N° d'ordre : 224 50376 1988 51





présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Physique du Solide

par

Jean-Michel ROSSIGNOL



COPOLYMERES ETHYLENE-BUTENE : ETUDE DE L'ETIRAGE A L'ETAT SOLIDE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DES FIBRES



Soutenue le 2 Mai 1988 devant la Commission d'Examen

Β.	ESCAIG
J.C.	BAUWENS
J.	RAULT
F.	RIETSCH
J.M.	LEFEBVRE

Professeur U.S.T. Lille Professeur Université Libre Bruxelles Directeur de Recherche CNRS Orsay Professeur U.S.T. Lille Chargé de Recherche CNRS Lille Président Rapporteur Rapporteur Directeur de Thèse Examinateur Je remercie Jean-Claude Doukhan directeur du laboratoire Structure et Propriétés de l'Etat Solide associé au CNRS de m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que le CNRS et la région Nord-Pas de Calais pour leur soutien financier.

Je remercie également les membres du jury de l'intérèt qu'il ont porté à ce travail.

Je suis tout particulièrement redevable envers François Rietsch et Roland Séguéla de l'aide constante qu'ils m'ont apportée au cours de l'èlaboration de cette Thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon entière reconnaissance.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à toute l'équipe du laboratoire et en particulier à Claude Boucheron et Jean-Paul Cavrot pour leur amicale collaboration.

Enfin , je remercie spécialement Lysiane Salence pour la qualité de son travail de dactylographie.

à mes parents,

à Armeile et Chloé,

TABLE DES MATIERES

Liste des principales notations utilisées

Introduction

p. 4

p. 1

<u>l^{ere} Partie</u>

Etirage à l'état solide des copolymères de l'éthylène.

<u>1) Caractéristi</u>	aues physiaue	s des poly	mères	
<u>étudiés</u>	•			p. 7

2) Comportement mécanique des copolymères de	-
l'éthylène au cours de l'étirage	p. 9
1) analyse des courbes de traction	p. 9
2) choix des conditions d'étirages	p. 10
3) évolution des courbes de traction avec	
le taux de cristallinité	n 11

3) Discussion et interprétation	p. 13
1) la transformation fibrillaire	p. 14
2) étirabilité et renforcement au cours de	
l'étirage	p. 16

4) Evolution de	la phase cristalline au cours de	
	<u>l'étirage</u>		p. 21

:

5) L'orientation	p. 23
1) rappels théoriques	p. 23
2) mesure des fonctions d'orientation par	
dichroïsme IR	p. 24
a) choix des vibrations	p. 24
b) résultats et discussion	p. 25
3) mesures de l'orientation par biréfringen	ce,
détermination expérimentale de la	
biréfringence spécifique de la	
phase amorphe	p. 27

6) Evolution du m	odule d'él	lasticité av	vec	
<u>l'étirage</u>				p. 30

2^{eme} Partie

Modélisation du comportement mécanique des fibres de copolymères de l'éthylène.

1) Les modèles mécaniques de la littérature.	p. 32
1) le modèle à continuité cristalline	p. 33
2) le modèle série	p, 35
3) le modèle de Grubb	p. 36

2) Application du modèle de Grubb aux fibres de copolymères. p. 39

1) variation de la complaisance	p. 39
2) comportement mécanique des fibres	p. 39
3) détermination quantitative de 7	p. 41
1 ^{ere} Méthode	p. 41
2 ^{eme} Méthode	p. 44
4) variation du paramètre 🕇	p. 45
5) étude du paramètre <i>b</i>	p. 48
6) aspects particuliers du modèle mécanique	p. 52
7) conclusion	p. 55
3) Tests du modèle mécanique	p. 58
1) traitements de recuit	p. 58
2) le comportement thermomécanique	p. 62

viscoélastique

<u> 3^{eme} Partie</u>

Approche moléculaire de la déformation d'un copolymère en accord avec le modèle mécanique.

1) Le rôle des enchevêtrements dans les	
polymères	p. 64
2) Distance entre enchevêtrements dans le cad	<u>dre du</u>
modèle mécanique	p. 67
3) Evolution du réseau des enchevêtrements a	u cours
<u>de l'étirage</u>	p. 69
4) Définition d'un réseau global	p. 72

Conclusion

p. 74

Partie expérimentale

1) Préparation des échantillons	p. 78
2) Etirage des éprouvettes	p: 79
3) Analyse isenthalpique différentielle (DSC) et	
mesures de densité	p. 81
4) Mesures d'orientation par dichroïsme IR	p. 84
5) Mesure de l'orientation par biréfringence d'étirement	p. 88
<u>6) Mesure du module d'élasticité</u>	p. 89
7) Traitements de recuit	p. 90
8) Mesures mécaniques dynamiques	p. 92

Références

p. 93

LISTE DES PRINCIPALES NOTATIONS UTILISEES

1

0**3** vitesse de déformation initiale des éprouvettes ٨ taux d'étirage d'une fibre Λ e taux d'étirage naturel (mesuré dans la striction) Λ max taux d'étirage maximum F fonction d'orientation de Hermans θ mesure de l'angle par rapport à l'axe d'étirage (symétrie cylindrique) ta fonction d'orientation de la phase amorphe ťc fonction d'orientation de la phase cristalline Dnn rapport dichroïque IR de la bande à nn cm⁻¹ Δ biréfringence de la fibre

biréfringence spécifique de la phase amorphe

∆°a

Δ°c	biréfringence spécifique de la phase cristalline
Δf	biréfringence de forme
Х ^т с	taux de cristallinité en masse
X ^v c	taux de cristallinité en volume
P	densité d'une fibre .
pa	densité spécifique de la phase amorphe
<i>р</i> с	densité spécifique de la phase cristalline
E	module d'élasticité d'une fibre
E-1	complaisance d'une fibre
Ea	module d'élasticité spécifique de la phase amorphe
Ec	module d'élasticité spécifique de la phase cristalline
b	fraction volumique de la phase rigide continue (modèle de Takayanagi haut module) ou de la branche active (modèle de Grubb)
Х ^т ь	fraction cristalline (en masse) entrant dans la branche active (modèle de Grubb)
ŕ	fraction amorphe active (dans la branche active du modèle

de Grubb)

- contrainte nominale appliquée à la fibre
- λa taux d'extension équivalent de la phase amorphe

n_e nombre de segments statistiques entre enchevêtrements

K longueur du segment statistique

d

le contour total moyen des chaînes entre enchevêtrements

distance moyenne entre deux enchevêtrements à l'équilibre entropique

INTRODUCTION

Ces dernières années ont vu le développement industriel d'une nouvelle classe de polymères thermo-plastiques obtenus par copolymérisation de l'éthylène avec des α -oléfines.

En utilisant les procédés de polymérisation Ziegler, on obtient des chaînes linéaires (sans ramifications longues) comportant des branches courtes dûes à l'introduction des motifs comonomères sur les chaînes éthyléniques. Avec des comonomères tels que le propène, le butène 1, l'héxène 1, l'octène 1 et le méthyl 4 pentène 1, on obtient ainsi des branches courtes à 1,2,4 ou 6 atomes de carbone.

L'effet principal des branches courtes est de réduire le taux de cristallinité du polyéthylène (PE) car les motifs latéraux à 2 atomes de carbone et plus sont majoritairement rejetés hors du cristal* (1,2,3). La copolymérisation permet donc de faire varier le taux de cristallinité du polymère sur une plage très large en jouant sur la concentration de comonomère présente au moment de la synthèse.

Du point de vue de leur utilisation, les performances thermo-mécaniques des copolymères de l'éthylène sont à taux de cristallinité égal, sensiblement supérieures à celles des PE radicalaires (5) (ou polyéthylène basse densité PEBD) qu'ils concurrencent directement sous l'appellation polyéthylène linéaire basse densité (PELBD).

*11 semble par contre que les méthyls latéraux s'incorporent plus facilement au sein du cristal (1-4) induisant un taux de cristallinité et un comportement à l'étirage proches de ceux des homopolymères (4) Par ailleurs, les fibres obtenues par étirage du polyéthylène haute densité (PEHD) ont suscité de nombreux travaux (6,7,8) dans le but d'obtenir une extension et une orientation maximales des chaînes du squelette principal permettant de solliciter préférentiellement la liaison forte C-C.

L'objectif est d'atteindre une fraction importante du module d'élasticité cristallin dans l'axe des chaînes macromoléculaires, estimé entre 235 et 330 GPa (9). Différentes méthodes, étirage ou extrusion à l'état solide, étirage de gels de polymères cristallisés en solution, ont permis d'atteindre des valeurs comprises entre 50 et 110 GPa (7,8,10).

Par contre, relativement peu d'études ont été consacrées à l'étirage des copolymères de l'éthylène. Il est en effet légitime de penser que ceux-ci étant moins cristallins que les homopolymères, les modules élastiques qu'on peut espérer obtenir sont plus faibles. Cependant, les fibres de copolymères possèdent des qualités spécifiques. En particulier, le fluage d'un copolymère étiré est plus faible que celui d'un homopolymère de même masse moléculaire (11). Ceci leur donne donc un intérêt technologique indéniable.

Les copolymères présentent en outre un intérêt théorique évident dans l'étude du comportement à l'étirage du PE puisqu'on peut élaborer des matériaux qui possèdent des taux de cristallinité très différents avec des masses moléculaires voisines. On a ainsi un moyen de découpler les effets dûs au taux de cristallinité de ceux dûs à la masse moléculaire dans les PE linéaires.

C'est dans cette optique que nous avons réalisé cette étude qui comprend trois parties principales :

5

 L'étude du comportement des copolymères éthylène butène 1 à l'étirage et des variations des caractéristiques physiques des fibres en fonction du taux d'étirage.

- Une modélisation du comportement élastique des fibres qui permet d'interpréter l'évolution du module d'élasticité avec le taux d'étirage et d'analyser le comportement spécifique de la phase amorphe dans une sollicitation quasi-élastique réversible.

- Enfin, nous avons tenté de confronter les deux approches en interprétant l'étirage de ces copolymères en termes de déformation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel évoluant au cours de l'étirage.

ETIRAGE A L'ETAT SOLIDE DES COPOLYMERES DE L'ETHYLENE

7

1) CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES POLYMERES ETUDIES

Nous disposons pour cette étude d'une gamme de 7 copolymères éthylène butène 1, de masses moléculaires voisines et couvrant une plage de taux de cristallinité comprise entre 25 et 65%. Le **Tableau 1** présente les caractéristiques de ces polymères qui sont classés par ordre de taux de cristallinité décroissants

Ce tableau fait apparaître des taux de cristallinité en masse déterminés à partir des mesures de densité systématiquement supérieurs à ceux obtenus par analyse enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimetry ou DSC). Ce désaccord est corroboré par d'autres résultats expérimentaux observés sur les copolymères de l'éthylène (12). Il peut s'expliquer par le fait que les hypothèses qui sous-tendent les deux approches expérimentales sont différentes et simplificatrices (Cf. partie expérimentale).

La concentration en branches courtes sur la chaîne principale est

TABLEAU I

	Fabricant Nom commercial	$\overline{M_{w}} \times 10^{3}$	M _n x 10 ³	Branches courtes par 1000 C	T _f ^{max} (°C)	T ^{max} cr (°C)	Densité (g/cm ³)	Cristallinité(en masse)	
								par densité	par DSC
PE-1	Solvay Eltex	157	30	3	134	116	0.950	69	65
PE-2	Phillips Manolene	. 178	19	6	129	114	0.943	65	59
PE-3	C.d.F.Chimie Lotrex	160	46	13	125	107	0.930	55	49.5
PE-4	C.d.F.Chimie Lotrex	136	31	13	124	107	0.930	55	49
PE-5	C.d.F.Chimie Lotrex	140	29	25	123	106	0.919	48	44
PE-6	C.d.F.Chimie Norsoflex	161	32	45	121	97	0.910	41	30.5
PE-7	C.d.F.Chimie Norsoflex	148	35	60	111.5	96	0.900	35	26



estimée à partir de la densité des matériaux , selon une loi établie antérieurement dans le cas particulier des copolymères éthylène butène 1 (13,14). Les taux de comonomères du **PE 1** et du **PE 2** étant très faibles et par conséquent leurs taux de cristallinité élevés, la dénomination du PELBD (ou Linear Low Density PolyEthylene LLDPE) ne peut leur être attribuée. Par contre, les **PE 3-4 et 5** appartiennent à cette catégorie. Enfin, les **PE 6-7** ont un taux de cristallinité très faible et appartiennent à la catégorie des PE de très basse densité.(Very Low Density PolyEthylene ou VLDPE). Le **PE 7** est d'ailleurs un peu particulier puisqu'il possède des branches courtes à 6 atomes de carbone. Il est en effet, le produit d'une copolymérisation éthylène butène 1 octène 1. Le **Tableau 1** montre également que la température du maximum du pic de fusion décroît avec le taux de cristallinité des polymères. Nous reviendrons sur cet aspect dans l'analyse des thermogrammes de fusion (Cf **1**^{ere} partie - 4 - 1).

2) COMPORTEMENT MECANIQUE DES COPOLYMERES DE L'ETHYLENE AU COURS DE L'ETIRAGE

1) Analyse des courbes de traction.

Les **Figures 1 (a,b,c)** présentent les courbes de traction de 3 copolymères (**PE 1,3 et 6**) à différentes températures et à une vitesse de déformation initiale, $\mathbf{E}_0 = 3,5 \ 10^{-2} \ \mathrm{s}^{-1}$, correspondant à un déplacement de la traverse mobile de 50 mm par minute pour une éprouvette de 24 mm de longueur utile. Chacune de ces courbes de traction comporte 4 zones caractéristiques :

1 - une zone de déformation quasi- élastique réduite, dont la pente élevée diminue lorsque la température augmente. On retrouve ici le fait bien connu que le module élastique d'un PE isotrope décroît lorsque la température augmente.

2 - un seuil d'écoulement plastique présentant un crochet de contrainte caractéristique de la création d'une striction. Ce crochet est d'autant plus important que le produit est plus cristallin et que la température est basse. Pour le **PE 1 (Figure 1a)**, il est très apparent à toutes les températures et la striction est très marquée avec un taux de déformation Λ_e = 7,3. Pour le **PE 3 (Figure 1b)**, il est plus réduit, la striction est moins marquée et le taux de déformation plus faible



Figure 1c

 Λ_{e} = 5,2. Pour le PE 6 (Figure 1c), le crochet de contrainte n'est pratiquement plus visible et la striction est très diffuse. Pour ce produit comme pour le PE 7, tous les taux de déformation peuvent être étudiés contrairement aux copolymères plus cristallins pour lesquels les taux de déformation compris entre le seuil d'écoulement et la striction sont confinés dans une épaule très étroite.

3 - Un plateau d'écoulement plastique qui correspond à la propagation de la striction. Sauf pour les PE les moins cristallins, celle-ci se propage avec une valeur pratiquement constante du taux de déformation Λ e appelé parfois taux naturel d'étirage (15). Après passage de l'épaule de striction, la structure sphérolitique initiale est transformée en une structure fibrillaire. Nous reviendrons en détail sur cette transformation ultérieurement (Cf 1^{ere} partie - 3 - 1).

4 - une zone de consolidation qui précède la rupture du matériau. Cette zone de consolidation présente une pente sensiblement constante caractéristique de chaque produit. Ce comportement est typique des copolymères de l'éthylène qui se déforment de façon homogène après la striction (16,17). Enfin, ce renforcement est d'autant plus marqué que la température est basse.

2) choix des conditions d'étirage

La température d'étirabilité maximale **PE 3** se situe à 80° C environ (18). La vitesse de déformation a également une légère influence et pour ce même polymère, l'étirabilité est maximum pour une vitesse de

l'ordre de $\mathbf{\hat{E}}$ o' = 3,5 10⁻² s⁻¹ (18).Comme le taux de cristallinité du **PE 3**

10

le situe au milieu de la gamme des polymères dont nous disposons, toute cette étude a été effectuée pour ces conditions de déformation qui sont d'ailleurs proches de celles conduisant à l'étirabilité maximale de tous les matériaux. En effet, pour obtenir une étirabilité importante la température de l'échantillon au cours de l'étirage, doit se situer entre la

11

température de la transition $\mathbf{\alpha}$, qui correspond à l'activation des mouvements moléculaires dans le cristal, et la température de fusion du polymère (6,18). Dans ce domaine de température, le cristal est ductile mais assure une réticulation physique optimale du réseau qui empêche le fluage du matériau et évite ainsi une rupture prématurée de l'échantillon. Nous reviendrons sur ces notions dans la troisième partie de ce travail.

3) évolution des courbes de traction avec le taux de cristallinité.

La **Figure 2** présente les courbes de traction de l'ensemble des produits étudiés dans les conditions standard d'étirage définies précédemment. On retrouve sur cette figure un crochet de traction d'autant plus marqué que le taux de cristallinité est important. De plus, la hauteur du seuil d'écoulement de même que la pente à l'origine de la courbe de traction, augmentent avec le taux de cristallinité.

En effet, tous les produits ont initialement une structure sphérolitique isotrope et le seul paramètre qui les différencie est la proportion de phase rigide, c'est à dire le taux de cristallinité. Les propriétés mécaniques sont donc directement tributaires de celui-ci (16,19). Par contre, nous verrons qu'après la transformation fibrillaire du



matériau, il n'y a plus de relation univoque entre le taux de cristallinité et le module d'élasticité.

La Figure 2 met également en évidence une augmentation de la pente caractéristique de la zone de consolidation lorsqu'on passe de PE 1 à PE 3. Les pentes relatives à PE 3-4 restent très voisines. Par contre, celles-ci redeviennent plus faibles pour PE 6 et PE 7. D'autre part, l'étirabilité maximum diminue notablement avec le taux de cristallinité mais semble se stabiliser à une valeur $\Lambda_{max} = 11$, à partir de PE 5.

