1.7$ pour les deux températures étudiées. Avec l'augmentation du taux de biétirage, seule la quantité de phase α croît, cette dernière étant toujours orientée de telle sorte que les plans contenant les liaisons H soient parallèles au plan du film.



Fonctions d'orientation f_{ij} ($i= a, b, c$; $J= M, T, N$) à 90°C									
$\epsilon^*\epsilon$	Axe c			Axe b			Axe a		
	M	T	N	M	T	N	M	T	N
0.5*0.5	0.25	0.1	-0.35	-0.25	-0.23	0.48	0	0.13	-0.13
0.7*0.7	0.23	0.23	-0.46	-0.24	-0.26	0.5	0.02	0.04	-0.06
1.7*1.7	0.35	0.15	-0.5	-0.28	-0.28	0.56	-0.08	0.13	-0.05

Fonctions d'orientation f_{ij} (i= a, b, c ; J= M, T, N) à 110°C									
Axe c				Axe b			Axe a		
$\epsilon^*\epsilon$	M	T	N	M	T	N	M	T	N
0.5*0.5	0.4	0.03	-0.43	-0.3	-0.23	0.53	-0.10	0.20	-0.10
0.7*0.7	0.37	0.03	-0.4	-0.33	-0.28	0.61	-0.04	0.25	-0.21
1.7*1.7	0.10	0.25	-0.35	-0.27	-0.28	0.55	0.17	0.03	-0.20

Fig. V.29: Orientation des axes cristallins dans le multicouche PA45/PE45 biétiré à différentes températures. Les chiffres portés à proximité des points (•▲▼) indiquent les taux de biétirage

L'effet de la composition des multicouches sur l'orientation de la phase α est reportée sur la figure V.30. Il est assez difficile de dégager une tendance claire compte tenu de la dispersion des résultats. Toutefois, il semble que les plans contenant les liaisons H sont d'autant moins orientés dans le plan du film que la proportion de PA6 est faible.

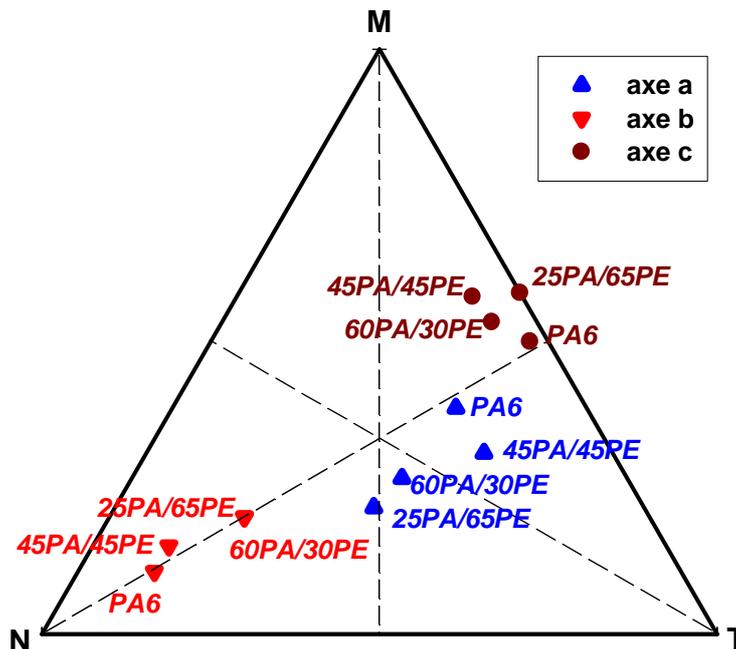


Fig. V.30: Incidence de la composition sur de la couche de PA6 des films multicouches biétirés ($\epsilon_1^*\epsilon_2=1.0*1.0$) à 110°C (a) Orientation dans la couche de PA6

L'ensemble de ces résultats montre que le comportement au biétirage du PA6 est modifié dans les films multicouches. En effet, la biétirabilité du PA6 est améliorée en présence de

PE. Ceci est expliqué par un ralentissement de l'apparition de la phase α d'autant plus marqué que la proportion de PE est importante. Ces données expérimentales indiquent que les mécanismes de déformation mis en jeu dans les structures multicouches sont différents de ceux impliqués dans le PA6 biétiré seul. L'origine de ces changements de mécanismes n'est cependant pas élucidée.

