

N° d'ordre : 1534

THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

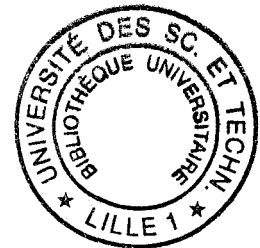
pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université

Spécialité : "Science des matériaux"

par

Karina DJEZZAR



SUR L'ETIRABILITE ET LA BIETIRABILITE DE COPOLYMERES D'ETHYLENE ET D'ALCOOL VINYLIQUE

Soutenance le 12 Juillet 1995 devant la commission d'examen

B. Monasse	Maître de recherche Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
J. Rault	Directeur de recherche CNRS Paris Sud Orsay	Rapporteur
B. Escaig	Professeur UST Lille	Examineur
Y. Germain	Ingénieur de recherche Elf-Atochem	Examineur
JM. Lefebvre	Directeur de recherche CNRS UST Lille	Examineur
J. Pabiot	Professeur Ecole des Mines de Douai	Examineur
R. Séguéla	Chargé de recherche CNRS UST Lille	Directeur de thèse

Avant de vous exposer ce travail, je tiens ici à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, par leur soutien aussi bien sur le plan technique que sur le plan humain, à l'aboutissement de cette thèse.

Ce travail s'est déroulé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres Artois, dans le laboratoire de "Structure et Propriétés de l'Etat Solide" associé au CNRS.

En premier lieu, je remercie les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant de les examiner, et en particulier Mrs B.Monasse et J.Rault pour avoir accepté la charge de rapporteur.

Je suis heureuse d'exprimer ici ma profonde gratitude à Mrs Roland Séguéla et Jean-Marc Lefebvre, mes directeurs de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet. L'expérience et les conseils bienveillants, qu'ils m'ont apportés, ont permis de concrétiser ce travail. La bonne humeur et l'entrain qui les caractérisent ont su rendre ces années de travail particulièrement agréables. Merci Roland, Merci Jean Marc.

Je tiens à remercier également la Société Elf-Atochem, plus particulièrement Mr Y.Germain, d'avoir soutenu la réalisation de ce programme de recherche et d'avoir assuré le financement de mon salaire durant ces dernières années.

Je remercie vivement Mr J.Pabiot, de l'école des Mines de Douai, pour m'avoir accueillie au sein de son établissement.

Mes remerciements s'adressent également aux élèves-ingénieurs qui ont contribué à mes travaux lors de leur séjour au laboratoire.

"Ma recherche commence par celle des autres"

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations et des symboles	
	pages
Chapitres	
I - Introduction	5
II - Copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique	7
II - 1/ Structure cristalline	7
II - 2/ Liaisons hydrogène	10
II - 3/ Sensibilité à l'eau	12
II - 4/ Propriétés viscoélastiques dynamiques	12
III - Techniques expérimentales - Matériau étudié	17
III - A/ Techniques expérimentales	17
III - A - 1/ Préparation des échantillons	17
III - A - 2/ Analyse enthalpique différentielle (AED)	17
III - A - 3/ Analyse viscoélastique dynamique	18
III - A - 4/ Traction uniaxiale	18
III - A - 5/ Diffraction des rayons X aux grands angles	19
III - A - 6/ Biétirage	20
III - A - 6/ a) Présentation du cadre	20
III - A - 6/ b) Mode de fonctionnement	20
III - A - 6/ c) Préparation des échantillons	23
III - A - 6/ d) Procédure	23
III - B/ Matériau étudié	24
III - B - 1/ Propriétés thermiques	25
III - B - 2/ Propriétés viscoélastiques dynamiques	28
IV - Etude de la traction uniaxiale	31
IV - 1/ Comportement mécanique	31
IV - 2/ Comportement morphologique	36
IV - 3/ Evolution microstructurale	42
IV - 3/ a) Introduction	42
IV - 3/ b) Analyse par diffraction X des microdomaines cristallins	43

V - Transition ordre-désordre induite par la déformation	49
V - 1/ Mise en évidence de la transition _{ord-dés}	49
V - 1/ a) Manifestation microstructurale de la transition - Analyse de la diffraction X	49
V - 1/ b) Manifestation thermique de la transition - Analyse enthalpique différentielle	54
V - 2/ Evaluation de la quantité de phase désordonnée créée au cours de la déformation	64
V - 2/ a) Influence du taux de déformation	64
V - 2/ b) Influence de la température	72
V - 3/ Conséquence de la transition _{ord-dés} créée au sein du cristal sur la phase amorphe	75
V - 4/ Amélioration de la ductilité de l'EVOH par le biais de la transition _{ord-dés}	77
V - 4/ a) Influence de la structure sur le comportement mécanique	77
V - 4/ b) Influence de la structure sur le comportement viscoélastique dynamique	79
V - 5/ Phase désordonnée induite par trempe	79
V - 6/ Influence de la 'transition ordre-désordre' sur la déformation	82
V - 7/ Sur l'existence de la transition _{ord-dés} dans la déformation des polymères semi-cristallins	84
 VI - Biétirage de l'EVOH pur	 87
VI - 1/ Introduction	87
VI - 2/ Biétirage à basse température	87
VI - 2/ a) Déroulement des opérations	87
VI - 2/ b) Evolution structurale - Analyse de la diffraction X	90
VI - 2/ c) Evolution thermique - Analyse enthalpique différentielle	94
VI - 2/ d) Evolution mécanique	96
VI - 3/ Biétirage à haute température	98
 VII - Ecrantage des liaisons fortes de l'EVOH par l'iode	 101
VII - 1/ Moyens pour améliorer la ductilité des films d'EVOH	101
VII - 2/ Choix de l'iode	104
VII - 3/ Démarche expérimentale	105
VII - 4/ Analyse du complexe formé dans l'EVOH pour de faibles concentrations en I ₂	106
VII - 4/ a) Nature du complexe	106
VII - 4/ b) Conformation moléculaire du complexe amorphe	109
VII - 4/ c) Propriétés du complexe amorphe	111

VII - 5/ Analyse des complexes formés dans l'EVOH pour de fortes concentrations en I ₂	111
VII - 5/ a) Nature des complexes	111
VII - 5/ b) Conformation moléculaire du complexe cristallin.	115
VII - 5/ c) Réversibilité de la réaction de complexation	117
VII - 5/ d) Stabilité des complexes	119
VII - 5/ e) Propriétés des complexes amorphe et cristallin	122
VIII - Biétirage de l'EVOH iodé	128
VIII - 1/ Déroulement des opérations	128
VIII - 2/Analyse structurale	129
VIII - 3/ Réversibilité de la réaction de complexation	133
VIII - 4/ Propriétés mécaniques	136
IX - Synthèse et conclusion sur la biétirabilité de l'EVOH	141
IX - 1/ Mécanismes de déformation	141
IX - 2/ Ecrantage par l'iode	142
IX - 3/ Perspectives	143

LISTE DES FIGURES

	pages
Figure II.1: Indexation des raies cristallines de l'EVOH non orienté	9
Figure II.2: Schéma de la maille monoclinique du PVOH d'après Bunn [4] (Projection suivant l'axe des chaînes b)	11
Figure II.3: Spectre viscoélastique dynamique du PVOH [16]	14
Figure III.1: Photographies de la biétireuse et du cadre de biétirage	21
Figure III.2: Principe de fonctionnement du biétirage industriel	22
Figure III.3: Thermogrammes à la chauffe d'échantillons d'EVOH a) conditionné à l'air ambiant; b) saturé en eau; c) sec	26
Figure III.4: Spectre viscoélastique dynamique de l'EVOH	29
Figure IV.1: Courbes de traction de l'EVOH à différentes températures	32
Figure IV.2: Influence de la température d'étirage sur le seuil d'écoulement plastique	33
Figure IV.3: Influence de la température d'étirage sur l'élongation locale à rupture	35
Figure IV.4: Influence de la température d'étirage sur l'élongation minimale nécessaire à la propagation de la striction	37
Figure IV.5: a) Striction diffuse développée dans un échantillon étiré à 90°C b) Striction localisée développée dans un échantillon étiré à 140°C (photographie prise en lumière polarisée)	38
Figure IV.6: Phénomène de fissuration observé sur un film fin et large (photographie prise en lumière polarisée)	39
Figure IV.7: Défauts observés dans la striction	40
Figure IV.8: Défauts observés sur des échantillons épais a) vue de face; b) vue de profil	41

Figure IV.9: Modèle moléculaire de la transformation fibrillaire dans les polymères semi-cristallins d'après Peterlin [42]	44
Figure IV.10: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 120°C a) $\lambda = 1$; b) $\lambda = 1,3$; c) $\lambda = 2,7$; d) $\lambda = 3,3$; e) $\lambda = 4$	45
Figure IV.11: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 80°C a) $\lambda = 1$; b) $\lambda = 1,3$; c) $\lambda = 2,7$; d) $\lambda = 3,3$; e) $\lambda = 4$	47
Figure V.1: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH étiré à 80°C (premier et deuxième ordres de diffraction)	50
Figure V.2: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 80°C d'un taux a) $\lambda = 5,3$; b) $\lambda = 6,7$	52
Figure V.3: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 120°C d'un taux a) $\lambda = 4,7$; b) $\lambda = 6,7$; c) $\lambda = 9$	53
Figure V.4: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés d'un taux $\lambda \approx 6$ à 80°C et recuits à: a) 100°C; b) 110°C; c) 120°C	55
Figure V.5: Thermogrammes de films d'EVOH étirés à 80°C d'un taux: a) $\lambda = 1,7$; b) $\lambda = 2,7$; c) $\lambda = 3,3$; d) $\lambda = 4$; e) $\lambda = 5,3$; f) $\lambda = 6,7$	56
Figure V.6: Thermogrammes de films d'EVOH étirés à 120°C d'un taux: a) $\lambda = 2,7$; b) $\lambda = 3,3$; c) $\lambda = 4,7$; d) $\lambda = 5,3$; e) $\lambda = 7,3$; f) $\lambda = 9$	58
Figure V.7: Thermogrammes de films d'EVOH étirés d'un taux $\lambda \approx 6$ à 80°C et recuits à: a) 100°C; b) 110°C; c) 115°C	59
Figure V.8: Thermogrammes de films d'EVOH étirés d'un taux $\lambda \approx 5,5$ à: a) 90°C; b) 120°C; c) 130°C; d) 140°C; e) 150°C	61
Figure V.9: Modèle structural du changement de phase (projection suivant l'axe des chaînes)	63
Figure V.10: Thermogrammes typiques d'échantillons étirés à 80°C	65
Figure V.11: Evolution avec la déformation de l'enthalpie totale de transformation d'échantillons étirés à 80°C	67
Figure V.12: Evolution avec la déformation de l'enthalpie de réorganisation d'échantillons étirés à 80°C	67

Figure V.13: Influence de l'eau sur l'enthalpie totale de transformation de films étirés à 80°C	69
Figure V.14: Influence de l'eau sur l'enthalpie de réorganisation de films étirés à 80°C	69
Figure V.15: Evolution avec la déformation de l'enthalpie totale de transformation d'échantillons étirés à 120°C	71
Figure V.16: Evolution avec la déformation de l'enthalpie de réorganisation d'échantillons étirés à 120°C	71
Figure V.17: Influence d'un recuit sur l'enthalpie de réorganisation	73
Figure V.18: Influence d'un recuit sur l'enthalpie totale de transformation	73
Figure V.19: Influence de la température d'étirage sur l'enthalpie de réorganisation	74
Figure V.20: Influence de la température d'étirage sur l'enthalpie totale de transformation	74
Figure V.21: Influence de la température d'étirage sur la transition vitreuse	76
Figure V.22: Influence d'un recuit sur la transition vitreuse	76
Figure V.23: Amélioration des propriétés mécaniques de l'EVOH par le biais de la transition _{ord-dés}	78
Figure V.24: Energie d'activation de la Tg d'échantillons étirés à 80°C d'un taux $\lambda = 4$	80
Figure V.25: Energie d'activation de la Tg d'échantillons étirés à 125 et 135°C d'un taux $\lambda = 4$	80
Figure V.26: Thermogramme d'un échantillon d'EVOH trempé	81
Figure V.27: Modèle du processus de fissuration	83
Figure VI.1: Illustration de la concentration de contrainte au niveau des pinces (photographie prise en lumière polarisée)	89

Figure VI.2: Clichés de diffraction de films biétirés simultanément à 75°C	
- faisceau de rayons X // à Z	
a) (2x2); b) (3,3x3,3)	
- faisceau de rayons X normal à Z	
c) (1,5x1,5); d) (2x2);	
e) (3,3x3,3); f) (3,3x3,3) + incidence de quelques degrés	91
Figure VI.3: Modèles des deux structures développées au cours de la déformation biaxiale	92
Figure VI.4: Thermogramme d'un échantillon d'EVOH biétiré simultanément (3x3) à 75°C	95
Figure VI.5: Amélioration des propriétés mécaniques de l'EVOH avec l'étirage uniaxial planaire	97
Figure VI.6: Amélioration des propriétés mécaniques de l'EVOH avec le biétirage	99
Figure VII.1: Influence de l'eau sur la plasticité de la phase amorphe	102
Figure VII.2: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH faiblement iodé et étiré uniaxialement d'un taux $\lambda = 6$ à 45°C	107
Figure VII.3: Modèle structural du complexe formé dans la phase amorphe d'après Miyasaka [80,92]	110
Figure VII.4: Influence de l'iode sur la plasticité de la phase amorphe	112
Figure VII.5: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH fortement iodé et étiré d'un taux $\lambda = 5$ à 60°C	113
Figure VII.6: Modèles structuraux d'"intercalation"(a) et de 'substitution' (b) du complexe formé dans la phase cristalline d'après Miyasaka [80,95]	116
Figure VII.7: Clichés de diffraction d'un film fortement iodé:	
a) étiré d'un taux $\lambda = 7,6$ à 100°C	
b) étiré d'un taux $\lambda = 7,6$ à 100°C et décomplexé à l'aide du Na ₂ S ₂ O ₃	118
Figure VII.8: Clichés de diffraction de films d'EVOH fortement iodés et étirés d'un taux $\lambda \approx 7$ à 100°C (a) et à 130°C (b)	120

Figure VII.9: Spectre viscoélastique dynamique à 1 Hz d'un film d'EVOH fortement iodé	121
Figure VII.10: Thermogrammes d'échantillons d'EVOH fortement iodés: a) non étiré b) étiré d'un taux $\lambda = 7,6$ à 100°C	123
Figure VII.11: Influence de l'iode sur la plasticité des phases amorphe et cristalline	124
Figure VII.12: Evolution avec la température de l'élongation minimale à la propagation de la striction dans les films fortement iodés	126
Figure VIII.1: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH fortement iodé et étiré à 90°C d'un taux (2x1)	130
Figure VIII.2: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH fortement iodé et biétiré à 90°C d'un taux (3x2,5)	131
Figure VIII.3: Cliché de diffraction d'un film fortement iodé et biétiré à 120°C	132
Figure VIII.4: Clichés de diffraction de films d'EVOH fortement iodés étirés à 90°C d'un taux: a) (2x1), b) (2x1) et traité au $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ c) (3x2,5), d) (3x2,5) et traité au $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	134
Figure VIII.5: Thermogrammes d'un échantillon fortement iodé: a) biétiré d'un taux (3x2,5) à 90°C b) biétiré d'un taux (3x2,5) à 90°C et traité au $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	135
Figure VIII.6: Amélioration des propriétés mécaniques des films iodés avec l'étirage uniaxial planaire	137
Figure VIII.7: Amélioration des propriétés mécaniques des films iodés avec le biétirage	138
Figure VIII.8: Comparaison des biétirages de l'EVOH iodé et de l'EVOH pur	139

LISTE DES TABLEAUX

	pages
Tableau 1: Evolution des constantes réticulaires des copolymères d'EVOH en fonction de la teneur en alcool vinylique [6]	8
Tableau 2: Vitesse de transmission des gaz pour différents polymères à 25°C et à 0% d'humidité relative [7]	13
Tableau 3: Caractéristiques thermiques de l'EVOH non étiré selon le conditionnement	27
Tableau 4: Influence de quelques solvants sur la Tg de l'EVOH	103

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

AA :	Acide acrylique
AED :	analyse enthalpique différentielle
Br :	Brome
c_{I_2} :	concentration en iode
CO ₂ :	dioxyde de Carbone
C _p :	chaleur spécifique
d_{hkl} :	distance réticulaire entre les plans cristallographiques (hkl)
e :	épaisseur
E :	Ethylène
EVOH :	Poly(éthylène - vinyle alcool)
eV :	électron Volt
f :	fréquence
H ⁺ et H ₂ :	ion hydrogène et l'Hydrogène
H ₂ O :	eau
He :	Hélium
h :	heure
Hz :	hertz
iPP :	Polypropylène isotactique
I ₂ :	Iode
I ₅₋ et I ₃₋ :	polyiodures
J :	Joule
J/g :	Joule/gramme
k :	constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/°K)
Kcal/mol :	kilocalories/mole
°K :	degré Kelvin
KI :	iodure de potassium
l :	largeur
L :	longueur
L _o :	longueur utile
LDPE :	Polyéthylène faible densité
min :	minutes
MPa :	mégapascal
mW :	milliwatt
NaOH :	hydroxyde de sodium
Na ₂ S ₂ O ₃ :	thiosulfate de sodium
N ₂ :	Azote
NH ₃ :	Ammoniaque
nm :	nanomètre (= 10^{-9} m)
OH :	groupe hydroxyle

NH ₃ :	Ammoniaque
nm :	nanomètre (= 10 ⁻⁹ m)
OH :	groupe hydroxyle
O ²⁻ et O ₂ :	ion oxygène et l'Oxygène
OPP :	Polypropylène orienté
PA :	Polyamide
PE :	Polyéthylène
PET :	Poly(éthylène téréphthalate)
PP :	Polypropylène
PS :	Polystyrène
PVAc :	Poly(vinyle acétate)
PVOH :	Poly(vinyle alcool)
PVDC :	Poly(vinylidène chloride)
RX :	rayons X
sPP :	Polypropylène syndiotactique
T :	température
T _{amb} :	température ambiante
T _f :	température de fusion
T _g :	transition vitreuse
transition _{ord-dés} :	transition ordre-désordre
T _s :	température de stabilité de la phase cristalline désordonnée
X _c :	taux de cristallinité
θ :	angle de Bragg
ε :	déformation
λ :	élongation, taux d'étirage
λ _{min} :	élongation minimale nécessaire à la propagation de la striction
λ _{rupture} :	élongation locale à rupture
σ :	contrainte nominale
σ _p :	contrainte plateau
σ _y :	seuil d'écoulement plastique
Δl :	allongement
ΔH _o :	énergie d'activation
ΔH _f :	enthalpie de fusion
ΔH _r :	enthalpie de réorganisation
ΔH _t :	enthalpie totale de transformation
ΔH _v :	enthalpie de vaporisation

INTRODUCTION

CHAPITRE - I

INTRODUCTION

Les propriétés mécaniques des polymères amorphes et semi-cristallins dépendent fortement de l'arrangement et de l'orientation des chaînes macromoléculaires.

Dans le cas des semi-cristallins, un processus de déformation uniaxiale à l'état solide induit des modifications dans l'agencement des chaînes cristallines. Ces chaînes se déplient et s'orientent parallèlement à la direction de traction. Il en résulte une amélioration des propriétés mécaniques, une consolidation du matériau dans la direction d'étirage; en revanche, les propriétés dans la direction transverse chutent. La déformation biaxiale permet par contre d'améliorer la résistance des matériaux polymères aussi bien dans la direction longitudinale que transverse. Le biétirage industriel est un procédé continu qui permet une mise en oeuvre séquentielle, alors que les cadres de biétirage de laboratoire permettent un mode séquentiel mais aussi simultané.

Pour ses avantageuses propriétés mécaniques, le polypropylène (PP) biorienté a vite remplacé le traditionnel cellophane dans l'industrie de l'emballage. Pourtant dans le domaine de l'alimentaire, il présente l'inconvénient d'une perméabilité aux gaz trop élevée. Pour palier à ce défaut, il est souvent associé dans des structures multicouches avec d'autres polymères tels que les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH).

Les EVOH sont des copolymères semi-cristallins reconnus pour leurs excellentes propriétés barrière aux gaz et aux solvants. Cependant, leur mise en forme et leur biétirabilité demeurent des problèmes majeurs, surtout à haute température.

Au stade industriel, le PP et le polyéthylène (PE) sont des produits facilement biétirables à des températures proches de leur point de fusion ($T_f - 10^\circ\text{C}$). Pour l'EVOH, le biétirage simultané (3x3) est possible entre 90 et 100°C, alors qu'une mise en oeuvre séquentielle (3x3) est réalisable uniquement entre 60 et 80°C. Au delà de 120°C, le biétirage de ce copolymère est impossible, notamment à cause de problèmes de fissuration des films. Pour comprendre cette aptitude limitée au biétirage, il est essentiel de résoudre les problèmes suivants:

-
- Quels sont les différents mécanismes de déformation mis en jeu au cours de l'étirage ?
 - Quel est le comportement de la structure cristalline durant la déformation ?
 - Quel est le rôle de la température dans l'activation des divers processus de déformation ?

Les liaisons hydrogène inter-chaînes présentes dans les EVOH sont l'élément essentiel des propriétés barrière. Elles sont à l'origine d'une structure en feuillets de faible interaction. Cette structure est responsable de la mauvaise étirabilité des films à haute température. Il semble donc judicieux d'envisager une modification de cette structure par des voies physico chimiques réversibles afin d'augmenter l'étirabilité des films à basse et surtout à haute température, tout en préservant les qualités barrière du copolymère.

Deux voies ont été explorées: la complexation ionique réversible et le changement de phase cristalline induit mécaniquement.

Après un rappel général sur les copolymères EVOH, la première partie de ce mémoire s'attache à examiner les mécanismes de déformation uniaxiale à basse et à haute température d'un EVOH à 44% en moles d'éthylène. Cette étude préliminaire va nous permettre de mieux comprendre les processus élémentaires de la déformation biaxiale. Nous verrons au travers des chapitres IV, V et VI comment le changement de phase induit par la déformation à basse température inhibe le phénomène de fissuration. Dans les chapitres VII et VIII, nous nous sommes attachés à étudier l'effet d'écrantage des liaisons fortes par le biais de la complexation qui permet lui aussi d'inhiber la fissuration des films.

