Nº d'ordre : 388

# THÈSE

1986

50376

165

## présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

en vue de l'obtention du titre de

## **DOCTEUR - INGENIEUR**

**Mention Spectrochimie** 

par

Jacqueline DUPUIS Ingénieur HEI

CONTRIBUTION DE LA SPECTROMETRIE IRTF A L'ETUDE DE L'ORIENTATION MOLECULAIRE DE FILMS DE POLYETHYLENE EN COURS D'ETIRAGE ET APRES RELAXATION



Soutenue le

5 Juin 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM.

J.P. VAIRON F.RIETSCH M.DELHAYE B.JASSE P.LEGRAND A.NICCO

1

Président Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur Examinateur

# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

La recherche de matériaux toujours plus performants (plus rigides, plus résistants et plus légers à la fois) constituent actuellement un des objectifs majeurs de l'industrie des produits de haute technologie. C'est dans ce contexte que les fibres organiques ont pris leur essor, conjointement aux matériaux composites. Ces fibres doivent en partie leurs propriétés mécaniques exceptionnelles à la manière dont les chaînes macromoléculaires s'orientent dans l'axe d'étirage. Cependant le degré d'orientation de ces chaînes dépend de nombreux facteurs tels que la nature du matériau, la technique d'étirage et les conditions d'étirement.

Le but de ce travail est de mettre en évidence les modifications structurales ainsi que les processus d'orientation qui interviennent au cours de l'étirage de film de polyéthylène par dichroïsme infrarouge.

Un des avantages de cette technique est de permettre une caractérisation de l'orientation aussi bien de la phase amorphe que de la phase cristalline.

La première étape de ce travail a été de mettre en évidence l'influence des paramètres d'étirage (vitesse et température) sur l'orientation des chaînes macromoléculaires. Les échantillons étudiés ont été déformés avec une machine de traction Instron et leur orientation étudiée après relaxation (Chap.II). Parallèlement une machine de traction a été réalisée dont les conditions d'étirage sont proches du processus industriel de déformation à chaud (vitesse de l'ordre de 5 m/mn) (Chap.III + rappel machines). Le but de ce dispositif est de permettre la mesure de l'orientation des chaînes par dichroîsme infrarouge durant le processus de déformation, ainsi que de mettre en évidence l'influence de la relaxation (Chap.IV). Enfin la dernière partie rend compte d'un travail réalisé à l'Université de TUFTS, USA, dont le but était de montrer l'influence de la technique d'étirage sur l'optimisation des propriétés mécaniques des fibres de polyéthylène (Chap.V). CHAPITRE I

## <u>1.- LA DEFORMATION DU POLYETHYLENE : ANALYSE DU COMPORTEMENT</u> <u>MECANIQUE</u>

L'étude des modifications structurales et des processus d'orientation moléculaires intervenant au cours de l'étirage du polyéthylène permet d'analyser les mécanismes de la déformation et de comprendre ainsi comment s'opère l'amélioration des propriétés mécaniques au cours de l'étirage. Les changements morphologiques accompagnant l'étirement du polyéthylène ont été étudiés par plusieurs auteurs (1,2,3).

La polyéthylène à l'état non déformé possède une structure sphérolitique composée de zones cristallines et de zones amorphes (Fig.1).

Les zones cristallines sont constituées de rubans lamellaires, ayant une orientation préférentielle le long des rayons du sphérolite, et dans lesquels les chaînes sont repliées sur elles-mêmes en accordéon.

Les zones amorphes situées dans les régions interlamellaires et sont constituées de boucles de repliement de chaînes plus ou moins laches, d'extrémités de chaînes, de chaînes isolées ou encore de chaînes liantes interlamellaires.

L'application d'une contrainte à un échantillon a pour effet de provoquer sa déformation. La courbe de traction (Fig.2) fait apparaitre trois zones de déformation distinctes : une partie plus ou moins linéaire, de pente élevée, traduisant un comportement élastique, puis une zone d'écoulement plastique sous contrainte quasi constante suivie d'une zone de consolidation où la contrainte 'o

\* La première partie de la courbe quasi linéaire correspond à la déformation élastique de la structure sphérolitique par le biais de la réorientation



: Courbe contrainte-déformation\_

des lamelles cristallines et à un début de déformation plastique homogène. Le mode de réorientation des lamelles cristallines dépend de leur position par rapport à la direction d'étirage. La déformation plastique homogène met pour sa part en jeu des glissements, des dislocations, des inclinaisons et enfin des rotations de chaînes de faible amplitude : les lamelles perpendiculaires à la direction d'étirage s'écartent les unes des autres par extension de la phase amorphe interlamellaire, alors que les autres lamelles pivotent vers la direction d'étirage moyennant un cisaillement de la phase amorphe. Ces mécanismes sont les éléments précurseurs de la transformation fibrillaire des cristaux qui s'opère dans le deuxième stade de la déformation. S

Les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline présentent alors l'orientation la plus favorable à l'accomplissement de cette métamorphose.

\* La deuxième étape de la déformation traduit la déformation plastique de la structure sphérolitique en une structure fibrillaire. Cette transformation procède par une fragmentation des lamelles cristallines, les fragments cristallins se réarrangeant ensuite sous forme de microfibrilles orientées dans l'axe d'étirement. L'orientation des blocs cristallins est telle que l'axe des chaînes macromoléculaires est parallèle à la direction d'étirement. Les microfibrilles sont liées entre elles par les segments de chaînes reliant initialement les lamelles contigües. La figure 3 traduit les différentes étapes de déformation des lamelles cristallines.

Il convient de remarquer que cette transformation fibrillaire n'intervient pas uniformément sur tout l'échantillon, elle se crée localement et se propage de proche en proche.

Il se développe parallèlement une striction macroscopique qui progresse à travers tout l'échantillon. C'est cette diminution de la section nominale qui occasionne la chute de la contrainte immédiatement après le seuil d'écoulement.

Quant au troisième stade de la déformation, appelé stade de consolidation, il correspond à la déformation plastique homogène de la structure fibrillaire par un processus de glissement des microfibrilles les unes sur les autres. Elle est accompagnée d'une extension progressive des segments de chaînes interfibrillaires et d'un dépliement des segments incorporés dans les blocs cristallins.

pre de déformation microfibrilles Lamelles 2010 de glissement, du sphéralite indinaison et notation (axes de des chaines. chaines perpendiculaires à la ·direction d'étirage) les différentes étapses de fig 3 des lamelles cristallines. déformation

En dernier lieu intervient la rupture par suite de scission de chaînes et de la propagation de microfissures longitudinales et transverses.

Ce schéma assez simple explique bien le processus d'organisation des chaînes au cours de l'étirement. Il est cependant incomplet pour expliquer comment s'orientent les chaînes dans les zones cristallines et surtout amorphes au cours de l'étirage. Il ne rend pas compte non plus de la structure de l'échantillon. Il est alors nécessaire de définir des critères qui vont être utilisés pour rendre compte de la structure de l'échantillon à un moment donné ou pour un taux d'étirèment donné. On peut considérer que l'état d'un système est fonction de la fraction  $\beta$  de cristaux, de l'orientation moyenne fc des axes de chaînes de la phase cristalline, enfin de l'orientation f<sub>am</sub> de la phase amorphe. Ces fonctions d'orientation sont reliées à l'angle que fait l'axe de la chaîne et la direction d'étirage, et varient de f= -0,5 (les chaînes macromoléculaires sont orientées perpendiculairement à la direction d'étirage) à f= 1 (l'orientation peuvent être reliées à l'orientation en fonction du taux d'étirement.

## **II.-** LA CARACTERISATION DE L'ORIENTATION DES POLYMERES

## II.1.- La fonction de distribution

Un polymère peut présenter des degrés et des types différents d'orientation allant d'une distribution quelconque des chaînes jusqu'à une orientation parfaite semblable à celle d'un cristal. Le type d'orientation va dépendre à la fois de la nature et de la forme de l'échantillon ainsi que de son histoire thermique ou mécanique.

Les différents types d'orientation ont été décrits et longuement discutés par ZBINDEN\_(4).

Il est alors nécessaire de définir préalablement ce qu'est l'orientation d'un polymère.

Un polymère peut être décrit par un repère orthogonal d'axes xyz, où z représente l'axe d'étirage. La maille cristalline à l'intérieur d'un polymère cristallin ou l'axe de la chaîne pour un polymère amorphe, peuvent être représentés pour un autre système d'axes abc (Fig.4).

Dans le cas d'une maille, l'orientation par rapport au système de référence xyz peut être définie par les trois angles d'Euler  $\mathcal{T}, \phi, \theta$  où  $\mathcal{V}$  représente l'angle que font les axes c et z et  $\phi$  l'angle entre la projection de l'axe c dans le plan xy et l'axe x. L'angle  $\mathcal{J}$  décrit la rotation de la maille autour de l'axe z (Fig.4).

Si on considère maintenant l'ensemble de toutes les unités structurales à l'intérieur de l'échantillon, l'orientation est traduite par une fonction de distribution notée  $f(0, \phi, \varphi)$ .

Dans le cas d'un film étiré, on peut admettre que l'orientation est partielle le long de l'axe d'étirage z, c'est à dire qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle dans le plan perpendiculaire à cette direction. La distribution des chaînes se fait dans ce cas de manière symétrique autour de l'axe z (Fig.5). La fonction de distribution  $f(\mathcal{X}, \phi, \Theta)$  peut alors être réduite à la fonction  $f(\mathfrak{X})$  qui rend compte de la fraction de chaînes orientées dans le sens de l'étirage.

## 11.2.- Les fonctions d'orientation

La fonction de distribution f(0) définie précédemment n'est généralement pas accessible directement. Il est alors commode de l'expliciter sous la forme suivante :

 $f(\delta) = \frac{1}{n=0} (n+1) P_n(\cos \delta) P_n(\cos \delta)$ 

où les termes  $P_n(\cos t)$  représentent les fonctions harmoniques sphériques telles que :

$$P_{2}(\cos\delta) = 1/2 (3 \cos^{2}\delta - 1)$$

 $P_{4}(\cos) = 1/8 (35\cos^{4}\delta - 30 \cos^{2}\delta + 3)...$ 

8,

9 fig 4 : Définition des angles représentant l'oriente--tion de la maille (axes abc) à l'intérieur du Système de référence de l'échantillon (axes 743). (axe d'étirage (3) axe de la chaine(c) Distribution de la fonction de distribution tig 5. n de la constante

Les fonctions d'orientation P<sub>n</sub>(cost) sont données par

 $\langle P_n(\cos \delta) \rangle = \int_0^{\pi} f(\delta) P_n(\cos \delta) \sin \delta d\delta$ Si les mesures spectroscopiques ou optiques ne permettent pas d'obtenir cette fonction f( $\delta$ ), il est cependant possible de déterminer certains de ses termes. Les fonctions d'orientation obtenues sont alors représentatives de l'orientation moyenne.

Le tableau ci-après résume les différentes techniques utilisées dans la détermination des fonctions d'orientation ainsi que la structure caractérisée [5,6].

Méthode

Structure caractérisée

Orientation globale Fonctions d'orientation

Biréfringence

Diffraction RX Orientation cristalline

Dichroîsme Infrarouge

amorphe et cristalline

Orientation

Spectroscopie

Raman

amorphe et cristalline

Orientation

P2<sup>(cost); P</sup>4(cost)

RMN large bande Orientation globale P<sub>2</sub><cosid,P<sub>4</sub><cosid> P<sub>6</sub><cosid>,P<sub>8</sub><cosid>

Polarisation de fluorescence Orientation amorphe

 $P_2 < \cos \theta, P_4 \cos \theta >$ 

caractérisation

 $P_2 < cos \gamma >$ 

complète

P24cos8>

s

## III.- LE DICHROISME INFRAROUGE

## III.1.-Le principe du dichroïsme infrarouge

On considère une molécule non polymérique dont les vibrations sont parfaitement connues. Pour un mode de vibration actif en infrarouge, son moment de transition a une certaine direction par rapport à la géométrie de la molécule.

Dans un système classique, c'est le changement du moment électrique dipolaire qui est responsable de l'activité du mode normal en infrarouge.

Si maintenant, nous fixons, pour un mode donné, ce moment de transition suivant une direction; on observera uniquement une absorption dans le cas où le vecteur champ électrique E de la radiation a une composante dans cette direction. Il n'y aura pas d'absorption dans la direction perpendiculaire.

En effet l'absorbance pour une vibration donnée est

 $A = \log_{10} I_0 / I \swarrow (M.E)^2 \swarrow \cos^2 \beta$ 

où  $\beta$  est l'angle que fait le moment de transition M avec le vecteur champ électrique E , I<sub>0</sub> et I les intensités incidente et transmise.

Il apparait alors que si on fait varier la direction de ce vecteur, il est possible d'observer l'orientation de certains groupements par rapport à une direction privilégiée.

Ce principe, qui constitue la base du dichroïsme infrarouge peut s'appliquer à l'étude de l'orientation des polymères.

Un film de polymère peut être représenté par le schéma suivant :



L'orientation pour un mode de vibration donné peut être définie par trois absorbances Ax, Ax et Az.

Dans le cas où cette orientation est

- \* isotropique Ax = Ay = Az
- \* uniaxiale  $Ax = Ay \neq Az$
- \* biaxiale  $Ax \neq Ay \neq Az$

Dans le cas d'un film de polymère étiré, on peut considérer que les chaînes macromoléculaires sont préférentiellement orientées dans la direction d'étirage. Quand des mesures sont faites avec le vecteur champ électrique parallèle ou perpendiculaire à cette direction privilégiée, on définit alors le rapport dichroîque R par

 $R = \frac{A_{\prime\prime}}{A_{\perp}} = \frac{\log_{10}(I_0/I)_{\prime\prime}}{\log_{10}(I_0/I)} \frac{A_{2}}{A_{\infty}}$ 

Ce rapport peut varier de R = 0 (A  $\parallel$  =0) à R = $\infty$  (A  $\perp$  =0). Dans le cas d'un échantillon non orienté R = 1

Il convient de remarquer que dans le cas d'une orientation biaxiale, il est nécessaire de définir trois rapports dichroïques qui rendent compte de l'orientation dans les trois directions.

$$R_{xy} = \frac{Ax}{Ay}$$
$$R_{yz} = \frac{Ay}{Ay}$$
$$R_{zx} = \frac{Az}{Az}$$

Il est nécessaire dans ce cas de connaitre la contribution Ay dans le sens de l'épaisseur. KOENIG [7] a montré qu'il était possible d'obtenir cette valeur en inclinant l'échantillon d'un angle  $\prec_t$  par rapport à la direction d'étirage

L'absorbance Ay est alors donnée par la formule

 $Ay = [(A_{\alpha} \cos \alpha_{t} - Az) / \sin^{2} \alpha_{t}] + Az$ 

Ay et A étant obtenus à partir des spectres.

La technique ATR, permettant d'obtenir simultanément les trois absorbances, peut également être utilisée pour caractériser l'orientation d'un film anisotrope [8,9].

## III.2.- Le rapport dichroique et la fonction d'orientation

Pour une bande d'absorption donnée, R est alors donné par la relation

$$R = \frac{Az}{A_x} = \frac{2\cos^2 \alpha + S}{\sin^2 \alpha + S}$$

où  $\alpha$  représente l'angle que fait le moment de transition et l'axe de la chaîne ou du cristal et

$$S = \frac{\int_{0}^{\pi/2} \sin^2 \gamma f(\gamma) d\gamma}{1 - \frac{3}{2} \int_{0}^{\pi/2} \sin^2 \gamma f(\gamma) d\gamma}$$

Ce paramètre S qui est relié à la fonction de distribution  $f(\gamma)$ , représente une mesure indirecte de l'orientation.