V.4. Quelques propriétés des films multicouches biétirés

La dernière partie de ce chapitre s'attache à évaluer quelques propriétés d'usage des films biétirés, tels que le comportement en traction uniaxiale et la perméabilité à l'oxygène.

V.4.1. Propriétés mécaniques

La figure V.31 représente l'évolution des propriétés en traction uniaxiale à 23°C des films multicouches PA45/PE45 préalablement biétirés à 90°C. Une nette évolution des propriétés mécaniques est mise en évidence en fonction du taux de biétirage. En particulier, on peut noter une réduction de la ductilité des films caractérisée par une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et une diminution importante de l'allongement à la rupture.

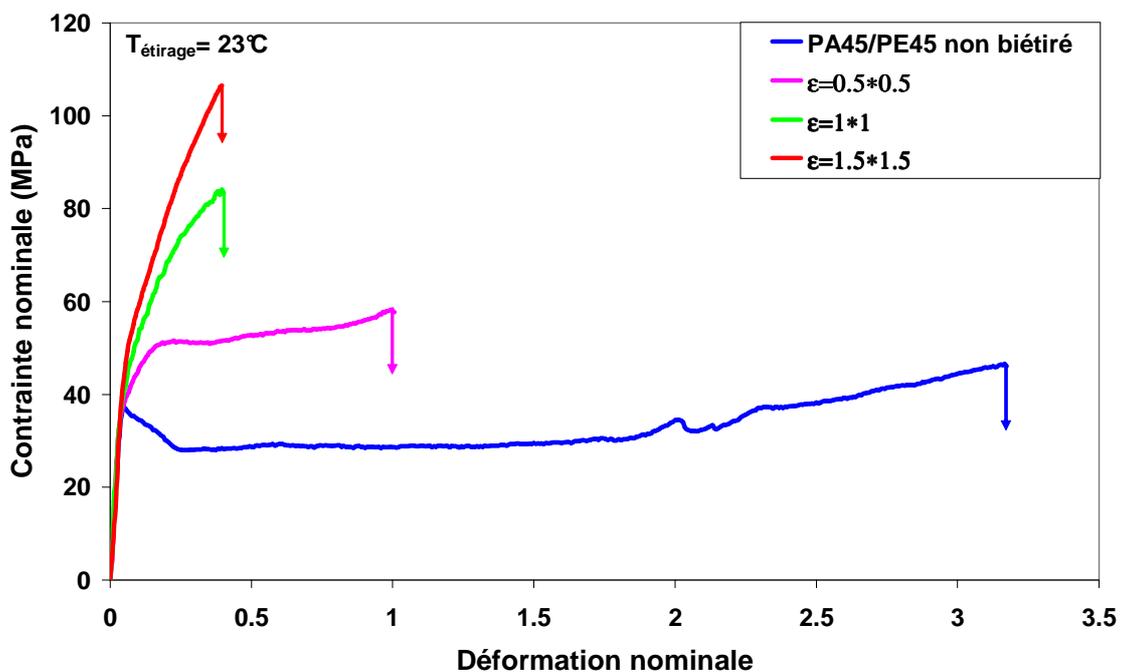


Fig. V.31: Evolution des propriétés mécaniques lors de la reprise en traction uniaxiale des échantillons préalablement PA45/PE45 biétirés ; essais réalisés à 23 °C

V.4.2. Incidence du biétirage sur les propriétés barrières à l'oxygène du PA6

V.4.2.1. Perméabilité des phases pures du PA6

Les propriétés barrières des films de PA6 non déformé majoritairement sous forme α , β et γ sont reportées dans le tableau V.2. Le PA6 sous forme α possède la perméabilité à l'O₂ la plus faible ; ce sera donc la phase à privilégier pour optimiser les propriétés barrières. La plus grande imperméabilité à l'O₂ de la phase α peut être reliée à sa plus grande compacité (Cf Tableau V.2). En revanche, on peut s'étonner de la valeur de la perméabilité de la phase γ compte tenu de sa densité nettement plus élevée que celle de la phase β (cf. Tableau V.2). La moins bonne qualité des films résultants des différents traitements chimiques de préparation, peut avoir une incidence sur la valeur de perméabilité.