**COPOLYMERES D'ETHYLENE
ET D'ALCOOL VINYLIQUE**

Plans (hkl)	PE	Copolymères d'EVOH (% en mole d'alcool vinylique)													PVOH	Plans (hkl)			
		6,1	9,3	10,7	12,3	18,3	28,0	33,0	40	48,2	60	62,9	73,4	83,0					
(110)	4,105	4,155	4,172	4,202	4,221	4,266	4,250	4,210	4,326	4,358	4,418	4,501	8,222	8,193	8,072	7,964	7,924	7,830	(100)
																5,372	5,438	5,493	(001)
																4,529	4,560	4,585	(10 $\bar{1}$)
(200)	3,689	3,747	3,781	3,813	3,855					4,133	4,040	3,996	3,952	3,938	3,902	(200)			
(210)	2,952	2,984	3,017	3,045	3,050	3,210				3,257						3,232	3,226	(20 $\bar{1}$)	
(020)	2,461	2,482	2,482	2,482	2,480	2,481	2,480	2,483	2,423	2,472	2,631	2,617	2,671	2,714	2,739	3,158	3,125	(201)	
(310)	2,203	2,238	2,246	2,280	2,273					2,040	2,119	2,186	2,211	2,217				2,304	(301)
(220)	2,088	2,096	2,076	2,095	2,084					1,667	1,663			1,870	1,950			1,942	(40 $\bar{1}$)
(400)	1,846	1,882	1,894	1,931	1,934	1,984													
(320)	1,738	1,759	1,764																

Tableau 1: Evolution des constantes réticulaires des copolymères d'EVOH en fonction de la teneur en alcool vinylique [6]

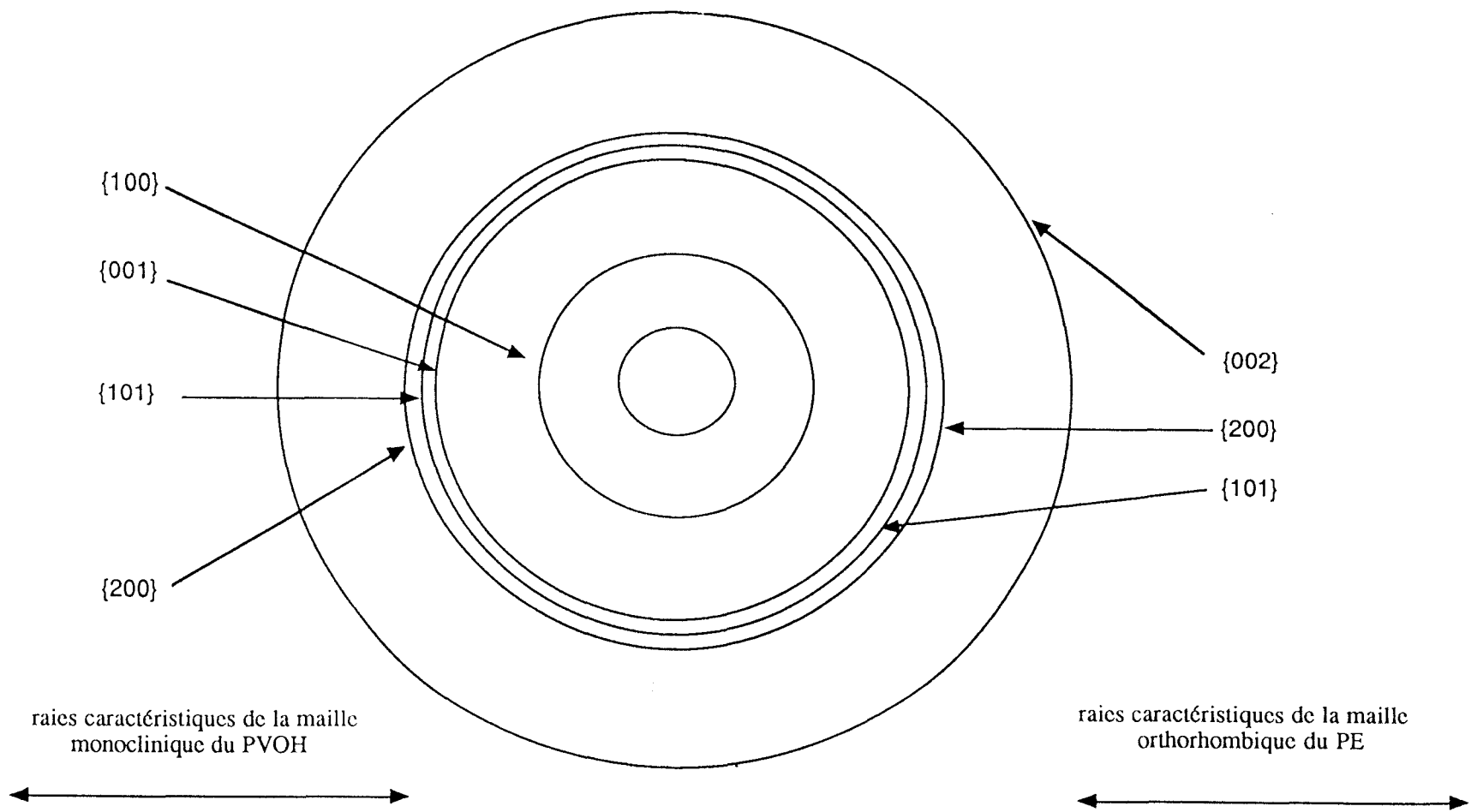


Figure II.1: Indexation des raies cristallines de l'EVOH non orienté

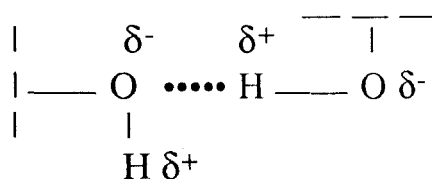
monoclinique qui prévaut dans ces copolymères. Une représentation de cette maille est illustrée sur la figure II.2 d'après le modèle de Bunn [4]. Dans cette schématisation, les atomes d'hydrogène sont trop petits pour être représentés, les groupes OH sont symbolisés par les atomes d'oxygène. Les paramètres cristallins spécifique à cette maille évoluent suivant les différentes compositions en éthylène [9]:

	a (Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	densité du cristal (g/cm ³)
PVOH (0% moles d'E)	7,830	2,531	5,493	92	1,344
EVOH (29% moles d'E)	8,018	2,533	5,335	92	1,213
EVOH (38% moles d'E)	8,075	2,533	5,228	92	1,174

Dans le système monoclinique de l'EVOH, l'axe des chaînes est l'axe b comme dans le PVOH [6,9].

II - 2/ Liaisons hydrogène

La présence du groupe OH dans les copolymères d'EVOH provoque la formation de liaisons hydrogène agissant sur de courtes distances (de l'ordre de 3 Å):



..... : liaison hydrogène

Les 'ponts' hydrogène peuvent se former entre les chaînes ou à l'intérieur d'une même chaîne. L'encombrement stérique dû aux groupes OH, et la plus ou moins grande facilité de formation de ces ponts, perturbent l'empilement des chaînes dans la direction latérale. Ces interactions engendrent une structure en 'feuillets' parallèle aux plans cristallographiques (100) [10,11].

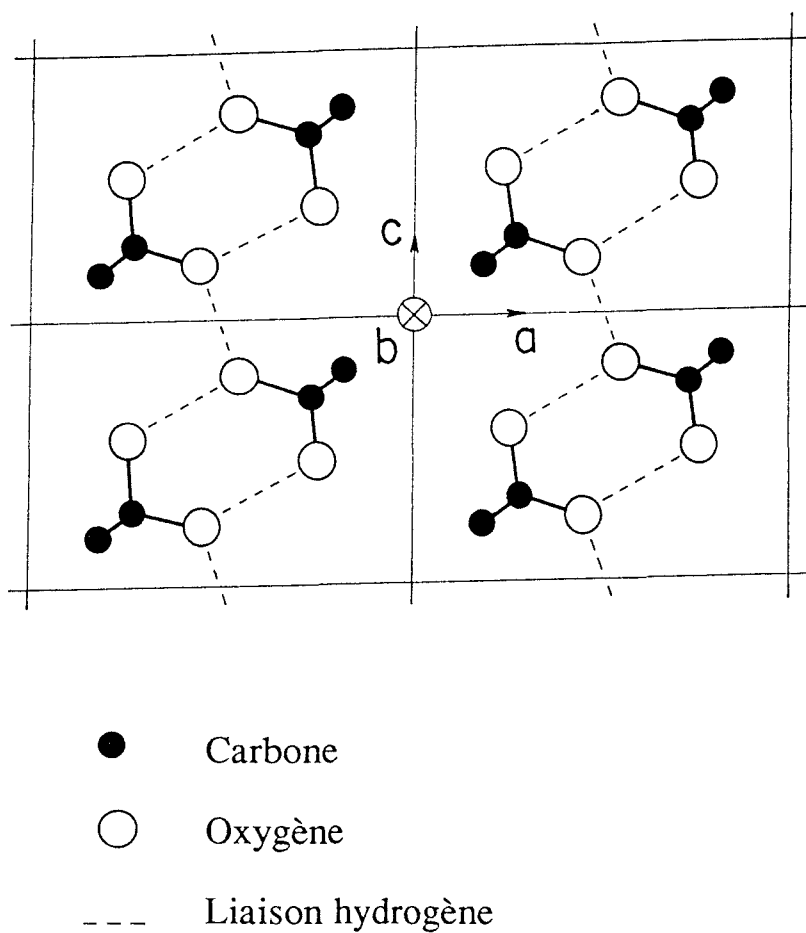


Figure II.2: Schéma de la maille monoclinique du PVOH
d'après Bunn [4]
(Projection suivant l'axe des chaînes b)

Les liaisons hydrogène sont principalement responsables de la forte cohésion inter et intramoléculaire dans les EVOH. Elles limitent fortement la mobilité globale des chaînes [12]. Ceci a pour conséquence bénéfique d'empêcher la diffusion de gaz comme le CO₂, le N₂, le He et l'O₂ dans le matériau (tableau 2). Cette qualité barrière émane des séquences alcool vinylique. La présence de l'éthylène dans les copolymères tend à réduire le nombre de ponts hydrogène, ce qui affaiblit les interactions inter-chaînes. Ceci permet notamment d'acquérir la ductilité nécessaire pour déformer les films. Pour des teneurs en éthylène allant de 27 à 44% en moles, les films d'EVOH sont étirables et leurs capacités barrière restent appréciables [7,13].

II - 3/ Sensibilité à l'eau

Les groupes hydroxyles sont susceptibles de former également des liaisons avec les molécules d'eau, notamment celles contenues dans l'air ambiant. C'est le PVOH qui à l'origine possède ce caractère hydrophile [14].

Dans les PVOH, l'eau réduit la formation des liaisons hydrogène. Il en résulte un amoindrissement des interactions inter-chaînes et ainsi une plus grande mobilité moléculaire. La diffusion des gaz dans le produit est alors favorisée. La perméabilité à l'oxygène peut être multipliée par 1000 voire par 5000 pour des échantillons possédant 95 % d'humidité [15].

La présence de l'éthylène dans les EVOH permet d'empêcher l'interaction entre les groupes OH et les molécules d'eau. L'éthylène réduit la sensibilité à l'humidité, qualité indispensable dans le domaine de l'emballage alimentaire. Pour des échantillons d'EVOH, ayant absorbé 100% d'humidité, la perméabilité à l'oxygène est 100 fois inférieure à celle des PVOH saturés en eau [15].

II - 4/ Propriétés viscoélastiques dynamiques

Sur la figure II.3 est rapporté le spectre viscoélastique dynamique du PVOH réalisé à une fréquence de 3,5 Hz. Ce spectre met en évidence l'existence de 3 relaxations communément nommées à partir des hautes températures: α , β , γ .

- La relaxation α , située autour de 120-160°C, correspond à des mobilités moléculaires dans le cristal [16-18]. Hong et Miyasaka [19] l'assimilent plutôt à des mouvements moléculaires au voisinage de

Polymères	P (cm ³ 20μm/m ² 24h atm)			
	O ₂	N ₂	CO ₂	He
PVOH	< 0,1	---	---	---
EVOH (32% moles d'E)	0,21	0,017	0,80	160
EVOH (44% moles d'E)	2,1	0,13	7,1	410
LDPE	12000	3100	42000	28000
PP orienté	3000	730	9100	-----
PET	54	8	110	3100
Nylon-6 orienté	38	12	205	2000

Tableau 2: Vitesse de transmission des gaz pour différents polymères à 25°C et à 0% d'humidité relative [7]

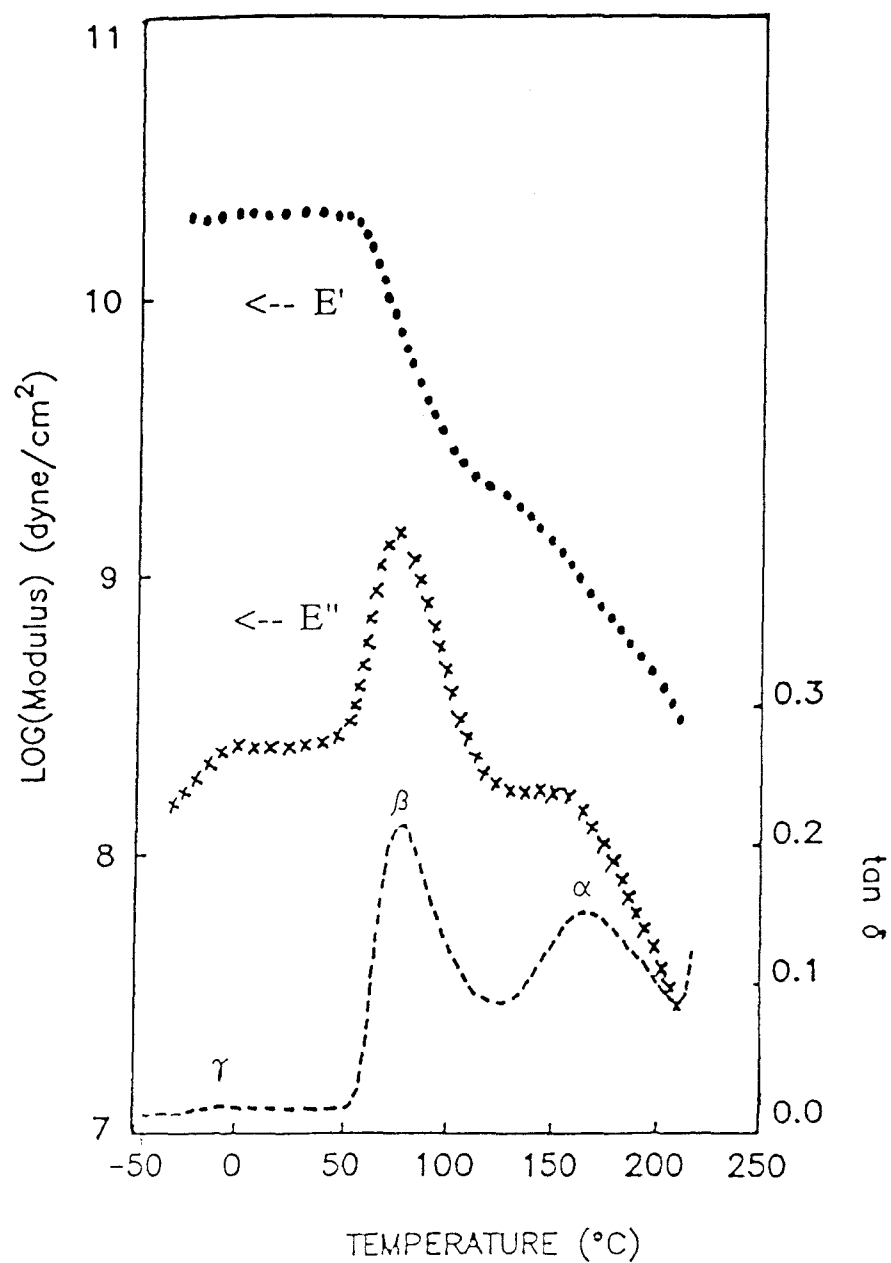


Figure II.3: Spectre viscoélastique dynamique du PVOH [16]

l'interface 'cristal-amorphe'. Sur la figure II.3, la chute modérée du module E' indique un caractère 'non coopératif' de cette transition. Cette relaxation α fluctue avec la déformation: son maximum se déplace vers les hautes températures à taux d'étirage croissant. Cet effet serait probablement dû à une variation de la taille et du degré de perfection des cristaux reflétée dans l'augmentation de leur point de fusion [16].

Il est à noter qu'au voisinage de cette transition sont observés de nombreux phénomènes physiques. Nakamae et al [20] observent vers 120°C une chute du module élastique associé aux plans (020). Elle serait probablement liée au changement brutal de la mobilité des chaînes dans les régions cristallines. En effet, au voisinage de 120°C des mobilités moléculaires axiales sont activées dans ces régions. La distance réticulaire relative à ces plans diminue avec un point d'inflexion autour de 120°C. Nagai [21] observe un changement brutal dans l'absorption infrarouge des bandes cristallines et non cristallines du PVOH à 120°C, causé par l'activation de mouvements de torsion des chaînes cristallines au dessus de cette température. Yano [22] constate dans l'étude des volumes spécifiques en fonction de la température un point d'inflexion au voisinage de 120°C. Shirakashi et al [17] montrent que les coefficients d'expansion thermique relatifs aux plans (200), (001) et (020) varient discontinument autour de 120°C. Ce phénomène serait provoqué par des mouvements moléculaires de rotation dans le cristal.

Dans les EVOH, la présence de l'éthylène perturbe l'agencement moléculaire des unités alcool vinylique, les liaisons hydrogène s'en trouvent réduites. L'interaction inter-chaînes est affaiblie, ce qui procure une plus grande mobilité moléculaire. Ceci contribue dans les régions cristallines de l'EVOH à activer la relaxation α à des températures inférieures à celles du PVOH. De même, il est à noter que l'activation de la transition α dans les EVOH s'accompagne de divers phénomènes physiques comme un début de fusion des cristaux observé en dilatométrie [9].

- *La relaxation β* , au voisinage de 60-85°C, correspond à la transition vitreuse, T_g , du PVOH [16,19]. Elle est associée à l'activation de mouvements micro browniens des segments de chaînes principales de la phase amorphe [23,24]. La chute importante du module E' observée sur la figure II.3 traduit un effet 'coopératif' de cette transition, c'est à dire un effet associé à des mobilités moléculaires se répercutant de proche en proche le long des chaînes amorphes. Tout comme la transition α , la transition β se décale également vers les hautes températures à taux d'étirage croissant. Quant à son amplitude, elle diminue fortement

pour les grandes déformations [16,19]. L'augmentation de la densité de la phase amorphe et de la cristallinité aux forts taux d'étirage expliqueraient cette diminution. Les interactions hydrogène présentes dans la phase amorphe du PVOH seraient également susceptibles d'expliquer ce phénomène. En effet, le renforcement important de ces interactions aux grandes orientations tendrait à limiter considérablement la mobilité globale des chaînes amorphes, et provoquerait ainsi une diminution de l'amplitude de la relaxation β et une élévation de la T_β .

Cette relaxation dans les zones amorphes se retrouve également dans les EVOH [23,24]. Pour des raisons analogues à celles citées ci-dessus, la présence de l'éthylène dans les copolymères d'EVOH permet l'activation de la transition β à des températures inférieures à celles du PVOH. Son énergie d'activation varie avec la composition en éthylène. Elle est de 138 Kcal/mol pour une teneur de 59,1% et de 93 Kcal/mol pour une teneur de 75,4% [23]. Il est à souligner que cette transition est affectée par la présence d'eau dans le copolymère: T_β diminue avec l'absorption d'eau. Cet effet de plastification par l'eau est bien connu dans les polymères à fortes liaisons hydrogène comme le Nylon-6 et le Nylon-12; pour ces polymères la transition vitreuse chute d'environ 30°C [23]. L'action des molécules d'eau permet la rupture des ponts hydrogène et l'atténuation des interactions inter-chaînes, ce qui contribue à favoriser la mobilité moléculaire des chaînes amorphes.

- *La relaxation γ* , aux environs de -20-0°C, est attribuée à des mobilités dans les séquences amorphes dont les ponts hydrogène intermoléculaires ont été rompus par les molécules d'eau absorbées dans le PVOH [23]. Elle se déplace vers les basses températures avec l'absorption d'eau. Son amplitude accrue par la présence d'eau traduirait une plus grande mobilité moléculaire, certainement liée à affaiblissement des interactions hydrogène. De même que les relaxations α et β , la relaxation γ est décalée vers les hautes températures lorsque la déformation croît [16].

Cette transition γ existe également dans les EVOH, mais à de plus basses températures [9,23,24]. Dans les copolymères secs, elle est inexistante. Son intensité augmente également avec l'absorption d'eau. Son énergie d'activation est d'environ 20 Kcal/mol pour une teneur en éthylène de 59,1% [23]. Starkweather [25] et Yoshida [26] attribuent cette relaxation γ dans les EVOH à des mouvements de groupes OH 'non liés'.

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES
- MATERIAU ETUDIE**

CHAPITRE - III
TECHNIQUES EXPERIMENTALES -
MATERIAU ETUDIE

III - A/ Techniques expérimentales

III - A - 1/ Préparation des échantillons

Pour l'étude concernant l'effet de l'eau, les échantillons sont conditionnés soit 24 heures dans une atmosphère parfaitement sèche, soit 24 heures dans une atmosphère saturée en eau à 25°C.

Pour l'étude concernant l'effet du recuit, les échantillons étirés non contraints sont placés entre deux plaques de verre ou deux feuilles d'aluminium, pour éviter qu'ils ne s'enroulent sous l'effet de la rétraction, puis chauffés dans une étuve régulant à $\pm 2^\circ\text{C}$.

Concernant les autres analyses, les échantillons sont conditionnés à l'air ambiant, ce qui équivaut à une atmosphère contenant environ 50% d'humidité.

**III - A - 2/ Analyse enthalpique différentielle
(AED)**

L'étude thermique est réalisée à l'aide d'un appareillage DSC 7 de Perkin Elmer. L'enceinte calorimétrique est purgée par un courant d'hélium ayant un débit proche de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Elle est munie d'un cryostat permettant de travailler à partir de température de l'ordre de -30°C . Les échantillons de masses comprises entre 1 et 10 mg sont enfermés dans des capsules d'aluminium serties. Une capsule d'aluminium vide constitue la référence.

Les mesures à la chauffe sont effectuées avec une vitesse de balayage en température de 10 ou $20^\circ\text{C}/\text{min}$ selon les phénomènes que l'on veut observer. L'étalonnage en température et en énergie est réalisé à l'aide d'échantillons de Zinc et d'Indium, de grande pureté, dont la température et l'enthalpie de fusion sont bien connues.

A cause de la dérive de la ligne de base dans le temps, les thermogrammes des échantillons sont systématiquement corrigés par soustraction de cette ligne, enregistrée dans les mêmes conditions mais avec une capsule vide.

Les enthalpies de fusion, ΔH_f , et de réorganisation cristalline, ΔH_r , mesurées sur les différents thermogrammes correspondent à l'aire du pic endothermique de fusion et du pic exothermique de réorganisation respectivement, le tracé de la ligne de base constituant la référence.

La transition vitreuse des échantillons, T_g , est déterminée par le point d'inflexion de la courbe au niveau du saut de capacité calorifique.