Cette étude corrobore et complète les travaux antérieurs de Popli-Mandelkern (16) et Cappacio-Ward (20) sur l'étirage des copolymères de l'éthylène. En effet, ces auteurs ont montré que les copolymères de cristallinité inférieure à 50% ont des étirabilités optimales voisines, très inférieures à celle des homopolymères, avec un effet de renforcement très important au cours de l'étirage.

Différentes observations suggèrent que la frontière entre les homopolymères très étirables, et ce à contrainte nominale constante, et les copolymères devrait se situer à une teneur très faible en branches courtes (0,5 à 7/1000 CH₂) (16,17,21). Nous retrouvons cette situation intermédiaire pour les **PE 1** -2 (3 et 6/1000 CH₂). Le **PE 3** et le **PE 4** se trouvent juste à la limite de concentration en branches courtes (13/1000 CH₂) à partir de laquelle tous les copolymères présentent un comportement très semblable à l'étirage, à savoir une étirabilité limitée et un renforcement très important. Enfin, les **PE 5 - 6 et 7** présentent des comportements tout à fait similaires tout au moins en ce qui concerne l'étirabilité.

12

3) DISCUSSION ET INTERPRETATION.

Dans une approche simplifiée, la déformation plastique d'un copolymère peut se scinder en deux stades bien distincts :

1) la création et la propagation de la striction
2) le post-étirage de cette striction.

Au passage de l'épaule de striction tout au long de l'échantillon, correspond une transformation de la structure initiale sphérolitique en une structure fibrillaire, transformation décrite par Peterlin (22,23) selon un modèle largement repris par de nombreux auteurs. Peterlin a lui-même étendu son modèle initialement conçu pour les PE de haute densité aux PE de basse densité et aux copolymères de l'éthylène (21).

Dans ce chapitre, nous reprendrons son modèle et dans un deuxième temps, nous tenterons d'interpréter les variations de l'étirabilité limite et de l'effet de renforcement que nous avons observées sur les copolymères, à partir d'autres résultats expérimentaux et en particulier les travaux sur l'étirage des PE cristallisés en solution.

1 - la transformation fibrillaire.

Dans le cas général, la déformation du polyéthylène est d'abord inhomogène avec l'initiation et la propagation d'une épaule de striction. Au cours de la propagation de cette striction, les lamelles cristallines composant les sphérolites de la structure originelle basculent, sont cisaillées puis finalement cassées en petits blocs de chaînes repliées qui sont incorporés dans une microfibrille constituant l'élément de base de la nouvelle structure.

Les chaînes non repliées se situant au bord des plans de fracture de ces blocs deviennent alors des molécules reliant entre eux les différents blocs d'une même microfibrille. Ce sont les molécules liantes intrafibrillaires qui sont situées préférentiellement à la périphérie de la microfibrille et peuvent relier des blocs cristallins non contigus en traversant plusieurs couches amorphes intercristallines. Par ailleurs, les molécules liant deux lamelles cristallines distinctes dans un même sphérolite vont relier deux microfibrilles différentes et deviennent des molécules liantes interfibrillaires. Leur proportion dans la structure ainsi formée est la même que dans la structure sphérolitique initiale.

Les microfibrilles provenant de la fragmentation d'un paquet de lamelles cristallines restent groupées pour former une fibrille. Ces fibrilles sont également reliées entre elles par des molécules liantes interfibrillaires qui dans la structure sphérolitique reliaient les paquets de lamelles d'un même sphérolite ou de deux sphérolites contigus. Les schémas de la **Figure 3** illustrent les différents aspects de cette transformation.



modēle moléculaire de la transformation fibrillaire



transformation fibrillaire des lamelles cristallines



Peterlin

Figure 3

structure de fibre

La diminution du caractère abrupt de la striction pour les PE moins cristallins peut s'expliquer au stade de la fragmentation des lamelles cristallines. Les travaux de Voigt-Martin *et al* (24) par microscopie électronique en transmission révèlent en effet clairement qu'à l'état isotrope, les lamelles cristallines sont d'autant plus petites et hachées que le polymère est faiblement cristallin. La rupture des lamelles cristallines est donc nécessaire et difficile pour les matériaux de haute densité, provoquant ainsi une striction très marquée, alors qu'elle est nettement moins fréquente et plus facile pour les matériaux de plus basse densité où la striction présente un caractère beaucoup plus diffus.

D'après le modèle de Peterlin (22,23) la déformation plastique après propagation de la striction n'est possible que selon une déformation axiale de la structure fibrillaire suivant trois processus concurrents:

- le déplacement axial des fibrilles
- le déplacement axial des microfibrilles dans chaque fibrille
- le cisaillement des blocs cristallins au sein des microfibrilles

L'importance relative de ces trois processus est liée au nombre et à la nature des molécules liantes (tendues ou non) inter et intra-fibrillaires. Leur étude fine nécessite des informations précises sur la morphologie des phases cristalline et amorphe et sur la topologie des chaînes liantes.

Or même la microscopie électronique ne constitue pas un moyen de réponse réellement adapté à ces besoins. En effet, la microscopie en transmission nécessite une attaque chimique sélective pour introduire un contraste entre les phases amorphe et cristalline (25,26) et ce traitement modifie la structure dans une mesure qui dépend des matériaux étudiés (27) ; les observations ne sont donc pas forcément représentatives de la

15

morphologie réelle du matériau. De plus, dans le domaine des polymères, la résolution ne permet pas d'atteindre l'échelle moléculaire.

Dans cette étude, nous avons choisi d'interpréter les mécanismes de déformation au travers de la topologie moléculaire après la cristallisation. Nous pensons en effet que cette topologie initiale joue un rôle essentiel dans le comportement à l'étirage du polymère.

2 - Etirabilité et renforcement au cours de l'étirage

On peut d'abord souligner les similitudes entre les comportements à l'étirage des copolymères de l'éthylène et des PE de très haute masse moléculaire ($M_w = 1$ à 3 10 ⁶) cristallisés en solution, étudiés par Smith et Lemstra (10,28,29). Lorsqu'il est cristallisé à partir de l'état fondu, un UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene) présente un taux de cristallinité faible, 50 à 60%, par rapport à celui d'un PE de basse ou moyenne masse moléculaire qui peut dépasser 80%. De plus, sa courbe de traction fait apparaître un effet de consolidation extrèmement marqué

conduisant à une rupture rapide de l'éprouvette (Λ max = 5,5 à 90 °C).

Par contre, une cristallisation en solution induit un taux de cristallinité et une étirabilité sensiblement plus élevés. De plus, la courbe de traction du matériau obtenu est caractérisée par une diminution du renforcement qui disparait pour une concentration en polymère de l'ordre de 1%. Cette concentration correspond à une étirabilité maximale très

importante, Λ_{max} = 80,et corrélativement à des propriétés mécaniques exceptionnelles (10,29) (le module d'élasticité dépasse 100 GPa). Pour des concentrations supérieures, l'étirabilité varie suivant la loi semi-empirique (28):

$$\Lambda \max = \Lambda^1 \max \emptyset^{-1/2}$$
 (1)

ou \emptyset est la concentration du polymère dans la solution et Λ^1_{max} , une valeur qui dépend de la température. Pour une concentration inférieure à cette concentration critique, la rupture a lieu très rapidement (le matériau n'a en fait plus aucune tenue mécanique).

Les auteurs en déduisent que l'étirabilité est directement liée à la densité résiduelle d'enchevêtrements fixée par la concentration du polymère au moment de la cristallisation. En effet, l'étirabilité d'un réseau s'exprime sous la forme (30) :

$$\Lambda$$
 max = $n_{\rho}^{1/2}$

(2)

ou n_e est le nombre moyen de segments statistiques entre enchevêtrements. Or n_e est modifié par la mise en solution du polymère. Si la concentration du polymère est suffisante pour qu'il y ait recouvrement des pelotes statistiques, le nombre de segments statistiques entre enchevêtrements en solution (n_e)sol peut s'écrire :

$$(n_e)$$
sol = n_e / \emptyset

En combinant les **Equations 2 et 3**, on retrouve la loi de variation expérimentalement observée (**Equation 1**).

Si nous faisons un parallèle avec les résultats sur l'étirabilité des copolymères, nous pouvons penser que la densité d'enchevêtrements est étroitement liée au taux de cristallinité.

Le comportement à l'étirage des PEHD de basse et moyenne masse moléculaire qui peuvent s'étirer jusqu'à 30 fois (8) à contrainte nominale sensiblement constante renforce cette hypothèse, car le phénomène de "reeling in" (31) au cours de la cristallisation permet alors d'expliquer une diminution de la densité d'enchevêtrements par rapport à l'état fondu. Le "reelina in" ou dévidage, traduit une reptation des chaînes macromoléculaires au moment de la cristallisation, quand celle-ci s'effectue préférentiellement par repliement adjacent. Ce processus est d'autant plus probable que les masses moléculaires sont faibles. La Figure 4 montre comment le "reeling in" de la chaîne le long de son tube de reptation peut induire la perte d'enchevêtrements.

Plus généralement, tous les phénomènes connus pour favoriser le "reeling in" (refroidissement lent, faibles masses moléculaires, cristallisation à partir de solutions diluées) augmentent le taux de cristallinité du matériau obtenu, son étirabilité, et diminuent l'effet de renforcement au cours de l'étirage. On peut en particulier citer l'étude de Meinel- Peterlin (21) qui montre qu'un PE de masse moléculaire élevée (Mw =1,4 10⁶) recuit dans les conditions optimales, s'étire d'avantage,





Figure 4

Illustration schématique (d'après réf. 31) montrant comment une molécule peut être tirée (reeling-in) le long de son tube pour déposer une séquence rectiligne sur le site de cristallisation. Le phénomène peut se poursuivre si d'autres séquences de la même molécule cristallisent par repliement adjacent. avec un renforcement moindre, que son homologue ayant subi une trempe à partir de l'état fondu.

Dans le cas des copolymères étudiés ici, la masse moléculaire moyenne en nombre, de l'ordre de $3 \ 10^4$, semble autoriser un désenchevêtrement partiel du polymère à l'état fondu en cours de cristallisation. Mais un autre phénomène est à prendre en compte : l'impossibilité d'incorporer les motifs éthyl latéraux au sein du cristal. Ainsi l'augmentation de la concentration de ces motifs sur les chaînes éthyléniques, limite la cristallinité du produit final et par conséquent, le processus du désenchevêtrement. Nous pensons donc qu'au dessus d'une concentration en comonomère correspondant approximativement aux **PE 3** – **4**, le désenchevêtrement devient négligeable et le polymère présente une densité d'enchevêtrements proche de celle de l'état fondu.

Les observations faites sur le renforcement sont également cohérentes avec les résultats obtenus sur les produits cristallisés en solution, à savoir qu'une faible étirabilité s'accompagne d'un effet de consolidation très marqué. Toutefois pour le PE 6 et le PE 7, la pente de consolidation redevient plus faible alors que l'étirabilité n'augmente pas. Nous pensons qu'il faut attribuer cet effet au comportement du cristal. En effet, la diminution du taux de cristallinité s'accompagne d'un déplacement de la température de transition α vers les basses températures (32). Comme tous les étirages sont effectués à 80° C, il en résulte une augmentation sensible de l'écart entre le maximum de cette transition α et la température d'étirage impliquant une plus forte ductilité du cristal et une diminution de l'effet de renforcement.

En résumé, nous pensons que dans les deux cas, à savoir les polymères de haute masse moléculaire cristallisés en solution et les

copolymères, le comportement à l'étirage après propagation de la striction est dicté par la densité des enchevêtrements actifs du réseau après la cristallisation. Dans le premier cas, cette densité est directement liée à la concentration du polymère dans la solution. Dans le second cas, elle dépend étroitement de la concentration en comonomère introduit au cours de la polymérisation puisque les branches courtes en diminuant le taux de cristallinité du polymère limitent le désenchevêtrement au cours de la cristallisation.

4) EVOLUTION DE LA PHASE CRISTALLINE AU COURS DE L'ETIRAGE

L'étude de la phase cristalline a été réalisée à partir des courbes de fusion obtenues par DSC. Cette technique permet en effet de mesurer le taux de cristallinité en masse d'échantillons semi-cristallins et apporte des renseignements sur la distribution des épaisseurs des blocs cristallins (Cf. partie expérimentale).

La Figure 5 présente les courbes de fusion des 7 copolymères à l'état isotrope (Figure 5a) et après un étirage au même taux de déformation Λ = 10 (Figure 5b). Les thermogrammes de chaque série, obtenus pour des échantillons de masses voisines, permettent de bien visualiser la diminution très importante du taux de cristallinité induite par les branches courtes. On observe également la présence de pics multiples surtout pour les copolymères de plus basse densité. Ceci correspond au fait que la distribution des motifs comonomères au cours de la polymérisation n'est pas rigoureusement statistique et que certaines chaînes, ou portions de chaînes, plus riches en éthyl latéraux, donnent lieu à la formation de blocs cristallins plus petits fondant à plus basse température. Enfin, on peut souligner la diminution de la température au maximum du pic de fusion lorsque le taux de cristallinité du polymère décroît traduisant ainsi une diminution de l'épaisseur moyenne des blocs cristallins.

Les thermogrammes de la **Figure 5b** montrent que l'étirage induit un resserrement très net du pic de fusion et un décalage du maximum de ce pic de 2 à 3° vers les hautes températures. Les pics multiples sont



Figure Sa

Thermogrammes de fusion des différents copolymères (état isotrope)


conservés même si leurs hauteurs relatives peuvent varier. La comparaison des courbes de fusion avant et après l'étirage ne permet pas d'affirmer que celui-ci induit un phénomène de fusion-recristallisation. Tout au plus peut-on supposer que les cristaux les plus petits, et donc fondant à plus basse température, sont incorporés aux cristaux de plus grande épaisseur au cours de la transformation fibrillaire. L'étirage produit donc un effet de recuit qui augmente l'épaisseur moyenne des blocs cristallins.

Pour suivre l'évolution quantitative de la phase cristalline au cours de l'étirage, nous avons mesuré par DSC le taux d'étirage pour 3 copolymères: **PE1**, **PE3** et **PE6**. La **Figure 6** présente les résultats obtenus. On observe dans les 3 cas, une augmentation sensible du taux de cristallinité, la loi de variation étant linéaire suivant le taux d'étirage avec une pente indépendante du produit de départ aux erreurs de mesures près.



5) L'ORIENTATION

1- Rappels théoriques

Les mesures d'orientation sont très utiles pour la compréhension des mécanismes de transformation des structures au cours de l'étirage. Par ailleurs, l'augmentation très importante des propriétés mécaniques dans l'axe d'étirage résulte principalement de l'orientation des chaînes macromoléculaires au cours de la transformation fibrillaire.

L'orientation moléculaire est abordée au travers de la fonction de distribution de l'orientation des unités structurales. Dans le cas général, cette fonction dépend des trois angles d'Euler pour prendre en compte l'espace tout entier. Cependant, la symétrie de révolution observée pour un étirage uniaxial (33) permet de limiter la fonction de distribution au seul

angle $\boldsymbol{\theta}$ que fait l'unité structurale avec la direction d'étirage. De plus, on caractérise cette fonction de distribution très complexe par le biais d'une moyenne de la distribution d'orientation ou mieux par la fonction d'orientation de Hermans, F, définie par :

$$F = \left(3 (\cos^2 \theta) - 1 \right) / 2$$
 (4)

où (cos ² θ) est la moyenne des carrés des cosinus des angles que forment les unités structurales avec l'axe d'étirage. Cette fonction d'orientation est nulle pour un système isotrope, égale à l'unité pour un système parfaitement orienté suivant l'axe d'étirage et tend vers -1/2 lorsque les unités structurales s'orientent perpendiculairement à cet axe. Par là même, le paramètre F, qui peut être évalué expérimentalement, caractérise bien une orientation moyenne du système étudié.

Dans le cas de polymères semi-cristallins, on doit définir deux fonctions d'orientation $\hbar c$ et $\hbar a$ caractéristiques des orientations respectives des phases cristalline et amorphe. Une unité structurale est alors définie soit par une maille cristalline (l'axe c dans le cas du PE) soit par un segment de chaîne amorphe.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la détermination quantitative de l'orientation, nous avons retenu deux techniques courantes à savoir le dichroïsme Infra Rouge (IR) qui permet d'évaluer séparement $\vec{r_c}$ et $\vec{r_a}$ et la mesure de la biréfringence d'étirement qui fournit une évaluation de l'orientation globale reflétant les valeurs prises par les deux fonctions.

2 - Mesure des fonctions d'orientation par dichroisme IR

a) Choix des vibrations

Pour évaluer $\hbar a$ et $\hbar c$, il est nécessaire d'étudier le dichroïsme D de bandes d'absorption IR purement amorphes ou purement cristallines et dont la direction du moment de transition, par rapport à l'axe de la chaîne ou par rapport à la maille cristalline, est connue (Cf. partie expérimentale). Trois bandes ont été considérées :

- la bande à 1894 cm⁻¹ (34), purement cristalline, qui est attribuée à une combinaison entre la raie Raman fondamentale à 1764 cm⁻¹ et les

bandes à 720 et 730 cm⁻¹. Si la direction de son moment de transition par rapport aux axes a et b de la maille cristalline est contreversée, il est établi qu'elle est perpendiculaire à l'axe c. Cette bande est dont tout à fait adaptée pour calculer l'orientation de l'axe c de la maille cristalline par rapport à l'axe d'étirage

- la bande à 1080 cm⁻¹ (35) qui est attribuée aux mouvements d'élongation de la liaison C-C pour les séquences *trans* et *gauche* des chaînes moléculaires de la phase amorphe. Elle traduit de ce fait l'orientation globale de la phase amorphe au contraire de nombreuses bandes qui correspondent souvent à des séquences particulières (*trans* et/ou *gauche*). Le moment de transition de la bande à 1080 cm⁻¹ est dirigé perpendiculairement à l'axe de la chaîne (36).