Structure	Perméabilité à l'O₂ (ml*mm*m⁻²*jour⁻¹*bar⁻¹)	Densité
α	0.47	1.232 [Hol55]
β	0.82	1.136 [Zia59]
γ	0.76	1.183 [Ari65]

Tableau V.2 : Perméabilité à l'oxygène des phases pures du PA6

V.4.2.2. Effet de la composition des multicouches

Sur la figure V.32 est représentée la perméabilité à l'oxygène des différentes structures multicouches non déformées en relation avec celles des matériaux parents. On peut noter tout d'abord les meilleures propriétés barrières à l'O₂ du PA6 par rapport au PE. Quant aux films multicouches, ils présentent une perméabilité intermédiaire aux films parents, qui diminue avec l'augmentation de la fraction de PA6 dans le multicouche.

Sur cette même figure est représentée la perméabilité à l'oxygène des complexes multicouches prédits à partir d'une loi en série basée sur la perméabilité des composants individuels (cf. chapitre II). Pour cela, on suppose que la perméabilité du liant est équivalente à celle du PE. Un assez bon accord entre les valeurs expérimentales et le modèle employé est obtenu. On pourra noter que ce modèle permet également de prédire la perméabilité à la vapeur d'eau, comme l'ont montré Huang et al dans le cas d'un tri-couche PEhd/liant/PA6 [Hua04].

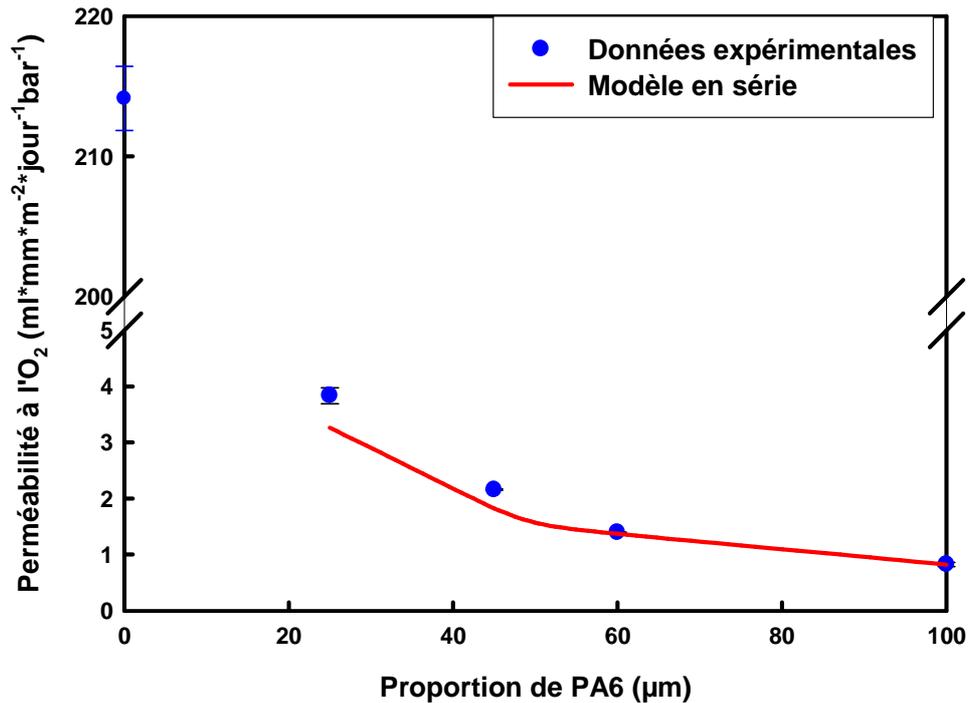


Fig. V.32: Effet de la présence de PA6 sur la perméabilité à l'oxygène des structures multicouches PA6/Liant/PE

V.4.2.3. Effet du biétirage sur la perméabilité à l'oxygène des multicouches PA/PE