Cette fonction est généralement inconnue, cependant si l'angle  $\alpha$  est connu et le rapport dichroïque R est déterminé expérimentalement, il est alors possible de calculer S.

Il convient de remarquer que la détermination de l'angle  $\alpha$  <u>n'est plus aisée</u> lorsque l'on considère non plus un groupement isolé mais une chaîne. Le moment de transition est dans ce cas un moment résultant et la connaissance de l'angle  $\alpha$  est alors difficile, voire même impossible à déterminer, si la chaîne est constituée de segments en conformations différentes.

Les difficultés à obtenir ces paramètres ont amené FRASER (10,11) et BEER (12) à utiliser un autre modèle. Ils considèrent en effet qu'une certaine fraction f des chaînes du polymère est parfaitement orientée, alos que la fraction (1-f) présente une orientation quelconque.

On a alors 
$$S = 2/3 \frac{1-f}{2}$$

r

et le rapport dichroique devient

$$R = \frac{f \cos^2 \alpha + \frac{1}{3}(1-f)}{\frac{1}{2} f \sin^2 \alpha + \frac{1}{3}(1-f)}$$

On peut alors exprimer la fraction de chaînes orientées de la manière suivante

## où $R_0 = 2 \cot g^2 \ll$

La spectroscopie infraouge donnant accès au terme  $\cos^2 \ll$ , permet de calculer le terme $\angle P_2(\cos \gamma)$  qui est directement relié au rapport dichroïque par la formule

$$\langle P_2(\cos \gamma) \rangle = \frac{3 < \cos^2 \gamma > -1}{2} = \frac{(R-1)(R_0+2)}{(R+2)(R_0-1)} = f$$

où f représente la fraction orientée de FRASER

# CHAPITRE II

## 1.- LE SPECTRE DE VIBRATION DU POLYETHYLENE : ATTRIBUTION DES RAIES

Le spectre de vibration du polyéthylène (Figure 6) est bien connu et a fait l'objet d'une littérature importante. Les fréquences de vibration ont été également calculées à priori et l'attribution ne semble guère contestable. []. Les bandes d'absorption peuvent être attribuées aux vibrations de segments de chaîne localisés dans la phase amorphe, dans la phase cristalline ou dans les deux.

Rappelons qu'à l'intérieur du cristal, les chaînes ont une conformation uniforme ou zig-zag planaire, c'est à dire que l'on a uniquement des conformations trans. La maille cristalline a une structure orthorhombique dont l'axe c est parallèle à l'axe de la chaîne (Fig.7).

Dans les parties amorphes, la conformation des chaînes n'est plus uniforme. Les conformations locales peuvent être représentées par des séquences telles que t, g, gg, gtg, tttt (Fig.8).

Lorsque les bandes d'absorption résultent de vibrations de groupements impliqués dans la phase cristalline, la direction des moments de transition est alors connue. Dans le cas de bandes dites amorphes, la direction du moment de transition est plus difficile à déterminer, voire quelquefois impossible.

Un certain nombre de bandes d'absorption ont été sélectionnées qui doivent permettre de déterminer l'orientation. Il convient de déterminer préalablement leur attribution, ainsi que pour chaque vibration, la direction du moment de transition.

## 1.1.- L'orientation cristalline

L'orientation cristalline a été étudiée à l'aide des raies à 720, 730







et 1894 cm<sup>-1</sup>. Les deux premières permettent d'accéder à l'orientation des axes cristallographiques a et b, alors que la dernière concerne l'axe c.

\* La bande à 730 cm<sup>-1</sup> est purement cristalline et est attribuée au mode de rotation dans le plan du  $CH_2$  à l'intérieur d'une maille élémentaire composée de deux motifs. La direction du moment de transition déterminée par RX est dans ce cas parallèle à l'axe cristallographique a [14]. La fonction d'orientation peut alors s'écrire :

$$f_{730} = f_a = \frac{R - 1}{R - 2}$$

\* La bande à 720 cm<sup>-1</sup> comporte une composante amorphe et une composante cristalline. Cette dernière est attribuée au mode de rotation hors du plan du  $CH_2$  à l'intérieur d'un cristal composé de deux motifs. La direction du moment de transition est dans ce cas parallèle à l'axe cristallographique b ,[14]

d'où

52

$$f_{720} = f_b = \frac{R-1}{R-2}$$

La composante amorphe représente le mode de rotation du CH<sub>2</sub> de segments de chaînes en conformation trans (tttt) [15] et la direction du moment de transition est dans ce cas perpendiculaire à l'axe de la chaîne. La figure9 représente une maille cristalline avec la direction des moments de transition pour ces deux bandes.

\* Enfin la raie à 1894 cm<sup>-1</sup> est entièrement cristalline. Elle est attribuée à une combinaison entre la raie Raman fondamentale à 1164 cm<sup>-1</sup> et les bandes à 720 et 730 cm<sup>-1</sup>. Le moment de transition est perpendiculaire à l'axe cristallographique c mais il y a quelque doute quant à son orientation par rapport aux axes a et b. D'après KRIMM [16], il semblerait que celui-ci s'oriente parallèlement à l'axe a, par contre DESPER [17] trouve que ce moment de transition fait un angle de 39° avec l'axe a.

Cette bande est particulièrement commode pour étudier l'orientation

cristalline puisqu'elle ne possède pas de composante amorphe. D'autre part, elle nous permet d'atteindre la fonction d'orientation suivant l'axe c par la relation :

$$f_{1894} = f_c = -2 \frac{R-1}{R-2}$$

## 1.2.- L'orientation amorphe

Lès bandes représentatives de la phase amorphe sont celles à 720, 909, 1080, 1303, 1352, 1368, 1378 et 2016 cm<sup>-1</sup>.

Les bandes à 720 et 2016  $\text{cm}^{-1}$  ont également une composante cristalline.

\* Les bandes à 1303, 1352 et 1368 cm<sup>-1</sup> sont toutes trois attribuées au balancement du CH<sub>2</sub>. SNYDER [15,18] a attribué à chacune de ces vibrations certains types de conformations (Fig.10).

La raie à 1303 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration des  $CH_2$  en phase pour des conformations gtg et gtg' alors que la raie à 1368 cm<sup>-1</sup> représente la vibration des  $CH_2$  hors phase pour ces mêmes conformations.

Enfin la bande à  $1352 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au balancement des  $\text{CH}_2$  en conformation gg. La direction des moments de transition de ces bandes amorphes se fait de manière préférentielle parallèlement à l'axe de la chaîne [19,20]. On définit alors les fonctions d'orientation qui caractérisent l'orientation des conformations trans et gauche dans la phase amorphe.

$$f_{1303} = \frac{R_{1303} - 1}{R_{1303} - 2}$$

$$f_{1352} = \frac{R_{1352} - 1}{R_{1352} - 2}$$

$$f_{1368} = \frac{R_{1352} - 1}{R_{1352} - 2}$$



Cruss-section of the unit cell of the polyethylene crystal, indicating the inphase and out-of-phase racking motions of the two CH<sub>2</sub> groups, and the net transition moments along the respective 2- and b-axes (after Krimm<sup>3</sup>).

figure g







1368 cm-1

Examples of some conformationally dependent CH<sub>2</sub> wagging modes in polyethylene. Frequencies of IR absorptions are given under each diagram (after Snyder<sup>a</sup>).

figure .10

\* La bande à 1080 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode d'élongation de la liaison C - C du squelette à la fois en conformation gauche et trans dans la phase amorphe [15,16]. Le moment de transition est perpendiculaire à l'axe de la chaîne [19] d'où

$$f_{1080} = -2 \frac{R_{1080} - 1}{R_{1080} - 2}$$

Enfin la caractérisation de la phase amorphe nécessite la connaissance de l'orientation des groupements vinyls et méthyls. Les bandes choisies sont celles à 909 cm<sup>-1</sup> pour les groupes vinyls terminaux et 1378 cm<sup>-1</sup> pour les méthyls terminaux ou latéraux. Il a été démontré que les groupements terminaux sont principalement localisés dans la phase non cristalline et les bandes peuvent être alors considérées comme purement amorphes.

\* La bande à 909 cm<sup>-1</sup> est attribuée au cisaillement du  $CH_2$  dans le groupement vinyl final. Son moment de transition est perpendiculaire au plan formé par le groupement vinyl  $CH_2$  = CHC. On peut alors considérer que ce moment est perpendiculaire à l'axe de la chaîne (Fig.11), d'où :

$$f_{909} = -2 \frac{R_{909} - 1}{R_{909} - 2}$$

\* La bande à 1378 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode de déformation symétrique du CH<sub>3</sub> dans la phase amorphe [16]. Pour cette vibration, la direction du moment de transition est parallèle à la liaison carbone-carbone C-CH<sub>3</sub>. Il convient de remarquer que cette vibration est attribuée à des CH<sub>3</sub> se trouvant en bout de chaîne, mais également à ceux provenant de groupements latéraux sous forme méthyl, éthyl ou butyl (Fig.12). L'influence de la longueur des chaînes latérales sur le rapport dichroîque de la bande à 1378 cm<sup>-1</sup> a été discuté par GLENZ et PETERLIN [21], et HOSADA et FURUTA [22].

Dans le cas de branches méthyl ou éthyl, le rapport dichroïque décroît, et le moment de transition est perpendiculaire à l'axe de la chaîne, alors que pour des chaînes butyl, le rapport dichroïque augment, et le moment de transition est alors parallèle à l'axe de la chaîne. Enfin dans le cas d'un groupe methyl final, le moment de transition fait un angle de 34° avec l'axe de la chaîne.

Dans le cas du PE linéaire, on peut considérer qu'il y a prédominance de branches courtes méthyl ou éthyl ce qui est confirmé par un rapport dichroïque inférieur à un. Il en résulte un moment de transition perpendiculaire à l'axe de la chaîne, d'où :

$$f_{1378} = -2 \frac{R_{1378} - 1}{R_{1378} - 2}$$

Il convient de noter que la conformation des groupements terminaux par rapport au squelette de la chaîne influence également le rapport dichroïque [23].

Enfin la conformation des chaînes intervient également dans la détermination de l'orientation. Ainsi les figures 11 et 12 représentent des conformations trans pour lesquelles l'axe moléculaire est facile à déterminer; dans le cas où il y a une succession de conformations locales, cet axe est plus difficile à définir. Ceci ajoute une incertitude supplémentaire lors de la détermination de la direction du moment de transition.

On retiendra que dans la détermination de l'orientation de la phase amorphe, les fonctions d'orientation représenteront des valeurs relatives, mais néanmoins suffisantes pour rendre compte de la tendance.

## 1.3.- L'orientation globale

\* La bande à 2016 cm<sup>-1</sup> est une combinaison entre la raie fondamentale à 1295 cm<sup>-1</sup> et les bandes I.R. à 720 et 730 cm<sup>-1</sup>. Elle est attribuée à la fois à la phase amorphe et à la phase cristalline [19,20].

La composante cristalline a un moment de transition parallèle à l'axe c, alors que pour la composante amorphe, il est parallèle à l'axe de la chaîne.

READ et STEIN [24] ont démontré qu'il était possible d'obtenir la contribution amorphe du rapport dichroïque par la formule :



figure 11: possition des groupemente vingles terminaux en conformation trans-





<u>foure 12</u>: position des groupements methyls <u>e</u>s extremité de chaine <u>b</u>s branche éthyl, <u>c</u>s branche butyl. Conformation trans.

$$D_{am} = \frac{A_{2016\mu} A_{1894\mu} E_{c 2016} (1 + 2 f_{c}) / E_{c 1894} (1 - f_{1894})}{A_{2016} L - A_{1894} L E_{c 2018} (1 - f_{c}) / E_{c 1894} (1 - f_{1894})}$$

Cependant la détermination de ce rapport n'est pas simple et les erreurs expérimentales entraînent une grande imprécision sur ce calcul. Il n'est pas possible en effet de négliger une contribution par rapport à l'autre et READ [24] a montré que le coefficient de la composante cristalline de la bande à 2016 cm<sup>-1</sup> était trois fois plus grand que celui de la composante amorphe.

Aussi il est vraisemblable de considérer la fonction associée à la bande à 2016 cm<sup>-1</sup> comme représentative de l'orientation globale du polymère.

\* Enfin, pour la bande à 720 cm<sup>-1</sup>, READ [24] a également établi, pour la composante amorphe, une formule similaire à celle obtenue précédemment pour la raie à 2016 cm<sup>-1</sup>.

Là encore, la détermination de ce rapport dichroîque n'est pas simple. On peut cependant considérer que la contribution amorphe est négligeable par rapport à celle cristalline. [24]

## 11.-LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

## II.1.- L'appareillage

Ĵ.

L'appareil utilisé est un appareil infrarouge à transformée de Fourier, l'IFS 113 V BRUKER. Le principe de la transformée de Fourier ainsi que la description de l'appareil sont exposés en annexe.

La qualité des spectres obtenus par la technique IRTF se trouve considérablement améliorée, comparée au système conventionnel à balayage. Il convient de citer ici quelques uns des avantages de la technique à transformée de Fourier.

\* La sensibilité : Alors qu'avec un système dispersif, les éléments du spectre sont recus successivement par le détecteur, la méthode interférométrique permet l'étude simultanée de tous les éléments spectraux. Cet

avantage; encore appelé avantage multiplex contribue à améliorer le rapport signal sur bruit.

Un autre avantage de cette technique est lié à l'étendue du faisceau. L'absence de fentes provoque un gain de luminosité particulièrement intéressant dans le cas des études à haute résolution.

Enfin il faut ajouter que la possibilité d'accumulation et l'utilisation de détecteur spécifique sensible provoque également une amélioration du rapport signal sur bruit.

\* La rapidité : Les vitesses de déplacement rapides du miroir mobile permettent l'acquisition de l'interférogramme et donc du spectre en un temps très court. Ainsi l'enregistrement d'un spectre entre 4000 et 400cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup> est de l'ordre de quelques dizaines de milli-secondes.

\* L'informatique : L'ordinateur, associé à la technique IRTF etnécessaire au calcul de la transformée de Fourier, peut également être utilisé pour réaliser des traitements de spectres, comme la soustraction, le rapport ou la décemposition de spectres.

Un autre avantage est le gain de temps obtenu lié à l'automatisation des mesures. Dans notre cas, un passeur automatique d'échantillons a été réalisé. Celui-ci est équipé d'une tourelle à 8 trous destinés à recevoir des bagues porte-échantillons. Ce dispositif évite de rompre le vide entre chaque mesure, puis de le restabiliser ce qui augmente considérablement le temps de mesure.

Le polariseur utilisé pour les mesures dichroîques est un polariseur à grille en germanium commercialisé par HARRICK SCIENTIFIC CORPORATION.