- la bande à 1375 cm⁻¹ attribuée aux mouvements des groupements méthyls terminaux et éthyls latéraux semble également adaptée (37) puisque l'on sait que les branches courtes sont rejetées dans la phase amorphe. Cette branche a été étudiée pour le **PE 3** par J. Dupuis dans le cadre de sa thèse (38,39). Les autres mesures d'orientation sur le **PE 3**; par dichroïsme IR proviennent également de ce travail.

b) Résultats et discussion

Les fonctions d'orientation ic et ia sont déterminées à partir des rapports dichroïques respectifs des bandes à 1894 et 1080 cm-1 selon les relations (Cf. partie expérimentale):

$$ic = -2 \begin{bmatrix} D_{1894} & -1 \\ ----- \\ D_{1894} & +2 \end{bmatrix}$$
(5a)
$$is = -2 \begin{bmatrix} D_{1080} & -1 \\ ----- \\ D_{1080} & +2 \end{bmatrix}$$
(5b)

La Figure 7 abc montre les fonctions d'orientation cristalline et amorphe calculées pour les PE 1, PE 3 et PE 6. Pour les trois copolymères, l'orientation cristalline est rapide et devient quasi -parfaite pour des taux d'étirage $\Lambda > 5$, c'est à dire après la propagation de la striction. La fonction d'orientation ta augmente presque aussi rapidement mais tend vers une valeur limite voisine de 0,3 pour les trois polymères étudiés. On note cependant une valeur légèrement plus élevée pour le PE 1. Dans ce cas, on peut penser que la phase amorphe s'oriente plus facilement grâce à l'influence des domaines cristallins nettement prépondérants. Mais nous retiendrons de cette figure que l'orientation des deux phases s'acquiert surtout au cours de la transformation fibrillaire. Dès la propagation de la striction, la phase cristalline peut être considérée comme parfaitement orientée alors que la fonction d'orientation de la phase amorphe tend vers une valeur 3 à 4 fois plus faible, sensiblement indépendante du taux de cristallinité.

Il faut signaler ici que les valeurs de la fonction d'orientation amorphe que nous avons déterminées sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature, en particulier par Glenz et Peterlin qui la situent entre 0,33 et 0,55 (37). En outre, la fonction d'orientation déduite de l'étude de la bande à 1374 cm⁻¹ (pour le **PE 3**) est en très bon accord avec celle obtenue à partir de la bande à 1080 cm⁻¹ (**Figure7b**). Enfin, l'orientation du cristal déterminée par dichroïsme IR conforte



cristalline en fonction du taux d'étirage

largement les valeurs déduites de la diffraction des R X aux grands angles WAXS (Wide Angle X -RayScattering) (38,39).

Ainsi, cette cohérence des résultats permet d'envisager une étude comparative avec ceux issus de la biréfringence d'étirement qui caractérise l'orientation globale du matériau.

 3 - Mesure de l'orientation par biréfringence .
Détermination expérimentale de la biréfringence spécifique de la phase amorphe

Dans le cas de matériaux semicristallins, on peut écrire en supposant un modèle additif à 2 phases :

$$\Delta = X^{m_c} \hbar c \Delta^{0}_{c} + (1 - X^{m_c}) \hbar a \Delta^{0}_{a} + \Delta f.$$
 (6)

où Δ est la biréfringence de l'échantillon (Cf. partie expérimentale), et X^m c son taux de cristallinité en masse. Δ^o_c et Δ^o_a représentent respectivement les biréfringences intrinsèques des phases cristalline et amorphe lorsqu'elles sont parfaitement orientées. Δf est la biréfringence de forme. Elle traduit l'écart à l'additivité des deux composantes de l'anisotropie optique et provient de la déformation du champ électrique au voisinage des interfaces anisotropes séparant les domaines monophasés.

 Δ f n'est pas connue, mais une méthode de calcul basée sur des expériences de gonflement montre qu'elle ne dépasse pas 5 à 10% de la biréfringence totale (40,41). De ce fait, la plupart des auteurs la néglige, ce que nous ferons également. Il est donc relativement aisé de déterminer $\hbar a$ lorsque $\hbar c$ est connue par WAXS, mais il faut alors connaître les valeurs de biréfringences spécifiques des deux phases. Or, si dans la littérature $\Delta^{0}c$ est généralement fixé à 0,058 (42,43), on trouve des valeurs comprises entre 0,043 et 0,21 pour $\Delta^{0}a$ (44,45). Aussi, comme le dichroïsme IR fournit des valeurs fiables pour $\hbar c$ et $\hbar a$, est-il intéressant de déterminer quelle valeur de $\Delta^{0}a$ convient le mieux dans la confrontation de nos résultats expérimentaux obtenus par dichroïsme IR et biréfringence.

Pour cela, on a reporté sur chacune des **Figures 8 abc** correspondants aux copolymères **PE 1-3 et 6**, 4 courbes qui présentent :

- les valeurs de la biréfringence mesurées en fonction du taux d'étirage

- la biréfringence cristalline théorique calculée à partir de la fonction d'orientation du cristal et du taux de cristallinité en masse déduits des **Figures 6 et 7**, en supposant $\Delta^0_c = 0,058$

- les biréfringences théoriques totales calculées en prenant deux valeurs très différentes pour la biréfringence spécifique de la phase amorphe, à savoir $\Delta^{0}{}_{a}$ = 0,06 ne prenant pas en compte un éventuel effet de champ au niveau du cristal de PE et $\Delta^{0}{}_{a}$ = 0,2 qui est une moyenne des valeurs élevées de la littérature s'appuyant sur une forte anisotropie optique de la liaison C - C.

Pour le **PE 3** et le **PE 6**, on obtient sur toute la gamme des déformations, une bonne concordance entre la biréfringence totale







a - biréfringence expérimentale b - biréfringence cristalline théorique

c - biréfringence totale théorique Δn^*a = 0,06

d - biréfringence totale théorique $\Delta n^*a = 0,20$

calculée et la biréfringence mesurée en prenant la valeur basse de Δ^{0}_{a} . Pour le **PE 1** la composante cristalline calculée permet à elle seule d'atteindre les valeurs expérimentales de la biréfringence. Néanmoins, on minimise les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées en prenant la valeur basse de Δ^{0}_{a} .

Il faut remarquer ici que les valeurs élevées de Δ^0 a relevées dans \cdot la littérature ont été justifiées par le fait que l'on observe parfois (pour des PE très cristallins et très fortement étirés) des biréfringences supérieures à la biréfringence spécifique du cristal (46). Ceci implique à priori que la phase amorphe, pourtant moins orientée que la phase cristalline, contribue plus, toutes proportions gardées, à la biréfringence totale du semicristallin et peut conduire à une valeur de Δ^0_a de l'ordre du quadruple de celle de Δ^{0}_{c} . Toutefois, les calculs effectués (47) sont alors très imprécis puisque la proportion de phase amorphe est très faible et orientation seulement son estimée. De plus, on néaliae systématiquement la biréfringence de forme qui pourrait expliquer, au moins en partie, ces valeurs expérimentales élevées.

Pour PE 3 et PE 6 la situation est très différente, les contributions amorphe et cristalline de la biréfringence totale sont du même ordre de grandeur (quelque soit la valeur de Δ^{0}_{a} retenue) et les calculs deviennent de ce fait plus significatifs.

En conclusion, il apparait donc que l'ensemble de nos résultats expérimentaux nous conduise à adopter une valeur de l'ordre de 0,06 pour la biréfringence spécifique de la phase amorphe.

6) EVOLUTION DU MODULE D'ELASTICITE AVEC L'ETIRAGE

Il est bien connu que l'étirage à l'état solide améliore d'une façon spectaculaire les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins (6,7,8). Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la variation du module d'élasticité après la propagation de la striction. Nous avons vu qu'à ce stade, la structure initiale sphérolitique s'est déjà transformée en une structure fibrillaire qui sera conservée jusqu'à la rupture finale du matériau. On observe cependant encore une augmentation très importante du module d'élasticité. En effet, les **Figures 9 a-g** montrent que, pour tous les copolymères, le module d'élasticité augmente plus vite que le taux d'étirage ce qui a été également observé pour les PEHD (48).

L'influence du taux de cristallinité initial du copolymère est primordiale à double titre puisque d'une part, on observe à taux d'étirage égal des variations d'un facteur 1 à 8 dans la valeur du module d'élasticité des différents copolymères et que d'autre part, les matériaux les plus cristallins ont une plus grande étirabilité. On atteint ainsi un module élastique de 18 GPa pour une fibre de **PE 1** de taux d'étirage $\Lambda = 15,5.11$

faut souligner que Λ = 15,5 est inférieur au taux d'étirage maximum qu'on peut obtenir pour une fibre de PE 1. Toutefois, au dessus de cette valeur, la fibre de PE 1 perd sa transparence ce qui est caractéristique de l'apparition de microvides. Comme nous nous limitons volontairement au cas de fibres transparentes homogènes, la valeur de 18 GPa n'est donc pas



Figure 9a - b

Variation du module d'élasticité avec le taux d'étirage







Variation du module d'élasticité avec le taux d'étirage

Figure 9c - d



un maximum absolu du module élastique obtenu à partir du PE 1.

Les copolymères à faible taux de comonomère permettent donc d'obtenir des fibres à module d'élasticité élevé par simple étirage à l'état solide. De plus, en partant d'un copolymère moins cristallin, on peut produire des fibres dont le module d'élasticité est plus faible mais qui possèdent une valeur de contrainte à la rupture élevée, associée à une élasticité résiduelle importante. Par exemple, pour le **PE 3**, les fibres les plus performantes possèdent un module de 12 GPa, une contrainte à la rupture supérieure à 1 GPa et une élasticité résiduelle de 10% (49). Ce type de fibres peut être très intéressant lorsqu'on cherche à absorber une énergie mécanique importante.

D'un point de vue théorique, il est remarquable que le module élastique des fibres, entre le taux d'étirage de la striction et le taux d'étirage maximum, soit multiplié par un facteur variant de 4 à 9 suivant les copolymères, alors que l'orientation et le taux de cristallinité n'augmentent que très faiblement. Cet aspect corrobore les travaux de Wu *et al*(76) qui ont montré que, d'un strict point de vue empirique, il n'existe qu'une très faible corrèlation entre l'augmentation du module d'élasticité d'une part et l'évolution de l'orientation et du taux de cristallinité d'autre part. Les explications classiques en termes d'orientation des molécules suivant l'axe d'étirage et de cristallisation induite par cette orientation ne sont donc plus adéquates. Il faut introduire une nouvelle approche du problème basée sur l'évolution du couplage mécanique entre les phases cristalline et amorphe composant le matériau. C'est l'objet de la deuxième partie de ce travail.

Modelisation du comportement Mecanique des fibres de Copolymeres de l'Ethylene

1) LES MODELES MECANIQUES DE LA LITTERATURE

Certains auteurs ont tenté de rendre compte du comportement élastique des fibres de PE par le biais de modèles mécaniques (8,9,48,50-55). Ceux-ci ne sont pas basés sur la morphologie locale des matériaux mais consistent en des associations analogiques compatibles avec les données dont on dispose, schématisant le couplage mécanique entre les phases cristalline et amorphe. Il s'agit donc de faire un parallèle entre une morphologie, particulièrement complexe dans le cas d'un polymère semicristallin, et une structure beaucoup plus simple reprenant les paramètres généraux déterminés sur la morphologie réelle, comme le module d'élasticité et le taux de cristallinité.

Par ailleurs, les modules d'élasticité des phases cristalline et amorphe interviennent également. En général, le module d'élasticité du cristal Ec est estimé à 250 GPa (54) puisque son orientation est quasi-parfaite suivant l'axe d'étirage. Par contre, le module de la phase amorphe Ea n'est pas clairement défini dans la littérature et reste considéré comme un paramètre ajustable.

Bien que la phase amorphe soit en principe à l'état caoutchoutique à

la température ambiante, Peterlin propose une valeur Ea = 500 MPa (48), très élevée pour un élastomère, qui est justifiée par le fait qu'une contraction latérale de la phase amorphe est rendue difficile par la présence des lamelles cristallines (48,56).

Enfin, il faut souligner que ces modèles mécaniques, par nature très simplificateurs, sont essentiels pour la compréhension des mécanismes conduisant à l'augmentation du module élastique d'un polymère avec l'étirage et qu'ils permettent d'estimer les performances mécaniques que l'on peut espérer obtenir à partir d'un matériau donné.

1) Le modèle à continuité cristalline.

Le modèle de type Takayanagi à continuité cristalline de la **Figure10a** a été le plus développé en particulier par Ward et son équipe (8,9,54,57 et 58) dans le cadre de nombreux travaux sur les fibres de PE de module élastique très élevé. Il fait apparaître une continuité mécanique de la phase rigide attribuée à la création de ponts cristallins au cours de l'étirage. Ward et ses collaborateurs mettent en évidence l'existence de ces ponts cristallins en comparant la longue période obtenue par diffraction des rayons X aux petits angles (Small Angle X-Ray Scattering ou SAXS) à l'épaisseur des blocs cristallins caractérisée par la largeur de la tache 002 des clichés WAXS. Comme cette épaisseur peut excéder la longue période, ces auteurs déterminent une concentration de ponts cristallins étroitement liée, dans le cadre de ce modèle, au module élastique des fibres tel qu'il est formulé par la relation :

Modèle à phase rigide continue





Modèle série

Figure 10b











$$E = \mathbf{b} Ec + (1 - \mathbf{b}) \begin{bmatrix} 1 - X^{\mathbf{v}}c & X^{\mathbf{v}}c - \mathbf{b} \\ ----- Ea^{-1} + ----- Ec^{-1} \\ 1 - \mathbf{b} & 1 - \mathbf{b} \end{bmatrix} = 1$$
(6)

ou $X^{v_{c}}$ est le taux de cristallinité en volume et b la fraction volumique de la phase cristalline continue. En effet, si on suppose que (1-b) Ea $\langle\langle b$ Ec, cette équation devient :

E = **b** Ec

(7)

et le module élastique est alors proportionnel à la fraction **b** de ponts cristallins.

De son côté, Peterlin (55) considère que la continuité mécanique de la phase rigide est assurée par les chaînes liantes, principalement interfibrillaires, qui se tendent au cours de l'étirage et auxquelles il accorde le module du cristal de PE. Toutefois, Peterlin n'exclut pas la formation de véritables ponts cristallins qui accroissent encore la rigidité de la fibre (59,60). Finalement, ce modèle est très satisfaisant pour décrire l'augmentation des propriétés mécaniques conduisant aux fibres de très haut module.

Dans le cas des fibres obtenues à partir des copolymères, les modules observés sont beaucoup plus faibles surtout pour les matériaux de très basse densité (**PE 6–7**) où les valeurs de E les plus élevées restent inférieures à 2 GPa (Cf. 1^{ere} partie – 6). De plus, les propriétés élastiques des fibres ne sont pas compatibles avec une continuité cristalline puisque nous observons des déformations réversibles-de l'ordre de 10%, même sur

les fibres de plus grand taux d'étirage (49). Enfin, l'épaisseur des blocs cristallins, estimée à partir de la température de fusion des fibres n'excède pas la longue période déduite des clichés de SAXS (49).

Ainsi, un modèle mécanique à continuité cristalline ne peut être retenu dans le cadre de notre étude. Ward a d'ailleurs cité les limites du modèle qu'il a proposé dans le cas de faibles taux d'étirage (57) et pour des fibres obtenues à partir de copolymères éthylène-hexène (58). En effet, dans ces deux situations, les mesures diffractométriques (WAXS et SAXS) ne mettent pas en évidence la présence de ponts cristallins dans la structure fibrillaire.

2) Le modèle série

Si on exclue la continuité cristalline, le modèle le plus simple que l'on puisse envisager est l'association en série de la **Figure 10b** basée sur l'alternance plus ou moins régulière des phases cristalline et amorphe dans la structure fibrillaire. Le module d'élasticité correspondant à ce modèle est donné par l'équation :

$$1/E = X^{v_{c}}/Ec + (1 - X^{v_{c}})/Ea \approx (1 - X^{v_{c}})/Ea$$
 (8)

Or le calcul conduit à des valeurs de E trop faibles si on limite le module de la phase amorphe à une valeur raisonnable. Par exemple, dans le cas du **PE 3**, en adoptant un module de valeur Ea = 0,5 GPa (48,61) et considérant que le taux de cristallinité n'excède pas 0,6 pour ce polymère

(49,62) le modèle série conduit à une valeur E = 0,8 GPa, dix fois plus faible que la valeur expérimentale. Force est donc d'écarter ce modèle qui attribue une trop grande part à la contribution mécanique de la phase amorphe.

Nous nous sommes donc intéressé à un modèle mécanique se situant comme un moyen terme par rapport aux deux modèles extrêmes que nous venons de décrire.

3) Le modèle de Grubb (51)

Grubb a introduit un modèle original pour rendre compte de l'accroissement du module d'élasticité avec l'étirage dans le cas de PEHD conduisant à des fibres de très haut module.