III - A - 3/ Analyse viscoélastique dynamique

L'étude dynamique des échantillons d'EVOH est réalisée à l'aide d'un viscoélasticimètre Rhéométrics RSA II, opérant en mode traction à différentes températures et à des fréquences allant de 0,01 à 10 Hz. L'amplitude constante de la sollicitation longitudinale est de $2,5 \cdot 10^{-4}$. Les dimensions de l'échantillon analysé sont: $L = 22$ mm, $l = 2$ à 5 mm, et $e = 50$ à 200 μm . Le logiciel de pilotage permet l'acquisition automatique des spectres de E' , E'' et $\tan \delta$.

III - A - 4/ Traction uniaxiale

L'étude de la traction uniaxiale est réalisée à l'aide d'une machine Instron munie de mors pneumatiques. Une chambre de régulation thermique permet d'effectuer des essais en température avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Les éprouvettes de traction uniaxiale sont en forme d'haltère afin de minimiser les effets de bords. La découpe des films est faite à l'emporte-pièce. Un système de marquage à l'encre, constitué de traits fins espacés de 1,5 mm, permet de relever la déformation finale sur les films étirés. Les éprouvettes ont une longueur utile $L_0 = 24$ mm et une largeur $l = 5$ mm. Elles sont étirées à des vitesses de traverse de 5, 50 et 100 mm/min, la vitesse initiale de déformation étant définie par $\dot{\epsilon}^0 = (v_{\text{traverse}}/L_0)$.

Les courbes contrainte-déformation sont présentées soit en terme de contraintes nominales définies par:

$$\sigma = F / S_0$$

où F est la force

et S_0 est la section initiale du film

soit en terme de contraintes vraies définies par:

$$\sigma = F(1+\epsilon) / S_0$$

où ϵ est la déformation subie par l'échantillon. Elle est définie par:

$$\epsilon = \Delta L / L_0$$

où L_0 est la longueur utile avant étirage
et ΔL est l'allongement homogène de l'éprouvette

L'élongation ou le taux de déformation est défini par:

$$\lambda = L'/L_0$$

où L' est la longueur après étirage

Au cours de l'étirage uniaxial, et dans l'hypothèse d'une déformation à volume constant, le champ des élongations s'écrit:

$$\lambda, 1/\sqrt{\lambda}, 1/\sqrt{\lambda}$$

III - A - 5/ Diffraction des rayons X aux grands angles

Les clichés de diffraction de rayons X aux grands angles sont réalisés sur des films plans de type Laüé. Le faisceau de rayons X est positionné normalement au plan de l'échantillon. On utilise le rayonnement K_{α} ($\lambda = 1,354 \text{ \AA}$) d'un tube à anticathode de cuivre, opérant sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA. Le rayonnement, sélectionné par un filtre de Nickel, est focalisé à l'aide de deux collimateurs d'entrée et de sortie de diamètre 0,3 mm, distants de 50 mm. La distance cliché de diffraction-échantillon est de 82 mm.

Les films d'EVOH analysés en diffraction X ont une épaisseur de 20 μm (films très étirés) à 200 μm (films non étirés). Pour les échantillons fortement étirés, on double ou triple en général l'épaisseur en superposant plusieurs couches appartenant à une même zone étirée, afin d'obtenir une intensité de diffraction correcte et comparable aux autres échantillons peu ou non étirés.

Les différentes réflexions observées correspondent à des angles de Bragg θ calculés à partir de la relation:

$$\tan 2\theta = D / 2L$$

où D est le diamètre de l'anneau de la réflexion $\{hk\ell\}$
et L est la distance échantillon-cliché de diffraction.
Ces angles sont donnés à 0,5° près.

III - A - 6/ Biétirage

III - A - 6/ a) Présentation du cadre

La déformation biaxiale des films d'EVOH est réalisée sur un cadre de biétirage prototype construit par la société Cellier, muni d'un four horizontal permettant de travailler à des températures comprises entre l'ambiante et 250°C. Le film d'EVOH est maintenu à l'aide d'un système de 40 pinces fixées à l'intérieur d'un cadre constitué de 4 pantographes (figure III.1). L'ensemble se déploie grâce à 2 vérins hydrauliques. Les différentes procédures sont commandées par un automate programmable. Cet appareillage permet d'atteindre une déformation biaxiale maximale de (7,5x7,5), à des vitesses de déformation comprises entre 1 mm²/s² et 66x66 mm²/s².

L'avantage de ce prototype est d'expérimenter le biétirage de matériaux polymères disponibles en petites quantités, un carré de 110 mm de côté suffit. A contrario, le biétirage industriel en mode séquentiel est réalisé en continu et nécessite des quantités de matières beaucoup plus importantes. Son principe est illustré sur la figure III.2. L'utilisation du prototype de Cellier va, d'une part, être un moyen d'étudier la réponse mécanique du matériau au cours de l'étirage biaxial, et d'autre part, être un moyen de caractériser les conditions expérimentales à employer pour réussir le biétirage industriel.

III - A - 6/ b) Mode de fonctionnement

Cet appareillage permet de travailler:

- en déformation biaxiale simultanée ou séquentielle dans les directions des deux vérins 1 et 2, le champ des déformations est alors:

$$(\lambda_1, \lambda_2, 1/\lambda_1 \times \lambda_2)$$

- en déformation uniaxiale planaire, c'est à dire en gardant une des dimensions constante suivant la direction 1 ou 2, le champ des déformations est alors:

$$(\lambda, 1, 1/\lambda)$$

- à vitesse de vérin constante

- à vitesse de déformation constante ou exponentielle

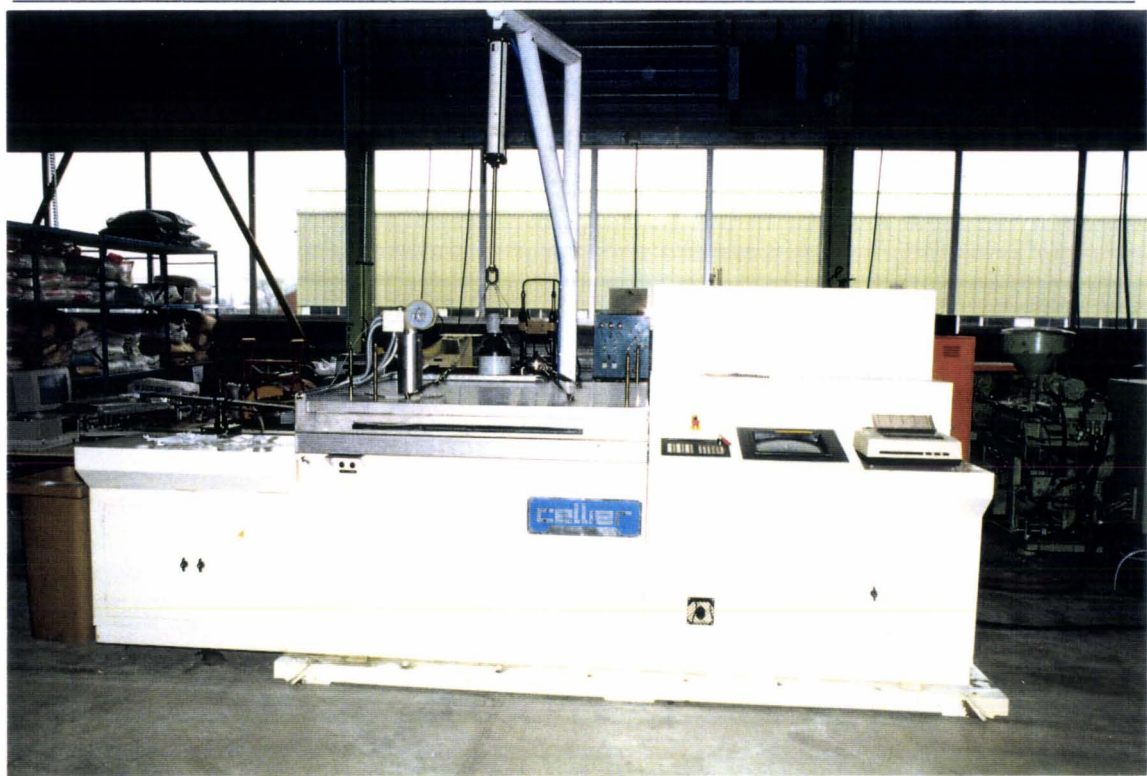


Figure III.1: Photographies de la biétireuse et du cadre de biétrage

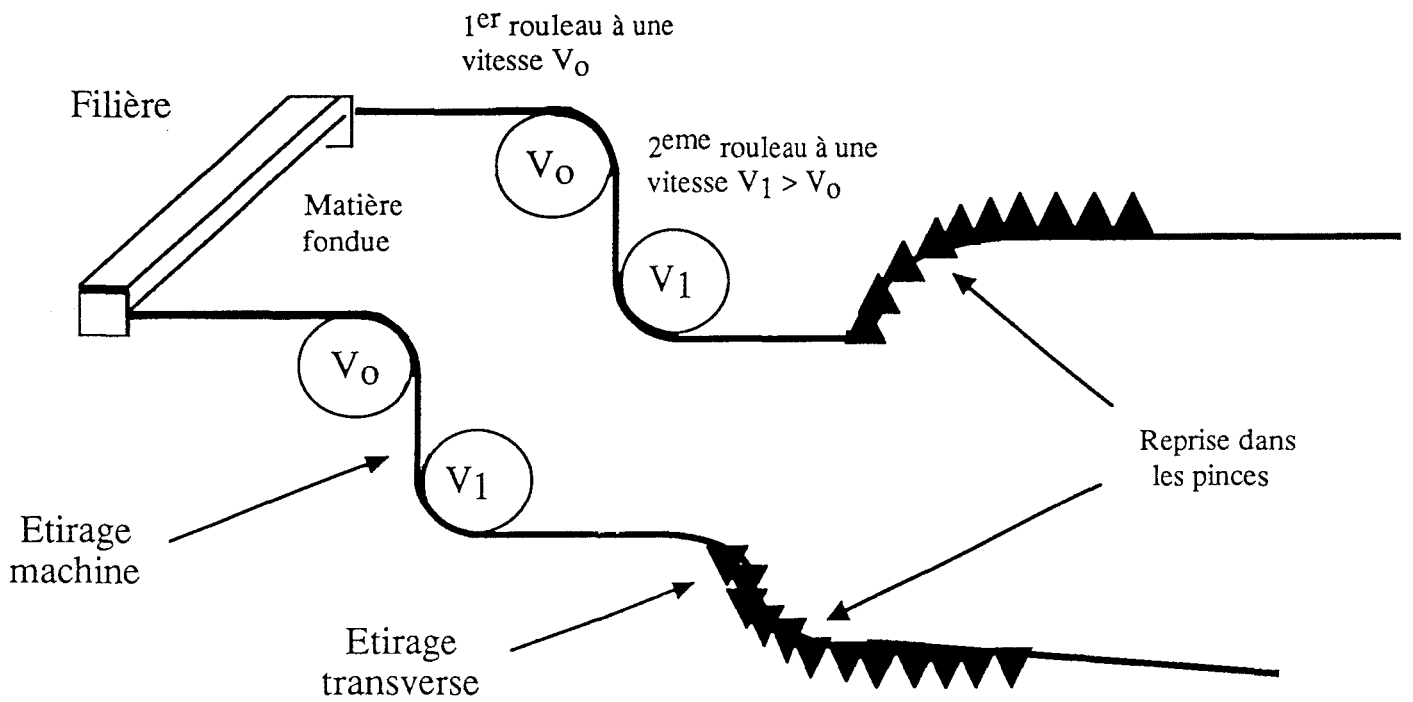


Figure III.2: Principe de fonctionnement du biétirage industriel

III - A - 6/ c) Préparation des échantillons

Les éprouvettes de biétirage sont des carrés 110x110 mm² découpés dans les films d'EVOH à l'aide d'une lame à température ambiante. Les défauts engendrés au cours de la découpe peuvent devenir des points d'amorçage de fissures au cours du biétirage. Pour limiter cet effet, les éprouvettes sont polies avant toute déformation. Un quadrillage 10x10 mm², tracé préalablement sur l'échantillon, permet de visualiser la déformation et son homogénéité après étirage.

Pour le biétirage de l'EVOH à haute température, des problèmes d'isolation thermique obligent à doubler l'épaisseur du film le long des pinces au moyen de renforts plastiques. Cette opération vise, d'une part, à isoler thermiquement le film des pinces trop chaudes, et d'autre part, à réduire le nombre de strictions locales susceptibles d'apparaître au niveau de ces pinces.

III - A - 6/ d) Procédure

1. Dans un premier temps, le four est mis en chauffe. Les deux parties horizontales composant l'enceinte thermique de la biétireuse sont munies de résistances électriques permettant d'atteindre la température désirée. L'ouverture verticale du four est possible grâce à sa partie supérieure mobile. Une régulation thermique satisfaisante nécessite un temps de chauffe assez long (2h pour monter à 80°C et 4h pour 120°C).

2. Une fois la régulation thermique obtenue, le four est ouvert et l'échantillon est chargé à l'aide d'un bras articulé qui permet d'amener le film de polymère dans les pinces du pantographe. Il est impératif d'exécuter cette opération rapidement afin de minimiser les pertes de chaleur.

3. Les 40 pinces pneumatiques fonctionnant sous une pression d'azote de 40 bars permettent de maintenir le film dans le cadre. Il est possible d'appliquer une légère prétension pour tendre le film si nécessaire. Le four est alors refermé: le chargement de l'échantillon est terminé.

4. Un temps supplémentaire est nécessaire à la régulation de la température du four. Deux soufflets chauffants situés de part et d'autre de l'échantillon permettent de stabiliser rapidement sa température.

5. Lorsque l'équilibre thermique est atteint. L'essai de biétirage est exécuté à la vitesse de vérin voulue.

6. L'échantillon déformé est refroidi quelques minutes à l'air libre avant d'être déchargé. Les pinces sont ensuite ouvertes pour permettre le dégagement de l'échantillon.

Le taux de déformation est mesuré grâce au quadrillage fait préalablement sur le film non étiré. Ce marquage permet de s'assurer également de l'uniformité du biétirage.

III - B/ Matériau étudié

L'étude porte sur un copolymère semi-cristallin d'EVOH contenant 44% en moles d'éthylène, présentant une densité spécifique de 1,14 et un indice de fluidité de 12 g/10 min à 210 °C sous une force de 2,16 kg. Il est produit au Japon par la société Nippon Gohsei et commercialisé sous le nom de Soarnol A. Ce polymère est initialement fondu à des températures proches de 230°C, puis extrudé sur une filière plate et refroidi sur un rouleau thermostaté aux environs de 90°C. Les films extrudés ont une épaisseur de 200 µm, ils présentent par endroits des inégalités d'épaisseur.

Les liaisons hydrogène inter et intra-chaînes présentes dans ce semi-cristallin lui confèrent une très bonne imperméabilité à l'oxygène [7,9,27]. Il possède également des propriétés optiques (transparence et brillance), des qualités barrière aux solvants et aux odeurs et une grande stabilité thermique. De plus, il est recyclable et biodégradable. Tous ces avantages font de lui le meilleur produit devant le PVDC [28] utilisé dans l'emballage alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Il s'intègre dans de nombreuses structures multicouches avec du PP, du PE, du polystyrène (PS) ou des polyamides (PA) pour aboutir à des produits variés (films, bouteilles, récipients, tubes etc...).

Lorsque cet EVOH est conditionné à l'air ambiant, il possède une cristallinité proche de 69%. Sa maille cristalline est monoclinique [6]. Elle correspond à celle du PVOH illustrée sur la figure II.2. Dans la structure de l'EVOH, l'axe des chaînes est l'axe b [6]. Les autres caractéristiques cristallines ont été détaillées au chapitre II.

III - B - 1/ Propriétés thermiques

Les caractéristiques thermiques de cet EVOH sont déterminées par analyse enthalpique différentielle. Les essais sont effectués à la chauffe dans la plage de température 20-220°C à une vitesse de balayage de 20°C/min. Les échantillons testés sont des rondelles planes de 200 µm d'épaisseur découpées dans les films non étirés.

Sur la figure III.3 sont rapportés les trois thermogrammes d'échantillons d'EVOH conditionné à l'air ambiant, saturé en eau, et sec. La prise en poids de l'échantillon gorgé d'eau est d'environ 5% par rapport au produit sec. L'examen de ces thermogrammes permet de relever deux caractéristiques communes:

- un saut de C_p positif, spécifique de la transition vitreuse du produit
- et - un pic endothermique étalé, spécifique de la fusion ultime des cristaux dans le polymère.

La présence d'eau dans les divers échantillons affecte les deux grandeurs associées, c'est à dire T_g et ΔH_f . C'est le caractère hydrophile émanant des motifs alcool vinylique qui est responsable de ces variations. Les résultats sont exposés dans le tableau 3.

- L'eau influence la transition vitreuse et la température de fusion de l'EVOH.

L'étude du tableau 3 montre que l'eau abaisse la température de transition vitreuse de 8°C par rapport à l'EVOH sec. Dans la phase amorphe, les molécules d'eau en interagissant avec les groupes OH réduisent la formation des liaisons hydrogène responsables de la forte cohésion du système. La mobilité moléculaire des chaînes en est accrue, il en résulte une chute de T_g . *La phase amorphe est plastifiée par l'eau.* Ce phénomène de plastification est relaté dans de nombreux travaux [25,29,30].

L'absorption d'eau contribue également à diminuer la température de fusion de l'EVOH sec:

- ≈ 2°C pour les échantillons conditionnés à l'air ambiant
- ≈ 5°C pour les échantillons saturés d'eau.

L'eau semble s'introduire également dans la phase cristalline de l'EVOH pour réduire le nombre total de ponts hydrogène intra-cristallins [7]. En se substituant aux ponts hydrogène, les molécules d'eau amoindriront la cohésion moléculaire inter et intra-chaînes dans le cristal, ce qui expliquerait la diminution de T_f . Dell et al [31] observent également une baisse de T_f pour un EVOH (38% moles d'E) ayant absorbé 30% d'eau.

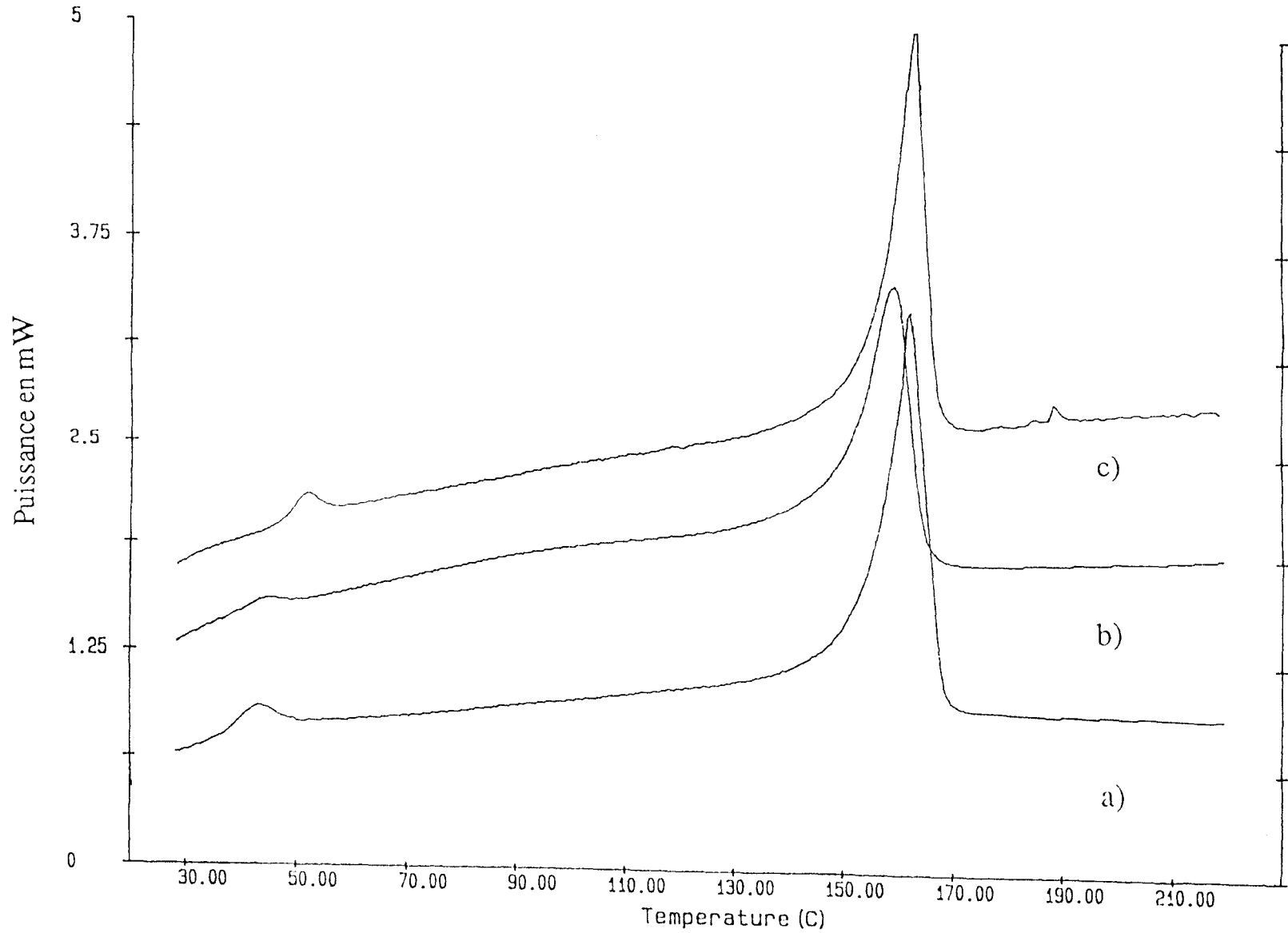


Figure III.3: Thermogrammes à la chauffe d'échantillons d'EVOH
a) conditionné à l'air ambiant; b) saturé en eau; c) sec

	Tg en °C	Tf en °C	ΔH_f en J/g
EVOH à T _{amb}	43 ± 2	163 ± 2	84 ± 5
EVOH saturé d'eau	43 ± 2	160 ± 2	110 ± 10
EVOH séché 24 h	51 ± 2	165 ± 2	72 ± 4
Après le 2 ^{eme} passage pour tous les échantillons	52 ± 2	163 ± 2	70 ± 4

avec T_f : température de fusion
T_g : transition vitreuse
 ΔH_f : enthalpie totale de fusion

Tableau 3: Caractéristiques thermiques de l'EVOH non étiré selon le conditionnement

- *L'eau influence les enthalpies de fusion.*

Lorsque l'échantillon d'EVOH est saturé d'eau, l'enthalpie de fusion, ΔH_f , augmente de: - 30%, en référence à l'échantillon conditionné à l'air ambiant

- 50%, en référence à l'échantillon sec.