L'évolution de la perméabilité à l' O_2 est reportée sur la figure V.33 pour le multicouche PA45/PE45 déformé à 90°C . Globalement, on ne note pas d'effet majeur du taux de biétirage sur la perméabilité. Quel que soit le taux de biétirage, celle-ci demeure légèrement supérieure à celle du matériau non déformé. Ces résultats peuvent paraître assez surprenants au vu des données rapportées pour d'autres polymères biétirés tels que le PET et le PP [Sle89][Tar93]. De plus, compte tenu de la formation de la forme α avec le biétirage et de ses meilleures propriétés barrières, on aurait pu s'attendre à une diminution de la perméabilité avec la déformation. Des évolutions similaires ont déjà été rapportées dans la littérature sur le PA6 biétiré, et ont été attribuées à la formation de micro-vides induits au cours de la déformation [Sha90][Chu96][Bia02]. Rappelons que dans notre étude, la présence de fractures localisées dans les sphérolites et les zones intersphérolitiques a été décelée par MFA sur les films biétirés ce qui peut expliquer l'évolution de la perméabilité obtenue. Aussi, afin d'améliorer l'imperméabilité à l' O_2 du PA6 par biétirage, on peut

supposer que des films dépourvus de sphérolites seraient à favoriser afin de privilégier une déformation biaxiale plus homogène et ainsi éviter la formation de cavités.

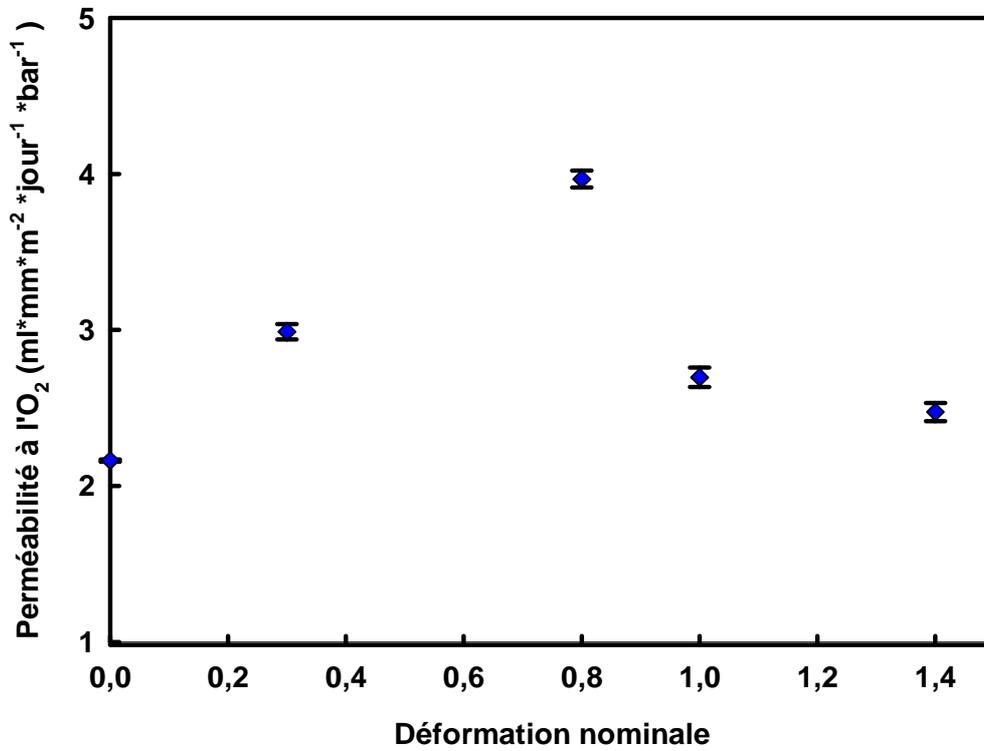


Fig. V.33: Influence du biétirage à 90°C sur la perméabilité à l'oxygène du multicouche PA45/PE45