Comme le montre la **Figure 11**, celui-ci construit à partir du modèle à continuité cristalline de la **Figure 10a** par une modification de la branche gauche, consistant à y introduire une Traction réduite, $\mathbf{7}$, de phase amorphe qui interrompt la continuité mécanique de la phase rigide. Dans cette construction, le module élastique de la fraction amorphe $\mathbf{7}$ n'est pas nécessairement identique à celui de la phase amorphe entrant dans la branche droite du modèle. Toutefois, les deux valeurs doivent être du même ordre de grandeur et en première approximation nous les identifierons à Ea.

La présence de cette fraction amorphe, \vec{r} , qui constitue un paramètre ajustable supplémentaire, complique notablement l'expression





Modèle de Grubb

du modèle élastique telle qu'elle est donnée par (51) :

$$E = \mathbf{b} \begin{bmatrix} 1 - \mathbf{f} & \mathbf{f} \\ ---+ & -- \\ Ec & Ea \end{bmatrix} = 1 + (1 - \mathbf{b}) \begin{bmatrix} X^{v}c^{-}(1 - \mathbf{f}) & \mathbf{b} & 1 - X^{v}c^{-}\mathbf{f} & \mathbf{b} \\ ----- & + & ----- \\ (1 - \mathbf{b})Ec & (1 - \mathbf{b})Ea \end{bmatrix} = 1$$
(9)

Toutefois, cette expression se simplifie en négligeant le module de la branche droite du modèle contenant l'essentiel de la phase amorphe souple. On obtient ainsi :

 $E = \mathbf{b} \begin{bmatrix} 1 - \mathbf{f} & \mathbf{f} \\ ---- & \mathbf{f} \\ Ec & Ea \end{bmatrix} -1$ (10)

Cette approximation revient à privilégier la partie gauche du modèle en lui donnant un rôle exclusif dans le comportement élastique. De ce fait, nous l'appelerons désormais "branche active". Comme Ea << Ec et t < <1, on peut encore simplifier l'**Equation 10** qui se reduit à :

 $E = b Ec (1 + f Ec/Ea)^{-1}$ (11)

Conformément à cette relation, l'accroissement du module d'élasticité peut, si on suppose un module de la phase amorphe constant, résulter d'une augmentation de \mathbf{D} ou d'une diminution de \mathbf{T} . Grubb (51) suppose que \mathbf{D} ne varie pas avec $\mathbf{\Lambda}$ et que \mathbf{T} diminue suivant une loi de variation linéaire en 1/ $\mathbf{\Lambda}^2$ au cours de l'étirage. Il base cette hypothèse sur un désenchevêtrement progressif du réseau macromoléculaire au fur et à mesure de l'étirage. Nous retiendrons simplement que cette variation de \mathbf{F} implique d'après l'Equation 11, une diminution de la complaisance 1/E

linéaire en 1/ Λ^2 .

Dans cette étude, nous avons tenté d'étendre ce modèle mécanique au cas des fibres de copolymères (61,62) dont les complaisances vérifient cette loi de variation caractéristique comme nous allons le montrer. De plus, nous nous sommes attachés à déterminer le paramètre r et à suivre son évolution, en analysant les courbes contrainte-déformation des fibres.

2) APPLICATION DU MODELE DE GRUBB AUX FIBRES DE COPOLYMERES (61,62)

1) Variation de la complaisance

En reprenant les résultats sur la variation du module d'élasticité avec le taux d'étirage (**Figure 9**), on peut tracer la variation de la complaisance 1/E en fonction de 1/ Λ ². Comme le montrent les courbes de la **Figure 12 a-g**, on obtient pour chaque copolymère une loi de variation linéaire avec une dispersion assez faible qui augmente pour les matériaux de plus basse densité. On peut supposer à ce propos que le serrage des échantillons de fibres dans les mors de la machine de traction introduit une modification locale du champ des contraintes qui devient plus sensible lorsque le module élastique de la fibre est plus faible, entrainant ainsi une incertitude plus grande dans la détermination de E.

Quoi qu'il en soit la loi de variation de la complaisance avec le taux d'étirage est pour tous les copolymères conforme aux prédictions du modèle.

2) Comportement mécanique des fibres

La Figure 13 présente la courbe contrainte-déformation d'une





Figure 12a – b Variation de la complaisance en fonction de $1/\Lambda^2$





Figure 12c - d Variation de la complaisance en fonction de $1/\Lambda^2$



fibre de **PE 3** ayant un taux d'étirage Λ = 9,1. Dans son allure générale, cette courbe sigmoïdale présente, sur une gamme de déformation réduite, les traits caractéristiques de la courbe contrainte-déformation d'un élastomère, avec dans la partie initiale une concavité typique du domaine gaussien et dans la partie finale, une remontée rapide de la contrainte associée à la limite d'extensibilité du réseau caoutchoutique. Par ailleurs, après une déformation macroscopique de 10%, la fibre relaxée recouvre ses dimensions initiales (49).

Dans le cadre du modèle mécanique de la **Figure 11**, on peut attribuer ce comportement spécifique, comparable à la réponse mécanique d'un réseau caoutchoutique, à la déformation de la fraction amorphe / dans la partie active du modèle qui supporte la quasi-totalité de la contrainte. En effet, si nous considérons un module élastique intrinsèque, de la phase cristalline, Ec = 250 GPa, compte tenu que les chaînes dans le cristal sont presque parfaitement orientées suivant l'axe de la fibre, il est très probable que la phase amorphe seule, soit susceptible d'accommoder l'essentiel de la déformation, du fait de sa forte complaisance. Dans ce contexte, le taux de déformation réelle de la phase

amorphe λ a est lié à la déformation macroscopique ϵ de la fibre par la relation :

$$f(\lambda_a - 1) = \varepsilon$$

(12)

En construisant la courbe théorique caractéristique de la déformation d'un caoutchouc qui correspond le mieux à la courbe expérimentale, il est ainsi possible de déterminer le paramètre r.



Figure 13

Détermination du paramètre 🗡 (1^{ere} méthode)

- a courbe contrainte-déformation expérimentale
- b asymptôte gaussienne
- c courbe théorique

3) Détermination quantitative de 🕇

- 1^{ere} Méthode (60)

Il convient d'établir un parallèle entre la déformation de la phase amorphe active et celle d'un réseau caoutchoutique. Dans l'approximation gaussienne, la courbe contrainte-déformation d'un caoutchouc peut être décrite par la relation (30):

$$\sigma = \text{NkT} \left(\lambda - \lambda^{-2} \right)$$
 (13)

où σ est la contrainte nominale, λ le taux de déformation du réseau, N le nombre de chaînes actives, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Nous postulons que la phase amorphe active admet un comportement en traction uniaxiale analogue à celle d'un réseau caoutchoutique même si nous savons par ailleurs que son module Ea est certainement largement supérieur à celui d'un élastomère (55). En d'autres termes, nous supposons que pour les petites déformations, on peut décrire la courbe contrainte-déformation de la fraction amorphe active suivant une loi homothétique à la précédente :

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{A} \left(\boldsymbol{\lambda} \mathbf{a} - \boldsymbol{\lambda} \mathbf{a}^{-2} \right) \tag{14}$$

où A est une constante qui a les dimensions d'une contrainte. Cette relation prédit un comportement asymptotique :

 $\sigma = A \lambda_a$ (15)

Par ailleurs, la pente à l'origine de la courbe de traction,

 $(\sigma \sigma / \sigma \lambda_a)_{(\lambda_{a=1})}$ peut être tirée de l'Equation 14. On obtient :

$$(\sigma \sigma / \sigma \lambda_a)_{\lambda_{a=1}} = 3 A$$
 (16)

Comme nous observons sur la **Figure 13** une pente au point d'inflexion environ trois fois plus faible que la pente initiale, nous en déduisons qu'en ce point la courbe est caractéristique du comportement asymptotique. Dans ce cadre, l'ordonnée à l'origine ($\lambda a = 1$) de la tangente au point d'inflexion détermine la constante A et permet d'étalonner l'axe des abscisses dans l'échelle des taux de déformation équivalents de la phase amorphe active , $\lambda a = \sigma / A$, où les valeurs de σ sont déterminées sur la tangente au point d'inflexion.

En effectuant cette procédure de changement d'échelle pour différentes fibres, on peut calculer dans chaque cas le paramètre fconformément à l'**Equation 12** et étudier ses variations avec le taux d'étirage Λ Comme le montre la **Figure 14** on observe, sur la plage






de Λ explorée (5< Λ <12), une diminution de 7 au cours de l'étirage suivant une loi de variation linéaire en $1/\Lambda^2$, aux erreurs de détermination près.

Ce résultat, prévu par la modélisation, constitue un argument probant quant à la validité de cette analyse du comportement élastique des fibres.

Toutefois, cette méthode de construction de la courbe théorique ne peut pas s'appliquer telle quelle à tous les copolymères. En effet, comme le montre la **Figure 15**, la consolidation finale n'apparaît pas pour le **PE 1** et le **PE 2** (la pente de la courbe de traction des fibres diminue continuellement). A l'inverse, pour les **PE 5–6–7**, moins cristallins que **PE 3–4**, le point d'inflexion intervient plus tôt sur la courbe contrainte-déformation et la pente en ce point admet une valeur supérieure au tiers de la pente initiale. Dans ces deux cas de figure, il est impossible de retrouver le comportement asymptotique conformément à l'approche gaussienne, et par conséquent, le tracé de la courbe théorique suivant la méthode que nous venons de présenter. Précisons que sur la **Figure 15**, les contraintes sont définies par rapport au module initial des fibres, ce qui permet une meilleure comparaison de la concavité des courbes, puisque dans cette représentation les pentes à l'origine ont une valeur commune.

Devant cette situation, nous avons imaginé une nouvelle méthode de dépouillement des courbes expérimentales, applicable à toutes les fibres et qui s'appuie sur l'analyse de la partie initiale des courbes contrainte-déformation, c'est à dire dans la zone où le traitement en termes gaussiens se justifie le mieux.





Courbes contrainte-déformation des fibres ($\Lambda\textsc{=}$ 10) des différents copolymères

Suivant l'**Equation 16**, la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation admet pour équation :

$$\sigma = 3A(\lambda_a - 1)$$
 (17)

Sur la **Figure 16a** qui représente la courbe contrainte-déformation d'une fibre de PE 5 ayant un taux d'étirage (Λ = 7,3) nous avons tracé un faisceau de droites de pentes inférieures à celle de la tangente à l'origine, qui admettent pour équation :

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{B} (\boldsymbol{\lambda}_a - 1) \qquad \text{avec } \mathbf{B} < 3\mathbf{A} \tag{18}$$

Les points d'intersection de ces droites avec la courbe expérimentale ont une ordonnée qui vérifie simultanément les **Equations 14 et 18**. En d'autres termes, l'abscisse λ a de ces points vérifie la relation:

$$(\lambda_a - \lambda_a^{-2}) / (\lambda_a - 1) = B/A$$
 (19)

Ainsi, la résolution numérique de cette équation fournit pour chaque point d'intersection une abscisse λ a, sachant que le rapport B/A est déduit du rapport B/3A déterminé directement sur la construction. Ces données permettent de tracer le graphe de la **Figure 16b** sur lequel



Figure 16

Détermination du paramètre 🗡 (2^{eme} méthode)

on reporte la valeur λ a, solution de l'**Equation 19**, pour chaque déformation macroscopique correspondant à une intersection entre une droite et la courbe expérimentale.

Les différents points ainsi obtenus s'alignent très bien ce qui justifie à postériori l'hypothèse de la "forme gaussienne" du début de la courbe contrainte-déformation. On note cependant aux valeurs élevées de **E**, un écart à la linéarité, vers le haut pour les produits de plus hautes densités et vers le bas pour ceux de plus basses densités (point 5 sur la **Figure 16 b**). Cette déviation traduit simplement l'écart déjà signalé au comportement asymptotique théorique et dont nous discuterons ultérieurement(cf 2^{eme} partie-2-6). Quoiqu'il en soit cet écart est dans tous les cas négligeable pour les valeurs de λ a inférieures à 2 et au taux de déformation équivalent de la phase amorphe active, $\lambda a = 2$, correspond une déformation macroscopique **E**, qui d'après l'**Equation 12** n'est autre que le paramètre **f** recherché.

4) Variation du paramètre 🕇

En appliquant la seconde méthode de détermination, nous pouvons caractériser l'évolution du paramètre \checkmark avec le taux d'étirage pour les sept copolymères étudiés. Les résultats portés sur la **Figure 17 a-g** traduisent des variations de \checkmark en fonction de 1/ Λ^2 tout à fait conformes à l'analyse théorique. La dispersion augmente pour les fibres de basse densité comme on l'a déjà signalé à propos des mesures de module d'élasticité. Enfin, la **Figure 17 c** montre, dans le cas où les deux



Figure 17a - b

Variation du paramètre f en fonction de $1/\Lambda^2$ (2^{eme}) méthode de détermination)







Figure 17c - d

Variation du paramètre 7 en fonction de 1/ Λ^2 (2^{eme} méthode de détermination)



méthodes présentées sont applicables (PE 3), que les valeurs de f obtenues sont sensiblement équivalentes (cf Figure 14).

Les **Figures 18 et 19** présentent les droites idéalisées correspondant aux variations respectives de la complaisance, 1/E, et de la fraction amorphe active, \vec{r} , avec le paramètre 1/ Λ^2 pour les sept copolymères.

Les deux faisceaux de droites convergent vers l'origine du repère traduisant le fait que pour les taux d'étirage élevés, on tend vers la disparition de la phase amorphe active et vers un très haut module d'élasticité. Si les pentes des droites relatives aux sept matériaux sont très différentes, on observe que les deux faisceaux des **Figures 18 et 19** sont très semblables dans leur configuration générale. C'est pourquoi, à partir de ces résultats, nous avons porté sur la **Figure 20** les variations de *f* en fonction de 1/E. Dans cette représentation chaque copolymère est matérialisé par un segment de droite d'autant plus proche de l'origine du repère que son taux de cristallinité est important. On retrouve ici le fait que pour obtenir une fibre de module élastique élevé, il faut disposer d'un matériau qui présente une étirabilité importante et une cristallinité suffisante, les deux propriétés allant de pair dans le cas des copolymères de l'éthylène, comme nous l'avons montré dans la première partie.

On observe également que dans la représentation de la **Figure 20** les différents segments de droites sont compris dans un secteur restreint du graphe, ce qui met en relief la corrélation étroite qui existe entre les paramètres f et 1/E.

Ce résultat permet de justifier la validité de l'analyse que nous avons effectuée puisque le modèle prévoit cette relation fondamentale



entre les deux paramètres. En effet, on peut écrire l'Equation 11 qui lie f et 1/E sous la forme :

$$f = b Ea E^{-1} - Ea / Ec$$

(20)

Suivant cette relation / est une fonction affine de 1/E dont le taux d'accroissement vaut **b**Ea, et la valeur limite (quant E tend vers l'infini) - Ea / Ec, c'est à dire une valeur très proche de zéro. On retrouve sur la **Figure 21** que les extrapolations des segments donnent pour tous les copolymères des valeurs de / très petites, ce qui constitue un élément très positif compte-tenu des erreurs expérimentales. Signalons à ce propos que si le paramètre / tend vers zéro, cela signifie qu'on se rapproche alors du modèle à continuité cristalline qui peut donc être considéré comme le cas limite du modèle développé dans cette étude.

Par ailleurs, les pentes des segments de droites de la Figure 21 nous fournissent la valeur de **b**Ea pour chaque copolymère. Nous voyons que cette valeur décroît entre le **PE 1** et le **PE 7** en passant de 50 à 25 MPa. Bien que les paramètres **b** et Ea nous restent inconnus ces résultats expérimentaux confirment implicitement l'hypothèse de Grubb (51) qui suppose ces deux paramètres constants pour un matériau donné.

Enfin, nous remarquons que la longueur des segments de la Figure 20 augmente lorsque le taux de cristallinité du copolymère de départ diminue car \cancel{r} , comme 1/E, varient alors sur une plage plus grande. Cependant, les variations relatives sont comparables pour tous les copolymères comme le montre la **Figure 21** qui présente des segments de





droites de longueur sensiblement constante lorsque l'on porte les variations de 7 avec 1/E en coordonnées logarithmiques.

5) Etude du paramètre **b** (62)

Nous avons montré comment en lui supposant un comportement comparable à celui d'un réseau caoutchoutique, la diminution de la fraction amorphe active traduit l'augmentation du module d'élasticité. Le fait que, pour un copolymère donné, cette variation de \checkmark permette à elle seule d'expliquer l'augmentation du module d'élasticité avec Λ tend à confirmer l'hypothèse de l'invariance de \blacklozenge au cours de l'étirage.

Nous avons cependant tenté d'aborder cet aspect de problème par le biais de l'analyse thermique. En effet, on peut mettre en évidence sur les courbes de DSC des traits caractéristiques pouvant être rapprochés de la modélisation de Grubb. Sur la **Figure 5 b**, qui présente les courbes de fusion des fibres de taux d'étirage $\Lambda \approx 10$, enregistrées avec une vitesse de chauffe de 10°/min, celles relatives aux échantillons de **PE 5** et **PE 6** sont particulièrement intéressantes à décrire.

Pour le PE 5 on observe nettement un large pic en épaulement du pic principal de fusion plus étroit. Pour le PE 6 on retrouve 2 pics mais le pic basse température devient plus important que le pic haute température. Pour ces 2 copolymères la fusion des fibres met donc clairement en évidence une double distribution des épaisseurs des blocs cristallins. Pour les PE 1-2-3 et 4 on observe une dissymétrie importante du pic de fusion. Pour les PE 3 et 4 celle-ci donne naissance,

sur un thermogramme de fusion enregistré à vitesse de chauffe plus lente (2,5°/min),à un pic en épaulement conduisant à un maximum relatif lorsqu'on atteint les taux d'étirage maximum comme on peut le voir sur la **Figure 22a**. Enfin, pour le **PE 7** la fusion est très large et laisse apparaître plusieurs massifs diffus.