11.2.- Les problèmes liés à la mesure du rapport dichroïque

a) La décomposition de spectres

Dans le cas de massif de bandes, il apparait important de faire appel à un programme de décomposition de spectres permettant d'avoir accès aux absorbances réelles des bandes. Ces valeurs sont nécessaires pour connaitre le rapport dichroîque avec le plus de précision possible. Cependant il est à noter que l'utilisation du programme de décomposition des spectres augmente fortement la durée d'exploitation des résultats. Les causes principales sont le transfert des fichiers de données sur l'ordinateur utilisé, et la répétition du calcul pour un même spectre, nécessaire à l'affinement des différents paramètres. Aussi des essais de décomposition "manuelle" ont été réalisés. Il apparait que pour les raies dans la région 1300 cm<sup>-1</sup>, l'erreur faite pour les bandes à 1368 et 1352 cm<sup>-1</sup> est inférieure à 5% en comparant les deux méthodes. Par contre, pour la raie à 1378 cm<sup>-1</sup>, beaucoup moins intense et de plus affectée par les effets de polarisation, l'incertitude est plus importante et peut atteindre 30% selon les spectres (Fig.13). Enfin, pour les raies vers 700 cm<sup>-1</sup>, l'erreur est également faible et une décomposition par informatique n'est pas toujours nécessaire sauf aux forts taux d'étirement où on observe la quasi extinction d'une des bandes (Fig.14).

## b) Le choix de la ligne de base

Un autre problème important dans la détermination du rapport dichroîque est le choix d'une ligne de base appropriée. La figure 15 illustre les différentes possibilités de tracé de la ligne de base [25,26].



Le choix de cette ligne de base influence légèrement les valeurs de l'absorbance et donc le rapport dichroïque sans toutefois modifier la tendance. La plupart des auteurs utilise la ligne de base notée .

#### c) Les problèmes des modulations du spectre infrarouge

Les spectres infrarouge de films minces sont souvent perturbés par des modulations. Lorsque le faisceau arrive sur l'échantillon, celui-ci joue le rôle de lame à faces parallèles et il se produit alors des multiréflexions. 27

λO





En interférométrie, ce film joue le rôle d'une seconde séparatrice, ce qui se traduit par la création d'un interférogramme parasite représenté par deux pics parasites répartis systématiquement de part et d'autre du maximum de l'interférogramme infrarouge. Cet interférogramme parasite se superpose à l'interférogramme de l'échantillon. La transformée de Fourier de cet interférogramme parasite est une sinusoîde amortie qui perturbe considérablement le spectre, notamment vers les basses fréquences (Fig.16), qui rend difficile le tracé de la ligne de base et donc fausse la mesure des absorbances.



La période de la sinusoïde est reliée directement à l'épaisseur de l'échantillon et à l'indice de réfraction par la formule :

$$\Delta \varphi = \frac{1}{2 dn}$$

1

plusieurs méthodes pour s'affranchir de ces interférences ont été répertoriées [27] :

 \* Il apparait qu'en plaçant l'échantillon sous incidence de Brewster et en l'éclairant avec une lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence les modulations disparaissent. L'angle de Brewster est défini comme étant,
✓ = arc tg n où n est l'indice de réfraction. Pour les polyéthylènes étudiés

 $\checkmark$  = 56°. Cependant, lorsqu'on éclaire l'échantillon sous cet angle, en lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, le spectre est de nouveau modulé. L'obtention du spectre par les techniques de réflexion (réflexion diffuse ou ATR) supprime les modulations. Par contre, il est difficile de réaliser des mesures quantitatives.

\* Il est également possible de placer l'échantillon entre deux faces en KBr, en ayant pris soin de réaliser un bon contact optique entre les deux faces afin de supprimer les multiréflexions. Ce contact optique se faisant au moyen d'une huile de même indice de réfraction que le polyéthylène. Cette méthode a le désavantage de présenter un certain nombre de contraintes aun niveau de l'échantillonnage, étant donné que l'appareil est sous vide. De plus le spectre de l'huile ne doit pas présenter de bandes d'absorption dans le domaine de l'infrarouge moyen afin de ne pas perturber celui du polyéthylène.

\* L'utilisation de films très fins a pour effet d'augmenter la période de la sinusoîde. L'interférence devient alors pratiquement une ligne droite. Cependant, l'emploi de films minces rend inexploitable les raies de faibles intensités.

\* Le dépolissage des deux faces du film atténue ou fait disparaitre les multiréflexions. On risque cependant de modifier l'état de surface du film.

\* Enfin la dernière technique que l'on peut utiliser est le traitement de l'interférogramme [28,29]. Il est en effet possible de "gommer" les deux pics parasites sur l'interférogramme de l'échantillon et responsables de la modulation.

Cependant la localisation de ces pics n'est pas toujours aisée. De plus, il est difficile d'apprécier la partie utile à effacer. On risque en effet, de supprimer non seulement les pics parasites mais également les informations propres à l'échantillon et donc de modifier les intensités

## 11.3.- Les échantillons

#### a) Les caractéristiques

L'échantillon étudié est un polyéthylène basse-densité FW 1272 de densité  $\rho = 0.930 \text{ g/cm}^3$ , de masse moléculaire moyenne en nombre Mn = 4,6.10<sup>4</sup>, et de masse moléculaire moyenne en poids Mp = 1,6.10<sup>5</sup>.

Les études ont été réalisées avec des films soufflés de 300 et 200 $\mu$  et des plaques moulées de 650  $\mu$  d'épaisseur, la largeur initiale variant de l à 2 cm.

## b) Le choix de la largeur de l'échantillon

Un problème important est lié à la largeur de l'échantillon. En effet, aux forts taux d'étirement, les échantillons obtenus ont une largeur ne dépassant pas 3 mm. Le faisceau Infrarouge, faisant au point de focalisation 6 mm de diamètre, une partie du faisceau est reçue par le détecteur sans avoir traversé l'échantillon, ce qui fausse la mesure. Pour résoudre ce problème il a fallu tenir compte des dimensions initiales de l'échantillon de manière qu'après étirement les largeurs finales des films soient supérieures à 4 mm. D'autre part, la source a été diaphragmée au niveau de l'échantillon, en fixant celui-ci sur une pastille métallique anti-reflet possédant un orifice central de 4 mm. Ceci permet de plus de s'assurer que la surface effective d'échantillon éclairée en lumière polarisée, est la même dans les deux directions. En effet, le faisceau infrarouge n'est pas exactement circulaire et n'a donc pas la même forme selon la direction de polarisation. C'est une des raisons pour lesquelles il est apparu préférable de tourner l'échantillon de 90° plutôt que le polariseur afin de garder la même surface éclairée.

## c) Le choix de l'épaisseur de l'échantillon

Une autre précaution indispensable à prendre est de vérifier pour chacune des bandes, la validité de la loi de Beer-Lambert. Ceci revient à déterminer pour chaque bande l'épaisseur requise. On définit l'absorbance

par  $A = \mathcal{E} cd$ 

où

Ņ.

٩.

 $\mathcal{E}$ : est le coefficient d'extinction molaire

c : la concentration pour un groupement donné

d : l'épaisseur de l'échantillon.

Pour une longueur d'onde fixée, le coefficient d'extinction est constant, de même pour un échantillon donné la concentration est invariante. Il en résulte que l'absorbance varie avec l'épaisseur optique de l'échantillon.

La valeur de l'absorbance en fonction de l'épàisseur a été tracée pour chaque bande, grâce à un jeu d'échantillons variant de 25 µ à 650 La figure 1≩ représente pour les quatre bandes du domaine à 1300 cm<sup>-1</sup>, l'absorbance en fonction de l'épaisseur. On observe une bonne corrélation pour les bandes à 1368, 1378 et 1303 cm<sup>-1</sup>; par contre on constate un écart à la linéarité pour la bande à 1352 cm<sup>-1</sup> et cela pour une absorbance d'environ 0,3 - 0,4.

Au regard de des courbes, on s'aperçoit qu'en prenant une épaisseur de film d'environ 200  $\mu$  la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour chacune de ces bandes. De plus, en partant de cette valeur, on aboutit après étirement d'un facteur 10 à une épaisseur finale de 60  $\mu$ , ce qui donne encore des absorbances suffisamment intenses pour être mesurées sans être trop altérées par les modulations qui perturbent sytématiquement les spectres IR de films minces. L'étude des bandes vers 1300 cm<sup>-1</sup> a donc été finalement réalisée à partir d'échantillons de 180  $\mu$ .

Il a fallu choisir une autre épaisseur pour mesurer l'absorbance des bandes faibles, c'est à dire celle à 2016, 1894, 1080 et 909 cm<sup>-1</sup>. Les figures 18 et 19 traduisent les absorbances en fonction de l'épaisseur pour ces quatre bandes. Celles-ci nécessitent l'emploi de films épais pour que les intensités soient supérieures à l'amplitude des modulations particulièrement génantes dans ce cas. Il s'est avéré nécessaire de prendre un échantillon d'épaisseur initiale de 650  $\mu$ , lequel étiré 10 fois atteint environ 200  $\mu$ . Pour ces valeurs, on n'observe pas d'écart à la loi de Beer-Lambert.

Enfin les deux dernières bandes étudiées sont celles à 720 et 730 cm<sup>-1</sup>. Celles-ci sont très intenses puisqu'à 80  $\mu$ , on atteint déjà la saturation.










Nous n'avons donc pas pu pour ces bandes vérifier la loi de Beer-Lambert, car nous ne disposions pas pour cela d'un jeu d'épaisseurs suffisamment large. L'étude de ces composantes a été faite à partir d'échantillons de 30 µ, pour obtenir une épaisseur finale d'environ 10 µ.

En conclusion, on voit que pour étudier les dix bandes sélectionnées, il est possible de se limiter à trois épaisseurs différentes.

#### III.- RESULTATS ET DISCUSSION

Les étirements ont été réalisés au laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide. L'étirage des échantillons se fait dans une machine de traction équipée d'un four thermostaté. Il est apparu intéressant de faire varier les paramètres d'étirage, c'est à dire température et vitesse d'étirement, afin de voir leur influence sur l'orientation du polymère. Les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

- vitesse d'étirage  $\theta$  = 80°C et vitesse v = 5 cm/mn

 $-\theta = 80^{\circ}C$  et v = 80 cm/mn

R.SEGUELA a en effet démontré qu'un optimum du taux de déformation apparaissait à cette température [3]. Ces deux séries de mesures devraient permettre de montrer l'influence de la vitesse.

Enfin pour la troisième série de mesures, les étirements ont été faits à  $\theta$  = 110°C et v = 5 cm/mn afin de mettre en évidence l'effet de la température.

## III.1.- L'orientation cristalline

Rappelons que l'orientation cristalline est étudiée par le biais des bandes à 720, 730 et 1896 cm<sup>-1</sup>, qui permettent d'accéder à l'orientation des axes cristallographiques a, b et c. Les figures 20,24,22 illustrent les rapports dichroïques en fonction de l'étirement obtenu pour ces trois bandes. Il semble que la polarisation pour la bande à 1894 cm<sup>-1</sup> soit effectivement le long de l'axe a, puisque les courbes pour les bandes à 1894 et 730 cm<sup>-1</sup> ont la même allure. On observe une légère différence aux faibles taux d'étirement. Ceci peut s'expliquer par le fait que les valeurs ont été obtenues avec des



échantillons ayant à l'origine des orientations différentes. En effet, les valeurs pour les bandes à 720 et 730 cm<sup>-1</sup> sont obtenues à partir de films soufflés de 30  $\mu$  et donc déjà orientés, par contre pour celle à 1894 cm<sup>-1</sup>, les échantillons initiaux sont des plaques moulées de 650  $\mu$  et donc plus isotropes. 36

Les figures **23,24,25** représentent sur le même graphe les fonctions d'orientation obtenues pour chaque bande en ayant fait varier les paramètres température et vitesse.

La figure  $\mathcal{U}$  montre des fonctions obtenues pour des conditions d'étirage de  $\Theta$  = 80°C et v = 5 cm/mn ainsi que les fonctions d'orientation cristalline f<sub>a</sub>, f<sub>b</sub>, f<sub>c</sub> déterminées par R.X.. L'examen de ces courbes met en évidence les conclusions suivantes :

\* Les valeurs obtenues par dichroïsme infrarouge et R.X. sont très proches (Fig.  $\mathcal{L}$ ). On observe une légère différence quant à l'orientation de l'axe b obtenu par la raie à 720 cm<sup>-1</sup>. Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières [24]:

- Ori observe un chevauchement des bandes à 720 et 730 cm<sup>-1</sup>, dont les intensités bien qu'obtenues par décomposition, sont entachées d'une certaine erreur.

- Ces bandes étant très intenses, on a dû prendre de faibles épaisseurs de films, ce qui implique des problèmes d'uniformité d'échantillons.

- Bien que la composante cristalline de la bande à 720 cm<sup>-1</sup> soit plus importante que la composante amorphe, on a négligé cette dernière, ce qui peut expliquer l'écart important entre  $f_b$  obtenue par R.X. et  $f_{720}$ .

\* L'axe c présente une orientation quasi-complète le long de l'axe d'étirage alors que les axes a et b s'orientent perpendiculairement à cette direction (Fig. 25).

L'orientation de l'axe a est pratiquement complète alors que celle







de b est moins importante. On observe également une orientation moins rapide de l'axe b par rapport à l'axe a pour les faibles déformations.

Ceci peut s'expliquer par le fait que le cisaillement des lamelles requiert une orientation préférentielle des chaînes [30]. Il faut donc une première étape que les axes cristallographiques pivotent de manière à ce que les lamelles adoptent cette orientation préférentielle.

La forme allongée des lamelles le long de l'axe b fait que la rotation autour de cet axe est facilitée. C'est donc l'orientation de a qui est la plus rapide (Fig.27)

\* L'augmuentation de la température a pour effet de provoquer une orientation plus faible de l'axe a aux faibles déformations. L'orientation de l'axe c, bien que moins marquée est également moins importante.

Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la plasticité du cristal. Le cisaillement des lamelles peut se faire avant que celles-ci aient atteint l'orientation préférentielle à 450°C [30], ce qui se traduit par une orientation moindre des lamelles et donc par une orientation moins importante.

\* L'augmentation de la vitesse provoque une orientation plus faible de l'axe c aux petites déformations, similaire à l'effet de température. Ceci peut s'expliquer par le phénomène d'auto échauffement (Energie de la déformation plastique restituée dans un temps plus court) [34].

L'axe b n'est pas sensible à la température, et n'est pas non plus influencé par le phénomène d'auto échauffement lié à la vitesse.

Quant à l'axe a qui devrait également être sensible à la vitesse puisque sensible à la température, le nombre de points ainsi que la précision de la mesure ne permettent pas de conclure.

#### 111.2.- L'orientation amorphe

La figure 28 représente les différentes fonctions d'orientation amorphes obtenues pour une température de 80°C



Figure 27 Schematic illustration of an uniaxial deformation of polyethylene spherulite.



Fonctions d'orientation amorphe en fonction du taux d'étirement.

figure 28



Avant d'étudier l'influence de la vitesse et de la température, il apparait important de discuter la localisation des conformations associées à ces bandes ainsi que les valeurs des fonctions obtenues. 49

\* Les bandes à 1303, 1352 et 1368 cm<sup>-1</sup> sont attribuées au balancement du CH<sub>2</sub> en conformation gtg, gtg' ou encore gg. Les valeurs obtenues sont en bonne corrélation avec celles de la littérature [ $2^{1}, 2^{4}, 3^{2}, 3^{3}$ ].

On observe une différence importante en ce qui concerne les résultas obtenus pour les bandes à 1303 et 1368 cm<sup>-1</sup> attribuées toutes deux à des conformations gtg et gtg'.