Sur le thermogramme de la figure III.3 b), le pic endothermique de vaporisation d'eau situé vers 70-100°C et le pic de fusion des cristaux d'EVOH se chevauchent. Ceci conduit à une surestimation de ΔH_f . Apicella et al [29] évoquent la même situation pour d'autres copolymères d'EVOH saturés en eau.

Lorsque l'échantillon est conditionné à l'air ambiant, ΔH_f n'augmente que de 15% par rapport au produit sec. Sur le thermogramme de la figure III.3 a), l'endotherme dû à la vaporisation d'eau est fortement réduit.

D'après Yonezu [31], l'absorption d'eau favorise la cristallisation de l'EVOH, c'est le phénomène de 'cristallisation induite par l'eau'. La perte d'interactions hydrogène causée par l'eau facilite les mouvements micro browniens des groupes OH, et ainsi la mobilité moléculaire des chaînes. Ceci favorise la cristallisation du produit. D'autres polymères comme la cellulose non-cristalline connaissent également cet effet typique de 'cristallisation induite par sorption d'eau'.

Lorsque les trois types d'échantillons subissent un deuxième passage en AED, les thermogrammes résultants sont identiques à celui du produit sec, ce qui signifie que les hautes températures ont effacé l'effet plastifiant engendré par l'eau, comme le montrent également les travaux d'Apicella et al [29].

III - B - 2/ Propriétés viscoélastiques dynamiques

La figure III.4 représente le spectre viscoélastique dynamique réalisé à 1 Hz d'un échantillon d'EVOH. L'analyse de ce spectre permet de relever les 3 transitions α , β , γ , déjà évoquées au chapitre II.

La relaxation γ est observée à $-54 \pm 2^\circ\text{C}$. Elle est caractérisée par un maximum en $\tan \delta$ de faible intensité. Son existence est directement liée à la présence d'eau dans la phase amorphe [23].

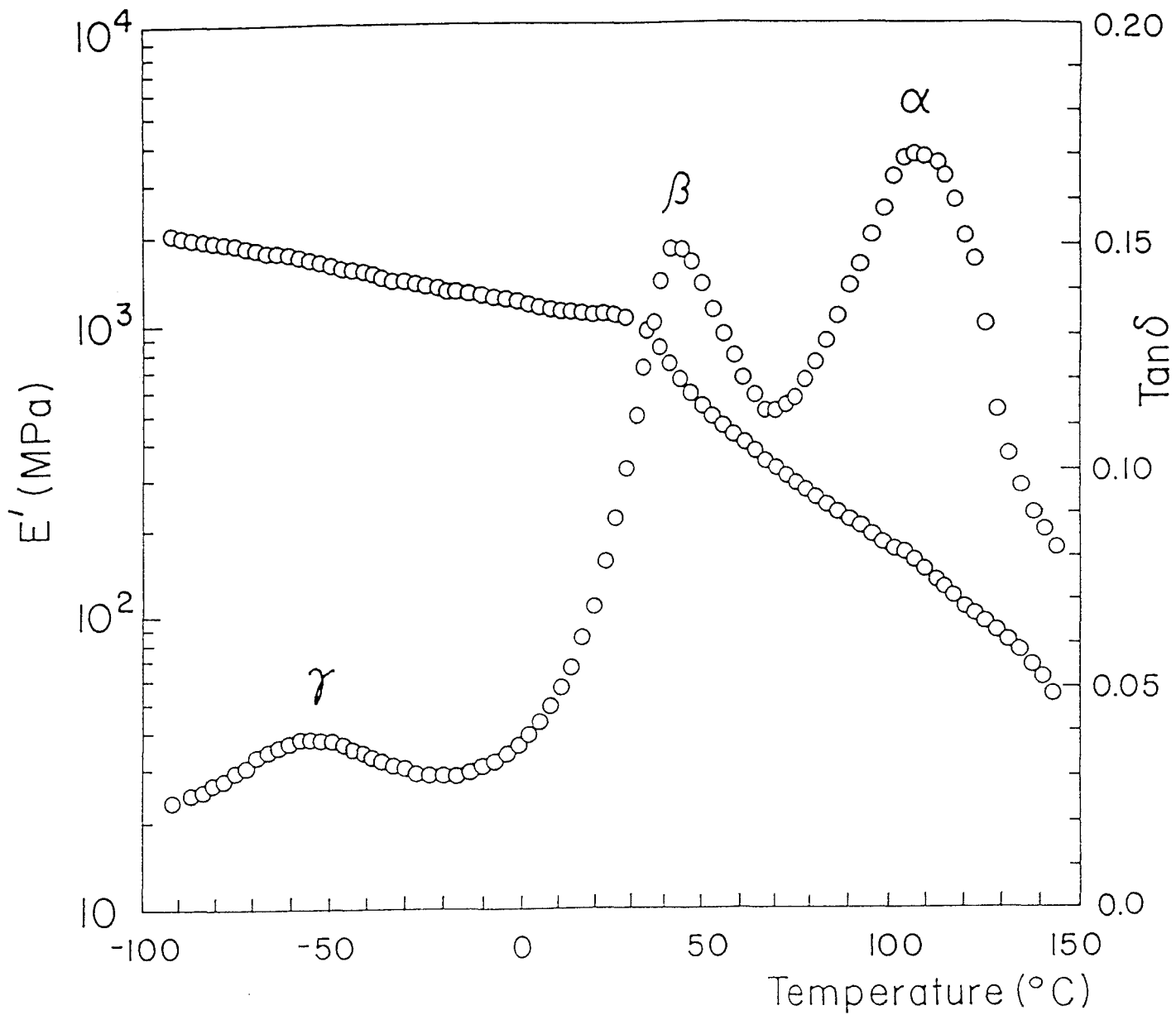


Figure III.4: Spectre viscoélastique dynamique de l'EVOH

La relaxation β , associée à la transition vitreuse de l'EVOH, est située à $43 \pm 2^\circ\text{C}$. La température T_β déterminée à cette fréquence coïncide avec la valeur de T_g mesurée en analyse enthalpique différentielle (tableau 3). Cette transition β se distingue par une chute rapide du module E' , révélatrice de l'aspect 'coopératif' des mouvements de chaînes activés à cette température.

La relaxation α est observée à $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Elle se traduit par un maximum en $\tan \delta$ de très forte intensité. La chute graduelle du module E' laisse présager le caractère 'non coopératif' de cette transition.

Toutes ces valeurs sont bien inférieures à celles observées dans le PVOH (figure II.3), les raisons en sont données au paragraphe II-4/.

ETUDE DE LA TRACTION UNIAXIALE

CHAPITRE - IV

ETUDE DE LA TRACTION UNIAXIALE

Pour comprendre l'aptitude limitée de l'EVOH au biétirage à haute température. Il est essentiel d'étudier en premier lieu les divers mécanismes de déformation qui sont mis en jeu au cours de l'étirage uniaxial.

IV - 1/ Comportement mécanique

Les films d'EVOH sont soumis à un étirage uniaxial dans la gamme de température 20-160°C à une vitesse constante de traverse de 100 mm/min, soit une vitesse de déformation initiale de $6,9 \cdot 10^{-2} \cdot s^{-1}$. Les courbes nominales contrainte-déformation sont représentées sur la figure IV.1.

- seuil de plasticité :

Aux faibles déformations $\lambda < 1,3$, les courbes $\sigma = f(\lambda)$ sont caractérisées par un seuil d'écoulement plastique fortement influencé par la température d'étirage. Cette dépendance en température est détaillée sur la figure IV.2 qui montre la variation de la contrainte vraie, σ_y . De l'ambiante à T_g , la décroissance rapide de σ_y témoigne d'une forte activation thermique de la plasticité, par suite de la libération progressive des mobilités moléculaires dans la phase amorphe. Au dessus de T_g , la décroissance est plus lente jusqu'aux environs de 90°C. La contrainte σ_y est ensuite quasi constante entre 90 et 115°C, puis chute graduellement jusqu'à être nulle au point de fusion.

L'explication de l'invariance momentanée de σ_y dans le domaine de température 90-115°C se trouve dans l'apparition de la relaxation viscoélastique α observée vers 110°C, dont l'origine est discutée au paragraphe II-4/. En effet, l'activation de mobilités moléculaires dans la phase cristalline, plus précisément des rotations par rapport à l'axe des chaînes, constitue une contribution additionnelle au potentiel de Peierls pour le glissement plastique. Ainsi, la diminution progressive de ce dernier avec la température croissante est compensée de façon temporaire par la superposition de la relaxation viscoélastique α . Une fois cette relaxation franchie, c'est à dire pour $T > 120^\circ\text{C}$, σ_y reprend sa décroissance normale.

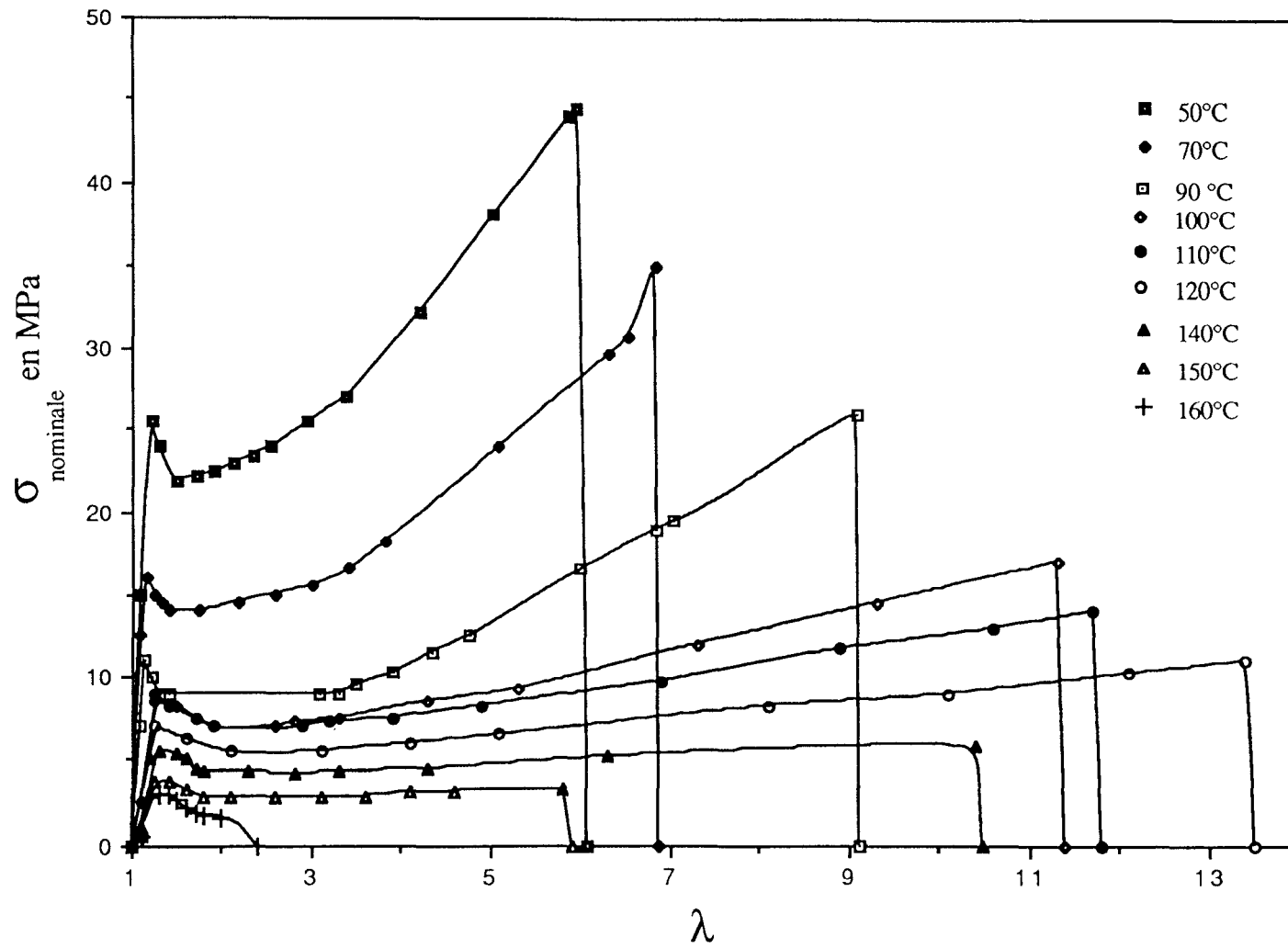


Figure IV.1: Courbes de traction de l'EVOH à différentes températures

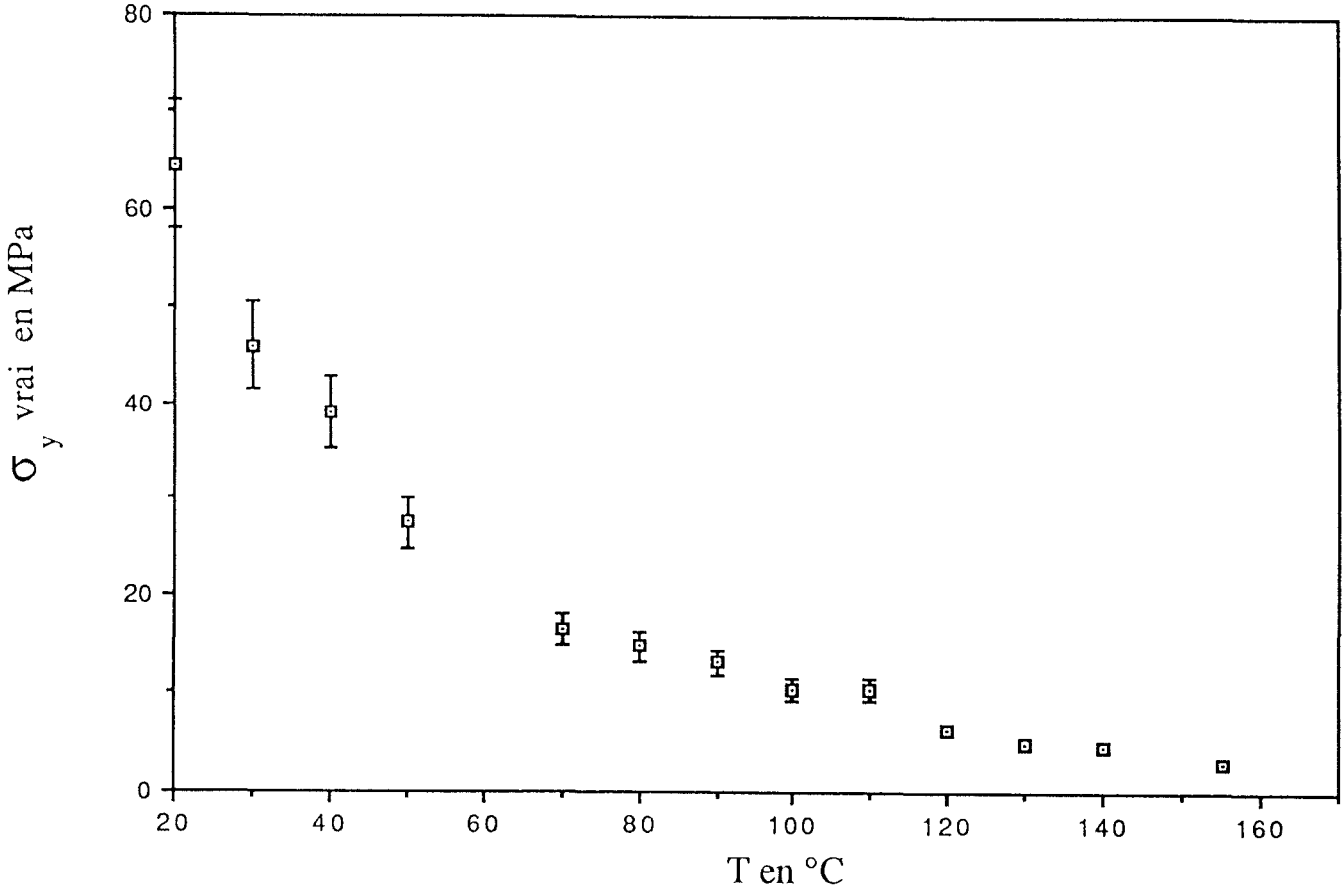


Figure IV.2: Influence de la température d'étirage sur le seuil d'écoulement plastique

Le changement brutal des pentes élastiques au dessus de 110°C, observé sur les courbes de la figure IV.1, s'explique également par l'activation de la relaxation α . Comme le montre Nakamae dans le PVOH [20], les mobilités moléculaires débloquées par cette relaxation α contribuent à faciliter le cisaillement des lamelles cristallines le long de l'axe b, d'où cette chute du module élastique au dessus de 110°C.

- zone d'écoulement plastique :

Les courbes $\sigma = f(\lambda)$ de la figure IV.1 sont également caractérisées par une zone d'écoulement dans le domaine $1,3 < \lambda < 3$ correspondant à la propagation de la striction. L'évolution avec la température de la contrainte plateau, σ_p , est semblable à celle de σ_y . Les mécanismes de déformation au seuil d'écoulement plastique sont identiques à ceux mis en jeu dans le processus de propagation de la striction, puisque cette propagation est la transposition de proche en proche d'un phénomène d'écoulement plastique hétérogène.

Néanmoins, dans cette zone d'écoulement, σ_p présente un effet de consolidation (ou pseudo plateau) pour $T \leq 70^\circ\text{C}$. L'explication réside dans le fait que dans le domaine de température de la transition vitreuse, les parties non déformées de l'éprouvette fluent considérablement et la phase amorphe se réarrange pendant le temps de l'étirage. La propagation de la striction est alors de plus en plus difficile, d'où l'effet de consolidation pour $1,3 < \lambda < 3$. Pour $T > 70^\circ\text{C}$, la propagation de la striction se fait sous contrainte σ_p constante car la phase amorphe est caoutchoutique et les temps de relaxation des mouvements moléculaires sont très faibles devant le temps de l'étirage.

- zone de consolidation :

Pour les taux de déformation $\lambda > 3$, on assiste à un phénomène de consolidation général quelque soit la température. Ce stade de déformation correspond à la fibrillation du matériau, sur laquelle nous reviendrons dans le paragraphe suivant. Néanmoins, il est à noter que cette consolidation s'affaiblit avec l'augmentation de la température. Parallèlement, on constate que la déformation dans la striction augmente progressivement pendant la propagation même de la striction. Pour $T > 120^\circ\text{C}$, la rupture de l'échantillon se produit alors que la striction ne s'est pas encore propagée à toute l'éprouvette. Ainsi, le taux de déformation local à la rupture, λ_{rupture} , représenté sur la figure IV.3 en fonction de la température, possède des valeurs supérieures à celles de la figure IV.1 pour $T > 120^\circ\text{C}$. De l'ambiante à T_g , λ_{rupture} est de l'ordre de 5. Entre T_g et 120°C , λ_{rupture} augmente fortement de 5,3 à 14; la plasticité de la phase cristalline devient importante, ce qui permet un fort dépliement des chaînes. Au dessus de 120°C , λ_{rupture} chute très rapidement de 14 à 0. Sur

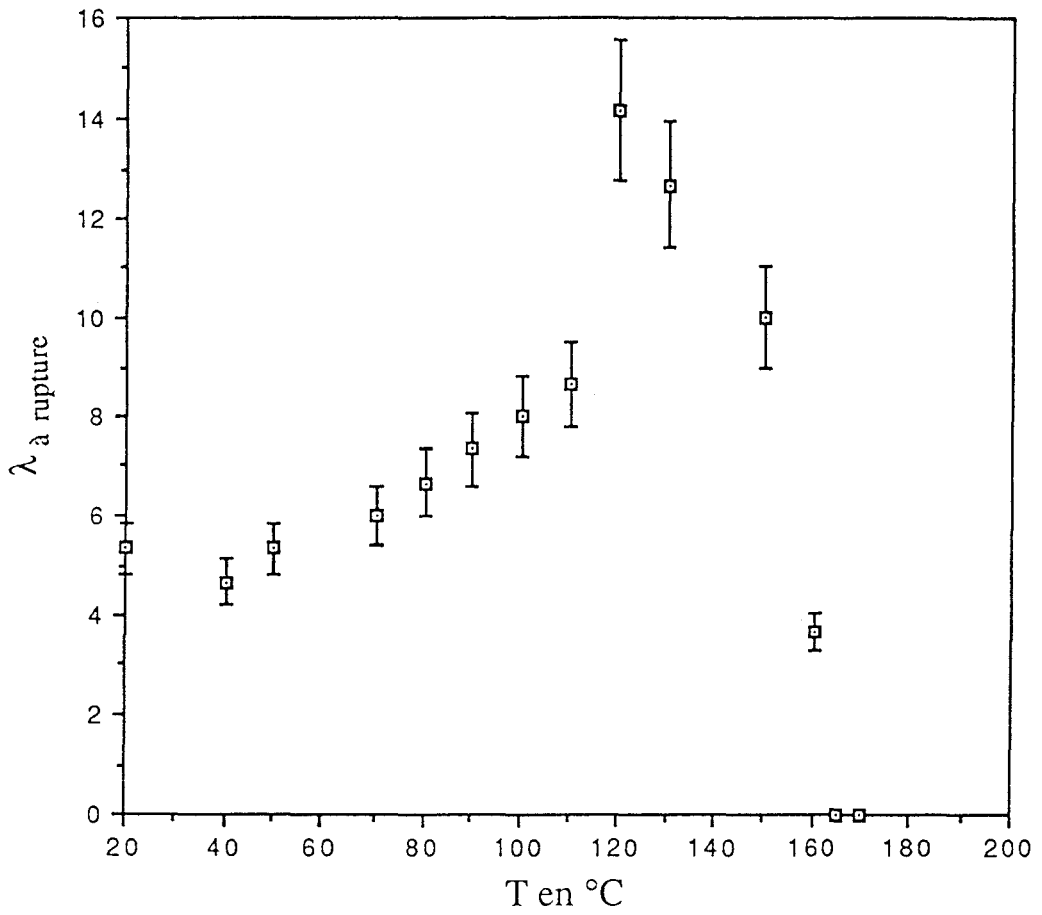


Figure IV.3: Influence de la température d'étirage sur l'élongation locale à rupture

la figure IV.1, cette zone de température correspond à une très faible consolidation du matériau. Les propriétés mécaniques de l'EVOH sont fortement atténuées au dessus de cette température.

Il apparaît donc que 120°C est une 'température clé' dans l'aptitude à l'étirage de l'EVOH.

IV - 2/ Comportement morphologique

La figure IV.4 illustre l'influence de la température sur le taux de déformation minimal à la propagation de la striction, λ_{\min} . Pour $30 < T < 100^\circ\text{C}$, $\lambda_{\min} = 4$ et la striction observée sur l'éprouvette est 'diffuse', comme l'illustre la photographie IV.5 a). La déformation est alors homogène dans l'échantillon. Entre 110 et 130°C, λ_{\min} a une valeur proche de 4,7. Au dessus de 130°C, λ_{\min} croît jusqu'à 8 puis chute brutalement lorsque le produit passe à l'état fondu. Au dessus de 120°C, les strictions observées sur les éprouvettes deviennent très 'localisées' (figure IV.5 b). La déformation de l'EVOH à haute température est hétérogène. Ces résultats sur la nature des strictions à basse et haute température permettent de souligner deux points importants:

- 1°/ la déformation de l'EVOH est homogène pour $30 < T < 100^\circ\text{C}$ et pour des taux $\lambda \geq 4$
- 2°/ la déformation de l'EVOH est hétérogène au dessus de 120°C.