Ces observations nous incitent à séparer la surface définie par l'endotherme de fusion en deux parties correspondant à une double distribution des épaisseurs des blocs cristallins.

Dans l'optique du modèle mécanique de Grubb, nous attribuons le pic haute température, toujours bien défini (sauf pour le **PE 7**), à la fusion des blocs cristallins entrant dans la partie active du modèle. En effet, ceux-ci sont séparés par une couche amorphe d'épaisseur réduite, l'ensemble de ces couches constituant la fraction amorphe active t, et doivent de ce fait être plus épais que la moyenne. Le pic basse température beaucoup plus étalé correspondrait alors à la partie droite du modèle dans laquelle doivent entrer préférentiellement les blocs cristallins plus petits et plus irréguliers séparés par une couche amorphe plus importante.

Selon ces hypothèses, en séparant les différentes contributions des courbes de DSC relatives à plusieurs taux d'étirage, nous pouvons caractériser l'évolution du taux de cristallinité associé à chacune des branches du modèle mécanique. Nous avons effectué cette étude pour les copolymères **PE 3 et PE 6** pour lesquels la déconvolution est assez flagrante.

La **Figure 22b** relative au **PE 3** (62) traduit l'évolution des 2 composantes obtenues à partir des courbes de fusion de la **Figure 22a** enregistrées avec une vitesse de chauffe de 2,5°/min, ainsi que le taux de



cristallinité total en masse, calculé à partir des courbes de fusion, enregistrés à 10°/min. Cette figure révèle une invariance de la composante cristalline fondant à haute température, tandis que l'aire du pic basse température augmente sensiblement avec le taux d'étirage, expliquant ainsi l'augmentation du taux de cristallinité global. Il faut noter que la somme de ces deux fractions cristallines ne corespond pas exactement à la cristallinité globale des échantillons. En effet, les courbes de fusion enregistrées à 2,5°/min ne sont pas assez sensibles pour mettre en évidence une queue de cristallinité décelable des 310°k sur les thermogrammes enregistrés à 10°/min (particulièrement pour les faibles taux d'étirage).

On remarque également sur les courbes de la **Figure 22a** une légère augmentation de la température de fusion mesurée au sommet du pic principal. Cette évolution traduit un épaississement des cristaux aux dépens de la courbe amorphe, en accord avec l'évolution du paramètre *t*

La Figure 23b présente des résultats comparables dans le cas du PE 6. Sur cette figure, nous avons représenté le taux de cristallinité en masse associé au pic haute température, ainsi que le taux de cristallinité global. Ces deux résultats sont déduits des courbes de fusion de la Figure 23a, enregistrées à une vitesse de chauffe de 10°/min, puisque pour ce polymère la séparation des pics haute et basse température est possible pour cette vitesse de chauffe. Nous observons également une invariance de l'aire du pic haute température, malgré une augmentation sensible du taux de cristallinité qui se concrétise dans l'accroissement de l'aire du pic basse température. Par contre, les courbes de fusion ne mettent pas en évidence une élévation de la température de fusion comme dans le cas de PE 3.

Compte tenu des hypothèses sur l'attribution des deux pics de



fusion, cette étude permet ainsi de vérifier pour deux copolymères sensiblement différents que la fraction massique, X^m_b , du cristal entrant dans la partie active du modèle reste constante au cours de l'étirage. Comme la fraction volumique **b** est directement reliée à X^m_b par l'équation*:

$$\boldsymbol{b} = X^{m_b} p/p_c$$

(21)

On en déduit que le paramètre b n'évolue pas au cours de l'étirage.En toute rigueur, le paramètre X^mb devrait légèrement augmenter à b constant puisque la fraction amorphe t diminue au cours de l'étirage. Mais cette augmentation, compte tenu des variations de t et des valeurs de b pour le PE 3 et le PE 6, doit être très faible et rester dans la fourchette d'erreur sur la détermination de X^mb.

La conclusion que **b** reste constant, signifie que l'augmentation du taux de cristallinité, observé au cours du post-étirage de la striction, n'est pas à l'origine de l'accroissement du module d'élasticité. En effet, dans le cadre de cette analyse, la phase cristalline supplémentaire correspond à une augmentation de la proportion du cristal dans la branche droite du modèle de la **Figure 11** qui ne contribue que très peu dans le calcul du module élastique.

Pour les autres copolymères, nous avons, en généralisant cette approche des courbes de fusion des fibres, évalué le paramètre *b* dont les

*Cette relation est tout à fait comparable à celle qui lie les taux de cristallinité en masse et en volume (cf partie expérimentale).

valeurs sont portées dans le **tableau 2**. On observe que la décroissance du taux de cristallinité induit une diminution très significative de ce paramètre **b**.

Ce dernier résultat est tout à fait conforme à la logique puisque la diminution du taux de cristallinité doit se traduire dans les deux branches du modèle mécanique. Les évolutions comparées de X^m_c et de \triangle pour les différents copolymères tendent à montrer que cette diminution s'effectue surtout au détriment de la branche active. On se rapprocherait donc, pour les copolymères de très basse densité, du modèle série. De ce point de vue, l'approximation, consistant à négliger le module élastique de la partie droite du modèle de la **Figure 11**, n'est plus justifiée lorsque le taux de cristallinité devient trop faible et il est probable que pour **PE 6 et 7** la contribution de cette branche intervenant dans le calcul du module d'élasticité est du même ordre que celle de la branche active. En fait, on peut considérer que la gamme des copolymères étudiés couvre les cas se situant entre le modèle à continuité cristalline de la **Figure 10a** et l'association en série de la **Figure 10b**.

6) Aspects particuliers du modèle mécanique

Nous avons déjà signalé l'évolution des pentes des segments représentant les variations de favec 1/E qui traduit une diminution d'un facteur 2 du produit **b**Ea, lorsqu'on passe de **PE 1 à PE 7**. Or nous venons de montrer que **b** décroît d'un facteur 10 entre **PE 1** et **PE 6**. Pour interpréter cette différence, il faut supposer que le module de la phase amorphe n'est pas une constante commune à tous les copolymères et que sa valeur augmente quand le taux de cristallinité décroît. Ainsi, en

TABLEAU II

e n	X ^m _C par DSC	ь
PE-1	65	0.38
PE-2	59	0.26
PE-3	49.5	0.22
PE-4	49	0.22
PE-5	44	0.15
PE-6	30.5	0.04
PE – 7	26	non déterminé



comparant les valeurs de *b* du tableau 2 et les pentes des segments de la Figure 21 on peut déduire que Ea passe de140 MPa pour PE 1 à 625 MPa pour PE 6. Même si la dernière valeur citée est très certainement surévaluée compte tenu qu'elle repose sur un calcul du module d'élasticité négligeant l'influence de la partie droite du modèle, on peut retenir de cette approche une tendance à l'augmentation de Ea parailèlement à la diminution du taux de cristallinité des copolymères. Par ailleurs, l'ordre de grandeur est tout à fait acceptable puisque Peterlin estime le module spécifique de la phase amorphe à 500MPa (55). De plus, l'augmentation de Ea, lorsque le taux de cristallinité diminue, peut être reliée à des différences importantes, apparaissant au niveau du renforcement des courbes contrainte-déformation des différentes fibres.

On sait que pour traduire cet effet de consolidation dans le cadre de l'élasticité caoutchoutique, il faut remplacer l'approximation gaussienne (**Equation 13**) par la théorie des grandes déformations de Kühn et Grün impliquant le concept de l'extensibilité limitée d'un réseau tridimensionnel, fonction explicite du nombre n_e de segments statistiques

entre enchevêtrements. La contrainte nominale 🛛 s'écrit alors (30) :

 $\boldsymbol{\sigma} = NKT n_e^{1/2} \left(\mathbf{L}^{-1} \left(\boldsymbol{\lambda} n_e^{-1/2} \right) - \boldsymbol{\lambda}^{-3/2} \mathbf{L}^{-1} \left(\boldsymbol{\lambda}^{-1/2} n_e^{-1/2} \right) \right)$ (22)

où \mathbf{L}^{-1} symbolise la fonction inverse de Langevin (22). Comme nous avons déjà transposé avec succés la loi de comportement du caoutchouc à l'étude de la déformation de la phase amorphe active dans le cadre de l'approximation gaussienne, il est tentant de poursuivre le parallèle pour

les grandes déformations. On peut ainsi écrire l'équation de la courbe contrainte-déformation d'une fibre sous la forme :

$$\sigma = A n_e^{1/2} \left(\mathbf{L}^{-1} \left(\lambda a n_e^{-1/2} \right) - \lambda a^{-3/2} \mathbf{L}^{-1} \left(\lambda a^{-1/2} n_e^{-1/2} \right) \right)$$
(23)

où λ a est le taux de déformation équivalent de la fraction amorphe active dont nous avons établi l'échelle pour déterminer le paramètre f. Dans ce contexte, il est possible d'évaluer la valeur de n_e permettant le meilleur accord entre la courbe expérimentale et la courbe théorique telle qu'elle est définie par l'**Equation 23**.

La Figure 24 abc résume cette étude pour des fibres de trois copolymères représentatifs de la gamme étudiée. D'emblée, il faut signaler qu'il n'est pas possible de caractériser une valeur de ne sur la fibre de PE 1 puisque la courbe contrainte-déformation ne présente pas de renforcement et passe même au dessous de l'asymptote théorique de l'approximation gaussienne. Nous attribuons ce comportement caractéristique des copolymères hautement cristallins à un processus de fluage (63) résultant vraisemblablement d'une faible densité d'enchevêtrements. Pour PE 3 et PE 7 (Figure 24 b-c) le renforcement est effectif et nous obtenons des valeurs optimales, n_{e} , se situant entre 200 et 500 pour PE 3 et entre 30 et 100 pour PE 7.

Or dans le cadre de la théorie de l'élasticité caoutchoutique, le module d'élasticité est proportionnel au nombre de chaînes actives constituant le réseau (30) et ce nombre N dépend lui même de la masse moyenne entre enchevêtrements, Me, suivant la relation :



N=p° Na / Me

ou ρ° est la densité du caoutchouc et Na le nombre d'Avogradro. En conséquence, le module d'un réseau caoutchoutique varie à l'inverse du nombre, n_e , de segments statistiques entre enchevêtrements. Si on transpose ce résultat à la phase amorphe active, la diminution du paramètre n_e avec le taux de cristallinité, suivant le dépouillement des courbes que nous venons d'effectuer, correspondrait alors à une phase amorphe de moins en moins complaisante, c'est à dire une augmentation de Ea qui viendrait partiellement compenser la diminution de b.

Enfin, cette augmentation du taux d'enchevêtrements de la phase amorphe active est à rapprocher de la discussion sur l'étirabilité des copolymères. En effet, si on suppose que celle-ci est directement reliée au taux d'enchevêtrement après la cristallisation, on peut penser que la phase amorphe d'un copolymère de très basse densité, faiblement étirable, est plus enchevêtrée que celle d'un copolymère de plus haute densité où la cristallisation a punotablement désenchevêtrer le réseau de l'état fondu.

7) Conclusion

Ce chapitre concernant l'application du modèle de Grubb aux copolymères de l'éthylène permet d'émettre les conclusions suivantes :

 l'évolution des propriétés mécaniques est conforme aux hypothèses de Grubb puisque nous observons une diminution de la

55

(24)

complaisance 1/E avec l'étirage, suivant une loi de variation linéaire par rapport à 1/ Λ^2 , pour tous les matériaux examinés.

2) le paramètre \checkmark déduit des courbes contrainte-déformation des fibres, indépendamment de la mesure du module d'élasticité E, varie aussi linéairement en 1/ Λ^2 pour tous ces copolymères.

3) le paramètre **b** évalué par l'analyse thermique, semble bien être une caractéristique intrinsèque du matériau initial, liée au taux de cristallinité du copolymère considéré. Nous avons vérifié qu'il ne varie pas avec l'étirage pour le **PE 3** et le **PE 6**.

4) les variations conjuguées de $\mathbf{1}$ et de 1/E permettent de caractériser le produit \mathbf{b} Ea qui, tout en restant dans un même ordre de grandeur compris entre 25 et 50 MPa, a tendance à diminuer lorsque le taux de cristallinité du polymère décroît. Cette diminution peut être attribuée à la décroissance du paramètre \mathbf{b} , partiellement compensée par une augmentation du module élastique de la phase amorphe Ea.

5) Nous retrouvons l'hypothèse de l'augmentation de Ea lorsque le taux de cristallinité du copolymère initial diminue au travers d'une approche des courbes contrainte-déformation des fibres selon l'analyse de Kühn et Grün.

6) enfin, la diminution de la fraction amorphe active, qui dans le contexte présent permet d'interpréter l'augmentation du module élastique peut conduire, si l'étirabilité du matériau le permet, à une disparition complète de cette fraction amorphe, équivalant à l'apparition de ponts cristallins. Le modèle à continuité cristalline correspond donc, dans cette

optique, à un cas limite du modèle mécanique développé ici. A l'inverse, la diminution probable du paramètre **b** avec le taux de cristallinité du copolymère initial incite à penser que l'association en série des phases cristalline et amorphe constitue l'autre cas limite.

3) TESTS DU MODELE MECANIQUE

Nous avons détaillé dans le chapitre précédent l'analyse d'un modèle mécanique permettant d'interpréter l'évolution du module d'élasticité avec le taux d'étirage. Pour renforcer la validité de ce modèle, nous avons entrepris de le tester, d'une part le biais de traitements de recuits qui constituent un moyen de faire varier le module d'élasticité d'une fibre étirée, d'autre part par l'étude de l'évolution des propriétés viscoélastiques avec l'étirage.

1) Traitements de recuit

Nous avons effectué des traitements de recuit sur des fibres de taux d'étirage Λ =10 du copolymère PE 4 qui se situe au milieu de la gamme étudiée. La durée des recuits est de 15 min et leurs températures comprises entre 80°C et 120°C (CF partie expérimentale). Nous avons suivi l'évolution du taux de cristallinité par DSC et de l'orientation globale mesurée par la biréfringence d'étirement. Parallèlement, nous avons déterminé les effets du recuit sur le module d'élasticité et le paramètre t

La **Figure 25** rassemble les résultats relatifs au taux de cristallinité en masse et à la biréfringence. Afin de pouvoir comparer les effets du traitement de recuit à ceux de l'étirage, nous avons adopté dans ces représentations, des échelles identiques aux **Figures 5 et 7**. Pour toutes les fibres ayant subi un recuit, on observe une augmentation faible



mais mesurable du taux de cristallinité, de l'ordre de 5% en valeur relative, par rapport à leur taux de cristallinité initial. Cette augmentation semble indépendante de la température du recuit.D'autre part, les valeurs de biréfringence sont constantes aux erreurs de détermination près, ce qui met en évidence que l'orientation globale de la fibre n'est pas affectée par le traitement de recuit.

La Figure 26 rend compte des variations du module d'élasticité et du paramètre 7 en fonction de la température du recuit. On observe que le module élastique des fibres ayant subi un recuit est systématiquement inférieur à celui des fibres initiales qui se situe entre 4,5 et 4,6 GPa ; Entre 80 et 110°C, il ne semble pas dépendre de la température du traitement et reste stable dans une fourchette comprise entre 3,7 et 4,2 GPa. Au delà de 110°C, il décroît notablement pour atteindre une valeur minimale de 2 GPa environ. Si l'on doit admettre une précision de la détermination de 7 légèrement inférieure à celle de la mesure de E, on observe cependant une concordance remarquable dans l'évolution de ces deux paramètres. En effet, en dessous de 110°C, la valeur de 7 reste voisine de 1,3 %, puis elle augmente à partir de cette température pour dépasser la valeur de 2 %.

Cette évolution de favec le module E est conforme à la corrélation entre ces deux paramètres, mise en évidence dans l'analyse de l'évolution des propriétés mécaniques avec le taux d'étirage et caractérisée par le segment relatif au PE 4 sur la Figure 20. Dans ce cadre, l'intérêt principal de l'étude de l'influence des traitements de recuit réside dans le fait que la variation du module d'élasticité s'effectue à taux de cristallinité et à orientation constants, ce qui permet ainsi de faire apparaître l'influence du seul paramètre f. En effet, dans le cas de l'étirage de fibres après la propagation de la striction, nous avons observé



Variation du paramètre / ét du module d'élasticité en fonction de la température de recuit (PE 4 Λ = 10)

Figure 26



des augmentations faibles mais significatives du taux de cristallinité d'une part, et de l'orientation des phases cristalline et amorphe d'autre part, qui pourraient expliquer, au moins partiellement, l'accroissement du module d'élasticité. Or le traitement de recuit provoque une augmentation du taux de cristallinité et malgré celà, on remargue une diminution du module d'élasticité. Ce seul résultat prouve de façon irréfutable que contrairement au cas des PE isotropes, on ne peut pas, pour les fibres, établir une relation univoque entre taux de cristallinité et module d'élasticité. Il est indispensable de tenir compte de la disposition relative des blocs cristallins et de l'existence ou de la tendance à la création de ponts cristallins. De plus, le module élastique diminue alors que l'orientation globale n'est pas affectée par les traitements de recuit. Il faut donc en déduire que dans la structure fibrillaire, par nature fortement orientée, il n'existe pas de corrélation directe entre l'évolution du module d'élasticité et celle de l'orientation. Cette conclusion nous permet de mieux justifier que dans l'analyse de l'augmentation du module élastique avec le taux d'étirage, nous ayons négligé l'accroissement limité de l'orientation des fibres.