- Le comportement mécanique en traction biaxiale des films multicouches est intermédiaire entre celui des polymères parents. Contrairement à la traction uniaxiale, la présence de PE modifie les modes de déformation du PA6 dans le multicouche sollicité en traction biaxiale :
 - La présence de PE améliore la biétirabilité du PA6, indépendamment de l'épaisseur de la couche de liant.
 - L'ensemble des multicouches tend à se déformer de façon homogène à l'instar du PE.
- Par diffraction des rayons X, outre le développement d'une texture planaire avec le biétirage, il a clairement été montré dans le cas du PA6 seul une diminution des phases β et γ au profit de la structure α avec une orientation des plans contenant les liaisons H dans le plan du film. Quant aux transformations de phase induites dans les films multicouches, il a été difficile de conclure en raison de la superposition des raies de diffraction du PE et du PA6.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence un ralentissement de la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ avec l'augmentation de la proportion de PE et une orientation de la phase α dès les faibles taux de déformation. Ceci montre que les mécanismes de déformation mis en jeu dans les films multicouches sont différents de ceux impliqués dans le PA6 biétiré seul. Toutefois, qu'il soit en structure mono- ou multicouche, la rupture de la couche de PA6 intervient pour des fractions cristallines similaires. Un taux de l'ordre de 30% en phase α paraît constituer le seuil de déclenchement de la ruine de la structure, indépendamment de la composition du multicouche.
- La perméabilité à l'oxygène demeure globalement inchangée avec le taux de biétirage. La présence d'une structure sphérolitique peut être à l'origine de cette absence d'amélioration, en dépit de la texture cristalline induite.

Références bibliographiques

- [Ada73]: G.C. Adams, *Orientation effects in biaxially stretched polypropylene film*, Structure and properties of polymer films, Edited by: **R.W. Lenz, R.S. Stein, 1973**, 169-189.
- [Ari65]: H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, *Crystal structure of the gamma form of nylon 6*, **J. Polym. Sci.**, 3, **1965**, 317-326.
- [Bia02]: F. Bianchi, S. Cantagallo, G. Consolati, M. Lapata, M. Pegoraro, G. Tieghi, L. Zanderighi, *Properties of bioriented nylon 6 films related to film production technology*, **J. Appli. Polym. Sci.**, 86, **2002**, 559-571.
- [Chu96]: F. Chu, Y. Kimura, *Structure and gas permeability of microporous films prepared by biaxial drawing of β - form polypropylene*, **Polym.**, 37, **1996**, 573-579.
- [Col04]: K.C. Cole, C. Depecker, M. Jutigny, J-M. Lefebvre, P. Krawczak, *Biaxial deformation of polyamide 6: Assessment of orientation by means of infrared trichroism*, **Polym. Eng. Sci.**, 44, **2004**, 231-240.
- [Fan00]: G. Fan, L. Di Maio, L. Incarnato, P. Scarfato, D. Acierno, *The relative significance of biaxial stretch ratio on permeability of oriented PET films*, **Packaging Technology and Science**, 13, **2000**, 123-132.
- [Ger91]: N.S.J.A. Gerrits, R.J. Young, *Deformation mechanisms in biaxially drawn polyethylene*, **J. Polym. Sci.:** Part B: Polymer physics, 29, **1991**, 825-835.
- [Haa69]: T.W. Haas, P.H. Mac Rae, *Microscopic observations of fracture in spherulitic films of polybutene-1*, **Polym. Eng. Sci.**, 9, **1969**, 423-427.
- [Hol55]: D.R. Holmes, C. W. Bunn, D.J. Smith, *The crystal structure of polycaproamide: nylon 6*, **J. Polym. Sci.**, 17, **1955**, 159-177.
- [Hua04]: C.H. Huang, J.S. Wu, C.C. Huang, *Predicting the permeability and tensile behavior of high density polyethylene/tie/polyamide 6 three-layer films*, **Polym. Int.**, **2004**, 2099-2106.
- [Jut00]: M. Jutigny, *Biétirage de polymères semi-cristallins – Application au PA6*, **Thèse de Doctorat**, Université de Lille 1, **2000**.
- [Kim98]: J.C. Kim, M. Cakmak, X. Zhou, *Effect of composition on orientation, optical and mechanical properties of bi-axially drawn PEN, and PEN/PEI blend films*, **Polym.**, 39, **2000**, 4225-4234.