SNYDER [45] a montré qu'il y a prédominance de conformation gtg' pour la raie à 1303 cm<sup>-1</sup> alorq que pour la raie à 1368 cm<sup>-1</sup>, il s'agit plutôt de conformation gtg. Si on admet cette hypothèse, on peut conclure que les séquences gtg' s'orientent beaucoup mopins que les séquences gtg.

Ceci peut s'expliquer par le fait que pour un état de déformation donné, la distance entre les extrémités de la séquence gtg' est plus longue que celle de la séquence gtg (environ 12%). La séquence gtg' a donc tendance à moin,s s'orienter.

La raie à 1352 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux conformations gg qui d'après Mc RAE et MADDAMS [34,35] sont principalement localisées dans les chaînes boucles. Il parait raisonnable de dire qu'il s'agit de plus de boucles courtes En effet, les conformations gg sont des conformations thermodynamiquement défavorisées et sont donc préférentiellement localisées dans des chaînes à mobilité réduite.

Par ailleurs, les boucles courtes à la surface du cristal qui sont fortement contraintes, contiennent une concentration importante de gg comme l'ont montré [36,37].

\* La raie à 909 cm<sup>-1</sup> représente l'orientation des groupements vinyls terminaux. Les valeurs obtenues montrent que l'orientation des groupes terminnaux est relativement importante, et sont comparables à celles obtenues par GLENZ et PETERLIN [34] et MILLER et cd [33]. Cette orientation importante peut s'expliquer par le fait que ces groupements sont essentiellement localisés aux extrémités de chaînes sortant du cristal ou à l'intérieur même du cristal, et qui sont donc fortement influencées par l'orientation de ce dernier.

\* Les raies à 1378 cm<sup>-1</sup> et 1080 cm<sup>-1</sup> présentent des valeurs de fonctions d'orientation similaires (f = 0,3). Il apparait raisonnable de considérer ces deux bandes comme représentatives de l'orientation globale de la phase amorphe.

En effet la raie à 1378 cm<sup>-1</sup> est représentative de l'orientation des groupements latéraux éthyls et donc indépendante de la conformation [24].

La bande à 1080 cm<sup>-1</sup> est attribuée à une vibration du squelette à la fois en conformation trans et gauche. Elle est donc représentative de l'ensemble des conformations

Influence de la température et de la vitesse

La bande à 1352 cm $^{-1}$ 

De toutes les raies amorphes, seule la raie à 1352 cm<sup>-1</sup> est influencée par la vitesse au même titre que l'orientation cristalline (Fig.29). Ceci tend à confirmer l'attribution de cette raie à des boucles courtes directement en contact avec le cristal.

Cependant contrairement au cristal, on n'observe pas sur cette bande d'effet de température. On peut donc en conclure que l'effet de la vitesse n'est pas dû au phénomène d'auto échauffement. Ceci peut donc s'expliquer par un effet de relaxation. Les boucles courtes à la surface du cristal n'auraient pas le temps de relaxer pendant la durée de l'étirage à grande vitesse, et du refroidissement , par suite de la faible relaxation dans les cristaux. Ce point est confirmé par le fait que les recuits ne sont efficaces qu'à des températures supérieures à 110°C et pour des temps de l'ordre de quelques minutes. Le fait que cette bande ne soit pas influencée par la température semble confirmer que la relaxation dans les cristaux a lieu à faible vitesse aussi bien à 80°C qu'à 110°C.



# Les bandes à 1368 et 1080 cm<sup>-1</sup>

Ces deux boucles sont représentatives de conformations localisées dans les chaînes liantes ainsi que dans les boucles longues. Elles devraient donc être plus sensibles à la relaxation interfibrillaire que les conformations gg. Comme on n'observe pas d'effet de vitesse à 80°C pour ces deux raies (Fig.<sup>303</sup>), on peut donc en conclure que la relaxation n'a pas lieu à cette température. Par contre pour une température de 110°C et une vitesse plus faible, on observe une désorientation partielle. Ceci semble indiquer que le seuil nécessaire à la relaxation se situe entre 80 et 110°C.

# La bande à 909 cm<sup>-1</sup>

On n'observe pas d'influence de vitesse et de température sur l'orientation de la raie à 909 cm<sup>-1</sup>, associée aux groupements vinyls terminaux (Fig.32) Rappelons que l'orientation des bouts de chaînes est influencéee par celle du cristal et devrait donc être sensible à l'effet de vitesse et de température comme l'est l'orientation cristalline.

Cependant le fait que ces paramètres influent relativement peu sur l'orientation du cristal, ainsi que la contribution amorphe font qu'on n'observe pas d'influence de la température et de la vitesse sur l'orientation de cette bande.

# III.3.- L'orientation globale

La bande à 2016  $\text{cm}^{-1}$ 

L'orientation de la bande à 2016 cm<sup>-1</sup> est influencée à la fois par la vitesse et la température. Ceci s'explique par la contribution cristalline importante de cette bande (3/4), qui fait que l'orientation varie de la même manière que celle du cristal.



# CHAPITRE III

#### INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de montrer la contribution qu'a apporté la spectroscopie infrarouge, associée aux mesures mécaniques dans la compréhension des phénomènes de déformation et de relaxation des polymères.

L'idée d'enregistrer des spectres infrarouges durant le processus de déformation du polymère n'est pas nouvelle et de petites machines d'étirement, adaptables au compartiment échantillon du spectromètre, ont déjà été réalisées dans le passé. [34] Cependant, ces études, effectuées avec des spectromètres à système dispersif, ont rapidement été limitées.

En effet, le temps d'enregistrement des spectres implique un processus de déformation par étape. Les résultats spectroscopiques obtenus représentent alors les différents stades de déformation de l'échantillon relaxé sous contrainte. Ils ne rendent pas compte de la déformation continue de l'échantillon non relaxé sous contrainte traduit par la courbe contrainte - déformation. D'une autre manière, les résultats structuraux obtenus représentent un état microscopique non corrélable à la déformation macroscopique traduit par le diagramme contrainte - déformation.

Des mesures dynamiques peuvent être néanmoins réalisées en se limitant à une zone restreinte en fréquences ou en sélectionnant une longueur d'onde fixe [49]. Il faut alors prendre soin de choisir une bande d'absorption non sensible à la contrainte. Dans ce dernier cas, des déplacements en fréquence peuvent alors se produire, qui faussent la mesure [49].

L'apparition de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier rapide a laissé entrevoir de nouvelles perspectives. Il est désormais possible



Fig.34. Film stretching machine: (1) FTIR detector, (2) pneumatically rotatable polarizer unit. (3) clamp, (4) polymer film sample, (5) stress transducer, (6) displacement transducer, (7) driving motor, (8) heating accessory, (9) cartridge heater, (10) temperature control, (11) KBr window, (12) specimen preparation and transfer device

de suivre durant le processus de déformation, les changements d'intensité et les propriétés dichroïques dans tout le domaine spectral du moyen infrarouge et ceci pour de très faibles intervalles de déformation. De plus l'influence de la relaxation, grâce à certaines bandes sensibles à ce phénomène, peut être mis en évidence dans des intervalles de temps très courts.

# 1.- MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE IRTF A L'ETUDE DES POLYMERES

#### 1.1.- Description du dispositif d'étirage

Ces nouvelles possibilités ont récemment contribué à la réalisation de machines d'étirement sophistiquées  $[4, \pm -, +8, ]$  directement adaptables au compartiment échantillon du spectromètre IRTF. Les applications réalisées sont nombreuses et variées [49-53].

La figure 34 représente l'appareil conçu par H.W.SIESLER [4]. Ce dispositif permet l'enregistrement simultané de la courbe contrainte-déformation et des spectres infrarouge durant l'étirement ou la relaxation.

Le polymère peut être étiré uniaxialement à des taux de déformation variables. L'échantillon est maintenu par deux machoires mobiles entrainées par une vis sans fin à laquelle sont reliés deux capteurs de force et de déplacement, permettant d'obtenir, connaissant la section initiale de l'échantillon, la courbe contrainte-déformation. Les mesures d'orientation sont réalisées avec un polariseur oscillant permettant les mesures dans les deux directions de polarisation. Pour un taux d'étirement donné, le rapport dichroîque est calculé en reliant l'absorbance moyenne de deux spectres successifs obtenus en lumière parallèle et la valeur correspondante obtenue en lumière perpendiculaire.

La zone d'échantillon étudiée est localisée avec précision à l'aide d'un laser. Un dispositif annexe permet des études de déformation ou de relaxation en température.

Les dimensions des échantillons sont de l'ordre de 5 mm de large sur 10-15 mm de long; l'étirement maximal pouvant être réalisé est de 180 mm. Enfin les vitesses de déplacement appliquées varient entre 0,02 mm/s et 0,5 mm/s. Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> et représentent la moyenne de 10-15 accumulations, ce qui fait un temps d'acquisition d'environ 1s pour chaque spectre.

1.2.- Application de la spectroscopie résolue dans le temps à l'étude des polymères

Plusieurs auteurs [54 - 60] ont récemment appliqué cette technique à l'étude de la déformation des polymères. Un des avantages de cette technique est de permettre l'acquisition du spectre en un temps de l'ordre de quelques millisecondes.

L'échantillon étudié est soumis à plusieurs cycles de déformation - relaxation dont la fréquence est de l'ordre de 10 Hz.

La spectroscopie résolue dans le temps, dont le principe est illustré figure 35, repose sur le système d'échantillonnage de l'interférogramme. [61-63].

••																					•	
Distance																						
He/Ne Zero Crossings	1		l	I	I		l	I			I		1		1		1				I	
A/D Conversions	1		2		3	4		5	6	7		8	9	10	11	I	12	ប	14		15	16
Observed Data		]	t2	[			(			t <sub>2</sub>	. (	כ			C	נ	tz		C	ונ		
Distance —	-																	-				
He/Ne Zero Crossings	1	ł		1	I	1	1	1	1	l	I	I	1	I	1	I	1	1	1	1	1	
A/D Conversions	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Observed Data	_						_					_					~					
File # 1	(t)		2 1	<b>b</b>	t,	t5	(i)		t t	t <sub>c</sub>	ts	(i	12	t3	t <sub>4</sub>	ts	$(\mathbf{i})$	12	t3	t,	ts	
File # 2		ti		2	t3	t,	ts	, II	1	t 1	t4	ts	1	12	t3	t4	ts	11	12	tj	t4	
File # 3			1	~	12	t3	t,	t	r i	12	t <sub>3</sub>	t,	ts	J.	12	t3	t <sub>4</sub>	ts	(h)	<b>t</b> 2	t <sub>3</sub>	
File # L					R.	12	t3	t	t j	11	12	t3	t	15	II.	12	t3	t <sub>6</sub>	ts	t,	12	
File # 5					$\sum_{i=1}^{n}$	th.	) <sup>t</sup> 2	tg	, t4	is	i,	) <sup>t</sup> 2	t3	t_	is	j.	) <sup>t</sup> z	t3	t <sub>4</sub>	is	(g)	)

Fig.35. Diagramm of time-sorting experiment. Ref.: Fig. 4 from W. G. Fateley, and J. L. Koenig, J. of Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 20, 445-452 (1982) SØ

Cette technique est basée sur l'existence , à un temps donné, d'un court intervalle de temps durant lequel le système est stationnaire. Durant cet intervalle de temps, l'interférogramme est enregistré avec un intervalle d'échantillonnage correspondant à la différence de marche  $x_n$ .

Avec un décalage temporel approprié du début d'acquisition des données durant un cycle suivant, la donnée au temps  $t_n$  peut être obtenue à un point x + 1. En rassemblant toutes les données ayant comme temps commun  $t_n$ , il est possible de reconstruire l'interférogramme complet. Le spectre obtenu présente grâce à cette technique une résolution spatiale et temporelle correcte. On obtient en fait n interférogrammes correspondant chacun à un temps spécifique.

Les dimensions des échantillons sont de l'ordre de 10 mm de large et 30 mm de long. Le maximum de déformation qu'il est possible de réaliser est d'environ 2-3%, et les fréquences de déformation varient entre 1 et 20 Hz.

Enfin, les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> et représentent la moyenne de 10 -20 accumulations. La résolution temporelle obtenue est de l'ordre de quelques millisecondes.

Si cette technique apparait intéressante il convient de noter ses limitations :

- il est nécessaire que le polymère ne subisse pas de changements irréversibles durant le cycle de déformation

- il est nécessaire qu'il puisse supporter un nombre important de cycles de déformation (quelques milliers)

- les déformations appliquées sont de ce fait faibles (de l'ordre de 2 à 3%)

- cette technique nécessite un outil informatique puissant

#### **11.-** REALISATION D'UNE MACHINE D'ETIREMENT

L'inconvénient majeur des machines d'étirage précédemment décrites est qu'il est impossible d'obtenir un état stationnaire de l'étirement. C'est la raison pour laquelle :

 les vitesses d'étirement sont très faibles (de l'ordre de quelques mm/mn)

- les taux d'étirement sont généralement peu élevés

- le temps d'acquisition des données doit être rapide : peu d'accumulation, faible résolution, vitesse de balayage élevée, ce qui nuit à la qualité des spectres

Aussi la machine réalisée au laboratoire présente plusieurs avantages par rapport au système précédent:

- il est possible de réaliser un étirement stationnaire de manière à enregistrer des spectres sans limitation de vitesse ou de résolution.

- les étirements sont effectués à des vitesses élevées proches des caractéristiques du processus d'étirage industriel. Grâce à ce dispositif, les vitesses de traction varient entre 5 et 50 m/mn

- des taux d'étirement élevés peuvent être obtenus

#### 11.1.- Description du système d'étirement

Ce dispositif est constitué d'un système d'étirement d'une longueur totale d'environ trois mètres (voir fig.36) et d'un four. L'étirement est réalisé par une variation du rapport des vitesses de ces deux moteurs  $M_1$  et  $M_2$ (Fig.36), et peut varier jusqu'à un rapport 10.

Les moteurs choisis, sont des moteurs LEROY-SOMER type MS 801 L 04 - C8883 02, 093 KW. Il est nécessaire de garder une grande précision sur la mesure des vitesses afin de contrôler l'étirement. A cet effet, nous avons prévu un variateur plus performant sur le moteur débiteur  $M_1$  qui ne doit pas être entrainé. Il s'agit d'un variateur 4 quadrants type VD1 BO12 MQ. Le moteur récepteur  $M_2$  est équipé d'un simple variateur 2 quadrants type TMD 208 D.

Les deux moteurs ont été munis de disques percés de 60 trous et un système de photodiodes permet de contrôler la vitesse au 1/60è de tour. Le rapport des vitesses des deux moteurs directement lié à la force de traction exercée sur le film est déterminé instantanément par un affichage digital. Une bobine débitrice (type film 16 mm) pouvant contenir 600 m de film d'épaisseur 200  $\mu$ , est entrainée par le moteur M<sub>1</sub>. Un système de poulies garnies d'un revêtement en polyuréthane assurent le guidage et la stabilité du film.

Après son passage dans le spectromètre, le film s'enroule à nouveau sur des poulies réceptrices entrainées par le moteur M<sub>2</sub>, et il est réembobiné pour éventuellement être réutilisé pour un nouvel étirage.



Fig: 36

BU

L'ensemble est monté sur un chassis réalisé en tube carré mécanosoudé. Celui-ci est isolé de manière à éviter toute transmission des vibrations engendrées par le fonctionnement des moteurs. Il supporte de part et d'autre du spectromètre la partie mécanique. L'ensemble est monté sur vérins de manière à ajuster la hauteur du film avec celle du faisceau infrarouge.