D'autre part, la diminution du module d'élasticité consécutive au recuit est un phénomène bien connu (48,57-60). Peterlin (48,59 et 60) l'interprète en termes de relaxation des molécules liantes qui se traduit par une augmentation de l'intensité des clichés SAXS, signe probant d'un interface cristal-amorphe plus marqué avec une meilleure correspondance entre les microfibrilles. En outre, lorsque les fibres subissant un recuit présentent un taux d'étirage très important, (Λ >30) Peterlin constate qu'après un vieillissement de plusieurs heures à température ambiante, on observe une recouvrance et même un dépassement du module élastique initial, accompagné d'une diminution très nette de l'intensité des clichés SAXS. Pour ces fibres, la topologie moléculaire permet aux chaînes

amorphes relaxées de cristalliser lentement entrainant ainsi la formation de ponts cristallins. Par contre, pour des fibres moins étirées, la topologie n'est pas favorable à leur construction et la perte du module élastique est irréversible. Ce dernier cas semble très similaire à celui des fibres de copolymères pour lesquelles nous observons une chute définitive du module élastique puisque des mesures effectuées quelques jours après le traitement de recuit confirment les valeurs obtenues dans l'heure qui le suivait. Cette remarque conforte l'hypothèse que la création des ponts cristallins est très improbable pour des copolymères de type PELBD.

Pour interpréter nos résultats, nous supposons que le recuit opère une relaxation limitée de la phase amorphe se traduisant par une tendance à une alternance plus régulière des phases cristalline et amorphe. Au niveau de la modélisation, cet effet implique un rééquilibrage partiel des proportions de phase amorphe entrant dans chacune des branches du modèle de la **Figure 11** induisant ainsi une augmentation du paramètre 🏌 Le léger accroissement du taux de cristallinité résulte vraisemblablement d'une croissance épitaxiale des cristaux, rendue possible par la relaxation. de certaines chaînes amorphes, mais n'ayant pas d'influence notable sur l'évolution des propriétés mécaniques. Enfin, cette analyse qui attribue intégralement la diminution de E à l'augmentation de 7, suppose que le paramètre 💋 ne varie pas au cours du recuit. Cette hypothèse est confirmée par l'examen des thermogrammes enregistrés avec une vitesse de chauffe de 2,5°/min. En effet, les modifications dûes au recuit sont très légères et n'affectent pas la partie haute température du pic de fusion. En particulier la température du maximum de ce pic demeure inchangée.

En conclusion, nous pouvons souligner que l'analyse des conséquences des traitements de recuit constitue un argument marquant

en faveur du modèle développé dans cette étude. En effet, si nous fixons comme échantillon de référence la fibre ayant subi un recuit à 90°C, nous observons que le module d'élasticité chute notablement pour des recuits à une température supérieure à 110°C sans que nous puissions déceler une variation des paramètres significatifs habituellement retenus (taux de cristallinité, orientation). Seul le paramètre f, dont nous avons montré l'importance dans le cadre de cette modélisation, varie sensiblement et dans le sens prévu par l'analyse théorique.

2) Le comportement thermomécanique viscoélastique (61)

Pour confirmer la portée du modèle associatif de Grubb, nous avons jugé intéressant de relier les propriétés viscoélastiques aux variations du paramètre / Pour faire cette étude, nous avons choisi des fibres de PE 3 qui se situe au milieu de la gamme des copolymères étudiés, ayant des taux d'étirage compris entre 4 et 11, et nous avons suivi la variation de leur module de perte en fonction de la température pour une sollicitation sinusoïdale en traction (Cf partie expérimentale).

La Figure 27 présente les spectres de relaxation relatifs à quatre taux d'étirage. Elle met en évidence des transitions α et γ clairement résolues, dont les maxima respectifs se situent à +20°C et -130°C. L'amplitude de ces deux transitions augmente avec le taux d'étirage ce qui signifie que les relaxations moléculaires qui les provoquent sont sensibles à l'orientation des chaînes suivant l'axe d'étirage.

Bien que la nature exacte de la relaxation \mathbf{Y} soit sujette à



Variations du module de perte en fonction de la température pour différents taux d'étirage (PE 3)



Figure 27

discussion dans la littérature (64,65 et 66), il est établi que cette relaxation intervient au niveau de la phase amorphe. D'autre part, la relaxation $\boldsymbol{\alpha}$ est clairement attribuée à des mouvements moléculaires dans la phase cristalline (65,66). Or si l'amplitude d'une transition donnée dépend de la fraction volumique de la phase concernée (64,67 et 68), d'autres paramètres comme l'orientation, la dispersion, ou la viscosité spécifique interviennent également (67,68). Pour éliminer l'influence de ces derniers paramètres, nous avons suivi la variation du rapport

 $E''_{\mathbf{Y}}/E''_{\mathbf{Q}}$, $E''_{\mathbf{Y}}$ et $E''_{\mathbf{Q}}$ étant les maxima du module de perte mesurés

respectivement au sommet des transitions γ et α , en fonction du taux d'étirage. En effet, comme les propriétés mécaniques élastiques des fibres sont directement reliées à la réponse de la branche active du modèle, le rapport E" γ /E" α doit être un bon paramètre pour suivre les évolutions relatives des fractions volumiques des phases cristalline et amorphe dans cette branche. Par ailleurs, comme pour le PE 3, les valeurs de \uparrow , déterminées dans l'analyse de l'augmentation du module d'élasticité avec le taux d'étirage, sont inférieures à 10 %, le rapport $\uparrow/1-\uparrow$ reste très proche de \uparrow et doit, comme celui-ci, varier linéairement en 1/ Λ^2 .

Nous avons porté sur la **Figure 28** les variations de E" $_{\gamma}$ /E" $_{\alpha}$ en fonction de 1/ Λ^2 . Les points représentés s'alignent de façon satisfaisante compte tenu des erreurs expérimentales. Il s'agit donc là d'un résultat supplémentaire confirmant la validité du modèle mécanique au travers d'une expérimentation ne reposant pas directement sur les variations du module d'élasticité avec le taux d'étirage.




Figure 28

Approche Moleculaire de la Deformation d'un copolymere en Accord avec le modele mecanique

1) LE ROLE DES ENCHEVETREMENTS DANS LES POLYMERES

Il est établi que les enchevêtrements ont une importance primordiale dans les processus de déformation des polymères. A l'état fondu, ils se créent et se défont sans cesse, du fait de la reptation des macromolécules, et leur présence se traduit dans la corrélation existant entre la viscosité du polymère fondu et sa masse moléculaire. (69) Dans un polymère amorphe à l'état vitreux, les enchevêtrements sont bloqués du fait de la restriction de mobilité moléculaire. Ils définissent un réseau permanent qui peut être déformé suivant une loi pseudo-affine (70, 71). Dans ce cas, au cours d'un recuit au dessus de la température de transition vitreuse, le réseau exerce un effet mémoire et induit la rétraction du matériau qui recouvre ses dimensions initiales.

Lorsqu'on examine le cas d'un polymère semi-cristallin, la définition du réseau devient plus complexe. Il existe des enchevêtrements de même nature que ceux de l'état fondu qui sont supposés être rejetés

dans la phase amorphe car ceux-ci constituent des défauts topologiques trop importants pour être accomodés par le cristal (51). De plus, chaque bloc cristallin se comporte comme un élément d'ancrage pour un grand nombre de chaines amorphes et peut, de ce fait, être considéré comme un noeud de réticulation multifonctionnel (72) stabilisant le réseau des enchevêtrements.

Nous avons montré dans le premier chapitre comment relier l'étirabilité maximale d'un copolymère à son taux de cristallinité, en supposant que la cristallisation à partir de l'état fondu, opère un désenchevêtrement partiel du réseau. Suivant cette analyse, l'étirabilité du copolymère est fixée par le taux d'enchevêtrements qui subsiste à l'issue de la cristallisation. Ceci sous-entend que la densité d'enchevêtrements ne soit pas modifiée par l'étirage.

Le phénomène de rétraction à la fusion des fibres confirme cette hypothèse. Pezzuti et Porter (73) ont effectué des essais de rétraction sur des LLDPE extrudés à l'état solide. Ce procédé d'obtention des fibres permet d'éviter la striction mais les mécanismes moléculaires mis en jeu sont tout à fait comparables (59). Comme pour l'étirage uniaxial, on passe d'une structure sphérolitique à une structure fibrillaire et on définit un taux d'étirage par extrusion, EDR (Extrusion Draw Ratio). La rétraction est obtenue en portant la fibre à 160°C pendant 15". Elle est totale pour EDR = 4. Elle décroît légèrement avec le taux d'étirage mais reste toujours très importante (95% à EDR = 14). Les auteurs en concluent que le réseau formé par les enchevêtrements physiques se déforme suivant une loi de transformation affine sans être détruit. La phase cristalline maintient le réseau déformé dans cette configuration défavorable du point de vue de l'entropie. A la fusion du cristal, les chaînes macromoléculaires peuvent se rétracter et l'échantillon reprend ses dimensions initiales. Ces deux approches indépendantes (analyses de l'étirabilité du matériau et de la rétraction des fibres) conduisent donc à admettre que l'étirage d'un copolymère de l'éthylène s'effectue sans désenchevêtrement notable.

2) DISTANCE ENTRE ENCHEVETREMENTS DANS LE CADRE DU MODELE MECANIQUE

Nous avons montré dans la deuxième partie que le modèle de Grubb appliqué aux copolymères de l'éthylène permet de décrire de façon satisfaisante l'évolution du module élastique avec le taux d'étirage. D'après ce modèle, l'augmentation de E est liée à la décroissance de la fraction volumique, 7, de phase amorphe active, suivant une loi de variation linéaire en 1/ Λ^2 .

Cette évolution spécifique du paramètre 7 peut être appuyée par des arguments basés sur la topologie macromoléculaire. Pour celà, Grubb, dans son approche moléculaire, considère le réseau que constituent les enchevêtrements reliés entre eux par des chaînes de contour total moyen $l_e = n_e K$, où K est la longueur du segment statistique. A l'équilibre thermodynamique, deux enchevêtrements sont séparés par une distance moyenne, $d = n_e^{1/2} K$, et l'on peut en déduire l'extensibilité limite du réseau suivant la relation :

$$\Lambda_{e} = I_{e} / d = I_{e}^{1/2} / K^{1/2}$$

(25)

Dans ce cadre, $\Lambda_{
m e}$ est assimilé au taux d'étirage naturel c'est à dire le taux d'étirage mesuré dans la striction. Mais dans des conditions

favorables de température et de vitesse de sollicitation, la striction peut se propager et subir un étirage supplémentaire. Grubb (51) suppose qu'à partir de ce stade, le réseau est en permanence tendu et que c'est son extensibilité limite qui varie au cours de l'étirage. Dans ce contexte, le

taux d'étirage $\Lambda > \Lambda_{e}$ s'écrit :

$$\Lambda = \Lambda'_{e} = (1'_{e} / K)^{1/2}$$
 (26)

où Λ'_{e} est le nouveau taux d'extension limite associé à une nouvelle longueur entre enchevêtrements l'_e. On en déduit immédiatement :

$$\Gamma_{\rho} = K \Lambda^2$$
 (27)

Comme les enchevêtrements actifs sont séparés par une distance l'_e en moyenne et que ces défauts topologiques doivent se regrouper (51) dans les zones amorphes constituant la fraction amorphe active, t diminue lorque l'_e augmente, ce qui fournit la relation :

$$t' = p/l'_{\rho} = p/K \Lambda^2$$
 (28)

où p est une constante. Cette approche moléculaire très simple permet donc de retrouver la variation de **f** observée expérimentalement et corrélativement d'interpréter les variations du module d'élasticité avec le taux d'étirage.

3) EVOLUTION DU RESEAU DES ENCHEVETREMENTS AU COURS DE L'ETIRAGE

Il s'agit maintenant d'expliquer comment la distance entre enchevêtrements peut augmenter avec l'étirage. L'interprétation de Grubb (51) repose sur la notion d'un désenchevêtrement progressif des chaînes. Or, comme les enchevêtrements peuvent difficilement exister au sein du cristal pour des raisons thermodynamiques que nous avons déja soulignées, la diminution de leur nombre doit se traduire par une augmentation importante de la longueur des cristaux. En effet, si on suppose que le nombre des enchevêtrements diminue d'un facteur 2 et qu'ils se situent tous en dehors du cristal, on peut présumer d'un doublement de la longueur moyenne des cristaux. Cette situation conduit donc rapidement à des cristaux fibrillaires de très grande longueur et à des structures de type "shish kebab" (74) qui ne sont pas envisageables pour les LLDPE. De plus, une importante diminution du taux d'enchevêtrements n'est pas compatible avec un taux de rétraction à la fusion voisin de l'unité, tel qu'on peut l'observer sur ces matériaux (73).

En conséquence, il nous faut donc éliminer l'hypothèse de la disparition des enchevêtrements au cours de l'étirage des copolymères de l'éthylène.

Suivant le modèle de Peterlin, la déformation de la structure fibrillaire résulte principalement d'un glissement des fibrilles les unes par rapport aux autres (55, 59). Si les fibrilles étaient complètement indépendantes, ce processus se déroulerait sans augmentation du module élastique, ce qui n'est pas le cas. Les fibrilles sont en fait reliées entre elles par des molécules qui induisent un cisaillement des fibrilles se traduisant par un déplacement relatif des microfibrilles.

Ce déplacement est rendu possible par un accroissement de la longueur des molécules liantes interfibrillaires grace à un processus de dépliement partiel des chaînes au niveau des blocs cristallins. Il en résulte, dans le cadre du modèle de Peterlin, un accroissement de la fraction volumique des molécules liantes alors que leur nombre reste constant. Sur la Figure 29, on a mis en évidence une chaîne reliant deux microfibrilles adjacentes et possédant un enchevêtrement dans chacune de celles-ci. Cette chaîne possède une partie amorphe comprise entre les blocs cristallins 3 et 2' qui est déjà presque totalement tendue. Le dépliement partiel de la chaîne à la surface de ces deux blocs cristallins est nécessaire pour permettre le déplacement relatif des deux microfibrilles. Ainsi la chaîne liante reste dans le même état de tension, mais la longueur de sa partie amorphe comprise entre les deux enchevêtrements augmente par le fait du cisaillement. On peut donc considérer que l'étirabilité de cette chaîne, au sens du quotient de la distance entre enchevêtrements à l'état tendu, par cette même distance à l'état relaxé, s'accroît au cours de l'étirage. Aussi, peut-on admettre à partir de cette description classique du mécanisme prépondérant dans la déformation de la structure fibrillaire, une augmentation de la longueur des chaînes tendues entre enchevêtrements.

Pour que ceci puisse effectivement se produire, il est nécessaire que le cristal manifeste une ductilité suffisante, ce qui implique que la température d'étirage soit supérieure à la température de transition α . Toutefois, si la température est trop proche de la température de fusion, les blocs cristallins ne peuvent plus être assimilés à des nodules de



Figure 29

dépliement partiel d'une chaîne à la surface des blocs cristallins 3 et 2° permet le déplacement relatif des deux microfibrilles. Les cercles marquent les points Illustration schématique montrant comment le d'enchevêtrements.





réticulation physique empêchant le glissement des enchevêtrements. On observe alors une rupture ou un "filage" n'entrainant pas une augmentation des propriétés mécaniques du matériau (73). Ainsi, dans des conditions favorables de température et de vitesse de sollicitation, la phase cristalline agit comme un réseau de noeuds physiques dont le nombre diminue par suite du dépliement des chaînes à la surface des blocs cristallins ; il résulte une augmentation de la longueur moyenne des chaînes tendues entre enchevêtrements qui est équivalente à un désenchevêtrement progressif du réseau. Il est donc légitime de considérer celui-ci comme étant à son maximum d'extensibilité tout au long de l'étirage, sans pour celà recourir à la notion de désenchevêtrement.

Par ailleurs, l'arrêt du processus d'étirage entraine une chute notable de la contrainte. De plus, lorsqu'on libère la fibre des mors de la machine de traction, on observe une rétraction d'autant plus marquée que le taux de cristallinité du copolymère est faible. A ce stade, il s'opère donc une relaxation partielle du réseau, limitée par une phase cristalline dont la présence permet de conserver la majeure partie de l'extension acquise au cours de l'étirage. Ainsi cette relaxation, dont on peut supposer qu'elle affecte principalement la phase amorphe et plus particulièrement la fraction amorphe active, permet au réseau de revenir en deçà de son extensibilité limite et confère aux fibres les propriétés élastiques mises en évidence dans l'étude de leur déformation à température ambiante.

71

4) DEFINITION D'UN RESEAU GLOBAL

Selon l'approche que nous venons de présenter, on peut définir un réseau global dont les noeuds sont de deux types distincts :

- enchevêtrements rejetés dans la phase amorphe.

- points de jonctions des chaînes amorphes sur les blocs cristallins.

Dans un premier temps, le processus d'étirage amène le réseau global à un maximum d'extensibilité correspondant à l'apparition de la striction. Le taux d'étirage atteint alors le taux d'étirage naturel Λ_e . Cependant, un étirage supplémentaire est rendu possible par l'élimination progressive des points de jonctions des chaînes amorphes sur les blocs cristallins. En particulier, à chaque fois qu'une boucle de repliement à la surface d'un bloc cristallin se déplie, il y a perte d'un noeud pour le réseau global, et consécutivement accroissement de son extensibilité, tout en gardant constant le nombre des enchevêtrements.