- [Ng00]: C. S. Ng, S.H. Teoh, T.S. Chung, D.W. Hutmacher, *Simultaneous biaxial drawing of poly(ϵ -caprolactone) films*, **Polym.**, 41, **2000**, 5855-5864.
- [Pen98] : L. Penel-Pierron, *Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène : cas des copolymères éthylène/ alcool vinylique et du polyamide 6*, **Thèse de Doctorat**, Université de Lille 1, **1998**.
- [Pen01] : L. Penel-Pierron, R. Séguéla, J-M. Lefebvre, V. Miri, C. Depecker, M. Jutigny, J. Pabiot, *Structural and mechanical behavior of nylon 6 films. Part2. Uniaxial and biaxial drawing*, **J. Polym. Sci.:** Part B: Polymer Physics, 39, **2001**, 1224-1236.
- [Per04] : O. Persyn, *Comportement mécanique et évolution structurale induite dans des mélanges à base de polyamide 6*, **Thèse de Doctorat**, Université de Lille 1, **2004**.
- [Rhe99]: S. Rhee, J.L. White, *Investigation of double bubble tubular film extrusion of polyamide 6 and film structural characteristics*, **Polym. Eng. Sci.**, 1 (39), **1999**, 1160-1175.
- [Rhe02a]: S. Rhee, J.L. White, *Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films*, **Polym.**, 43, **2002**, 5903-5914.
- [Rhe02b]: S. Rhee, J.L. White, *Developpment of orientation and mechanical properties of extrusion cast polyamide 11 films in biaxial stretching process*, **Polym. Eng. Sci.**, 5 (42), **2002**, 889-898.
- [Rhe02c]: S. Rhee, J.L. White, *Crystalline structure and morphology of biaxially oriented polyamide 11 films*, **Polym. Eng. Sci.:** Part B: Polymer Physics, 40, **2002**, 2624-2640.
- [Rot92]: G. Rotter, H. Ishida, *FTIR separation of nylon-6 chain conformations: clarification of the mesomorphous and γ -crystalline phases*, **J. Polym. Sci.:** Part B: Polym. Phys., 30, **1992**, 489-495.
- [Ség98]: R. Séguéla, K. Djeddar, L. Penel, J-M. Lefebvre, *Tensile drawing of ethylene/ vinyl-alcohol copolymers : 3. Biaxial orientation*, **Polym.**, 40, **1998**, 47-52.
- [Ség99]: R. Séguéla, *Relations mise en œuvre- structure- propriétés dans les matériaux polymères*, **La revue de métallurgie**, **1999**, 1477-1487.
- [Sha90]: R. Shastri, H.C. Roehrs, C.N. Brown, S.E. Dollinger, *Permeability of competitive oxygen-barrier resins: orientability and effect of orientation*, **ACS Symposium series: barrier polymers and structures**, Ed. Williams Koros, **1990**, 239-251.

- [Sle89]: J.A. Slee, G.A.J. Orchard, D.I. Bower, I.M. Ward, *The transport of oxygen through oriented Poly(ethylene terephthalate)*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics**, 27, **1989**, 71-83.
- [Tar93]: A.K. Taraiya, G.A. Orchard, I.M. Ward, *The effect of amorphous orientation on the oxygen permeability of polypropylene films*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics**, 31, **1993**, 641-645.
- [Vas01]: N. Vasanthan, D.R. Salem, *FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide 6 fibers during annealing and drawing*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics**, 39, **2001**, 536-547.
- [Vas03]: N. Vasanthan, *Orientation and structural development in polyamide 6 fibers upon drawing*, **J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics**, 41, **2003**, 2870-2877.
- [Zia59]: A. Ziabicki, *Über die mesomorphe beta-form von polycapronamid und ihre Umwandlung in die kristalline form alpha*, **Colloid-Zeitschrift**, 167, **1959**, 132-141.