Par ailleurs en optique, 120°C marque l'apparition d'un phénomène de 'fissuration' des films dans le sens de la traction. Sur des films fins et larges, ces fissures longitudinales se forment et se propagent dans les zones strictionnées des éprouvettes (figure IV.6 et IV.7 a). Elles sont initiées à partir de très petits défauts rectangulaires comme celui de la figure IV.7 b). Dans cette figure, la ligne noire horizontale représente l'épaule de la striction à partir de laquelle ce défaut semblerait émerger, il est à noter qu'à cet endroit le gradient de déformation est très important. Ce type de défaut se rencontre également dans des échantillons épais déformés au dessus de 120°C (figure IV.8 a). La déformation du matériau semble être accommodée par l'ouverture verticale de ces défauts. Sur cette figure IV.8, l'axe de traction est horizontal. Lorsque l'éprouvette est vue de profil, ces défauts donnent naissance à de véritables cavités étalées sur toute l'épaisseur de l'échantillon (figure IV.8 b).

Ce comportement particulier de la déformation plastique des films d'EVOH à haute température s'apparente à celui qui est rencontré dans les polymères amorphes. Ainsi, dans le PS, la sollicitation en traction en dessous de T_g engendre des défauts appelés 'crazes' ou 'craquelures',

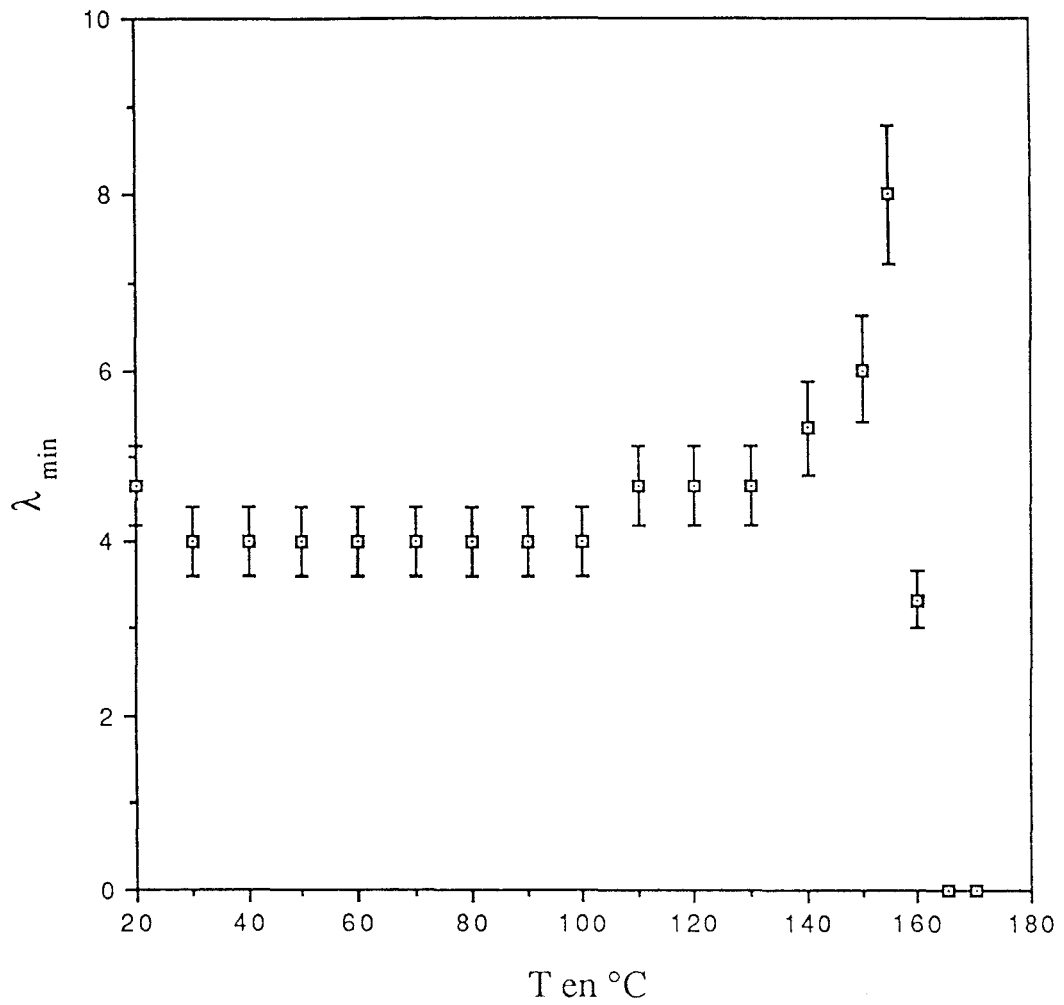


Figure IV.4: Influence de la température d'étirage sur l'élongation minimale nécessaire à la propagation de la striction

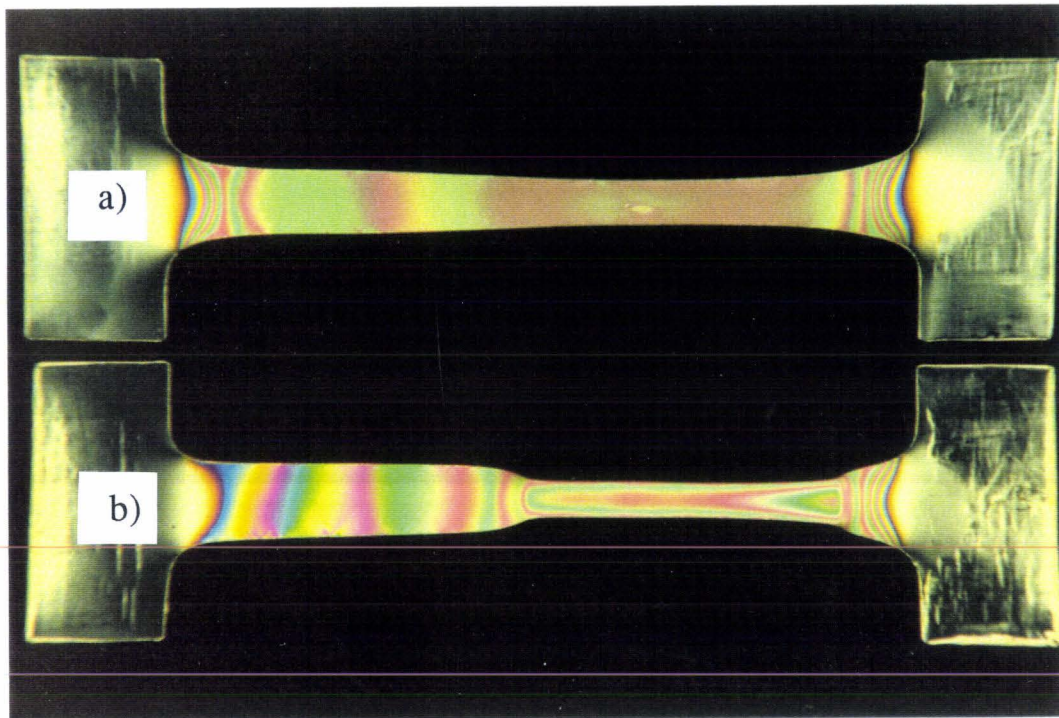


Figure IV.5: a) Striction diffuse développée dans un échantillon étiré à 90°C
b) Striction localisée développée dans un échantillon étiré à 140°C
(photographie prise en lumière polarisée)

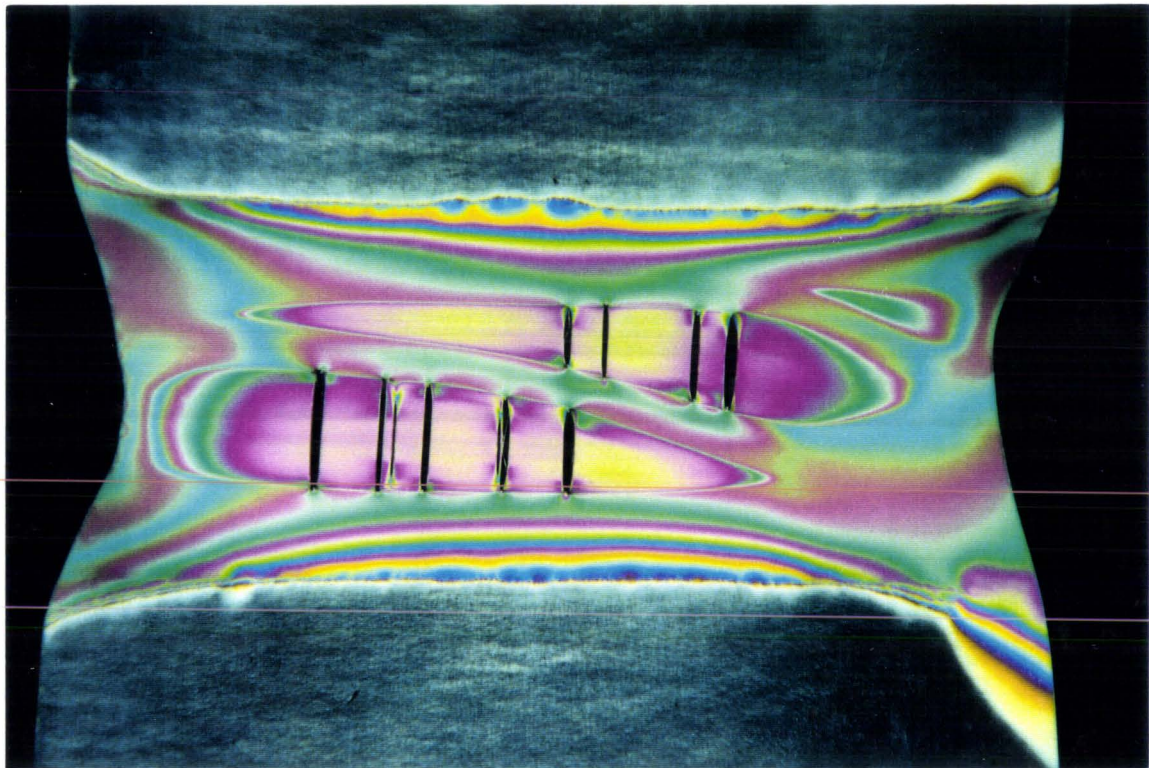
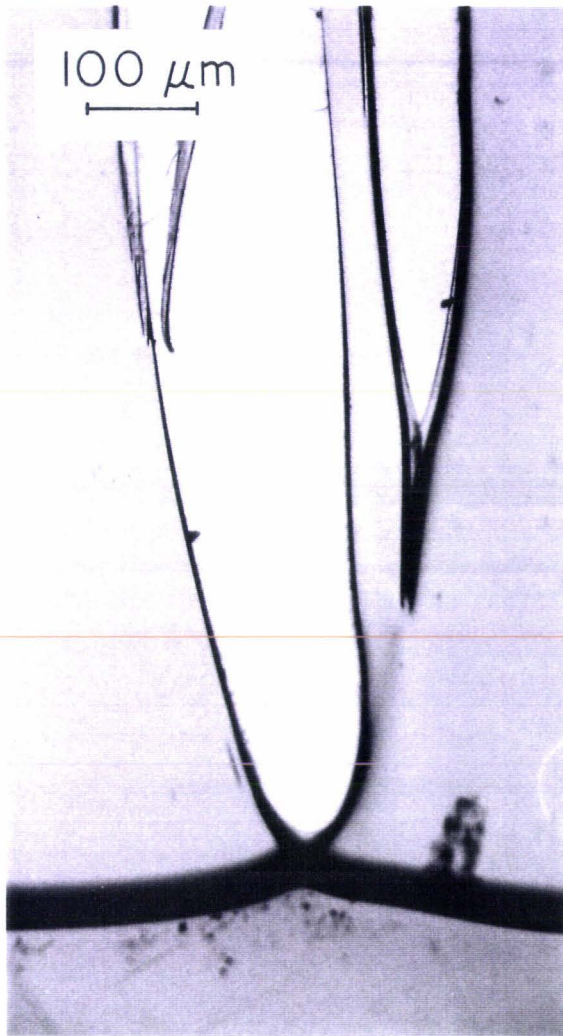
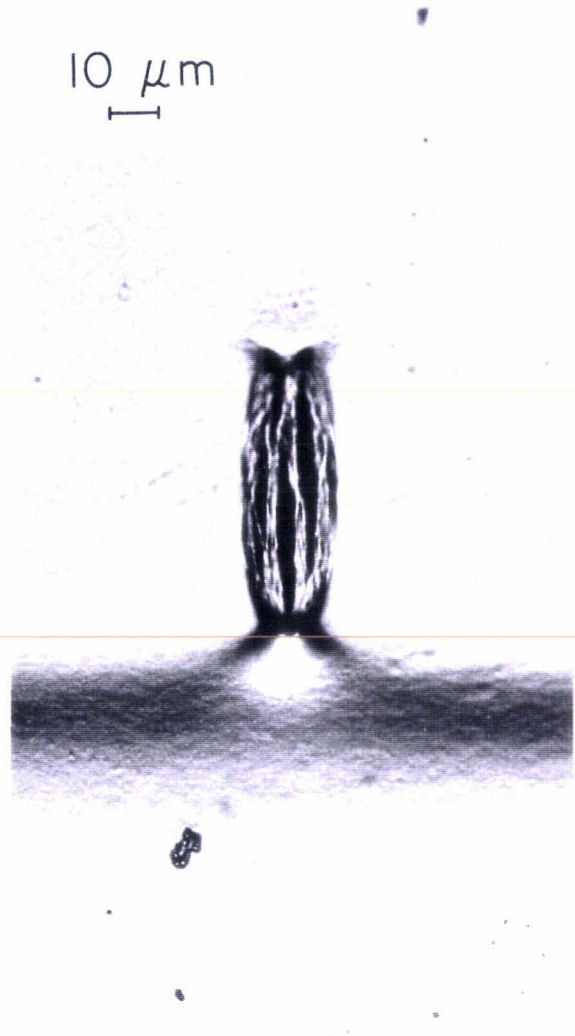


Figure IV.6: Phénomène de fissuration observé sur un film fin et large (photographie prise en lumière polarisée)

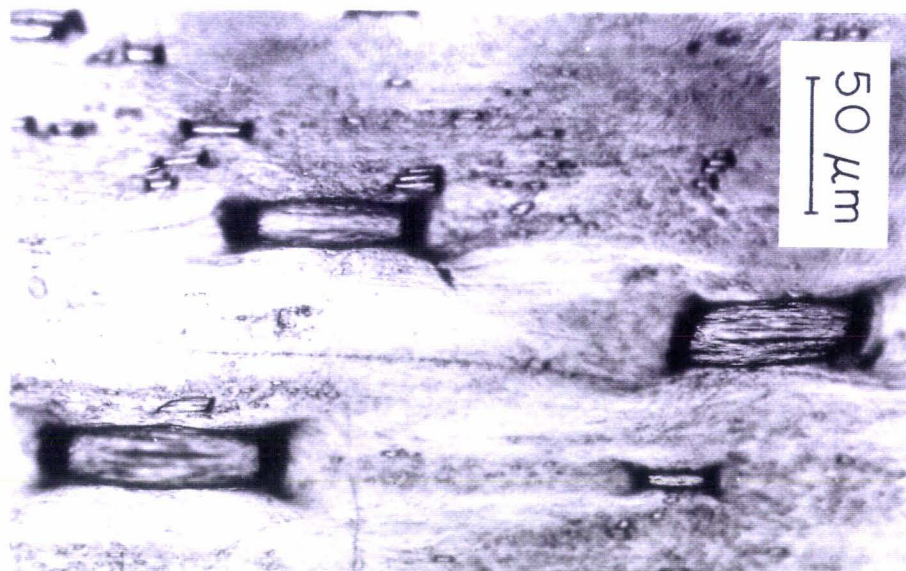


(a)

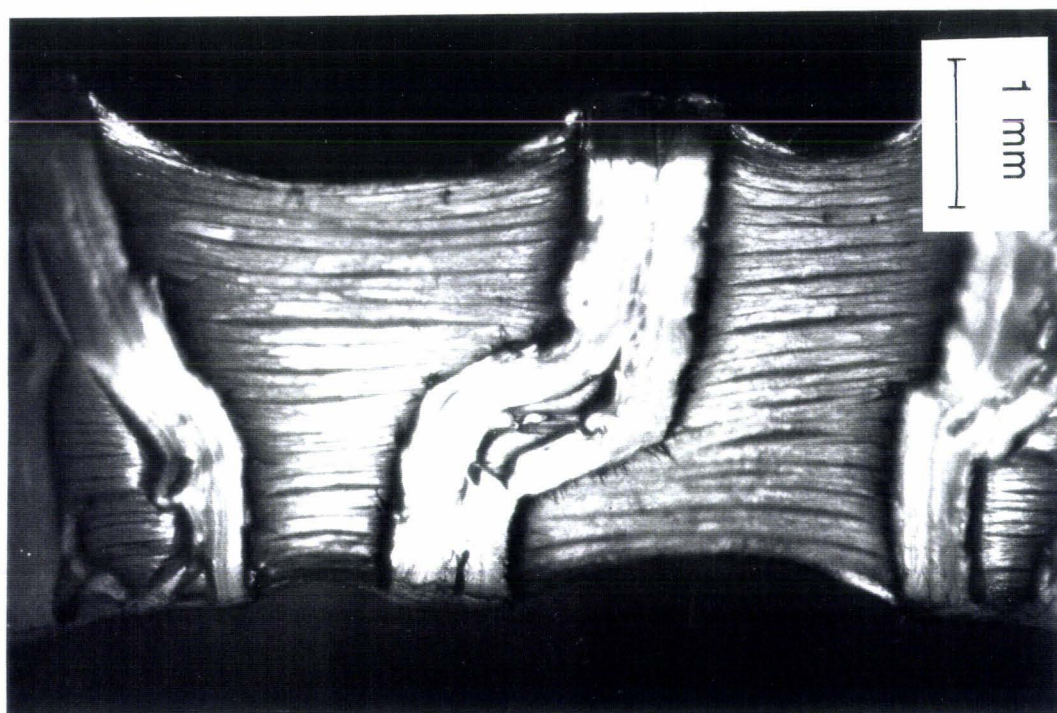


(b)

Figure IV.7: Défauts observés dans la striction



(a)



(b)

Figure IV.8: Défauts observés sur des échantillons épais
a) vue de face; b) vue de profil

caractéristiques du comportement fragile du matériau [32,33]. En augmentant la température d'étirage, ces défauts disparaissent et font place à des 'bandes de cisaillement' conduisant à une déformation de type ductile [34]. L'analogie morphologique entre les deux types de matériaux reste cependant limitée. En effet dans l'EVOH, ces 'craquelures' provoquent la fissuration et la rupture catastrophique des éprouvettes à haute température. De plus, au stade ultime de leur développement, les défauts observés dans l'EVOH se transforment en fissures longitudinales, contrairement aux crazes dont la rupture fibrillaire conduit à des fissures transversales [32,33].

Ces phénomènes de 'fissuration' dans les EVOH ont déjà été observés à des températures voisines de 150°C [7]. Cebe et Grubb [35] ont également constaté sur des gels de PVOH étirés à haute température (> 140°C), la présence de 'cavités allongées' inexistantes avant l'étirage.

IV - 3/ Evolution microstructurale

IV - 3/ a) Introduction

Il est bien connu dans les métaux que les plans de glissement ($hk\ell$) sont les plans les plus denses, et que les directions de glissement $[hk\ell]$ sont les directions les plus denses [36,37]. Par opposition aux métaux, les matériaux polymères sont constitués de liaisons covalentes le long des chaînes et d'interactions de type Van der Waals ou de liaisons polaires entre les chaînes. A $T > T_g$, la déformation des polymères semi-cristallins est gouvernée par la plasticité de la phase cristalline, la phase amorphe ne jouant qu'un rôle d'agent de transfert des contraintes sur le cristal. Les plans de glissement sont alors les plans de plus faibles interactions.

L'EVOH étudié ici adopte la structure cristalline monoclinique du PVOH dans laquelle les liaisons hydrogène engendrent une structure en 'feuillets' parallèle aux plans cristallographiques (100). Ces plans contiennent les liaisons hydrogène [4,10,11]. L'interaction entre ces 'feuillets' étant une interaction Van der Waals très faible suggérerait que les plans (100) sont les plans les plus à même de constituer le système de glissement durant le processus de déformation à l'état solide. Dans les Nylons, polymères à forte liaisons hydrogène également, les plans de glissement activés durant l'étirage sont effectivement les plans contenant les liaisons hydrogène [38].

D'après Peterlin et al [39-42], au cours de l'étirage uniaxial d'un semi-cristallin, les blocs ou lamelles cristallines subissent une rotation et un cisaillement le long de l'axe des chaînes. Ceci conduit à une orientation cristalline préférentielle et à la fragmentation des lamelles en petits blocs. Sous l'effet du dépliement des chaînes, ces fragments se réarrangent pour donner une structure en 'collier de perles' parallèle à l'axe d'étirage. L'axe des chaînes est alors dans la direction de traction. C'est le mécanisme de 'la transformation fibrillaire' illustré sur la figure IV.9 dans le cas précis d'un monocristal de PE. Peterlin a ensuite généralisé ce modèle à l'ensemble des semi-cristallins.

Durant la déformation, les chaînes sont extraites des lamelles puis recristallisent dans une structure identique à l'originale. Dans certains cas, la déformation peut changer l'arrangement cristallin et conduire à une 'transformation de phase cristalline' [43].

D'autres comme Flory [44] évoque une 'quasi-fusion' du cristal, au cours du processus de déformation à $T < T_f$, suivie d'une recristallisation.

IV - 3/ b) Analyse par diffraction X des micro-domaines cristallins

La figure IV.10 représente les clichés de diffraction X de films d'EVOH étirés à différents taux de déformation à 120°C. Dans cette figure, la verticale correspond à l'axe de traction. Ces clichés sont spécifiques également des films d'EVOH étirés au delà de 120°C.