#### 11.2.- Le spectromètre

La traversée par le film du compartiment échantillon du spectromètre se fait à l'intérieur d'un tube métallique muni de quatre supports destinés à recevoir les fenêtres en KRSS transparentes dans l'infrarouge moyen et supportant des températures élevées.

Ce tube est entièrement calorifugé pour éviter la dissipation de chaleur à l'intérieur du spectromètre. D'autre part, ce dernier travaillant sous vide, l'étanchéité est assurée par l'adjonction de brides et de joints toriques. Des tubes de verre, de part et d'autre de l'appareil, permettent d'observer visuellement le comportement du film.

#### 11.3.- Le four

Le four réalisé, est un four coulissant qui peut se déplacer soit à l'extérieur soit à l'intérieur des compartiments échantillon du spectromètre, dont les dimensions sont de 60 cm de long et 3,5 cm de hauteur. Il est constitué par deux profilés d'aluminium assemblés et rainurés, ce qui permet la mise en place de thermocoax. La température maximum du film qu'il est possible d'atteindre est de 110°C.

Le film passe alors entre les deux plaques présentant un léger rayon de courbure, et dont on peut faire varier l'écartement.

Ce système de chauffage présente plusieurs avantages :

- le gradient de température entre le film et les plaques est minimisé

- le rayon de courbure permet un bon contact du film et favorise une répartition homogène de la température sur la largeur du film

- le système à deux plaques permet un chauffage de chacune des faces du film et donc favorise l'homogénéité de la température dans le sens de l'épaisseur. La température est contrôlée à la sortie du four grâce à un pyromètre optique.

CHAPITRE IV

#### 1.-CONDITIONS EXPERIMENTALES

1.1.- Stabilisation et localisation de la striction : choix de la température

85

On observe qu'à température ambiante, la striction se forme près de la poulie de rembobinage. A mesure que la tempérarure augmente, la striction s'amorce plus près de l'extrémité du four. Aussi la température choisie, pour une vitesse d'étirement de 5 m/mn, est de 110°C. En effet, à cette température, la striction se produit à environ 0,5, 1 cm de la sortie du four. On observe dans ces conditions une bonne stabilité de la striction. Il suffit ensuite de déplacer le four pour modifier le point d'observation à proximité de la zone d'étirage.

#### 1.2.- Le contrôle de la température

La connaissance de la température durant l'enregistrement du spectre n'est pas possible, l'étirement se faisant à l'intérieur du spectromètre. Un étalonnage préalable a été réalisé. Le four est alors positionné à l'intérieur du spectromètre.

La température est contrôlée à l'aide d'une caméra infrarouge. Deux points d'observation ont été choisis, l'un à 2 cm de la sortie du four, c'est à dire au voisinage de la striction, et l'autre à 4 cm de la sortie. La température obtenue en ces deux points est identique.

# 1.3.- Les dimensions de l'échantillon

Rappelons que les dimensions de l'échantillon sont de 16 mm de largeur et environ 200  $\mu$  d'épaisseur.

Lorsqu'on applique un taux d'étirement élevé, on obtient une largeur d'environ 6 mm. Ces dimensions impliquent :

- l'emploi d'un diagramme au niveau de la source

- la stabilité du film dans le sens de la hauteur.

Un guide situé au niveau de la poulie de rembobinage permet de réduire les fluctuations du film.

Le signal reçu par le détecteur ainsi que le niveau de transmission du spectre obtenu permettent de contrôler la stabilité du film.

L'épaisseur du film, après avoir subi une déformation élevée, est d'environ 80  $\mu$ , ce qui rend en principe l'étude des raies peu intenses (raies à 909, 1080, 1896 et 2016 cm<sup>-1</sup>).

Cependant les spectres enregistrés lors de cette étude dynamique ne présentent pas de modulations comme c'est le cas des spectres obtenus dans la première partie de ce travail.

Ceci peut s'expliquer par les fluctuations de la position du film par rapport au faisceau infrarouge ainsi que par les variations de l'épaisseur. Il en résulte que les spectres ne présenteront pas de modulations; les raies faibles pourront donc être exploitées.

## 1.4.- Contrôle du taux d'étirement

Le taux d'étirement est donné à partir du rapport de vitesses des deux moteurs. Cependant il convient de s'assurer que le taux appliqué est réellement celui subi par le film.

L'épaisseur et la largeur du film, caractéristiques du taux de déformation, sont contrôlées au niveau de la poulie de rembobinage. Les taux de déformation obtenus correspondent aux rapports de vitesses appliqués. Il est apparu intéressant également de vérifier le taux d'étirement durant la déformation. Cependant, les spectres ne présentant pas de modulations, il n'est pas possible d'obtenir l'épaisseur du film par la mesure de la période de la sinusoïde.

Nous avons donc essayé de relier l'épaisseur du film et donc le taux de déformation à la valeur de l'absorbance de la bande à 909  $\text{cm}^{-1}$  par un étalonnage préalable.

Cette raie n'est pas sensible aux changements de cristallinité, et son absorbance va uniquement dépendre de l'épaisseur du film.

La figure 37 représente la valeur de l'absorbance en fonction du taux de déformation appliqué : la courbe a représente l'absorbance en fonction du taux d'étirement pour des échantillons ayant été déformés à 110°C avec la machine de traction Instron. Enfin, les courbes b et c représentent les valeurs de l'absorbance en fonction du rapport de vitesses correspondants aux deux points d'observation.

On observe une légère différence entre les valeurs obtenues en statique et dynamique. Il convient de remarquer que ces écarts ne sont pas nécessairement dus à des taux de déformations différents. Ces écarts peuvent s'expliquer par :

- des fluctuations d'épaisseur du film durant la déformation

- l'emploi d'un diaphragme au niveau de la source qui fait que le signal reçu par le détecteur est faible

- des variations d'épaisseur lorsqu'on change de bobines

La correspondance des courbes b et c permet néanmoins de conclure que pour un rapport de vitesse donné, la déformation est la même aux deux points d'observation.

# 1.5.- Conditions d'enregistrement des spectres

Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>. Le nombre d'accumulations effectué est de 64 ce qui représente un temps d'enregistrement du spectre de 48 secondes.

Il est important de réaliser un nombre suffisant d'accumulations afin de s'affranchir des fluctuations qui se produisent au niveau de la striction. Le rapport signal sur bruit est également amélioré.

A la perte d'énergie engendrée par le diaphragme au niveau de la source, il convient d'ajouter qu'une partie du faisceau n'est pas sous vide.

## 11.- L'ORIENTATION CRISTALLINE

L'orientation cristalline n'a pas pû être étudiée avec ce dispositif.



En effet, le temps de rééquilibrage d'une chaîne déformée de polyéthylène peut être estimé à environ 20 ms pour une température de 110°C et une masse moléculaire de l'ordre de 10<sup>5</sup> [64].

Par ailleurs, les intervalles de temps entre les deux points d'observation variant entre 30 et 70 ms (Fig.38), il est clair que la relaxation a le temps de s'effectuer.

La figure 42 représente les valeurs obtenues pour la bande à 909 cm<sup>-1</sup> associée aux groupements vinyls terminaux. On obtient pour cette raie un effet inverse à celui observé sur les autres bandes amorphes.

En effet, l'orientation de ces groupements en sortie de four est beuacoup plus faible que l'orientation obtenue lors de l'étude statique.

Plus loin dde la striction, l'orientation augmente sans atteindre encore l'orientation maximum obtenue en statique.

Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à cette température le polymère est partiellement fondu.

La courbe d'analyse enthalpique différentielle de la figure 43 montre qu'à 110°C, le polymère a perdu environ 30% de sa cristallinité.

D'autre part le phénomène de striction s'accompagne d'une destruction mécanique partielle du cristal, qui se reforme pour des taux de déformation plus élevés [3,30].

Rappelons que l'orientation des groupements vinyls est partiellement influencée par celle de la phase cristalline. Il s'ensuit que les bouts de chaînes reliés à la partie fondue du cristal perdent de ce fait l'orientation associée à celui-ci.

L'augmentation de l'orientation au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la striction peut s'expliquer par la recristallisation sous contrainte au delà d-a striction [3,34].

En effet le temps de recristallisation d'une chaîne de polyéthylène, déterminé à partir de la vitesse de croissance [65,66] est de l'ordre de  $10^{-4}$ s pour une température de 110°C et une masse moléculaire entre enchevêtrements du polyéthylène [67].





62  $\lambda \tau$ ÷ 1 -<del>1</del>--1 -2 ∆lem +4cm Q. -3 ÷ 1252 cm-1 -5 BL figure 40 <u>م</u>د

63 5 ų, -1 - 1 ∆ 2cm + 4 cm · I G. . -11-1368 cm-1 4 -1 .-1 4 -1 ⊲ figure 41 10 160 1.00 ব +

En effet, l'étude des bandes à 720 et 730 cm<sup>-1</sup> nécessitent l'emploi de films d'épaisseur de l'ordre de 50  $\mu$ . L'obtention de films minces, de 16 mm de largeur n'est pas simple. En effet, ceci implique :

- des problèmes de découpage du film

- des fluctuations d'épaisseur qui fait que la déformation n'est pas possible. La moindre fluctuation provoque en effet la rupture du film.

La raie à 1894 cm<sup>-1</sup> requiert une épaisseur de film de l'ordre de 600  $\mu$ . Cette raie étant fortement polarisée dans une direction, on obtient avec l'épaisseur disponible la quasi extinction de la bande. La valeur de l'absorbance est donc difficile à déterminer et induit une erreur sur le rapport dichroïque et donc sur la valeur de la fonction d'orientation. On peut donc néanmoins dire que l'orientation est pratiquement complète. La précision sur la mesure n'est cependant pas suffisante pour apprécier les écarts éventuels entre les deux courbes.

#### **III.-** ORIENTATION AMORPHE

Les figures 38 & 44 représentent les fonctions d'orientation amorphes associées aux bandes à 1080 cm<sup>-1</sup> (conformation g + t), 1303 cm<sup>-1</sup> (gtg'), 1352 cm<sup>-1</sup> (gg) et 1368 cm<sup>-1</sup> (gtg), et obtenues en sortie de four aux deux points d'observation.

On observe pour ces quatre bandes une orientation beaucoup plus importante, (de l'ordre de 50%) à la sortie du four que les valeurs obtenues lors de l'étude statique pour cette même température.

Par contre, lorsque l'on s'éloigne de la striction, il apparait une diminution de l'orientation, et les valeurs obtenues sont similaires à celles de l'étude statique.

Ceci semble indiquer que le mécanisme de déformation dans la striction (fragmentation des blocs suivie d'un réarrangment de ces derniers sous forme de fibrilles) implique des processus d'orientation importants de toutes les chaînes de la phase amorphe (chaînes liantes, boucles courtes et boucles longues) qui relaxent ensuite rapidement.




En comparant cette valeur avec les intervalles de temps entre les deux points d'observation, il apparait que la recristallisation a eu amplement le temps de ce faire.

67

## IV.- LA RAIE A 2016 $cm^{-1}$

Cette bande, représentative de l'orientation globale possède une composante amorphe et cristalline.

La figure 44 montre que l'orientation obtenue à la sortie du four est du même ordre que celle obtenue lors de l'étude statique. On observe ensuite une désorientation en s'éloignant de la striction.

La contribution cristalline peut expliquer la différence observée par rapport aux autres bandes amorphes qui présentent une orientation plus importante qu'en statiquie au voisinage de la strcition.

Ceci s'explique encore par le fait qu'une partie de la phase cristalline est fondue à 110°C. Il y a donc augmentation de la proportion de phase amorphe, qui moins orientée, contribue à la diminution de l'orientation globale.

Par ailleurs l'orientation moindre qui apparait lorsqu'on s'éloigne de la striction s'explique par la contribution de la phase amorphe dont nous avons mis en évidence la relaxation par le biais des bandes caractéristiques (1080 cm<sup>-1</sup>, 1303, 1352 et 1368 cm<sup>-1</sup>).

Enfin il convient de souligner que l'écart entre les deux courbes est moins importante que celui observé pour la bande à 1080 cm<sup>-1</sup> représentative de l'orientation moyenne de la phase amorphe. On peut donc en déduire que la relaxation de la phase cristalline est plus faible que celle de la phase amoprhe.

68 7 . ) 1 -:7 445567787878888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888888< •; <! -1 the contraction of the the the the -4 2016 cm-1 đ < 4 7 -1 figure 44 BL 130260 200 4 4 J 9 as I · 6 1.2

# CONCLUSION

#### CONCLUSION

Bien que l'orientation du polyéthylène ait déjà été étudié dans le passé par dichroïsme infrarouge, la plupart des travaux se limitaient à discuter les orientations d'un point de vue conformationnel.

Dans ce travail nous avons essayé de relier les renseignements conformationnels aux mécanismes de déformation du polyéthylène.

Dans notre démarche, nous avons été amenés à discuter de la localisation des différentes conformations de chaînes de manière à pouvoir interpréter les aspects conformationnels de la déformation en termes de structure et de topologie.

Dans la première partie, nous avons essayé de mettre en évidence l'influence des paramètres vitesse et température d'étirage sur l'orientation moléculaire des films après déformation.

Notre discussion est basée sur l'analyse de l'orientation de la phase amorphe. Les résultats relatifs au cristal permettent essentiellement de confirmer la localisation de certaines conformations dans la phase amorphe. En particulier, les conformations gauche-gauche peuvent être attribuées aux boucles courtes situées à la surface du cristal.

Enfin nous avons montré qu'il existe une relaxation interfibrillaire plus importante que la relaxation dans le cristal.

Dans la deuxième partie nous avons étudié l'orientation moléculaire au cours de la déformation à grande vitesse. Nous avons observé une faible relaxation du cristal. Par contre, nous avons montré qu'il existe une relaxation importante de la phase amorphe après striction, dans une échelle de temps de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes.

La recristallisation sous contrainte immédiatement après striction a été mise en évidence.

Les résultats originaux obtenus dans ce travail soulèvent des questions auxquelles il serait intéressant de répondre par des études complémentaires. Ainsi l'étude de l'influence de températures différentes sur l'orientation moléculaire des films après déformation devraient permettre de mieux cerner les seuils de température correspondants aux relaxations intracristalline et interfibrillaire.

Une modification du four pourrait permettre de stabiliser de manière plus rigoureuse la striction. Des mesures d'orientation le long de la striction durant le processus de déformation pourraient alors être réalisées.

Enfin un contrôle de la température par mesure de l'émission infrarouge aux différents points de l'échantillon serait intéressant. Il serait alors possible de connaitre la température dde déformation et de mesurer l'auto-échauffement du film dans la striction.