Conclusions et perspectives

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux multicouches à base de PA6 et de PE mis en oeuvre par coextrusion-gonflage en configuration PA/PE-gAM/PE. L'objectif général de la thèse a été l'étude du comportement mécanique sous sollicitations uniaxiale et biaxiale de ces films multicouches, en relation avec les matériaux parents. Le PA6 est un polymère semi-cristallin polymorphe qui possède trois phases cristallines nommées α , β et γ susceptibles de subir des changements structuraux induits thermiquement et/ou mécaniquement. Quant au PE, des orientations moléculaires particulières peuvent être adoptées suite aux différentes sollicitations. Dans ce contexte, une attention particulière est portée sur l'évolution structurale et l'orientation des chaînes macromoléculaires au sein des films multicouches comparativement aux polymères parents. La diffraction des rayons X couplée à la spectroscopie infrarouge, via la technique du trichroïsme, a contribué à cette analyse fine.

La première partie de cette étude s'est intéressée à la caractérisation des matériaux à l'état non déformé. Qu'ils soient seuls ou en multicouches, le PE et le PA6 présentent des propriétés structurales et thermiques similaires et ne sont pas affectés par la présence de l'autre matériau. Le taux de cristallinité du PE est de l'ordre de 45% et celui du PA6 avoisine les 30% quelle que soit la structure des films. De plus, cette étude préliminaire a permis de montrer que le PA6, de morphologie sphérolitique, est composé majoritairement des phases β et γ et que la température de refroidissement a été suffisante pour éviter la formation de la phase α , la moins ductile.

Au niveau du comportement mécanique en traction uniaxiale, nous avons montré que les multicouches sont caractérisés par un niveau de contrainte intermédiaire entre ceux des matériaux parents qui peut être décrit à l'aide d'une simple loi des mélanges prenant en compte les comportements des polymères constituant la structure. L'allongement à la rupture est gouverné par le PA6 et n'est pas affecté par la présence de PE. L'analyse par diffraction des rayons X a montré dans le cas des films monocouches, une orientation de l'axe des chaînes du PE et du PA6 dans la direction d'étirage. De plus, dans le cas du PA6, une diminution des phases β et γ au profit de la structure α a été mise en évidence. En

revanche, il a été difficile de conclure quant aux transformations de phases induites dans le PA6 des structures multicouches, en raison de la superposition des raies du PE et du PA6. L'étude entreprise par spectroscopie infrarouge a montré que les spectres du PE et du PA6 ne se superposent pas dans les zones usuelles d'analyse respectives et a révélé notamment l'établissement des mêmes transitions de phases induites mécaniquement dans le PA6, indépendamment de la composition du multicouche. Dans le cas du PE, cette technique a permis de mettre en évidence des orientations similaires quelle que soit la composition du complexe. Ceci montre que chacun des deux polymères se déforme en activant les mêmes mécanismes de plasticité qu'ils soient en structures mono- ou multicouches.

Le comportement mécanique en traction biaxiale des films multicouches est intermédiaire à celui des polymères parents, que ce soit en terme de niveau de contrainte que d'allongement à la rupture. Contrairement à la traction uniaxiale, la présence de PE induit changement de comportement en déformation du PA6 dans le multicouche sollicité en traction biaxiale. En effet, la présence de PE améliore la biétirabilité du PA6. Comme dans le cas du PE, il est important de noter que l'ensemble des films multicouches tend à se déformer de façon homogène. L'étude sommaire menée par MFA (microscopie à force atomique) a montré que la déformation biaxiale du PA6, seul ou en structure multicouche, s'amorce préférentiellement au niveau du cœur des sphérolites. A l'échelle mésoscopique, de l'endommagement dans les zones intersphérolitiques a notamment été mis en évidence. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a révélé le développement d'une texture planaire dans les films biétirés. En particulier, dans le cas du PA6, nous avons pu mettre en évidence une diminution de la phase γ et β au profit de la structure α orientée telle que les plans contenant les liaisons H dans le plan du film. Plus précisément, nous avons montré par spectroscopie infrarouge, un ralentissement de la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ induite par déformation avec l'ajout de PE et une orientation de la phase α dès les faibles taux de déformation. Ceci suggère que les chemins de déformation suivis dans les films multicouches sont différents de ceux impliqués dans le PA6 biétiré seul. Toutefois, qu'il soit en structure mono- ou multicouche, la rupture de la couche de PA6 intervient pour des taux de transformation cristalline similaires. En particulier, un taux de l'ordre de 30% en phase α constitue le seuil de déclenchement de la ruine de la structure, indépendamment de la composition du multicouche. Enfin, l'évaluation des quelques propriétés des films biétirés a montré une nette amélioration du module et de la résistance à la traction. En revanche, la

perméabilité à l'oxygène demeure globalement inchangée avec le taux de biétirage. La présence de l'endommagement localisé dans les sphérolites et les zones intersphérolitiques, décelée par MFA sur les films biétirés, peut expliquer l'absence d'évolution de la perméabilité obtenue.