Les différentes diffractions observées montrent que la déformation engendre des modifications sur l'orientation et l'organisation des domaines cristallins. A l'état isotrope ($\lambda = 1$), les clichés présentent les 4 anneaux concentriques suivants:

	{100}	{001}	{101}	{200}
2θ	10,5°	17,5 °	19,8°	21,3°
Intensité	faible	Très faible	Très intense	moyenne

Les plans de diffraction sont alors distribués aléatoirement, c'est à dire que les blocs cristallins n'ont pas d'orientation privilégiée. Au début de la déformation, les chaînes cristallines adoptent une orientation oblique par

Orientation approximative de la maille cristallographique du PE

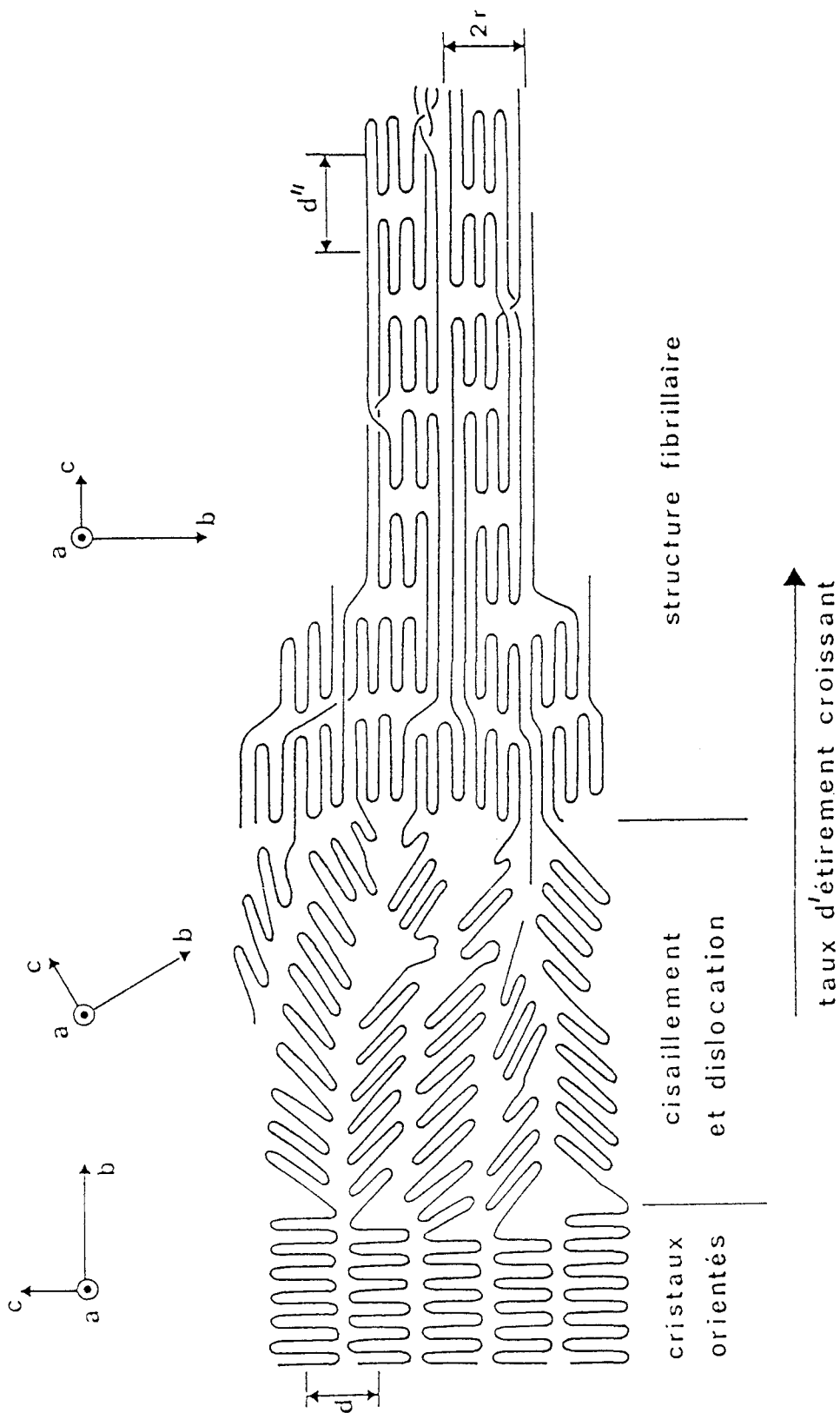


Figure IV.9: Modèle moléculaire de la transformation fibrillaire dans les polymères semi-cristallins d'après Peterlin [42] (d : période intercristalline, d'' : longue période de fibre, r : rayon des microfibrilles)

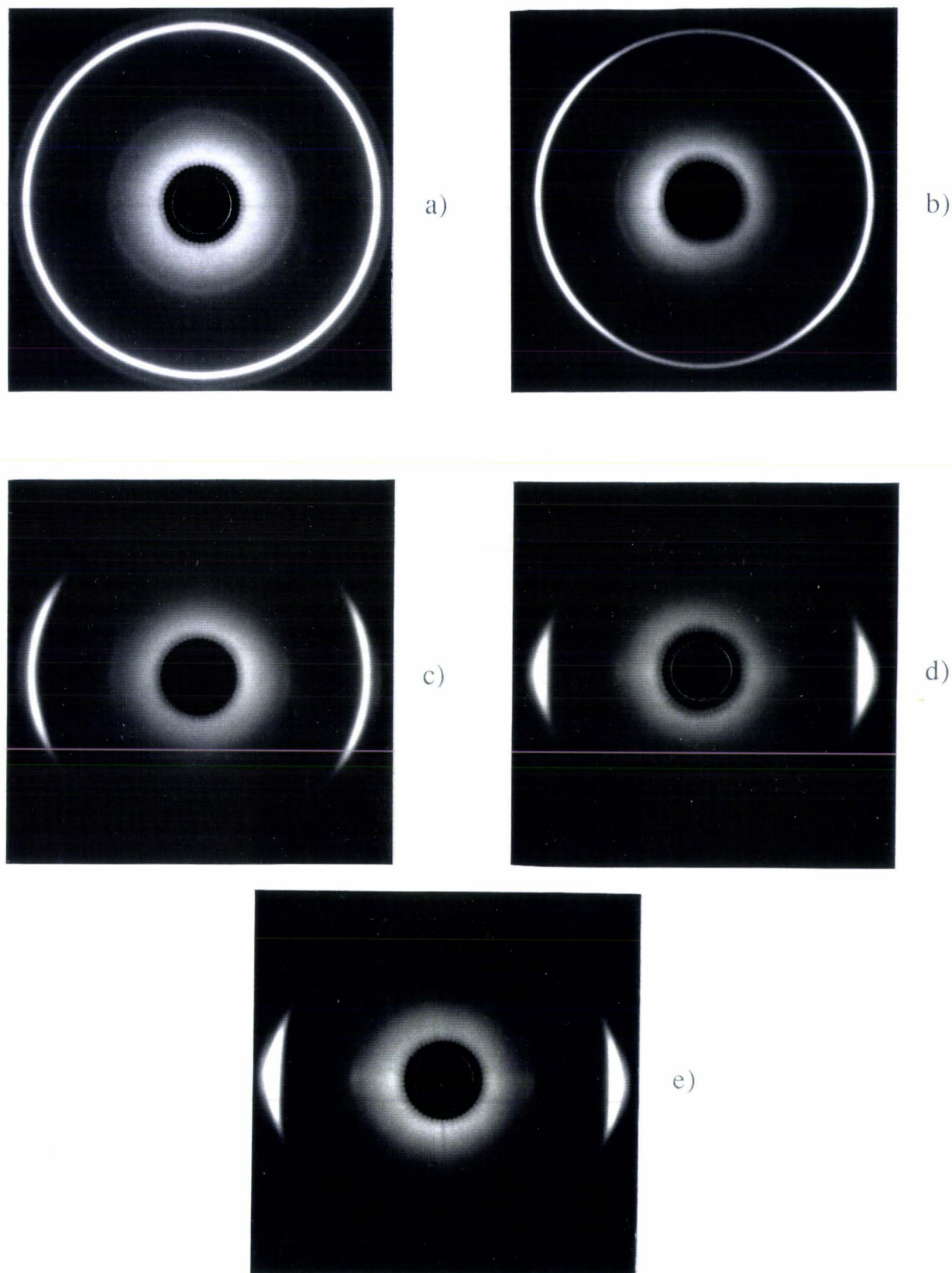


Figure IV.10: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 120°C
a) $\lambda = 1$; b) $\lambda = 1,3$; c) $\lambda = 2,7$; d) $\lambda = 3,3$; e) $\lambda = 4$

rapport à l'axe d'étirage. Les anneaux (101) deviennent des arcs principalement concentrés à un azimut de 60° (figure IV.10 c). A une étape plus avancée de la déformation ($\lambda > 3$), les arcs se concentrent sur l'équateur (figure IV.10 d et e). Les réflexions observées toutes du type $\{h0l\}$ indiquent que l'axe b, c'est à dire l'axe des chaînes, est dans la direction d'étirage, phénomène classique d'alignement des chaînes suivant l'axe de traction [45,46]. Le modèle de déformation décrit par Peterlin semble bien rendre compte de la déformation de l'EVOH à 120°C .

Sur la figure IV.11 sont rapportés les clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 80°C . Ces clichés sont caractéristiques également des films étirés sur la plage de température $40\text{-}100^\circ\text{C}$.

A 80°C et aux $\lambda < 4$, les changements d'orientation cristalline observés s'inscrivent bien dans le modèle de Peterlin. Par contre à $\lambda = 4$, ce modèle n'explique pas la disparition définitive des réflexions $\{100\}$, $\{001\}$ et $\{200\}$, ni l'apparition d'une nouvelle tache équatoriale diffuse située à $2\theta = 18,5\text{-}20^\circ$.

En dessous de 100°C à $\lambda = 4$, la perte des réflexions $\{100\}$, $\{001\}$ et $\{200\}$ reflète une désorganisation du cristal suivant l'agencement latéral des chaînes. Ces observations microstructurales suggèrent qu'une 'transformation de phase' induite par la déformation s'opère au sein même de la structure cristalline.

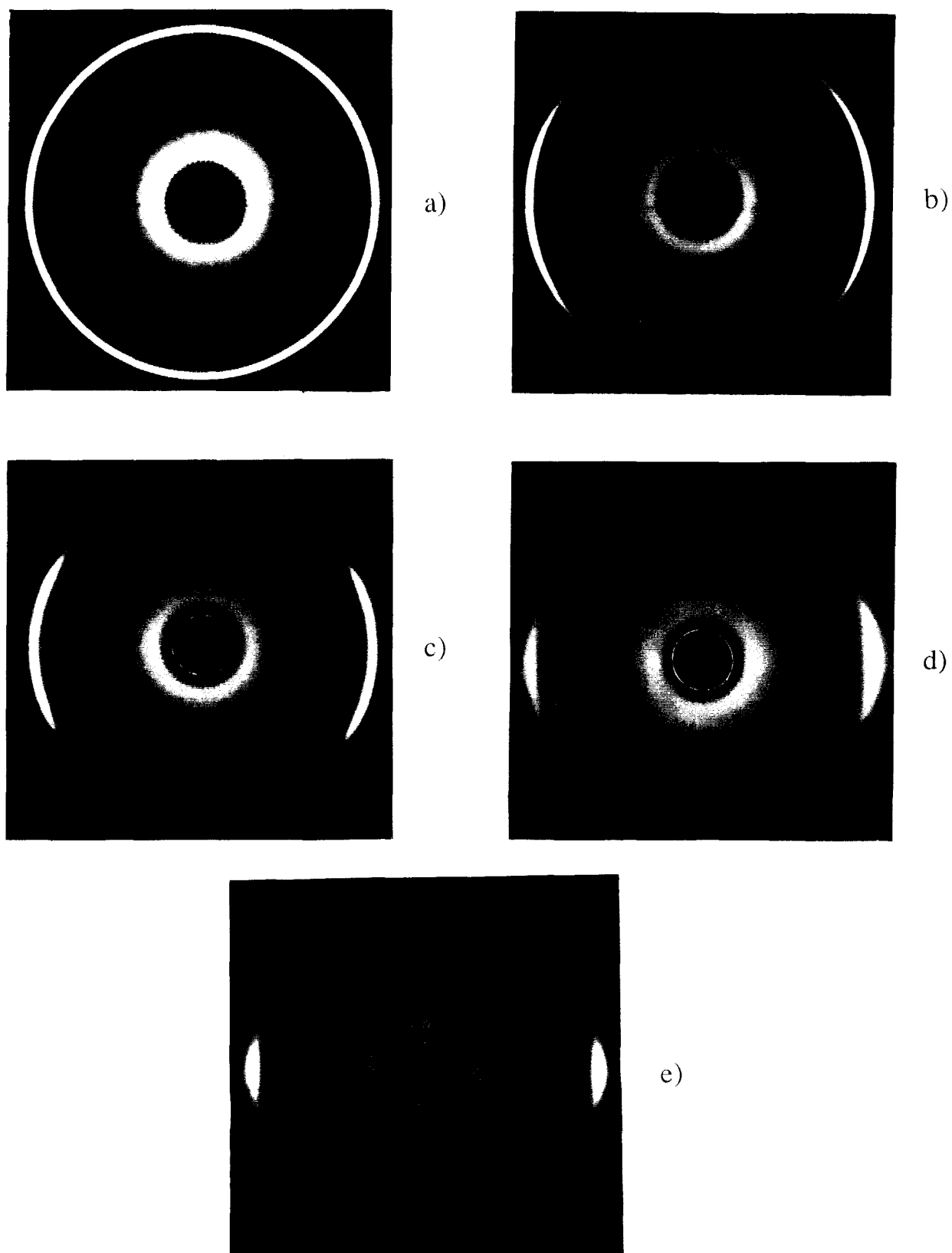


Figure IV.11: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 80°C
a) $\lambda = 1$; b) $\lambda = 1,3$; c) $\lambda = 2,7$; d) $\lambda = 3,3$; e) $\lambda = 4$

- Le seuil d'écoulement plastique, la contrainte plateau et la déformation à rupture sont fortement influencées par la température d'étirage. Un comportement critique est observé vers 110°C.
- Au dessus de 120°C, des 'craquelures' longitudinales apparaissent sur les éprouvettes et conduisent à une fissuration suivant l'axe de traction.
- Sur une plage de températures [30,100°C], la déformation des films d'EVOH s'opère de manière homogène pour des taux $\lambda \geq 4$.
- Le modèle de déformation de Peterlin décrit bien les changements d'orientation des plans cristallographiques et les modifications structurales qui se produisent dans la phase cristalline de l'EVOH à 120°C et au delà.
- A $T \leq 100^\circ\text{C}$ et à $\lambda = 4$, l'ordre latéral des chaînes cristallines est affecté par la déformation.

**TRANSITION ORDRE-DESORDRE
INDUITE
PAR LA DEFORMATION**

CHAPITRE - V

TRANSITION ORDRE-DÉSORDRE INDUITE PAR LA DÉFORMATION

L'analyse structurale faite au chapitre IV montre qu'à 80°C la déformation engendre des modifications dans l'orientation des chaînes cristallines, et au delà d'un certain taux d'étirage une désorganisation du cristal. A 120°C, la forme cristalline organisée de l'EVOH, c'est à dire monoclinique, est conservée au cours de l'étirage.

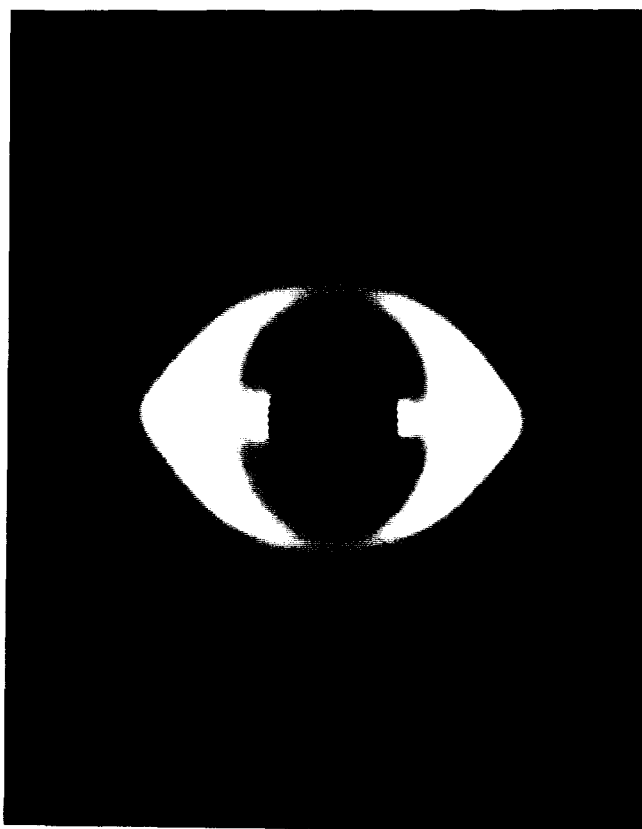
Nous avons montré également au chapitre IV que sur la plage de température 30-100°C, et pour une élongation minimale de 4, les films d'EVOH se déforment de manière homogène. A haute température (> 120°C), la déformation est caractérisée par un phénomène de 'fissuration' conduisant rapidement à la rupture catastrophique des films et à la chute des propriétés mécaniques de l'EVOH.

La transformation de phase qui s'opère dans le cristal à basse température semblerait contribuer à la ductilité des films d'EVOH. L'objet de ce chapitre V est d'apporter des éclaircissements sur la nature de cette phase cristalline désordonnée et sur les conditions critiques de sa formation.

V - 1/ Mise en évidence de la 'transition ordre-désordre'

V - 1/ a) Manifestation microstructurale de la transition - Analyse de la diffraction X

Les clichés de la figure IV.11 montrent que lorsqu'un film d'EVOH est étiré à 80°C, les réflexions {100}, {001} et {200} tendent à disparaître et la réflexion {101} tend à s'élargir au fur et à mesure que la déformation croît. Pour $\lambda = 4$, il ne subsiste qu'une seule tache diffuse positionnée à un angle de Bragg $2\theta = 18,5-20^\circ$. La largeur de cette tache par rapport aux raies cristallines précédentes indique une perte de l'ordre cristallographique dans le plan de base de la maille monoclinique de l'EVOH. Il s'établit une fluctuation de la distance moyenne entre les chaînes. Cette perte d'ordre n'est pas pour autant une 'amorphisation' du matériau. En effet, le cliché de la figure V.1 montre que la strate d'ordre 1 relative aux réflexions {h1l} conserve un caractère d'ordre cristallin. Rappelons ici que l'axe des chaînes est l'axe cristallographique b dans la maille monoclinique de l'EVOH. Une perte d'ordre s'opère dans



<--- strate d'ordre 1

Figure V.1: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH étiré à 80°C
(premier et deuxième ordres de diffraction)

NB: la strate d'ordre 0 est saturée

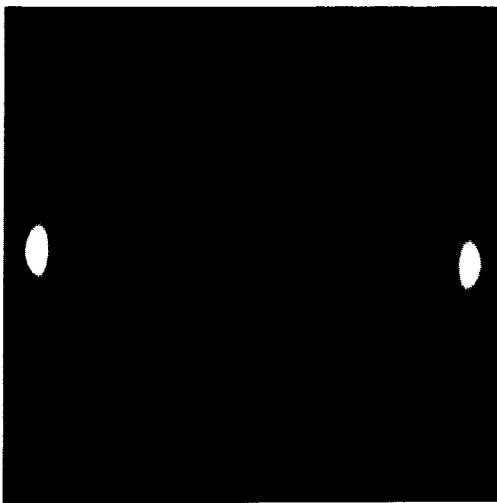
l'agencement latéral des chaînes mais un ordre cristallin partiel est conservé. On peut qualifier à priori cette transformation cristalline de 'transition ordre-désordre' comme cela a été proposé dans le cas du polypropylène isotactique (iPP) qui subit une transformation semblable sous l'effet d'une déformation en compression équibiaxiale [47,48].

La figure V.2 représente les clichés de diffraction d'échantillons étirés à 80°C à des taux $4 < \lambda \leq 6,7$, $\lambda = 6,7$ correspondant à la rupture des échantillons. Ces clichés indiquent clairement l'existence d'un arc unique diffus situé à un angle de Bragg $2\theta \approx 20^\circ$, caractéristique du cristal d'EVOH désorganisé. Pour $\lambda = 6,7$, cette réflexion diffuse se concentre davantage sur l'équateur indiquant une orientation croissante des chaînes avec l'étirage, et s'élargit aux angles $18,5 < 2\theta < 21,5^\circ$ indiquant, cette fois-ci, un désordre croissant avec la déformation. Les clichés de la figure V.2 sont spécifiques également des films étirés entre 40 et 100°C. A basse température et aux taux de déformation $\lambda > 4$, il ne subsiste aucune raie cristalline propre au cristal originel d'EVOH: *toute la phase monoclinique ordonnée se transforme en phase désordonnée sous l'action de la déformation*. L'état déstructuré résultant pourrait être défini par un arrangement hexagonal puisqu'une seule famille de plans diffracte.

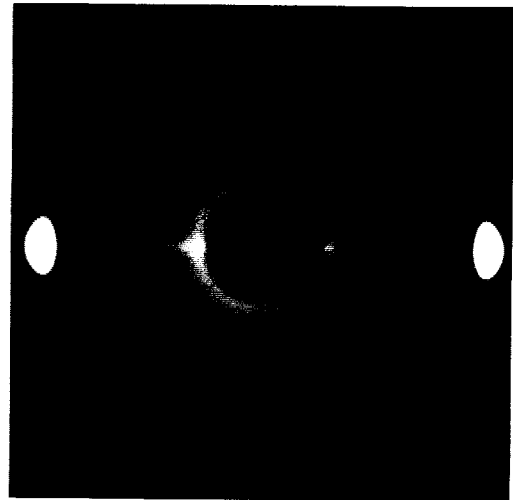
La présence des 4 raies cristallines {100}, {001}, {101} et {200} observées sur les clichés de diffraction de la figure IV.10 montre que pour une température d'étirage de 120°C la phase cristalline monoclinique de l'EVOH conserve son intégrité jusqu'aux taux $\lambda = 4$. Pour des taux $\lambda \geq 4,7$ (figure V.3), les réflexions {101} et {200} laissent place à une tache diffuse identique à celle observée à 80°C, mais cette fois-ci la persistance nette de la raie {100}, spécifique de la phase monoclinique, indique *la coexistence des deux structures ordonnée et désordonnée à 120°C*. La mise en évidence de la raie {001} aux taux d'orientation élevés ($\lambda > 6$) confirme la persistance de cette phase cristalline ordonnée à 120°C.

Pour des températures d'étirage supérieures à 130°C, les clichés de diffraction présentent uniquement les 4 raies cristallines de la phase monoclinique ordonnée quelque soit le taux de déformation. Ceci indique que la déformation n'induit pas de changement de phase cristalline au delà de 130°C.