De ce fait, l'étirabilité effective du matériau est principalement limitée par la densité des enchevêtrements qui est fixée à l'issue de la cristallisation. De plus, la rétraction est totale lorsque la fusion des blocs cristallins permet le retour à l'équilibre entropique du réseau macromoléculaire.

Cette approche rejoint celle de Heise *et al* (75) qui définissent l'ensemble du processus d'étirage du PE comme la déformation d'un réseau défini dés l'état isotrope, et dans lequel les blocs cristallins se comportent jusqu'à la striction comme une charge solide indéformable (solid fillers) puis, au cours du post étirage de cette striction, comme une charge plastique (plastic fillers).

Elle permet enfin d'expliciter l'augmentation en cours d'étirage de la distance moyenne entre enchevêtrements actifs, augmentation qui constitue une condition suffisante pour l'interprétation moléculaire du modèle mécanique que nous avons développé.

CONCLUSION

Nous montrons dans cette étude que suivant un procédé très simple (étirage à l'état solide avec une vitesse qui peut être relativement élevée) les copolymères de l'éthylène permettent d'obtenir des fibres dont les caractéristiques mécaniques sont très intéressantes. De plus, ces PE offrent la possibilité d'une certaine diversité au niveau des propriétés élastiques. On peut ainsi fabriquer des fibres en visant un module élastique plutôt élevé et une élasticité résiduelle assez limitée, ou au contraire un module plus faible associé à un domaine élastique beaucoup plus étendu. Le choix initial porte sur la concentration du comonomère introduit au moment de la synthèse du polymère, qui détermine le taux de cristallinité du matériau initial et consécutivement ses performances mécaniques après l'étirage.

Par ailleurs, il est également possible de traiter le taux d'étirage comme un paramètre supplémentaire et une modélisation peut alors être utile pour prévoir le module d'Young de la fibre. Dans cette optique, nous développons une modélisation proposée par Grubb, qui permet d'interpréter de façon très satisfaisante l'évolution du module d'élasticité des copolymères avec l'étirage. Ce modèle consiste en l'association en parallèle de deux branches dont la plus rigide, correspondant à une fraction volumique b du matériau, ne comprend qu'une faible proportion fde phase amorphe. Il se situe comme un moyen terme entre la simple association en série des phases cristalline et amorphe et le modèle à phase rigide continue dont il dérive directement. Dans ce contexte, nous proposons, pour déterminer le paramètre \vec{r} , une méthode originale fondée sur l'analogie formelle qui existe entre la courbe de traction d'un caoutchouc et les courbes contrainte-déformation des fibres de copolymères, analogie particulièrement évidente pour les PE de basse densité. Nous montrons que les variations du paramètre \vec{r} , ainsi déterminé, correspondent directement à l'évolution du module d'élasticité en fonction du taux d'étirage, pour tous les matériaux dont nous disposons. Nous établissons également pour un des copolymères, l'existence d'une corrélation entre l'évolution du paramètre \vec{r} et celle de ses propriétés viscoélastiques.

D'autre part, nous abordons par l'analyse thermique le paramètre **b** et nous vérifions pour deux copolymères très différents que, conformément aux hypothèses de la modélisation, il ne varie pas au cours de l'étirage. De plus, les variations conjuguées de **f**, **b** et E avec le taux d'étirage des fibres et pour les sept copolymères, nous permettent d'étayer l'hypothèse d'une densité d'enchevêtrements de la phase amorphe liée au taux de cristallinité du matériau initial, hypothèse que nous confortons par l'analyse directe des courbes contrainte-déformation des fibres.

Par ailleurs, l'application de cette modélisation mécanique implique une très faible influence de l'augmentation du taux de cristallinité et ne tient pas compte de l'accroissement de l'orientation, tous deux observés au cours de l'étirage. Cette conclusion est appuyée par l'étude de l'évolution du module élastique des fibres après traitements de recuit qui met en évidence une diminution très nette du module d'élasticité alors que l'orientation globale des fibres n'est pas affectée et que le taux de cristallinité augmente légèrement. Enfin, si ce modèle est d'abord analogique, c'est à dire qu'il n'est pas directement fondé sur la structure microscopique du matériau, il est compatible avec l'approche moléculaire que nous proposons. Cette approche est basée sur les propriétés des copolymères à l'étirage, telles que nous les avons caractérisées, et la rétraction quasi-totale des fibres à la fusion, mise en évidence par d'autres auteurs. Elle repose sur le concept de l'extension progressive du réseau physique formé par les enchevêtrements. Mais elle considère également, en prenant en compte les points de jonction des chaînes amorphes sur les blocs cristallins, un réseau complexe qui est supposé être en permanence à un maximum d'extensibilité augmentant au cours de l'étirage. Cette description permet, suivant l'analyse de Grubb, de prévoir la variation particulière du module d'élasticité que nous avons observée.

Pour prolonger et compléter ce travail, on peut tenter d'aborder l'hypothèse du réseau toujours tendu en étudiant l'orientation du matériau tout au long de l'étirage. L'évolution de l'orientation mesurée parallèlement à l'augmentation de la contrainte appliquée à une fibre de copolymère préalablement étirée devrait également apporter des informations supplémentaires. Des essais préliminaires de suivi de la biréfringence d'étirement ont démontré la nécessité de mesurer alors avec précision l'épaisseur de la fibre au cours de la déformation. Par ailleurs, d'autres expérimentations permettraient de conforter la modélisation que nous avons présentée. En particulier, l'étude de l'évolution des propriétés viscoélastiques avec l'étirage pourrait être généralisée à l'ensemble des copolymères en vue d'effectuer une comparaison globale de toutes les fibres.

Enfin, dans un domaine différent, il serait très intéressant d'étudier par le calcul ou en réalisant des structures modèles, l'interaction entre les phases cristalline et amorphe ; ceci pourrait

76

fournir une estimation du module élastique de la phase élastomère et permettre de prévoir son comportement dans une sollicitation mécanique élastique.

Ainsi, cette étude permettrait d'acquérir une connaissance plus complète des différents éléments composant ces fibres qui constituent par elles-mêmes de véritables structures composites orientées.

PARTIE EXPERIMENTALE

1) PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons des différents matériaux sont prélevés dans des plaques d'épaisseurs comprises entre 0,2 et 2 mm suivant les techniques de caractérisation abordées. Ces plaques sont obtenues par moulage en compression après fusion du polymère à 180°C pour les **PE 1 à 4** et à 160°C pour les **PE 5 à 7**. Le polymère est maintenu sous pression à cette température pendant 10 min pour obtenir une relaxation complète des macromolécules. Les plaques sont ensuite refroidies à 15°/min environ. Comme la cristallisation du PE est rapide, le taux de cristallinité du matériau est proche de celui obtenu par recristallisation isotherme. Des éprouvettes en forme d'haltères sont ensuite découpées à l'aide d'un emporte-pièce ; leur longueur utile est de 24 mm pour une largeur de 5 mm. Dans certains cas que nous mentionnerons , nous avons utilisé des éprouvettes plus petites .

2) ETIRAGE DES EPROUVETTES

Les éprouvettes sont étirées dans une machine de traction J.J. Lloyd équipée d'une enceinte chauffante. La vitesse de déplacement de la

traverse mobile est fixée à une valeur constante de 50 mm/min. De ce fait, la vitesse de déformation des éprouvettes diminue au fur et à mesure de l'étirage, la vitesse initiale valant \mathbf{E} 'o = 3,5 10⁻² s⁻¹.

Pour l'étude des courbes d'étirage des différents PE, plusieurs températures comprises entre 20 et 120°C ont été retenues (Cf **Figure 1**) l'épaisseur initiale des éprouvettes étant de 1,7 mm environ. Dans le cas particulier du **PE 1**, on a utilisé des éprouvettes plus petites, de dimensions utiles 16 X 4 mm, pour permettre, compte tenu des dimensions de l'enceinte chauffante, un étirage jusqu'à la rupture en une seule étape. La vitesse de déplacement de la traverse n'étant pas modifiée, la valeur de la vitesse de déformation initiale est légèrement supérieure

 $(\mathbf{E}_{0}' = \mathbf{5}, 2 \ 10^{-2} \ \mathrm{s}^{-1}).$

En ce qui concerne l'étude de la variation des caractéristiques physiques des fibres en fonction de leur taux d'étirage, les éprouvettes sont toutes étirées à 80°C, avec une vitesse de déformation initiale ε 'o = 3,5 10⁻² s⁻¹ et selon le protocole suivant :

L'éprouvette en forme d'haltères est placée entre les mors de la machine de traction, dans l'enceinte préchauffée à la température de

l'étirage. Après les quelques minutes nécessaires à la remontée de la température jusqu'à sa valeur de consigne, l'éprouvette est étirée à la longueur désirée. On stoppe alors la traverse mobile et simultanément on ouvre la porte de l'enceinte chauffante. La température chute alors jusqu'à l'ambiante et la contrainte mesurée, qui décroît d'abord rapidement, prend une valeur sensiblement constante. A ce moment, on descend la traverse mobile et on libère la fibre. Il faut noter que les conditions de cette étape de relaxation et de refroidissement est importante car elles ont une incidence mesurable sur les valeurs du module d'élasticité. Il est donc nécessaire de fixer un protocole précis et facilement reproductible.

Les taux d'étirage sont déterminés à partir de la variation de l'espacement entre des repères marqués à l'encre, distants de 1,5 mm sur l'échantillon isotrope. Cette mesure est effectuée plus de 12 heures après l'étirage ce qui assure une relaxation complète des fibres.

3) ANALYSE ISENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC) ET MESURES DE DENSITE

La DSC est un moyen d'investigation très puissant dans l'étude des polymères semi-cristallins comme le PE. Elle permet d'abord de mesurer l'enthalpie de fusion Δ HF d'un échantillon et connaissant sa masse *m* d'en déduire son taux de cristallinté massique X^me suivant la relation :

$$X^{m}_{c} = \Delta HF / m \Delta H^{o}F$$
(29)

ou Δ H°F est l'enthalpie de fusion massique d'un cristal parfait, infiniment long, de PE (Δ H°F = 69 cal/g) (77). On peut éventuellement en déduire un taux de cristallinté volumique X°c en tenant compte des densités de chaque phase :

$$X^{Y} \circ = X^{m} \circ \rho / \rho_{s}$$

où ρ est la densité de l'échantillon et ρ_c la densité du cristal de PE(ρ_c =1 g/cm3) (78). ρ peut être mesurée directement dans une colonne à gradient de densité ou calculée en utilisant le modèle à deux phases de Kilian suivant la relation :

$$1/\rho = X^{m_{c}} / \rho_{c} + (1 - X^{m_{c}}) / \rho_{a}$$

(31)

(30)

où ρ_{a} est la densité de la phase amorphe ($\rho_{a} = 0,855 \text{ g/cm}^{3}$) (79). Cette dernière équation permet également de calculer le taux de cristallinté massique à partir de la mesure de la densité du matériau (80) :

$$X^{m}_{o} = (p - p_{a}) / (p_{c} - p_{a}) \times p_{c}/p$$
 (32)

Remarquons que si l'analyse thermique et la mesure de la densité sont deux méthodes également utilisées pour estimer le taux de cristallinité d'un PE, les résultats qu'elles fournissent peuvent être sensiblement différents surtout pour les polymères faiblement cristallins. En effet, ces deux méthodes reposent sur le concept d'un système biphasé et ne prennent pas en compte l'existence éventuelle d'une phase paracristalline, plus dense que l'amorphe, mais qui ne présenterait pas des intéractions internes de type cristallin (81, 82). De plus, l'analyse thermique considère une enthalpie de fusion valable pour l'ensemble de la phase cristalline. Or Δ H°F décroît légèrement quand les dimensions des blocs cristallins deviennent plus petites et leur température de fusion plus basse. En conséquence, les taux de cristallinité estimés par DSC sont systématiquement sous évalués.

Par ailleurs, la DSC permet de visualiser la distribution des tailles des cristaux. En effet, chaque bloc cristallin, caractérisé par son épaisseur 7, fond à une température T (7) que l'on peut calculer en utilisant la relation de Thomson.

 $T(1) = T_{\infty} (1 - 2\Sigma / \Delta H^{\circ} p_{\circ} 1)$ (33)

où T_{oo} est la température de fusion d'un cristal de PE infiniment long

 $(T_{\infty} = 141^{\circ}C)$ et Σ l'énergie de surface du cristal ($\Sigma = 0.08 \text{ J/m}^2$) (44). Nous retiendrons de cette loi que l'augmentation de la température de fusion est liée à un épaississement des cristaux.

Les courbes de fusion sont enregistrées au moyen d'un analyseur thermique DSC -2 de Perkin-Elmer. La vitesse de chauffe est de 10°/min sauf cas particuliers précisés dans le texte, où l'on recherche une analyse plus fine du comportement à la fusion. La vitesse de chauffe est alors ramenée à 2,5°/min. Les échantillons ont des masses comprises entre 2 et 5 mg mesurée à l'aide d'une balance de précision permettant d'atteindre le 1/100 de mg. Les enthalpies de fusion des échantillons sont obtenues par intégration des pics au planimètre ou par pesée des courbes de fusion, après tracé de la ligne de base définie par la droite reliant les parties linéaires avant le début et après la fusion complète du polymère. La calibration en température et en énergie est réalisée à partir de la fusion

de l'Indium (T_F in = 430 k ; Δ HF in = 6,8 cal/g).

Les mesures de densité sont effectuées dans une colonne à gradient de densité constitué par le système isopropanol - eau.

4) MESURES D'ORIENTATION PAR DICHROISME IR.

On aborde par cette technique l'orientation d'un polymère en utilisant une source polarisée qui permet, en ne retenant qu'une des deux composantes du champ électrique des radiations IR de mettre en évidence une répartition anisotrope des moments électriques dipolaires dont la variation est responsable de l'activité du mode normal IR.

Un étirage uniaxial produisant une structure qui possède une symétrie de révolution (33), deux mesures d'absorbance suffisent pour caractériser l'orientation. On en déduit le rapport dichroïque D :

$$\mathsf{D} = \mathsf{A}''/\mathsf{A}\mathsf{I}$$

ou A" et A<u>I</u> sont les absorbances mesurées avec une lumière IR polarisée respectivement, parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'étirage. Ce rapport dichroïque dépend de la direction du moment de transition, caractéristique de la vibration, par rapport à la chaîne et de l'orientation moyenne de la chaîne par rapport à l'axe d'étirage. En effet, si la chaîne est parfaitement orientée le rapport dichroïque vaut :

$$D = D_{a} = 2 \cot g^{2} \boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\varepsilon}^{"} / \boldsymbol{\varepsilon}_{\underline{l}}$$
(35)

où \mathcal{E} " et $\mathcal{E}_{\underline{I}}$ sont les coefficients d'extinction parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'étirage, et $\boldsymbol{\phi}$ l'angle que fait la direction

(34)

du moment de transition avec l'axe de la chaîne (ici confondu avec l'axe d'étirage).

Dans le cas général, l'orientation n'est que partielle et on peut la modèliser en supposant une fraction, F, de chaînes parfaitement orientées et la fraction complémentaire (1- F) admettant une distribution d'orientation purement aléatoire. Le rapport dichroïque devient :

$$D = \left(F \varepsilon'' + (1-F)\varepsilon\right) / \left(F \varepsilon \underline{I} + (1-F)\varepsilon\right)$$
(36)

où ϵ est le coefficient d'extinction de la fraction non orientée qui, compte tenu de la symétrie de révolution, est lié aux coefficients ϵ " et $\epsilon_{\underline{l}}$ suivant la relation :

$$\mathbf{\hat{E}} = \left(\mathbf{\hat{E}}^{*} + 2 \mathbf{\hat{E}} \right) / \mathbf{\hat{3}}$$
(37)

Des Equations 35 et 36, on tire la valeur de F:

$$F = ((D - 1)/(D + 2)) ((D_0 + 2)/(D_0 - 1))$$
(38)

et l'on identifie le paramètre à la fonction d'orientation (Cf Equation 4).

Les spectres en lumière polarisée sont obtenus à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier Nicolet 7199 équipé d'un polaiseur Perkin - Elmer à grille d'or.

Pour éviter tout effet parasite dû à la polarisation préexistante de

la source, le polariseur est orienté une fois pour toutes, et c'est l'échantillon qui est tourné de 90° pour l'étude des deux polarisations orthogonales.

Les bandes d'absorption à 1894 cm⁻¹ et 1080 cm⁻¹ que nous avons étudiées sont peu intenses et nécessitent une épaisseur d'échantillon relativement importante. Pour le **PE 1**, des éprouvettes de 1 mm d'épaisseur pour les faibles taux d'étirage et de 2 mm pour les taux plus importants ont été étirées. On obtient ainsi des fibres ayant une épaisseur comprise entre 500 et 850 μ . Pour le **PE 6**, l'épaisseur des éprouvettes de départ a été fixée à 1,8 mm, ce qui fournit des fibres dont l'épaisseur varie entre 600 et 140 μ suivant le taux d'étirage.

Des échantillons prélevés sur ces fibres sont fixés sur une carte bristol s'adaptant directement sur le porte-échantillon Nicolet. La carte est préalablement percée d'un orifice circulaire à l'aide d'un forêt de 2 mm de diamètre. De ce fait, la surface éclairée est très petite ce qui implique un gain important au niveau du détecteur et une accumulation de 200 interférogrammes par le spectromètre. Même dans ces conditions le bruit de fond reste assez important vis à vis du signal, mais on a l'avantage non négligeable de s'affranchir totalement du phénomène de modulation du spectre IR qui intervient généralement pour les films minces et rend très aléatoire le tracé de la ligne de base. Dans nos conditions expérimentales, l'épaisseur de l'échantillon étant comparable aux dimensions de la surface éclairée, les spectres ne sont pas modulés.