# BIBLIOGRAPHIE

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1.- A.PETERLIN Kolloid.Z.U.Z.Polymere 233, 857 (1968)
- 2.- R.J.SAMUELS Structured polymer properties, Wiley (Interscience), New York (1974)
- 3.- R.SEGUELA, F.RIETSCH, Eur.Polym.J., 20 (8), 765 (1984)
- 4.- R.ZBINDEN, Infrared Spectroscopy of high polymers, Academic Press, New York (1964)
- 5.- I.M.WARD, J.Polym.Sci., Polym.Symp., 58, 1 (1977)
- 6.- I.M.WARD, Structured and properties of oriented polymers, Apllied Science, London (1975)
- 7.- J.L.KOENIG, S.W.CORNELL and D.E.WITENHAFER, J.Polym.Sci., part A-2, 5, 301 (1967)
- 8.- P.A.FLOURNOY, Spectrochim.Acta, 22, 15 (1966)
- 9.- J.P.HOBBS, C.S.P. SUNG, K.KRISHNAN, S.HILL, Macromolecules, 16. 193 (1983)
- 10.-R.D B.FRASER, J.Opt.Soc.Am., 43, 929 (1953)

11.-R.D.B.FRASER. J.Chem.Phys.. 28. 1113 (1958)

- 12.-M.BEER, Proc.R.Soc., A 236. 136 (1956)
- 13.-M. TASUMI, T.SHIMANOUCHI, J.Chem. Phys., 43. 1245 (1965)
- 14.-R.S.STEIN. J.Chem.Phys., 23. 734 (1955)
- 15.-R.G.SNYDER, J.Chem.Phys., 47. 1316 (1967)
- 16.-S.KRIMM. Fortschr. Hoch. Polym. Forsch. 2. 551 (1960)
- 17.-C.R.DESPER, J.Appl.Polm.sc., 13, 169 (1969)
- 18.-R.G.SNYDER, Amer.Chem.Soc.Polym. Preprints. 8. 1115 (1967)

19.-J.R.NIELSEN, R.F.HOLLAND, J.Mol.Spectrosc., 6, 394 (1961)

20.-J.R.NIELSEN. A.H.WOOLETT. J.Chem.Phys.. 26. 1391 (1957)

21.-W.GLENZ. A.PETERLIN. J.Polym.Sc., part A-2. vol.9. 1191-1217 (1971)

22.-S.HOSADA, M.FURUTA, Makromol.Chem., 2. 577-583 (1981)

23.-W.GLENZ. A.PETERLIN. Die Makromol.Chem., 150, 163-177 (1971)

24.-B.E.READ, R.S.STEIN, Makromol., 1. 116 (1968

25.-T.OKADA. L.MANDELKERN. J.Polym.Sci., A-2 5, 239 (1967)

26.-J.L.KENIG. D.E.WITENHAFER. Makromol.Chem., 99, 192 (1966)

27.-F.R.S.CLARK, D.J.MOFFATT, Appl.Spectrosc., 32, 547 (1978)

28.-T.HIRSCHFELD. A.W.MANTZ. Appl.Spectrosc., 30, 552 (1976)

29.-J.DUPUIS, D.E.A., Lille (1983)

30.-J.W.MAHER. R.N.HAWARD. J.N.HAY. J.Polym.Sci.. 18. 2169-2179 (1980)
31.-A.PETERLIN. G.MEINEL. Die Makromol.Chem.. 142. 227-240 (1971)
32.-W.GLENZ. A.PETERLIN. J.Makromol.Sci.. B 4(3). 473-490 (1970)

33.-S.HOSADA. Makromol.Chem., 185. 785-795 (1984)

34.-M.A. Mc RAE. W.F.MADDAMS. Die Makromol.Chem. 177. 473-483 (1976)
35.-M.A. Mc RAE. W.F.MADDAMS. J.Appl.Polym.Sci.. 22. 2761-2768 (1978)
36.-V.PETRACOONE. G.ALLEGRA. P.CORRADINI. J.Polym.Sci.. 38. 419 (1972)

37.-A.KELLER. Polymer single crystals polymer. 3. 393 (1962)

38.-J.MILLER, J.JACKSON, J.Polym.Sci., 11. 2001-2012 (1973)

39.-S.ONOGI, T.ASADA, J.Polym.Sci., 1445 (1967)

40.-B.E.READ. D.A.HUGUES. D.C.BARNES. F.W.DURY. Polym., 13, 485 (1972)

41.-Y.VEMURA, R.S.STEIN, J.Polym.Sci., A-2, 10, 1691 (1972)

42.-R.P.WOOL, W.O.STATTON, J.Polym.Sci., 12. 1575 (1974)

43.-R.GOLOH, T.TAKENAKE, N.HAYAMA, Kolloid.Z., 205, 18 (1965)

- 44.-V.M.VOROBOYER, I.V.RAZUMOVSKAJA, V.I.VETTEGREN, Polymer, 19. 1267 (1979)
- 45.-H.W.SIESLER. K.HOLLAND-MORITZ, Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, New York. Marcel Dekker Ed. (1980)
- 46.-K.HOLLAND-MORITZ, W.STACH. I.HOLLAND-MORITZ, J.Mol.Struct. 60, 1 (1980)
- 47.-H.W.SIESLER, J.Mol.Struct., 59, 15 (1980)

48.-M.THEODQROU, Thesis, Paris, 1983

49.-H.W.SIESLER, Adv.Polym.Sci., 65. 1. (1984)

- 50.-K.HOLLAND-MORITZ, W.STACH, I.HOLLAND-MORITZ, Progr.Colloid and Polym.Sci., 67, 161 (1980)
- 51.-K.HOLLAND-MORITZ, I.HOLLAND-MORITZ, K.VANWERDEN, Colloid and Polym.Sci., 259, 156 (1981)
- 52.-K.HOLLAND-MORITZ, K.VAN WERDEN, Makromol.Chem. Rapid Communic. 182, 651 (1981)
- 53.-M.THEODOROU, B.JASSE, L.MONNERIE, J.Polym.Sci. Polym. Phys.Ed. 23. 445 (1985)
- 54.-J.L.KOENIG, Adv.Polym.Sci., 54, 87 (1983)
- 55.-W.G.FATELEY, J.L.KOENIG, J.Polym.Sci.Lett.Ed., 20, 445 (1982)
- 56.-D.J.BURCHELL, J.E.LASCH, R.J.FARRIS, S.L.HSU, Polym., 23, 965 (1982)
- 57.-J.E.LASCH, T.MUSAOKA, D.J.BURCHELL, S.L.HSU, Polymer Bulletin, 10, 51 (1983)
- 58.-D.J.BURCHELL. J.E.LASCH, E.DOBROVOLNY, N.PAGE, J.DOMIAN, R.J.FARRIS, S.L.HSU, Appl.Spectrosc., 38, 343 (1984)
- 59.-J.E.LASCH, D.J.BURCHELL, T.MASOAKA, S.L.HSU, Appl.Spectrosc. 38, 351 (1984)

60.-S.E.MOLIS. W.J.Mac KNIGHT, S.L.HSU. Appl.Spectrosc., 38. 529 (1984)

61.-H.SAKAI, R.MURPHY, Appl.Op., 17, 1342 (1978)

62.-A.W.MANTZ, Appl.Spectrosc., 30, 459 (1976)

¥3

63.-A.W.MANTZ, Appl.Op., 17, 1374 (1978)

64.-

65.-J.D.HOFFMAN, C.M.GUTTMAN, E.A.DIMARZIO, Faraday Disc.Chem.Soc. 68, 177 (1979)

66.-DO Y.YOON, P.J.FLORY. Faraday Disc.Chem.Soc., 68, 288 (1979)

67.-R.S.PORTER, J.F.JOHNSON, Chem.Rev., 66, 1 (1966)

# ANNEXE I

#### INTRODUCTION

Le but de ce stage était d'améliorer la compréhension des mécanismes par lesquels la structure moléculaire et les propriétés physiques des fibres de polymères se développent pendant le processus d'étirage.

On assiste depuis plusieurs années au développement de techniques d'étirage capables de produire des fibres fortement orientées et présentant de meilleures propriétés mécaniques que celles obtenues par le procédé conventionnel.

La technique appelée "Incremental Drawing Process" mise au point par Monsieur le Professeur SUSSMAN à l'université de TUFTS [4], s'inscrit dans cette optique. Cette dernière permet également d'accéder à certaines dimensions de contrôle, ce qui est nouveau dans le processus d'étirage, et donc de mettre en évidence les relations entre structure et propriétés physiques.

Des études ont déjà été réalisées avec cette technique sur du nylon 6, du nylon 66 et du PET [2-6] et il a été prouvé que les propriétés mécaniques obtenues (module, limite élastique de traction) étaient meilleures que celles mesurées après un étirage conventionnel.

Le but de notre étude était d'appliquer cette technique originale à nos échantillons de polyéthylène, ce polymère n'ayant pas été étudié auparavant.

## 1.- INCREMENTAL DRAWING PROCESS (IDP) ET PROCESSUS D'ETIRAGE CONVENTIONNEL

#### 1.1.- Le processus d'étirage conventionnel

Le processus conventionnel fait passer la fibre entre deux rouleaux tournant à des vitesses différentes (Fig. 4). La fibre est alors soumise à une accélération soudaine et à une augmentation de la tension qui a pour effet de provoquer l'orientation des macromolécules le long de l'axe de la fibre dans la direction d'étirage. Le taux d'étirement est contrôlé par la régulation des vitesses. Il est égal au rapport de celles-ci.



Fig:1 Processus conventionnel d'étirage



Fig: 2 Incremental drawing process

#### 1.2.- Incremental Drawing Process (IDP)

L'étirage par l'IDP se fait par une accélération graduelle à plusieurs étages, en contraste avec l'accélération soudaine qui est réalisée lors de l'étirage conventionnel (Fig.2).

L'accélération à plusieurs étages est accomplie en enroulant la fibre autour de deux fuseaux rotatifs coniques ayant des axes non parallèles. Chaque enroulement provoque un étirement.

L'angle d'inclinaison entre les axes des fuseaux facilite les enroulements successifs de la fibre par passage du diamètre inférieur au diamètre supérieur, causant ainsi une déformation et une accélération graduelle.

Le taux d'étirement est déterminé par le rapport du diamètre final sur le diamètre initial des fuseaux tandis que le profil de ces derniers donne le taux d'étirage à chaque étage.

### 1.3.- Avantages de l'IDP par rapport au processus conventionnel

Un avantage de l'IDP est de réduire le taux de contrainte sans réduire le processus de vitesse. En effet, le temps de résidence dans la zone d'étirement est augmenté de manière significative par rapport au processus conventionnel. Les molécules ont donc un certain temps pour stabiliser leur nouvelle orientation avant d'être étirées de nouveau, permettant une orientation plus importante.

Il est à noter que deux procédés d'enroulement peuvent être envisagés (Fig.3).

Les différences essentielles entre ces deux procédés sont que pour le premier (Fig.3a), l'étirage est suivi d'une relaxation et de nouveau d'un étirage.

Dans le second procédé (Fig. 3b), il y a en fait trois étirages successifs. Il a été montré par ASHOK MISRA [4] que lors du premier procédé, la fibre se relaxe aux premiers étages et donne des valeurs plus faibles qu'avec le second procédé, en ce qui concerne les propriétés mécaniques, la cristallinité et la biréfringence. Par contre aux derniers étages, les séquences d'étirage suivies d'une relaxation contribuent à donner une structure plus uniforme, ce qui se traduit par de meilleures propriétés finales.











<del>18</del>

Un autre avantage de l'IDP est de permettre un contrôle de la température. Dans le cas d'un polymère, les températures d'étirage qui produisent le superétirage et la super-orientation ont été décrites par différents auteurs comme "proches mais en dessous du point de fusion" et "au dessus de la température de transition vitreuse", ces paramètres augmentant avec l'orientation. Il s'ensuit donc que les températures d'étirage pour un étirement optimal ne doivent pas être constantes,mais devraient augmenter durant l'étirement puisque l'orientation de la fibre augmente.

Dans le processus conventionnel, le profil d'orientation est compris dans une zone qui varie entre 1 et 20 mm de long, rendant impossible la corrélation entre température d'étirage et degré d'orientation. Par contre, l'IDP facilite le contrôle de la température à chaque incrément d'étirage en appliquant un gradient de température le long des fuseaux, et permet ainsi d'optimiser l'orientation à chaque étape. Comme la température de transition vitreuse augmente avec l'orientation, l'IDP est capable pendant les étapes finales, de provoquer un étirement à des températures bien au-dessus de la température de fusion de la fibre initiale non étirée.

### 11.- L'APPAREILLAGE

L'appareillage réalisé au laboratoire est représenté sur les figures 4,5 e+6

La fibre provenant de la bobine débitrice est guidée jusqu'au bâti métallique de la machine d'étirage par une tige (A). Cette dernière peut pivoter et donc être positionnée à un point équidistant de ceux répartis le long du périmètre de la bobine. Cette configuration minimise les variations de tension qui peuvent survenir lors du débobinage de la fibre. La fibre est ensuite guidée par une série de trois tiges de verre (B), la tension étant maintenue par friction sur ces tiges. Il est nécessaire de garder une tension suffisamment élevée pour éviter le glissement sur les fuseaux, mais suffisamment faible également pour ne pas pas provoquer d'étirement avant ceux-ci. La tension de la fibre est mesurée par un tensiomètre (C). Celui-ci consiste en trois poulies disposées en triangle, et en un ressort fixé à un levier pivotant. La poulie supérieure est solidaire d'une des extrémités du levier pivotant et un pointeur est attaché à l'autre extrémité. La fibre passe alors sur les poulies ce qui a pour effet d'étirer le ressort et donc de faire pivoter le levier. Le pointeur indique alors la tension. La fibre après être passée par un guide-fil (D) arrive sur la poulie (E), modifiant ainsi sa direction de 90°. La fibre arrive alors perpendiculairement aux fuseaux et est prête à être étirée. Le point de contact fibre-fuseaux peut être modifié. En effet, le guide-fil (D) et la poulie (E) sont placés sur une plaque de métal (F) qu'il est possible de déplacer horizontalement. Le diamètre des fuseaux varie de 5,08 cm à 17,78 cm , ce qui représente un taux d'étirement maximum de 3,5. La surface des fuseaux est couverte d'une centaine de cannelures de 0,5 mm de hauteur et de 1,3 mm de largeur. L'angle d'inclinaison, défini par l'angle formé par les projections des deux axes des fuseaux, peut être modifié par un levier, qui contrôle le mouvement horizontal du fuseau inférieur . La rotation des fuseaux est réalisée par un moteur (G), la vitesse angulaire variant entre 5 et 150 tr/mn.

La fibre étirée est récupérée sur une bobine (K) placée sur un axe entrainé par un moteur. Deux systèmes de chauffage sont disponibles. Il est possible de chauffer les fuseaux d'aluminium grâce à une résistance chauffante (I) placée à l'intérieur de chacun des axes. Le diamètre des fuseaux variant, le chauffage provoque un gradient de température le long de ces derniers. Un autre système de chauffage est constitué d'une barre métallique cylindrique (H), intercallée entre les deux fuseaux et chauffée uniformément sur sa longueur. Le chauffage du film se fait alors par contact. Le contrôle de la température dans ces deux cas, est obtenue par un potentiomètre.

Le deuxième mois de mon séjour, ce dernier système a été modifié (Fig. 6). La barre cylindrique a été remplacée par une plaque métallique (L) présentant une surface de contact plus importante. Le chauffage est obtenu par une série de six éléments chauffants (M), pouvant fonctionner simultanément pour obtenir une température homogène, ou indépendamment l'un de l'autre si l'on désire un gradient de température le long de la plaque. Le contrôle de la température se fait par une régulation. Pour les différents types de chauffage la plage de température varie entre 30 et 400°C.



. .





Fig:6 Système de chauffage:vue de face

#### **III.-** LES RESULTATS

III.1.- Les échantillons

L'échantillon étudié est un polyéthylène linéaire moyenne densité fabriqué par CDF Chimie.

Les échantillons se présentent sous deux aspects, soit sous forme de fibres de diamètre 200  $\mu$ , soit sous forme de bandelettes de l mm de largeur et 40  $\mu$  d'épaisseur.