L'ensemble des observations structurales rapportées ci-dessus en fonction de la température suggère l'existence d'une température critique



a)



b)

Figure V.2: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 80°C
d'un taux a) $\lambda = 5,3$, b) $\lambda = 6,7$

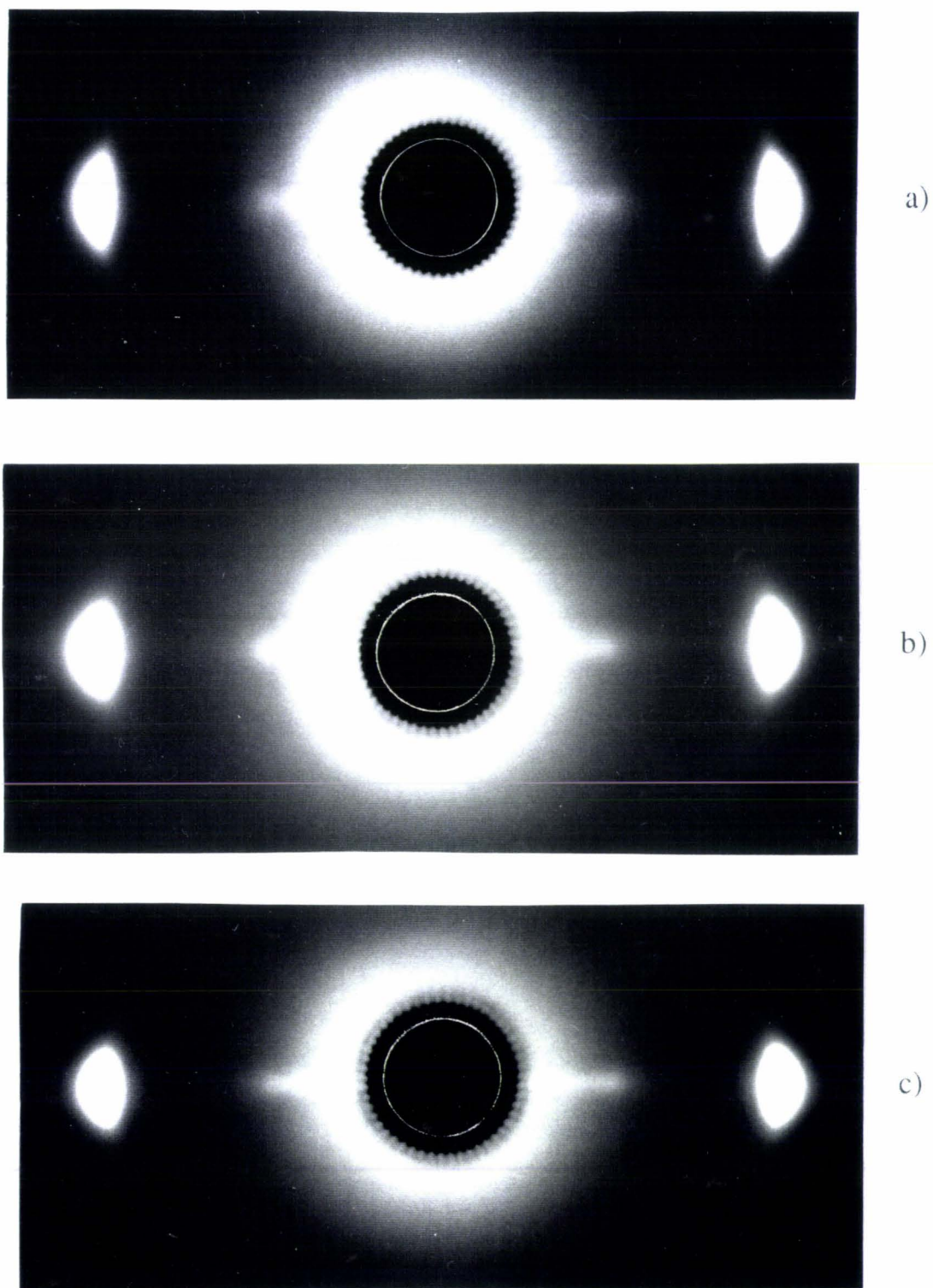


Figure V.3: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés à 120°C
d'un taux a) $\lambda = 4,7$, b) $\lambda = 6,7$, c) $\lambda = 9$

au voisinage de 120°C. Cette hypothèse est confortée par l'examen de l'effet d'un recuit sur des échantillons préalablement étirés à 80°C d'un taux $\lambda \approx 6$. La figure V.4 compare les clichés de diffraction obtenus après un recuit d'1 heure sur ces échantillons aux températures 100, 110 et 120°C. Ces clichés indiquent:

- qu'un recuit à 100°C n'affecte pas la tache diffuse spécifique de la phase désordonnée. Un recuit à 105°C conduit à la même conclusion

- qu'un recuit à 110°C fait réapparaître faiblement les réflexions {100}, {101} et {200}. Un recuit à 115°C aboutit au même résultat

- qu'un recuit à 120°C restitue, parfaitement, les 4 raies cristallines {100}, {001}, {101} et {200} propres à la phase monoclinique de l'EVOH. Les mêmes remarques sont tirées des recuits effectués au delà de 120°C.

Ces expériences complémentaires situent donc cette température critique vers 110°C. Cette température s'avère être la limite de stabilité de la phase cristalline désordonnée, T_s .

V - 1/ b) Manifestation thermique de la transition - Analyse enthalpique différentielle

Sur la figure V.5 sont rapportés les différents thermogrammes de films d'EVOH étirés à 80°C à des taux $1,7 \leq \lambda \leq 6,7$. Sur cette figure, les courbes sont toutes normalisées. La vitesse de balayage en température est de 10°C/min. Le choix de cette vitesse sera discuté ultérieurement.

Aux $\lambda \leq 4$, l'analyse des différents thermogrammes indique la présence d'un pic principal endothermique vers 165°C, relatif à la fusion ultime des cristaux d'EVOH, et d'un endotherme secondaire situé entre 80 et 140°C s'atténuant fortement avec la déformation. Cet endotherme est dû à la vaporisation d'eau absorbée dans la phase amorphe de l'EVOH. Rappelons ici que les séquences alcool vinylique de l'EVOH sont hydrophiles, elles interagissent avec les molécules d'eau présentes dans l'air ambiant. Cet endotherme affecte le pic principal de fusion aux faibles elongations $\lambda = 1,7$ et $2,7$, et s'atténue fortement aux elongations $\lambda \approx 4$.

Aux $\lambda > 4$, l'allure des thermogrammes est modifiée: *il y a apparition d'un exotherme débutant vers 110°C*. Le pic principal de fusion et cet exotherme se chevauchent. Cet exotherme représente l'énergie libérée lors du passage de l'état cristallin désordonné à l'état cristallin ordonné.

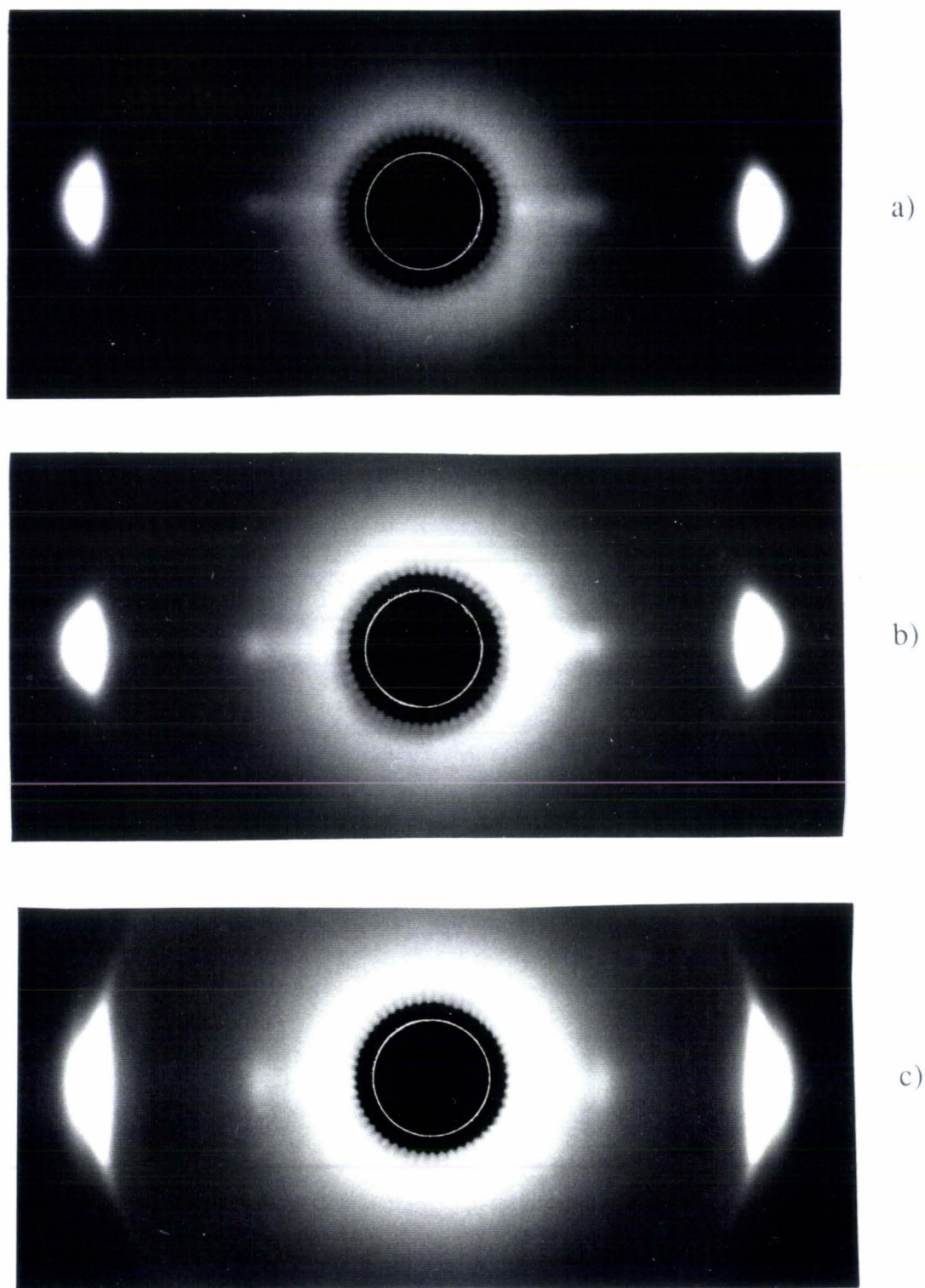


Figure V.4: Clichés de diffraction de films d'EVOH étirés d'un taux $\lambda \approx 6$ à 80°C et recuits à: a) 100°C, b) 110°C, c) 120°C

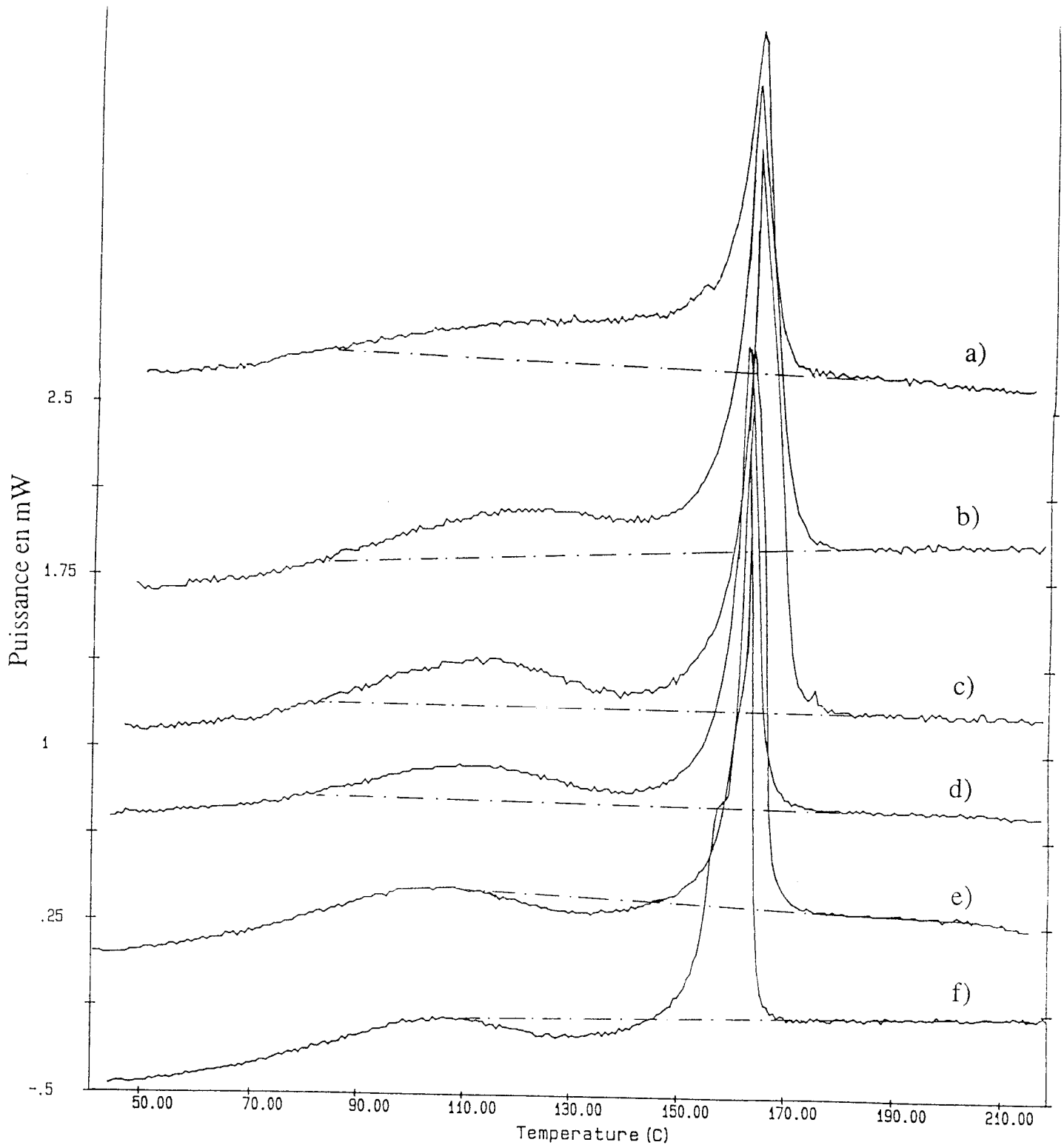


Figure V.5: Thermogrammes de films d'EVOH étirés à 80°C d'un taux:
a) $\lambda = 1,7$, b) $\lambda = 2,7$, c) $\lambda = 3,3$, d) $\lambda = 4$, e) $\lambda = 5,3$,
f) $\lambda = 6,7$

Ceci correspond à une 'transition thermodynamique du premier ordre' de réorganisation isotherme ($T \approx 110^\circ\text{C}$). Cette transformation de phase cristalline peut être qualifiée comme précédemment de 'transition désordre-ordre'. Durant l'essai thermique au dessus de 110°C , la phase désordonnée induite aux taux de déformation $\lambda > 4$ se retransforme en phase ordonnée monoclinique: *au delà de 110°C , la phase désordonnée est instable*. La diffraction X présentée au paragraphe précédent conforte cette interprétation.

Il est primordial de souligner, ici, l'importance de l'optimisation de la linéarité de la ligne de base et l'importance du choix de la vitesse de balayage en température. En effet, une vitesse de balayage trop rapide et une optimisation imparfaite de la ligne de base ne permettent pas de mettre en évidence l'exotherme caractéristique de la transition de phase sur les thermogrammes d'échantillons déformés à 80°C .

La figure V.6 représente les thermogrammes de films d'EVOH étirés à 120°C à des taux $2,7 \leq \lambda \leq 9$, la vitesse de balayage en température étant toujours de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pour $\lambda < 4,7$, les thermogrammes présentent un pic principal de fusion vers 165°C précédé de l'endotherme de vaporisation d'eau étalé entre 80 et 140°C . A 120°C , une partie de l'eau s'est déjà évaporée, ce qui explique l'importance moindre de cet endotherme par rapport à celui des films étirés à 80°C .

Pour $\lambda \geq 4,7$, on observe l'exotherme de réorganisation vers $110-140^\circ\text{C}$. Il apparaît donc que la phase désorganisée peut être induite mécaniquement au dessus de sa température de stabilité, T_s , mais une élongation $\lambda = 4,7$ est alors nécessaire. Quant à la coexistence de cette phase désordonnée avec la phase monoclinique, elle ne peut pas être justifiée par l'allure des thermogrammes de la figure V.6. Seules les enthalpies de réorganisation mesurées sous l'exotherme pourront nous renseigner. En effet, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant les enthalpies absolues de réorganisation à 120°C sont inférieures à celles mesurées à 80°C , ce qui signifie que la quantité de cristaux désordonnés formés à 120°C est moins importante qu'à 80°C . Comme le montre la diffraction X (figure V.3), il subsiste des cristaux parfaits de la phase monoclinique à 120°C .

La figure V.7 représente les thermogrammes d'échantillons d'EVOH étirés d'un taux $\lambda \approx 6$ à 80°C et recuits pendant une heure à 100 , 110°C et 115°C .

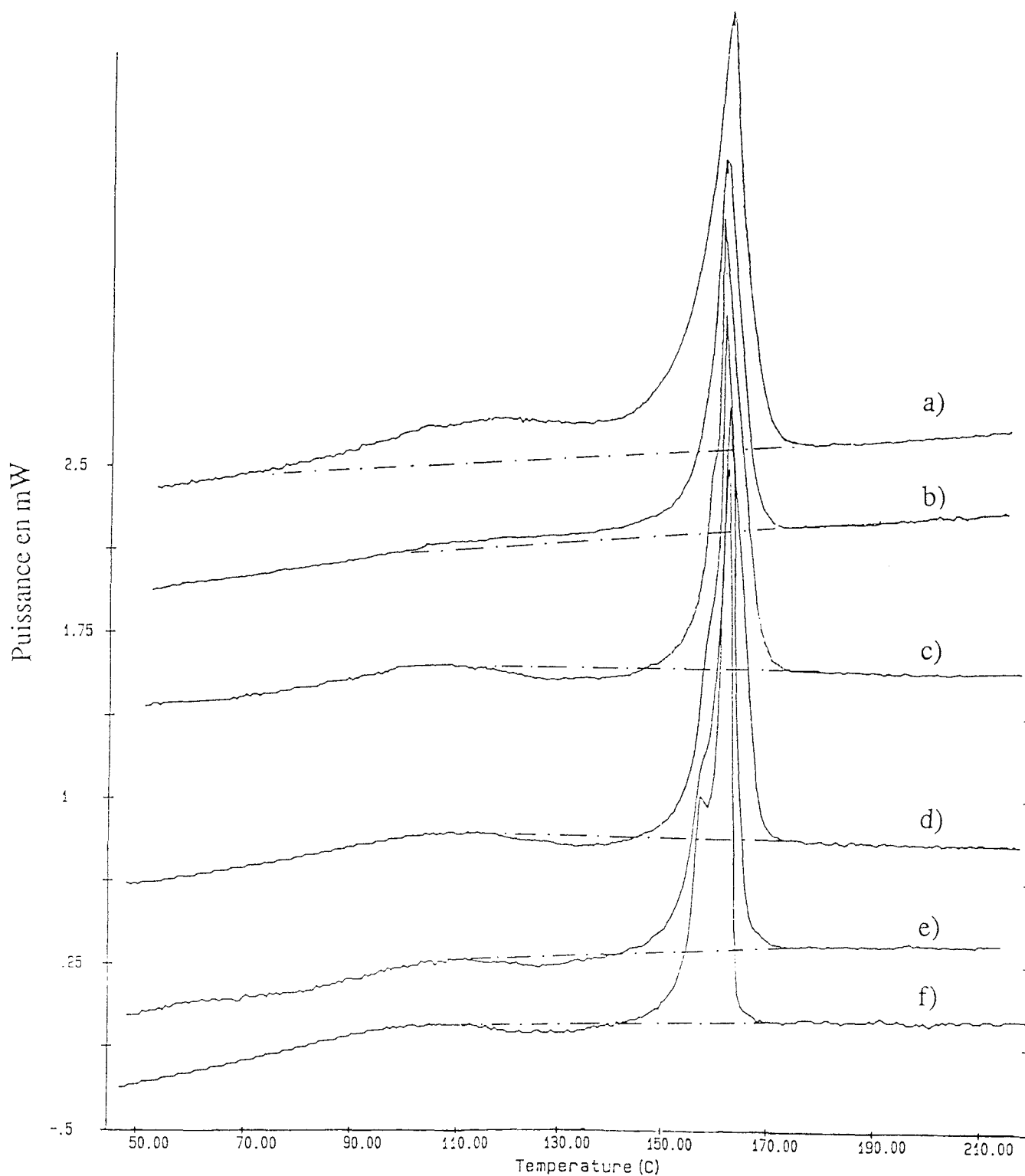


Figure V.6: Thermogrammes de films d'EVOH étirés à 120°C d'un taux:
a) $\lambda = 2,7$, b) $\lambda = 3,3$, c) $\lambda = 4,7$, d) $\lambda = 5,3$, e) $\lambda = 7,3$,
f) $\lambda = 9$

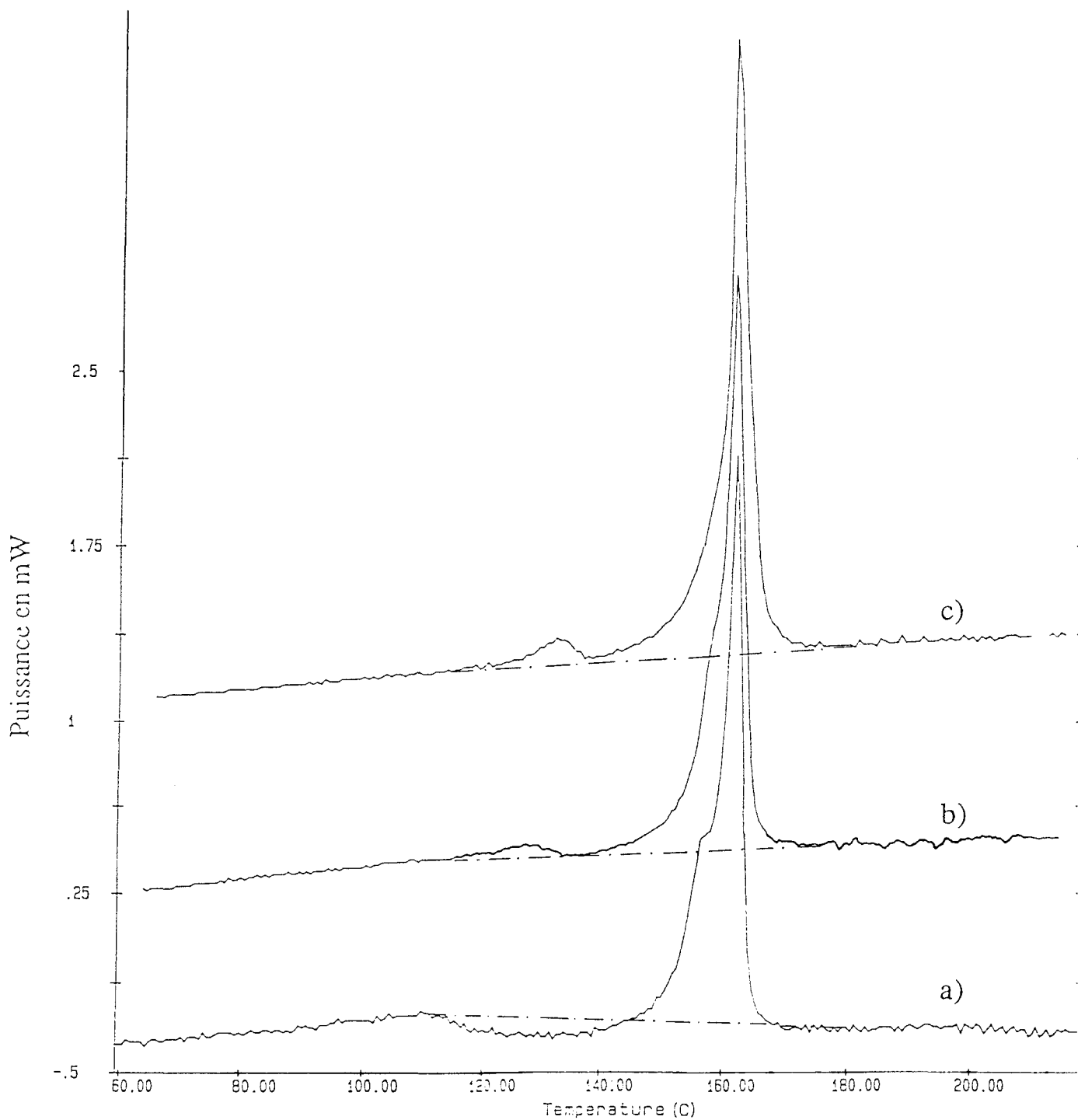


Figure V.7: Thermogrammes de films d'EVOH étirés d'un taux $\lambda \approx 6$ à 80°C et recuits à: a) 100°C, b) 110°C, c) 115°C

Cette figure montre qu'un recuit à 100°C n'affecte pas l'exotherme présent sur le thermogramme de l'échantillon déformé à 80°C. Dans l'échantillon recuit, le cristal est toujours dans un état désorganisé. La phase désordonnée est donc stable à 100°C. Le même résultat est obtenu avec un recuit à 105°C. Par contre les recuits à 110 et 115°C font disparaître l'exotherme. A ces températures, la phase désordonnée induite par la déformation n'existe plus, elle s'est transformée en phase monoclinique ordonnée. Au dessus de 110°C, la phase désordonnée est donc instable.