Pour les deux bandes à 1894 cm⁻¹ et 1080 cm⁻¹ les absorbances sont toujours inférieures à 0.5 (par rapport à la ligne de base) c'est à dire dans le domaine de linéarité de la loi de Beer - Lambert (38). Au départ, nous avons envisagé l'étude de la polarisation de la bande à 1378 cm⁻¹ qui nécessite la déconvolution du massif complexe entre 1330 et 1400 cm⁻¹. Celle-ci s'avère d'autant plus difficile que les pics formant ce massif correspondent à des vibrations également sensibles à l'orientation des chaînes macromoléculaires. De plus, dans le cas du PE 6, les échantillons préparés pour l'étude de cette bande intense à partir d'éprouvette d'épaisseur 500 μ , se révèlent encore trop épais en ce qui concerne les taux d'étirage Λ <4. De ce fait, nous présentons des résultats sur les PE 1 et PE 6 pour les bandes à 1894 et 1080 cm⁻¹ uniquement.

5) MESURE DE L'ORIENTATION PAR BIREFRINGENCE D'ETIREMENT

Sans entrer dans les détails de la théorie, on peut simplement rappeler que la biréfringence d'un matériau est due à l'anisotropie des indices optiques des éléments qui le constituent. Si ces éléments sont orientés au hasard, l'anisotropie disparaît au niveau macrocospique et le matériau n'est pas biréfringent. Par contre, s'ils sont orientés suivant une direction préférentielle, il apparaît une biréfringence. Pour un étirage uniaxial, la symétrie de révolution de l'orientation permet de se limiter à une seule mesure de biréfringence, $\Delta = n^* - n_{\perp}$, où n° et n<u>l</u> sont les indices optiques du matériau parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'étirage.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un microscope Leitz équipé d'un système de polarisation de la lumière visible (lumière blanche). L'échantillon est placé à 45° des axes croisés du polariseur et de l'analyseur. La différence de chemin optique dûe à la biréfringence de l'échantillon est compensée par un compensateur de type Ehringhauss à lame de calcite. Les fibres d'un PE donné sont obtenues à partir d'éprouvettes ayant toutes la même épaisseur initiale. On s'aperçoit en effet que les valeurs d'angle lues sur le compensateur varient assez peu d'un échantillon à l'autre, l'augmentation de la biréfringence étant approximativement compensée par la diminution de l'épaisseur. L'épaisseur initiale des éprouvettes est de 600 µ pour le **PE 1 - 3 et 4** et de 1 mm pour le **PE 6**.

6) MESURE DU MODULE D'ELASTICITE

Les fibres des différents PE sont obtenues par étirage d'éprouvettes dont l'épaisseur initiale est voisine de 1,7 mm. La mesure du module élastique est effectuée à la température ambiante, dans une machine de traction Instron. La longueur des échantillons testés est de 50 mm. La vitesse de la traverse mobile est fixée à 1 mm/min ce qui correspond à une vitesse de déformation $\mathbf{E}' = 3,3 \ 10^{-4} \text{s}^{-1}$. La valeur du module E est déduite de la pente à l'origine de la courbe de traction. La même courbe de contrainte-déformation sert également à la détermination du paramètre \mathbf{f}' (Cf **2**ème Partie <u>2</u> **3**)

7) TRAITEMENTS DE RECUIT

Les recuits ont été effectués sur des fibres obtenues par étirage à un taux $\Lambda = 10$ d'éprouvettes de PE 4 (Cf 2), les épaisseurs initiales valant respectivement 1,7 mm pour les essais mécaniques et la DSC d'une part et 0,6 mm pour les mesures de biréfringence d'autre part. Les fibres sont placées dans un porte-échantillon qui permet, en bloquant leurs extrémités, d'effectuer un recuit à longueur constante (si la fibre n'est pas fixée, on observe une rétraction d'autant plus importante que la température est élevée). Le porte-échantillon est ensuite placé dans un bain chauffant thermostaté de glycérol choisi pour son incompatibilité avec le PE. On évite ainsi tout phénomène de gonflement. Il est nécessaire de contrôler très précisemment la température du bain, car les résultats montrent que la variation du module élastique est effective dans un domaine restreint de température de recuit, compris entre 110 et 120°C.

Pour ce faire, on utilise une régulation électronique Eurotherm qui corrige très rapidement les perturbations thermiques induites par l'introduction du porte-échantillon dans le bain. La température est ainsi contrôlée à 0,1° près. A partir de 120°C, la fibre fond dans le porte-échantillon, cette température étant très proche de celle mesurée au sommet du pic de fusion (Cf **Figure 5b**).

Le module de la fibre est mesuré dans les minutes qui suivent le recuit car la littérature donne des exemples de reprise du module d'élasticité au bout de quelques heures. Toutefois, comme des mesures

90

effectuées quelques jours après le traitement ont confirmé les premières valeurs, cette précaution semble superflue dans le cas de PE 4.

Par ailleurs, les modules d'élasticité sont mesurés à partir d'échantillon de fibre de 25 mm de longueur. Comme la vitesse de la traverse est ramenée à 0,5 mm/min, on garde la même valeur

 $\varepsilon' = 3,3 \, 10^{-4} \, \mathrm{s}^{-1}$. Les autres caractérisations (paramètre \uparrow , taux de cristallinité par DSC, biréfringence) sont effectuées dans les conditions définies dans cette partie expérimentale.

Enfin, les valeurs du module élastique, du paramètre /, de la biréfringence et du taux de cristallinité pour la fibre de référence (n'ayant pas subi de traitement de recuit) sont les moyennes de 4 mesures indépendantes.

8) MESURES MECANIQUES DYNAMIQUES

Les mesures dynamiques sont effectuées sur un Rhéovibron Toyo Baldwin DDVII - B dans une gamme de température comprise entre - 135 et + 45°C. La fréquence de 110 Hz a été sélectionnée pour les températures inférieure à - 60°C dans le but de déplacer le maximum de la transition γ dans une zone accessible à notre équipement basse température. D'autre part, nous avons choisi la fréquence de 3,5 Hz pour les températures supérieures à - 60°C pour permettre l'apparition de la transition α avant la rétraction thermique des échantillons. En effet, cette rétraction perturbe fortement les mesures au dessus de 45°C. Les fibres sont étirées dans les conditions définies plus haut (Cf <u>2</u>) à partir d'éprouvettes de 15 mm de longueur et de 0,2 mm d'épaisseur. Comme la diminution de la section des fibres avec le taux d'étirage compense approximativement l'augmentation du module élastique, tous les échantillons sont testés dans les mêmes gammes de force et de déformation.

REFERENCES

- B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, Vol 1 : Cristal Structure, Morphology and Defects", Academic Press, New York 1973, p 147-161
- (2) R. Séguéla et F. Rietsch, J. Polym. Sci. Polym Let. Ed. 1986 24, 29
- F. Laupretre, L. Monnerie, L. Barthélémy, J.P. Vairon, A. Sauzeau et D.
 Roussel, Polym Bull. 1986 15,159
- (4) G. Capaccio et I.M. Ward, J.Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984 22, 475
- M. Hert et F. Raviola, Inf. Chim. 1981 220,171; Plasticulture
 1982 22, 561
- (6) D.M. Bigg , Polym.Eng. Sci. 1976 16 , 725
- (7) Perkins et R. Porter; J. Mat. Sci. 1977 12, 2355
- (8) I.M. Ward, Adv. Polym .Sci, 1985 70 , 1

- I.M. Ward in "Developments in oriented Polymers", Vol 1, Applied
 Science Publishers, London 1982 Chap. 5
- (10) P. Smith et P.J. Lemstra, Coll. Polym. Sci. 1980 258, 891
- (11) I.M. Ward et M.A. Wilding , J.Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984 22 , 561
- (12) R. Alamo, R. Domszy et L. Mandelkern, J. Phys. Chem. 1984 88, 6587
- J.P. Hogan dans "High Polymers" Vol 18 "Copolymerisation" ,Ed. G.E.
 Ham, Wiley Interscience, New York 1964 , pp 103-109
- (14) F.P. Reding et C.M. Lovell, J. Polym. Sci 1956 21 , 157
- (15) R.A. Duckett dans "Plastic deformation of amorphous and semi-cristalline materials" B. Escaig et C. G'Sell, Les Editions de physique. Les Ulis
- (16) R. Popli et L. Mandelkern ; J. Polym. Sci. , Polym. Phys. Ed. 1987 25 , 441
- (17) R. Séguéla et F. Rietsch; Polymer 1985 27, 532
- (18) R. Séguéla et F. Rietsch; Eur. Pol. J. 1984 20, 765
- (19) G. Meinel et A. Peterlin; J. Polym. Sci. Part A-2 (1971) 9, 67
- (20) G. Capaccio et I.M. Ward; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984 22, 475

- (21) G. Meinel and A. Peterlin; Eur. Polym. J. 1971 7, 657
- (22) A. Peterlin; J. Mat. Sci 1971 6, 490
- (23) A. Peterlin et G. Meinel; Makromol. Kem. 1971-142, 227
- (24) I.G. Voigt-Martin , R. Alamo et L. Mandelkern; J. Polym. Sci. Part B.
 Polym. Phys. 1986 24 , 1283
- (25) G. Kanig; Kolloid-Z. u. 2. Polymere 1973 251 ; 782
- (26) G. Kanig; Progr. Polym. Sci. 1975 57, 171
- J. Martinez-Salazar, A. Keller, M.E. Cagiao et F. J. Balta Calleja;
 Coll. Polym. Sci. 1983 261, 412
- P. Smith, P.J. Lemstra et H.C. Booij; J.Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.
 1981 19, 877
- (29) P.J. Lemstra, N.A.J.M. van Aerle et C.W.M. Bastiaansen ; Polym. J.
 1987 19, 85
- (30) L.R.G. Treloar "The Physics of Rubber Elasticity"; Oxford University Press London 1967
- (31) Faraday Discuss.; Chem. Soc. 1979, 68
- (32) R. Popli, M. Glotin et L. Mandelkern; J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.
 1984 22, 407

- (33) W. Glenz et A. Peterlin; J. Macromol. Sci. Phys. 1970 B4, 473
- (34) S. Krimm; Adv. Polym. Sci. 1960 2, 51
- (35) R.G. Snyder; J. Chem. Phys. 1967 47, 1316
- (36) B.E. Read et R.S. Stein; Macromolecules 1968 1,2, 116
- (37) W. Glenz et A. Peterlin; J. Polym. Sci. Part A-2 1971 9, 1191
- (38) J. Dupuis; Thèse Docteur Ingénieur, Université de Lille 1986
- (39) J. Dupuis, P. Legrand, R. Séguéla et F. Rietsch; Polymer (à paraître en 1988)
- (40) R.S. Stein in "Newer methods of polymer characterization"; K.E.
 Bacon Eds; Interscience publishers 1964, p 177
- (41) F.A. Bettelheim et R.S. Stein ; J. Polym . Sci. 1958 27 , 567
- (42) R.S. Stein et F.H. Norris ; J. Polym. Sci. 1956 21 , 381
- (43) C.W. Bunn et R. de P. Daubeny, Trans. Faraday Soc. 1954 50 , 1173
- M. Pietralla, H.P. Grossmann et J.K. Krüger; J.Polym. Sci, Polym.
 Phys. Ed. 1982 20, 1193
- (45) R.S. Stein; J. Polym. Sci. 1958 31, 327

- (46) W.T. Mead, C.R. Desper et R.S. Porter; J. Polym. Sci., Polym. Phys.
 Ed. 1979 17, 859
- (47) A.E. Zachariades, W.T. Mead et R.S. Porter; Chem. Rev. 1980 80, 351
- (48) A. Peterlin in "Ultra-high Modulus Polymers" ; A. Ciferri and I.M.Ward Eds ; Applied Science, London 1979 p295-301
- (49) R. Séguéla et F. Rietsch; Polymer 1986 27, 703
- (50) P. Irvine et P. Smith; Macromolecules 1986 19, 240
- (51) D.T. Grubb; J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed. 1983 21, 165
- (52) P.J. Barham et R.G.C. Arridge; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977 15, 1177
- P.C. Prevorsek, P.J. Harget, R.K. Sharma et A.C. Reimschuessel; J.
 Macromol. Sci. Phys. 1973 B8, 127
- (54) A.G. Gibson, G.R. Davies, et I.M. Ward ; Polymer 1978 19, 683
- (55) A. Peterlin dans "The Strength and Stiffness of Polymers" Eds A.E.
 Zachariades and R.S. Porter, Marcel Dekker, New York, 1983, p 107
- (56) D. P. Pope et A. Keller ; J.Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975 13 ,
 533
- (57) G.Capaccio, J. Clements, P.J. Hine et I.M. Ward ; J.Polym. Sci., Polym.
 Phys.Ed. 1981 19 , 1435
- J. Clements, S.A. Jawad , G.R. Davies, I.M. Ward et G. Capaccio;
 Polymer 1986 27 , 363
- (59) A. Peterlin; Polym. Eng. Sci. 1978 6, 488
- (60) A. Peterlin; J.Appl. Phys. 1977 48, 4099
- (61) J.M. Rossignol, R. Séguéla et F. Rietsch; Polymer 1988 29, 43
- J.M. Rossignol, R. Séguéla et F. Rietsch; Makromol. Chem., Macromol.
 Symp. 1987 9, 27
- (63) D.L.M. Cansfield, I.M. Ward et D.W. Woods et A. Buckley, J.M. Pierce et J.L. Wesley; Polym. Commu. 1983 24, 130
- (64) F.C. Stehling et L. Mandelkern; Macromolecules 1970 3, 242
- (65) R.F. Boyer; J. Macomol. Sci. Phys. 1973 B8, 503
- (66) R.F. Boyer; Macromolecules 1973 6, 288
- (67) T. Kajiyama, T. Okada, A. Sakoda et M.J. Takayanagi ; Macromol. Sci.
 Phys. 1973 B7 , 583
- N.G. Mac Crum, B.E. Read, G. Williams in "Anelastic and Dielectric effects in Polymeric Solids", John Wiley and Sons, New York, 1967, Ch.10
- (69) R.S. Porter et J.F. Johnson; Chem. Rev 1966 66, 1

(70)	R.N. Haward in "The Physics of glassy Polymers" Ed R.N. Haward Applied Science Publishers Ltd London Chapter 6
(71)	D. J. Brown et A.H. Windle ; J. Mat. Sci. 1984 - 19, 1997
(72)	G. Capaccio, T.A. Crompton et I.M. 'Ward ; J.Polym. Sci. ; Polym. Phys. Ed. 1976 - 14 , 1641
(73)	J.L. Pezzuti et R. Porter (communiqué avant publication)
(74)	Z. Bashir, J.A. Odell et A. Keller ; J. Mat. Sci. 1984 - 19 , 3713
(75)	B. Heise , H.G. Killian et W. Wulf; Progr. Coll. Polym. Sci. 1980 - 67 143
(76)	W. Wu , P.G. Simpson et W.B. Black ; J.Polym. Sci ; Polym. Phys. Ed. 1980 - 18 , 751
(77)	G.M. Ester, S.L. Cooper et A.V. Tobolsky ; J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1970 - C4(2) , 313
(78)	G.T. Davis, R.K. Eby et G.M. Martin ; J. Appl. Phys. 1968 - 39 , 4973
(79)	M.J. Richardson, P.J. Flory et J.B. Jackson ; Polymer 1963 - 4 , 221
(80)	G. Cappacio et I.M. Ward ; Polymer 1974 - 15 , 233
(81)	M. Glotin et L. Mandelkern ; Coll. Polym. Sci. 1982 - 260 , 182

- M. Glotin, R. Domszy et L. Mandelkern ; J. Polym. Sci. Polym., Phys.
 Ed. 1983 21 , 285
- (83) F.J. Balta Calleja et D.R. Rueda ; Polym. J. 1974 6 , 216

L'étude du comportement à l'étirage de différents copolymères éthylènebutène montre l'influence marquante du taux de cristallinité que nous relions à des différences au niveau de la densité des enchevêtrements du réseau macromoléculaire.

Par ailleurs nous avons étudié l'évolution des caractéristiques physiques des fibres avec le taux d'étirage et nous développons un modèle analogique permettant d'interpréter les propriétés élastiques des fibres. Ce modèle consiste en une association en parallèle de deux branches dont la plus rigide, correspondant à une fraction volumique b du matériau, ne comprend qu'une faible proportion f de phase amorphe.

Pour déterminer expérimentalement le paramètre f nous proposons une méthode originale, reposant sur l'analogie des fibres avec la courbe de traction d'un réseau caoutchoutique. Parallèlement, la détermination du paramètre b est estimée par analyse thermique différentielle. L'évolution de ces deux paramètres avec le taux d'étirage est conforme aux hypothèses de la modélisation et permet de rendre compte de l'augmentation du module élastique des fibres.

Enfin nous proposons une approche moléculaire de la déformation des copolymères de l'éthylène basée sur l'extension progressive du réseau défini par les enchevêtrements subsistant à l'issue de la cristallisation. Cette description introduit également le concept d'un réseau complexe, englobant les nœuds physiques constitués par les points d'ancrage des chaînes amorphes sur les blocs cristallins, que nous supposons en permanence tendu après la propagation de la striction et dont l'extensibilité augmente au cours de l'étirage par suite du dépliement des chaînes liantes à la surface des blocs cristallins.

MOTS-CLES : POLYETHYLENE - COPOLYMERES ETHYLENE-BUTENE - ETIRAGE A L'ETAT SOLIDE - FIBRES - MODULE D'ELASTICITE - MODELE MECANIQUE