Nous avons choisi des bandelettes, car les échantillons une fois étirés avec l'IDP, seront étudiés par dichroïsme infrarouge.

L'échantillon est un copolymère éthylène - butène de densité 0,935 g/cm<sup>3</sup>, présentant une ténacité de 176 Mpa soit 2,14 g/d et un taux d'étirement  $\lambda$  = 8 (valeurs données par le fabricant) (FW 1180).

Les échantillons ont subi un étirage préalable d'environ 6. Ces derniers ont été testés avec la machine d'étirage INSTRON à température ambiante, avant d'être étirés avec l'IDP et présentent les propriétés suivantes :

- \* un taux d'étirement de 1,56, soit un taux d'étirement total de 9,4 (1,56 x 6)
- \* une ténacité de 3,54 g/d
- \* un module de 20 g/d
- \* un denier de 372,3 g

### 111.2.- Rappel de quelques définitions

Denier : Le denier est le poids d'une certaine longueur de fibre, ramenée à 9000 m

Pour notre échantillon, 9 m de film pèsent 0,3723 g soit un denier de  $0,3723 \times 9000$  = 372,3 g

Taux d'étirement obtenu avec l'IDP

$$=\frac{372,3}{234,2}=1,61$$

Les valeurs ci-dessous sont obtenues à partir de la courbe contrainte - déformation (Fig. **\$**)

Ténacité

$$\frac{\text{charge au point de rupture}}{\text{denier}} = \frac{1450}{234,2} = 6,27 \text{ g/d}$$

Module

pente initiale de la courbe contrainte - déformation = 
$$\frac{189 \times 50}{2342} = 41$$
 g/d

Pourcentage d'élongation

$$\frac{\text{élongation}}{\text{longueur initiale}} \times 100 = \frac{23,6}{50} \times 100 = 47,2 \%$$

d'où un taux d'étirement obtenu avec la machine INSTRON de 1,47

111.3.- Les conditions expérimentales

Les échantillons sont étirés avec l'IDP jusqu'à l'élongation maximum avant la rupture. Ils sont ensuite testés avec la machine d'étirage INSTRON afin de déterminer les propriétés mécaniques (module, ténacité, élongation). Le taux d'étirement est obtenu par la mesure du denier.

Des mesures complémentaires (Rayons X, mesure de densité, dichroîsme IR) auraient pu être faites, malheureusement ces techniques n'étaient pas disponibles au laboratoire.



La première étape de ce travail est de déterminer pour notre échantillon, l'étirement et les propriétés optimum qu'il est possible d'obtenir avec l'IDP.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : l'angle d'inclinaison des fuseaux est d'environ 5,5° et la tension d'alimentation du film varie entre 0 et 10 g. La vitesse de rotation des fuseaux est de 35 tr/mn. Celle-ci a été choisie après plusieurs essais à différentes vitesses. Il est nécessaire d'avoir une vitesse qui n'est pas trop importante lors des étirages à température élevée.

En effet, pour que le film puisse s'échauffer, il faut que le temps de contact entre celui-ci et la plaque métallique ne soit pas trop court. De plus une vitesse de rotation des fuseaux trop élevée a pour effet d'augmenter la tension d'alimentation du film et de provoquer sa rupture prématurée. Il est à noter que la tension de rembobinage doit être également contrôlée pour les mêmes raisons.

Différentes sortes d'étirage ont été réalisées, chaque donnée représente la moyenne de quatre mesures.

Le premier mode de chauffage qui a été utilisé est le chauffage des fuseaux (Tableau  $\mathbf{T}$ ). Cette méthode présente le désavantage de ne pas permettre un contrôle précis de la température. En effet, cette dernière est obtenue grâce à un capteur de surface. La plage de température indiquée pour chaque mesure représente les températures à chaque extrémité du fuseau. La température au niveau des cannelures n'est pas accessible avec le capteur.

De plus le système de chauffage des fuseaux par le potentiomètre présente l'inconvénient d'offrir une mauvaise régulation de la température. Enfin le temps de chauffage des fuseaux, compte-tenu de la masse et de l'inertie du métal, est très long, soit environ 3h pour chaque mesure.

Le deuxième mode de chauffage qui a été envisagé est un préchauffage du film par les fuseaux à  $80^{\circ}$ C, la barre métallique est alors amenée à différentes températures (Tableau II). Ce système a l'inconvénient de présenter une faible surface de contact entre la barre métallique et le film.

					the second s	
	λ (IDP)	λ (Allonge- ment rupture)	λ Total	Denier (g)	Ténacité g/d <sup>¥</sup>	Module g/d <sup>¥</sup>
Echantillon non étiré avec l'IDP	_	1,56	9,4	372,3	3,54	20,0
Température ambiante	1,06	1,47	9,4	353,3	3,82	19,0
78°C 82°C	1,47	1,23	10,8	253,2	6,83	49,0
89°C 93°C	1,66	1,27	12,6	223,8	6,78	43,0
98°C 104°C	1,94	1,18	13,7	191,0	7,72	67,0
108°C 114°C	1,82	1,20	13,1	203,8	7,50	56,5

## TABLEAU I : 1

FUSEAUX CHAUFFES

★ lg/d est environ égal à 0,084 GPa

	λ (IDP)	λ (Allonge- ment rupture)	λ Total	Denier (g)	Ténacité g/d	Module g/d
Echantillon non étiré avec l'IDP	-	1,56	9,4	372,3	3,54	20,0
90°C	1,48	1,27	11,3	252,1	6,49	37,0
100°C	1,88	1,18	13,3	198,2	7,83	67,5
110°C	1,79	1,21	13,0	209,6	6,89	52,5
120°C	1,76	1,17	12,4	212,0	6,68	55,5
130°C	1,79	1,17	12,6	207,5	6,79	53,0

TABLEAU II : FUSEAUX CHAUFFES A 80°C ALIMENTATION A L'ETAGE N°20 BARRE METALLIQUE CHAUFFEE

	λ (IDP)	λ (Allongement rupture)	λ Total	Denier (g)	Ténacité g/d	Module g/d
Echantillon non étiré avec l'IDP	_	1,56	9,4	372,3	3,54	20,0
90°C	1,55	1,29	12,0	240,3	5,18	28,0
100°C	1,61	1,26	12,2	231,2	5,86	37,0
110°C	1,72	1,24	12,7	216,8	6,58	43,5
120°C	2,00	1,18	14,2	186,0	7,53	63,5
130°C	1,84	1,20	13,2	202,0	7,14	50,0
150°C	1,88	1,22	13,7	197,6	6,76	42,5
170°C	1,41	1,37	11;6	263,3	3,84	15,5
200°C	1,17	1,78	12,5	317,4	3,37	11,0 B

TABLEAU III : FUSEAUX NON CHAUFFES ALIMENTATION A L'ETAGE N°20 PLAQUE METALLIQUE CHAUFFEE

	λ IDP)	λ (Allonge- ment rupture)	λ Total	Denier T (g)	énacité g/d	Module g/d
Echantillon non étiré avec l'IDP	-	1,56	9,4	372,3	3,54	20,0
120°C	1,93	1,16	13,4	192,0	7,14	59,0
130°C	1,81	1,18	12,8	206,0	6,99	55,5
140°C	2,12	1,15	14,6	175,8	7,46	82,5
150°C	1,80	1,18	12,7	206,5	6,89	52,5
160°C	1,70	1,25	12,8	218,5	6,43	39,5

TABLEAU IV :

FUSEAUX NON CHAUFFES ALIMENTATION A L'ETAGE N°20 GRADIENT DE TEMPERATURE LE LONG DE LA PLAQUE METALLIQUE De ce fait, le gradient entre la barre et le film est très important. Des essais ont été également faits avec la barre métallique seule mais n'ont pas donné de résultats. 919

Lors de l'utilisation de la barre comme moyen de chauffage, l'alimentation du film se fait non pas à l'étage n°l mais à l'étage n°20. En effet, la barre étant légèrement de biais, le contact au niveau des plus petits diamètres du fuseau se fait très mal.Le film ne s'échauffant pas, ceci a pour conséquence de provoquer sa rupture prématurée.

Le tableau  $\mathbb{I}$  indique les résultats obtenus avec le nouveau système de chauffage installé pendant mon séjour. Dans ce cas, les fuseaux n'ont pas été chauffés et la température obtenue le long de la plaque est homogène. Enfin le tableau  $\mathbb{I}$  résume les essais réalisés avec la plaque métallique chauffée, mais avec un gradient de température le long de celle-ci.

### 111.4.- Résultats et discussion

Les valeurs encadrées dans chaque tableau représentent les valeurs des propriétés mécaniques optimales obtenues pour chaque expérience (élongation ténacité, module).

Les deux premiers tableaux résument les expériences réalisées avec les fuseaux chauffés. Bien que ce système de chauffage ne soit pas le meilleur, seul ce dernier fonctionnait au début de mon séjour. En effet, des études ont été réalisées sur du PET avec ce mode de chauffage par J.ROSEN [6].

Les premiers essais avec cette machine d'étirement avaient été faits sur ce même produit par SHAH [2]. Lors de ces expériences, les fuseaux étaient montés dans une enceinte close chauffée. Les propriétés mécaniques dans ce dernier cas s'avèrent meilleures que celles obtenues avec les cônes chauffés. En effet, la zone d'étirage se situe entre les deux fuseaux (Fig. 8). Avec notre mode de chauffage, le film est chauffé bien avant cette zone, alors qu'avec l'autre montage, le film est également chauffé pendant l'étirage. Il apparait donc primordial de chauffer le film dans la zone d'étirement. Ceci est illustré dans le tableau . Les fuseaux ont une température constante



Fig:8 Les 3 zones à chaque incrément de l'IDP



de 80°C, et la barre cylindrique est chauffée à différentes températures. Les propriétés optimales sont obtenues pour une température de 100°C. Ce système de chauffage placé dans la zone d'étirement a pour effet de donner des propriétés légèrement meilleures que celles obtenues avec les fuseaux chauffés seuls.

Un autre problème lié à ce mode de chauffage est que, lorsque la fibre est en contact avec les fuseaux, celle-ci se relaxe. Les fuseaux étant chauds, et la tension réduite, la fibre a tendance à se rétracter, ce qui se traduit par un taux d'étirement plus faible. De plus, ce système présente l'inconvénient, comme il a été dit précédemment, d'offrir un mauvais contrôle de la température et de nécessiter un temps de mesure très long.

L'influence de cette rétraction est mise en évidence dans le tableau Les fuseaux n'ont pas été chauffés, mais le film l'a été par contact avec la plaque métallique. Le taux d'étirement total est plus important ; par contre on n'observe pas d'augmentation des autres propriétés mécaniques.

Dans la dernière expérience, les mesures ont été réalisées avec un gradient de température le long de la plaque. Les profils de température sont représentés sur la figure 9. On observe cette fois une amélioration à la fois du module et du taux d'étirement.

Il est à noter que pour obtenir une bonne reproductibilité des mesures, il est nécessaire de contrôler avec précision les tensions d'alimentation et de sortie du film.

En effet, J.ROSEN [ $\zeta$ ] a montré qu'il existait une différence entre le taux mécanique théorique obtenu avec le nombre d'étages et le taux d'étirement effectivement réalisé.

Aux petits diamètres, on observe un étirement supérieur à l'étirement théorique qui est dû à des fluctuations de la tension d'alimentation du film qui provoquent un préétirage. Une tension trop importante a pour conséquence de rompre le film.



Par contre, aux grands diamètres, l'étirement obtenu est inférieur à l'étirement théorique ce qui peut s'expliquer par des glissements du film dus à une tension de rembobinage trop faible ou à une rétraction du film.

Ces problèmes de tension provoquent des erreurs et des fluctuations sur les mesures.

Enfin, dans le dernier tableau (tableau  $\mathbf{V}$ ), les propriétés mécaniques optimales obtenues avec l'IDP sont comparées avec celles obtenues par le processus conventionnel. Les valeurs indiquées ne sont pas attribuées à l'échantillon FW 1180, mais à un autre échantillon ayant des propriétés comparables le FW 1272. Elles permettent néanmoins une comparaison intéressante.

Les valeurs trouvées dans la littérature et portant sur des fibres de polyéthylène haute densité ultra-étirées ont également été indiquées.

Ces fibres ont été obtenues dans un cas par filage suivi d'un étirage [7], tandis que dans l'autre cas il s'agit d'un filage en solution suivi d'un étirage [8]. Ce tableau montre l'amélioration des propriétés mécaniques optimales obtenues avec l'IDP par rapport au processus conventionnel. Cependant, il convient de noter que ces valeurs restent éloignées de celles obtenues à partir de fibres de polyéthylène haute densité.

#### CONCLUSION

Les résultats obtenus avec ce procédé semblent donc prometteurs. On observe en effet une amélioration très nette des propriétés mécaniques par rapport au procédé conventionnel.

Des expériences dans notre cas pourraient encore être menées. En effet, les conditions d'étirement donnant des propriétés mécaniques optimales ayant été déterminées, il serait intéressant d'étudier dans ces mêmes conditions, les propriétés mécaniques obtenues pour différents taux d'étirement. Il serait alors possible de suivre l'évolution de l'orientation pendant le processus.

Il serait également intéressant d'appliquer ces expériences à des fibres. En effet, dans notre cas les films présentaient une certaine fragilité, ce qui provoquait régulièrement la rupture et rendait difficile la mesure.

	PEMD	PEMD	PEHD	PEHD
	IDP IDP	Procédé conventionnel	Filage + Etirage (7)	Filage en solution + Etirage (8)
Echantillon	FW 1180	FW 1272	Celanese	DSM
MW	130x10 <sup>3</sup>	150x10 <sup>3</sup>	60x10 <sup>3</sup>	1,1x10 <sup>6</sup>
Température Etirage	gradient de la plaque l15-l30°C	80°C	120°C	110°C
Module	6,9 GPa	5 GPa	34 GPa	80 GPa
Tenacité	0,65GPa	0,55GPa	l GPa	3 GPa
Allongement à la rupture	λ= 14	λ= 10	λ= 40	λ= 60

# TABLEAU V

Enfin, il faut noter que des améliorations sont à apporter. Ainsi, si le chauffage avec un gradient de température semble donner des résultats intéressants, un contrôle au niveau de la température de la plaque et plus encore du film est à apporter.

Le problème à propos de la tension du film est également crucial, et le contrôle de celle-ci devrait améliorer de façon certaine les résultats.

#### REFERENCES

M.V.SUSSMAN , U.S.Patent n° 3 978 192, Aug.31,1976

1

2

4

7

- R.A.SHAH , "Incremental Draw Processing of PET", M.S. Thesis, Tufts University Dept of Chemical Engineering, Jan.1976
- 3 J.WARD, "Incremental Draw Processing of Nylon 66", B.S.Research Project, Tufts University, Dept of Chemical Engineering, May 1980
  - A.MISRA, D.DUTTA , "Drawing of Nylon 6 by the novel incremental Drawing Process Communication non publiée
- 5 M.V.SUSSMAN , A.MISRA , "The Incremental Draw Process", Proceeding IUPAC Macromolecular chemistry Symposium, Amherst, July 1982

6 J.ROSEN, "Incremental Draw Process of PET", M.S.Thesis Tufts University, Dept of Chemical Engineering, Feb.1985

D.L.M CANSFIELD, I.M WARD, D.W WOODS, A.BUCKLEY, J.M PIERCE; J.L WESLEY, Polym.Commun., 24, 130, (1983)

8 P.SMITH, P.J LEMSTRA, Polymer, 21, 1341, (1980)
# ANNEXE II

#### 1.- LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

190

#### A.- Rappel théorique

Le principe de l'interféromètre de Michelson (Fig.1) est de séparer la radiation en deux faisceaux suivant des chemins différents et de les recombiner ensuite.