En perspective à ce travail, il serait intéressant d'étudier le comportement au biétirage de films exempts de sphérolites qui pourraient être obtenus en réalisant une trempe plus sévère lors de la coextrusion-gonflage et d'analyser la perméabilité à l'O₂ de ces films en fonction de la déformation. Une alternative à la maîtrise d'une mésostructure non sphérolitique initiale pourrait également être de constituer le multicouche en associant le PE à un film de mélange miscible PA6/PA amorphe [Per04]. Plus globalement, dans une perspective d'optimisation du biétirage, il importe de comprendre si le taux de transformation limite de 30% de phase α dépend ou non de la morphologie initiale du film. Un autre challenge au niveau de l'élucidation des mécanismes de déformation impliqués serait de suivre par MFA l'évolution structurale en biétirage.

RESUME

Ce travail porte sur le comportement mécanique, les transformations de phases cristallines et l'orientation des chaînes macromoléculaires induites dans des multicouches à base de polymères semi-cristallins, le polyamide 6 (PA6) et le polyéthylène (PE), sollicités en tractions uniaxiale et biaxiale. Le suivi de l'évolution structural et l'analyse de l'orientation moléculaire ont été réalisés grâce au couplage entre la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge via la technique du « trichroïsme ».

La caractérisation des matériaux à l'état non déformé a montré que le PE et le PA6, qu'ils soient seuls ou en multicouches, présentent des propriétés structurales et thermiques similaires et ne sont pas affectés par la présence de l'autre matériau.

Au niveau du comportement mécanique en traction uniaxiale, les multicouches sont caractérisés par un niveau de contrainte intermédiaire à ceux des polymères parents qui peut être décrit à l'aide d'une simple loi des mélanges prenant en compte les comportements des polymères parents. L'allongement à la rupture est gouverné par le PA6. En revanche, sollicités en traction biaxiale, la présence de PE améliore la biétirabilité du PA6 des films multicouches.

D'un point de vue structural, la déformation uniaxiale est à l'origine d'établissement des mêmes mécanismes de plasticité dans le PA6 et le PE, indépendamment de la composition du multicouche. Sollicités en traction biaxiale, les films multicouches adoptent des mécanismes de déformation différents de ceux impliqués dans les films monocouches. Un ralentissement de la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ a notamment été mis en évidence en présence de PE.

MOTS CLES : Polyamide 6, Polyéthylène, Multicouches, Traction uniaxiale, Traction biaxiale, Evolution structurale, Orientation

ABSTRACT

This work deals with the mechanical behaviour, structural transitions and macromolecular chains orientation of multilayer films composed of semi-crystalline polymer, polyamide 6 (PA6) and polyethylene (PE), under uniaxial and biaxial stretching. The structural evolution and the molecular orientation have been investigated by both X-ray scattering and infrared trichroism.

Investigation of the undeformed materials has shown that the structural and thermal properties of each layer were similar to that of the pure component and were not affected by the other material.

Under uniaxial stretching, the stress level of the multilayer films lies between those of the pure component and was shown to obey a simple additive law mixture. The strain at break is governed by PA6. Moreover, under biaxial drawing, the PA6 layer of the multilayer drawability is improved with PE fraction.

Regarding structural evolution, the uniaxial deformation is at the origin of similar routes in mono- and multilayer structures. Under biaxial drawing, the multilayer films plastic processes are different from those implied in pure components. A deceleration of the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation has been evidenced.

KEYWORDS: Polyamide 6, Polyethylene, Multilayer, Uniaxial drawing, Biaxial drawing, Structural evolution, Orientation