Les variations d'intensité du faisceau résultant peuvent alors être mesurées directement par un détecteur en fonction de la différence de trajet des deux faisceaux.

L'interféromètre est formé de deux miroirs plans perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, dont l'un peut se déplacer le long d'un axe fixe. La radiation émise est alors divisée par la séparatrice, supposée non absorbante et infiniment mince, en deux faisceaux qui vont respectivement se réfléchir sur les miroirs  $M_1$  et  $M_2$ .

Avec une source monochromatique de nombre d'onde le mouvement du miroir mobile produit une série de franges équidistantes dont l'intensité reçue par le détecteur suivra la relation :

 $I(x) = I(0) \cos^{2} \pi \sigma x$ 

=  $1/2 I(\sigma \chi 1 + \cos 2\pi \sigma x)$  [1] où x représente la différence de marche et  $2\pi \sigma x$  la phase entre les deux faisceaux.

Avec une source polychromatique, toutes les composantes sont en

phase pour x=0 (interférence constructive) et il y a interférence destructive croissante à mesure que l'on augmente x.

En intégrant la relation [1] sur toutes les composantes spectrales, on obtient :

$$I(\sigma) = 1/2 \int_{0}^{\infty} I(\sigma) d\sigma + 1/2 \int_{0}^{\infty} I(\sigma) \cos 2\pi\sigma x d\sigma$$

Le premier terme de cette somme est indépendant de x. Il représente la valeur moyenne de l'interférogramme et est égal à la moitié de la valeur maximum I(o) obtenu pour x=0.

$$I(x) = 1/2 I(o) + 1/2 \int_{0}^{\infty} I(\sigma) \cos 2\pi \sigma x \, d\sigma$$

$$F(x) = I(x) - 1/2 I(o) = 1/2 \int_{0}^{\infty} I(\sigma) \cos 2\pi\sigma \, d\sigma$$

C'est cette fonction F(x) que nous désignerons sous le nom d'interférogramme. La grandeur mesurée F(x) est donc la transformée de Fourier en cosinus de la fonction I( $\sigma$ ) elle-même proportionnelle à la fonction source B( $\sigma$ ) qui représente les variations en fonction de la luminance de la source.

F(x) est une fonction paire alors que B( $\sigma$ ) n'est définie que pour les nombres d'onde positifs. La formule de réciprocité de l'intégrale de Fourier s'écrit pour les valeurs positives de  $\sigma$ :

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos 2 \pi \sigma x dx$$

[2]

## = $2\int_{0}^{+\infty} F(x) \cos 2\pi\sigma x dx$

Cette expression de  $B(\sigma)$  suppose l'interférogramme parfait, c'est à dire que l'on néglige les pertes de lumière et que les facteurs de réflexion et de transmission sont égaux chacun à 0,5.

**B.-** Limitation dans l'espace 1) Fonction d'appareil

Dans la pratique le déplacement du miroir mobile est limité à une valeur maximale L. Il n'est donc pas possible d'obtenir le spectre réel mais seulement une valeur approchée. Ceci revient en fait à multiplier le spectre réel par une fonction  $f(\sigma)$  appelée fonction d'appareil théorique. Son effet se caractérise par un élargissement de la raie et d'autre part par l'apparition de maximas secondaires importants (Fig.2) dont l'intensité est non négligeable (environ 1/s) du pic principal)

#### 1) Apodisation

C'est un artifice mathématique qui consiste à multiplier les valeurs de l'interférogramme par une fonction A(x) dont les valeurs décroissent de l à 0 pour x variant entre 0 et L. Cette fonction d'apodisation, dont le profil est mieux adapté aux problèmes de spectroscopie que la fonction rectangle, permet de diminuer l'intensité des pics secondaires. Le rapport au pic principal passe de 1/5 à 1/25.



INTERFEROGRAMME SPECTRE

Figure 2

3) Limite de résolution

L'existence d'une fonction d'appareil théorique due à la limitation dans l'espace de la différence de marche fixe une limite de résolution. Cette dernière va varier en sens inverse de la différence de marche maximum. Cependant la détermination de cette limite qui repose sur l'étude de la largeur des raies à mi-hauteur, doit se faire dans chaque cas particulier. Sans apodisation la limite de résolution est

 $d\sigma = \frac{1}{2L}$ 

et le pouvoir de résolution  $R = 2 L \sigma$ 

L'apodisation triangulaire multipliant les informations contenues dans l'interférogramme par un coefficient qui varie de l à 0 diminue fortement l'influence des données expérimentales voisines de la différence de marche L. Cela se traduit par un élargissement de la raie et une réduction de la limite de résolution qui devient

 $d\sigma = \frac{1}{L}$  et le pouvoir de résolution s'écrit alors

 $R = L\sigma$ 

C.- Calcul du spectre

L'interférogramme est une fonction continue de la différence de marche. Pourtant, il est évident que nous ne pouvons communiquer à l'ordinateur toutes les valeurs de cette fonction. Le principe de l'échantillonnage nous permet d'en sélectionner un certain nombre N équidistantes.

Cela revient à multiplier l'interférogramme par une distribution de Dirac à support périodique de pas  $\Delta x = L/N$ . La transformée de Fourier est une autre distribution de Dirac à support périodique de pas  $1/\Delta x$ . Le spectre calculé va donc se répéter identiquement à lui-même avec une période  $1/\Delta x$  et pour éviter l'enchevêtrement des différentes images, il faut que ce pas soit choisi tel que  $1/\Delta x > 2$  (max -  $\sigma$  min), soit

$$\Delta_{\rm X} < \frac{1}{2(\sigma {\rm max} - \sigma {\rm min})}$$

[3]

En majorant la valeur de l'intervalle spectral par  $\sigma$  max, on obtient une condition plus stricte

$$\Delta_{\rm x} < \frac{1}{2\sigma_{\rm max}}$$

Si l'on choisit d $\sigma$  (la limite de résolution théorique) comme dimension d'un élément spectral, le nombre M de ces éléments sera :

$$M = \frac{\sigma \max - \sigma \min}{d\sigma} = \frac{\Delta \sigma}{d\sigma}$$

Sans apodisation, un élément spectral mesure :

$$d\sigma = \frac{1}{2L} = \frac{1}{2 N \sigma x}$$

La relation [3] peut s'écrire à la limite  $\Delta \sigma$ =  $_{2\Delta x}$  ce qui entraîne

$$M = \frac{1}{2\Delta x} \times 2 N\Delta x \qquad d'où M = N$$

Avec l'apodisation la relation  $d\sigma = 1/L$  entraîne N = 2M. Le nombre de points nécessaire est alors le double du nombre d'éléments spectraux. En général  $\Delta\sigma$  est inférieur à  $\frac{1}{2\Delta x}$  et N > 2M. Dans la pratique on échantillonne un nombre de points nettement supérieur pour des raisons de précision liées entre autres au bruit de fond dont nous n'avons pas tenu compte.

Le calcul des différents points du spectre B (id $\sigma$ ) avec i variant de 0 à M s'obtiendra en faisant la somme

$$B(id\sigma) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} F(n\Delta x) A(n\Delta x) \cos[2\pi(id\sigma)(n\Delta x)]\Delta x \qquad [4]$$

Avec une méthode digitale, la durée du calcul est proportionnelle au produit du nombre de points relevés sur l'interférogramme par le nombre M d'éléments spectraux étudiés. Le temps de calcul est donc proportionnel à M<sup>2</sup> et croît très vite avec l'étendue du spectre et avec la résolution.

#### D.- Avantages de la spectrométrie F.T.I.R.

#### 1) Avantage de FELLGETT

Dans les méthodes spectroscopiques usuelles, l'étude d'un domaine spectral consiste en un balayage par un système dispersif (prisme ou réseau) des différents éléments du spectre, ceux-ci étant reçus successivement par le détecteur. Il y a donc une mauvaise utilisation dans le temps de l'énergie émise par la source.

Dans la méthode par transformation de Fourier, tous les éléments spectraux transmis par l'échantillon sont reçus simultanément par le détecteur.

Un rapide calcul nous permet de fixer avec plus de précision le gain qu'apporte la "spectroscopie Multiplex".

Soient M nombre d'éléments compris dans le spectre que l'on désire étudier et T le temps de cette étude.

Avec un spectromètre dispersif, chaque élément est observé pendant le temps T/M et le rapport Signal/Bruit est proportionnel à  $(\frac{T}{M})^{1/2}$ . La méthode Multiplex permet, par contre, d'explorer chaque élément pendant le temps total T et le rapport Signal/Bruit est, cette fois, proportionnel à T<sup>1/2</sup>.

Le gain de la méthode soit : G = M montre que l'avantage de FELL-GETT sera particulièrement important quand on étudiera des zones spectrales étendues

à haute résolution.

#### 2) Avantage de JACQUINOT

Il est lié à l'étendue du faisceau transmis, qu'il est possible d'atteindre sans nuire à la résolution. On montre que, pour obtenir un pouvoir de résolution donné, les étendues du faisceau  $U_1$  dans le cas des interféromètres et

Un pour les spectromètres dispersifs sont dans le rapport :

$$\frac{U_{I}}{U_{D}} = \frac{2\pi}{\beta}$$

où  $\beta$  est la hauteur angulaire des fentes imposées par la résolution dans un système dispersif. Si on considère que la valeur de  $\beta$  est comprise entre 1/100 et 1/10, on voit que le gain de luminosité se chiffre par plusieurs dizaines d'unités.

L'avantage de Jacquinot bien qu'indépendant de R prendra toute sa valeur dans le cas des études à très haute résolution. En effet, pour l'étude à basse résolution on a, généralement, assez de lumière et c'est dans l'autre cas que le gain de luminosité apporté par la méthode sera extrêmement précieux

#### **11.-** DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

#### 1) Le spectromètre

L'appareil utilisé est un spectromètre IFS 113V Bruker (Fig.3)

Il se compose de

- \* d'un compartiment interféromètre (II)
- \* de 2 chambres échantillons (III)

\* de 2 détecteurs (IV)

De plus, pour supprimer le spectre d'absorption de la vapeur d'eau, l'appareil travaille sous vide.

a) Les sources

La première est un globar pouvant couvrir la gamme spectrale (4000 400 cm<sup>-1</sup>).

La seconde est une lampe à vapeur de mercure pour la gamme 700 -10  $\text{cm}^{-1}$ . La sélection de la source se fait par un miroir tournant

<sup>\* 2</sup> sources (I)



#### Spectromètre I.R.T.F. IFS 113 V BRUKER



Source à vapeur de mercure
Source GLOBAR
Diaphragme
Filtre
Séparatrice
Miroir mobile
Laser Hélium-Néon
Passeur automatique d'échantillons
Détecteur IR moyen
Détecteur IR lointain

Figure l

#### b) Le compartiment interféromètre

C'est le principe de Michelson qui est utilisé mais le système est amélioré.

Le faisceau est focalié sur la lame séparatrice sous un petit angle incident. Les deux ondes (transmise et réfléchie partiellement) sont réfléchies par deux miroirs concaves. Chacun d'eux renvoie le faisceau sur un même support possédant sur chacune de ses deux faces un miroir plan parallèle.

Ce système comparé au Michelson classique possède différents avantages: \* l'angle d'incidence du faisceau avec la lame séparatrice étant petit, les effets de polarisation sont beaucoup plus faibles.

\* le fait de focaliser le faisceau permet d'utiliser des séparatrices plus petites d'où un gain en précision.

\* l'utilisation des deux miroirs sur un même support permet d'agrandir le balayage de l'interférogramme, donc d'avoir une meilleure résolution tout en gardant une mécanique compacte.

Outre l'interféromètre déjà décrit, se trouvent, dans cette chambre :

- un barillet contenant des filtres destinés à atténuer le signal émis par la source

- les lames séparatrices montées sur un barillet : elles sont au nombre de 6, ce qui permet de couvrir différents domaines (4000 $\rightarrow$ 10 cm<sup>-1</sup>),

- un interféromètre de référence éclairé par une lumière blanche, dont le déplacement du miroir mobile est couplé avec celui de l'interféromètre principal. Le signal correspondant au maximum de cet interférogramme de référence sert à déclencher l'acquisition. L'intervalle d'échantillonnage est obtenu avec une grande précision par l'interférogramme sinusoïdal d'un petit laser hélium néon.

#### c) Les chambres échantillons

La première contient une roue pouvant recevoir jusque 16 pastilles. La deuxième est prévue pour recevoir des cellules ou différents accessoires optiques.

Il faut noter de plus, que le vide peut être "cassé" uniquement dans les chambres.

Ceci permet donc de changer un ou plusieurs échantillons sans avoir à refaire le vide dans tout l'appareil.

#### d) Les détecteurs

Le premier, couvrant l'infrarouge moyen, est un détecteur mercurecadmium- tellure, fonctionnant à la température de l'azote liquide. Le second couvrant l'infrarouge lointain est un détecteur pyroélectrique DTGS à fenêtre de polyéthylène fonctionnant à température ordinaire.

#### 2) Le calculateur

Il s'agit d'un calculateur ASPECT 2000 d'une capacité de 48K (49152) mots de 24 bits. Il permet de piloter les différents organes du spectromètre, le traitement des données et la gestion des fichiers.

#### 3) Les périphériques

Elles sont au nombre de cinq :

#### a) L'imprimante -clavier

Il permet de communiquer avec le processeur. La sélection des différents paramètres et commandes se fait à partir du clavier

b) L'enregistreur graphique (Digital plotteur)

## <u>c) L'écran</u>

Il s'agit d'un écran fluorescent à mémoire

## d) L'unité de disquettes

## e) L'unité de disques

Elle est composée d'un disque mobile, où sont stokées les données.

#### RESUME

Les propriétés mécaniques des films de polymères dépendent en partie de la manière dont les chaînes macromoléculaires s'orientent dans l'axe d'étirage.

Aussi la connaissance de cette orientation est importante dans la compréhension des mécanismes moléculaires de déformation et la mise en évidence des relations entre propriétés mécaniques et structure.

Un des avantages du dichroïsme Infrarouge est de permettre la détermination de l'orientation de la phase cristalline ainsi que celle de la phase amorphe.

La première étape de ce travail a été de mettre en évidence l'influence des paramètres d'étirage (vitesse et température) sur l'orientation des chaînes. L'échantillon étudié est un polyéthylène linéaire moyenne densité qui a été préalable ment déformé. Cependant il s'avère que cette étude statique ne permet pas de rendre compte des processus rapides qui interviennent avant la relaxation.

C'est pourquoi une machine d'étirement a été réalisée qui permet la mesure de l'orientation durant la déformation et met en évidence l'influence de la relaxation.

Les conditions d'étirage de ce dispositif sont proches du procédé industriel (vitesse maximum de 50 m/mn).

Les résultats obtenus avec cet appareillage sont présentés et sont comparés avec ceux obtenus après relaxation.

Toutes les mesures spectroscopiques sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier. Les avantages de cette technique, rapidité et sensibilité sont mis à profit notamment lors de l'étude dynamique.

MOTS CLES :

IRTF

ORIENTATION MOLECULAIRE MACHINE D'ETIREMENT

#### DICHROISME INFRAROUGE POLYETHYLENE