Sur les thermogrammes des produits recuits à 110 et 115°C, il est à noter également la présence d'un nouvel endotherme débutant vers 110 et 115°C, respectivement. Comme l'explique Apicella [29], cet endotherme provient d'une population de cristaux imparfaits formés au cours du recuit et qui fond à des températures plus basses que la population de cristaux parfaits.

Sur la figure V.8 sont rapportés les thermogrammes d'échantillons d'EVOH étirés d'un taux $\lambda \approx 5,5$ sur la gamme de température 90-150°C. L'analyse de ces thermogrammes confirme l'instabilité de la phase désordonnée aux très hautes températures. A 130°C et au delà, l'exotherme causé par la transition dés-ord n'existe pas, seul est présent vers 165°C le pic de fusion traditionnel de la phase cristalline ordonnée. Ces résultats montrent que la déformation n'induit pas de phase désordonnée au dessus de 130°C.

La diffraction X et l'analyse enthalpique différentielle réalisées dans les paragraphes ci-dessus montrent qu'à basse température la déformation induit la formation d'une phase cristalline désordonnée pour des taux $\lambda > 4$. Il apparaît que le désordre engendré dans le cristal s'amplifie avec la déformation. Il a été démontré également que cette phase désordonnée est stable aux températures $T < 110^\circ\text{C}$. Cependant, une forte déformation est capable de l'engendrer à 120°C. A cette température, il y a superposition des deux structures cristallines ordonnée et désordonnée. Aux très hautes températures ($> 130^\circ\text{C}$), aucun taux de déformation ne permet la création de cette phase cristalline désordonnée.

Il est à noter qu'à $\lambda = 4$, la diffraction X (figure IV.11 e) typique de la structure désordonnée suggère l'existence de l'exotherme de réorganisation cristalline en AED, ce qui n'est pas vérifié sur le thermogramme de l'échantillon étiré à 80°C (figure V.5 d). Cette incohérence pourrait s'expliquer par le fait qu'à $\lambda = 4$ le désordre cristallin engendré par la déformation n'est pas assez grand pour produire une énergie de réorganisation mesurable sur les thermogrammes, c'est à

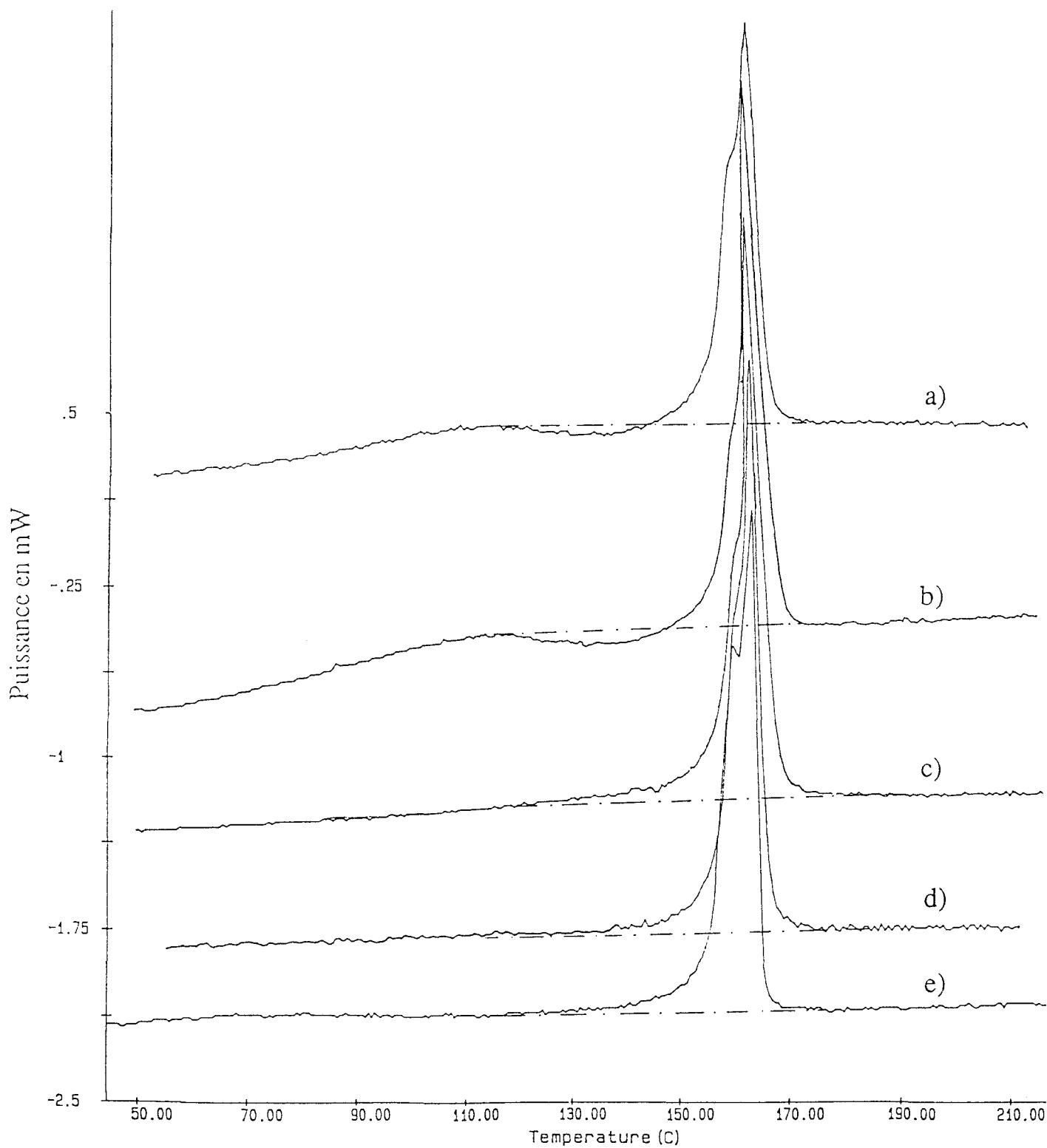


Figure V.8: Thermogrammes de films d'EVOH étirés d'un taux $\lambda \approx 5,5$
à: a) 90°C, b) 120°C, c) 130°C, d) 140°C, e) 150°C

dire que la structure cristalline désorganisée à $\lambda = 4$ reste encore très proche de la structure monoclinique originelle. Sous l'effet de la déformation, le glissement $[010] (100)$ provoquerait la fragmentation des lamelles cristallines, ce qui aboutirait à la formation de petits cristaux. Il en résulterait un élargissement des raies de diffraction $\{100\}$ et $\{200\}$ assez important pour faire disparaître ces deux raies. La raie $\{101\}$ s'élargirait également jusqu'à recouvrir la raie $\{001\}$. Ceci expliquerait que la phase cristalline soit désorganisée mais qu'elle conserve sa forme monoclinique, d'où l'absence d'exotherme de réorganisation cristalline en AED.

Ce glissement $[010] (100)$ qui conserve la structure paraît privilégié jusqu'à $\lambda = 4$. Au delà, le durcissement induit par la déformation permet l'activation d'un système de glissement initialement défavorable au détriment du glissement $[010] (100)$. Pour rendre compte de l'exotherme de réorganisation cristalline observé sur la figure V.5, il faut admettre que ce nouveau système de glissement déstructure les feuilletts qui contiennent les liaisons hydrogène. Ceci peut être envisagé par le biais d'un glissement transverse dans les plans $(h0l)$ suivant la direction $[101]$. L'activation de ce système modifierait la maille monoclinique dans le plan de base (a,c) , réduirait l'anisotropie de la distribution des liaisons hydrogène et aboutirait ainsi à une structure de type hexagonale, comme celle qui est illustrée dans le modèle de la figure V.9. Dans ce modèle, le zigzag planaire correspondant à la maille monoclinique se trouve toujours dans la même position d'une chaîne à l'autre, par contre il est orienté aléatoirement dans la maille hexagonale. Dans cette structure hexagonale n'existe qu'une seule famille de plans (10.0) . Ceci permet de justifier en diffraction X la réflexion unique diffuse observée aux grands taux d'étirage. A ce titre, il est à remarquer que dans le Nylon-6, polymère à fortes liaisons hydrogène également, s'opère un changement de phase cristalline qui donne naissance précisément à une phase mésomorphe dont la maille est hexagonale [49]. Le glissement transverse $[101] (h0l)$ permet d'expliquer le changement de phase cristalline dans l'EVOH. Ce glissement transverse est justement responsable de la transformation de phase induite sous contrainte dans le PE et le PP [50-52].

L'analyse thermique montre que cette nouvelle phase de l'EVOH est métastable et qu'elle se réorganise à partir de 110°C dans la forme monoclinique sans manifestation de fusion. Cette observation, conjointement au faible degré d'ordre révélé par la diffraction X, justifie le qualificatif de 'phase mésomorphe' pour cet état déstructuré.

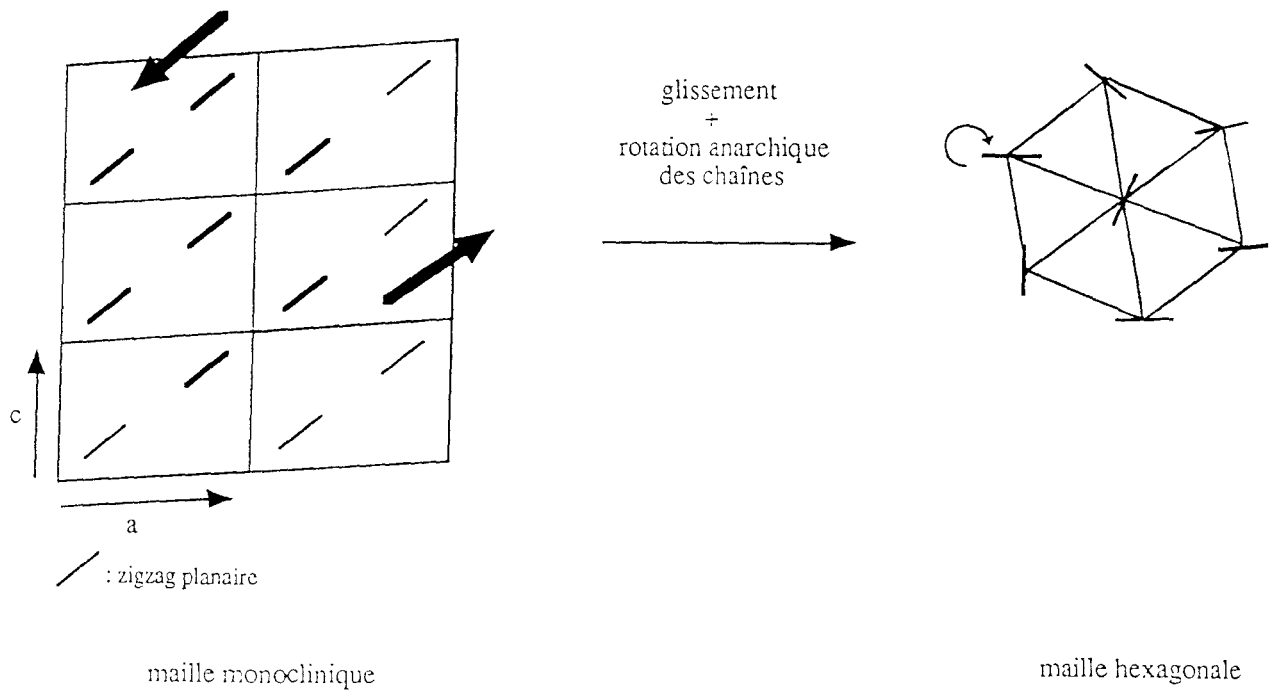


Figure V.9: Modèle structural du changement de phase
(projection suivant l'axe des chaînes)

V - 2/ Evaluation de la quantité de phase désordonnée créée au cours de la déformation

V - 2/ a) Influence du taux de déformation

La figure V.10 représente l'allure des 3 types de thermogrammes obtenus sur des échantillons déformés à 80°C. Aux faibles déformations $\lambda < 4$, le pic principal de fusion situé vers 165°C et l'endotherme de vaporisation d'eau situé vers 80-140°C se chevauchent. Ces deux endothermes sont associés aux enthalpies respectives ΔH_f et ΔH_v . A $\lambda = 4$, la contribution endothermique causée par l'eau est fortement réduite, le thermogramme reflète principalement la fusion des cristaux d'EVOH. Aux $\lambda > 4$, l'exotherme relatif à la 'transition désordre-ordre' apparaît vers 110-140°C, il est associé à l'enthalpie de réorganisation ΔH_r . L'ensemble des processus 'vaporisation + fusion' aux $\lambda < 4$ ou 'réorganisation + fusion' aux $\lambda > 4$ est associé à l'enthalpie totale de transformation ΔH_t . La ligne de base sur l'intervalle de température 170-220°C est prise comme référence pour le calcul des différentes enthalpies ΔH_t et ΔH_r .

La figure V.11 montre l'évolution avec l'étirage de l'enthalpie totale de transformation d'échantillons étirés à 80°C. Il est à noter que cette figure donne également une indication sur l'évolution avec la déformation du taux de cristallinité X_c des films. Aux taux $\lambda < 4$, le phénomène endothermique de vaporisation de l'eau contribue de façon notable à la valeur de ΔH_t . L'influence de l'eau sur les films étirés à basse température sera étudiée dans les paragraphes suivants. Mais dans l'immédiat, le raisonnement qualitatif qui suit reste valable.

Sur cette dernière figure, ΔH_t montre 4 régimes d'évolution:

- 1/ décroissance pour $1,7 \leq \lambda \leq 2,7$
- 2/ augmentation pour $2,7 < \lambda \leq 4$
- 3/ chute brutale entre $\lambda = 4$ et $\lambda = 4,7$
- 4/ stabilisation pour $\lambda > 4,7$

Dans un premier temps, la déformation plastique s'accompagne d'une destruction cristalline partielle, phénomène bien connu dans le PE. Dans le modèle de Peterlin (figure IV. 9), ce phénomène a lieu pendant le stade 'dislocation + cisaillement' des cristaux. Dans l'EVOH, cette destruction qui se manifeste par une diminution de ΔH_f s'accompagne également d'une baisse de ΔH_v en raison de l'expulsion de l'eau sous étirement, d'où la chute notable de ΔH_t . Dans un deuxième temps, les chaînes se déplient et s'orientent sous l'effet de la contrainte, ce qui permet une

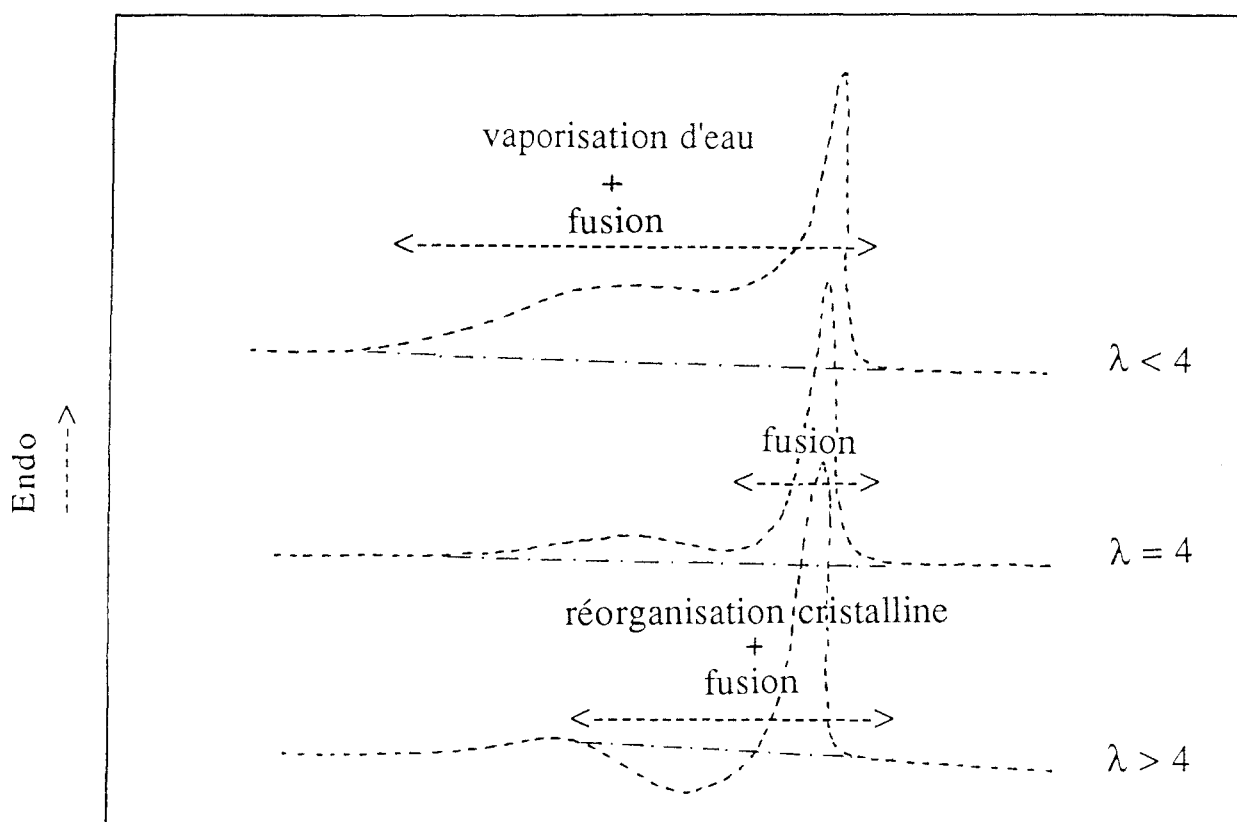


Figure V.10: Thermogrammes typiques d'échantillons étirés à 80°C

recristallisation partielle. Il est à souligner que $\lambda = 2,7$ est précisément le taux de déformation pour lequel on observe en diffraction X une orientation préférentielle oblique des chaînes par rapport à l'axe de traction (figure IV.11 c). La croissance attendue de ΔH_f est en fait largement compensée par la poursuite de la diminution de ΔH_v , d'où une faible évolution observée pour ΔH_t entre $\lambda = 2,7$ et $\lambda = 4$. Dans un troisième temps, la déformation modifie l'arrangement cristallin dans la direction latérale des chaînes: c'est la 'transition de phase ordre-désordre' qui correspond à la perte des raies de diffraction cristallines $\{100\}$, $\{001\}$, $\{200\}$ et à l'apparition de la tache diffuse vers $2\theta \approx 20^\circ$. Toute la phase cristalline monoclinique se transforme en phase désordonnée aux taux $\lambda > 4$. La formation de cette phase désordonnée dans l'EVOH pourrait provenir d'une mauvaise recristallisation des chaînes extraites des lamelles cristallines, hypothèse également suggérée pour la formation de la phase smectique dans le iPP [47,48]. Parallèlement, ΔH_t décroît rapidement entre $\lambda = 4$ et $\lambda = 4,7$. Ceci résulte d'une part de la contribution de l'exotherme de réorganisation de la phase désordonnée, et d'autre part surtout de l'expulsion totale de l'eau facilitée par la transformation de phase. Au delà de $\lambda = 4,7$, ΔH_t se stabilise ce qui semblerait signifier que la quantité de phase désordonnée créée aux grands étirages est constante.

La figure V.12 montre l'évolution avec la déformation de l'enthalpie de réorganisation de la phase cristalline désordonnée dans la forme monoclinique originelle pour des échantillons étirés à 80°C . La part réelle de la phase désordonnée formée au cours de l'étirage ne peut pas être estimée car l'enthalpie spécifique de la transition de phase nous est encore inconnue. Le raisonnement suivant est donc purement qualitatif.

Aux taux $\lambda < 4$, aucune transformation de phase n'a lieu dans l'EVOH, d'où l'absence d'exotherme de réorganisation en AED et $\Delta H_r = 0$ sur la figure V.12. Au taux $\lambda = 4$, comme nous l'avons suggéré précédemment, la déformation désorganise le cristal mais la forme monoclinique est conservée, ce qui expliquerait $\Delta H_r = 0$. Aux taux $\lambda > 4$, ΔH_r devient négatif: le cristal déstructuré au cours de la déformation redevient un cristal parfait au dessus de 110°C . Les clichés de diffraction X révèlent la présence d'une tache diffuse équatoriale vers $2\theta \approx 20^\circ$ (figure V.2), ce qui confirme qu'aux taux $\lambda > 4$ la déformation a induit la phase désordonnée. La stabilisation rapide de ΔH_r avec l'étirage semble indiquer que *la déformation crée toujours la même quantité de cristaux désordonnés.*

Chapitre - V : Transition ordre-désordre induite
par la déformation

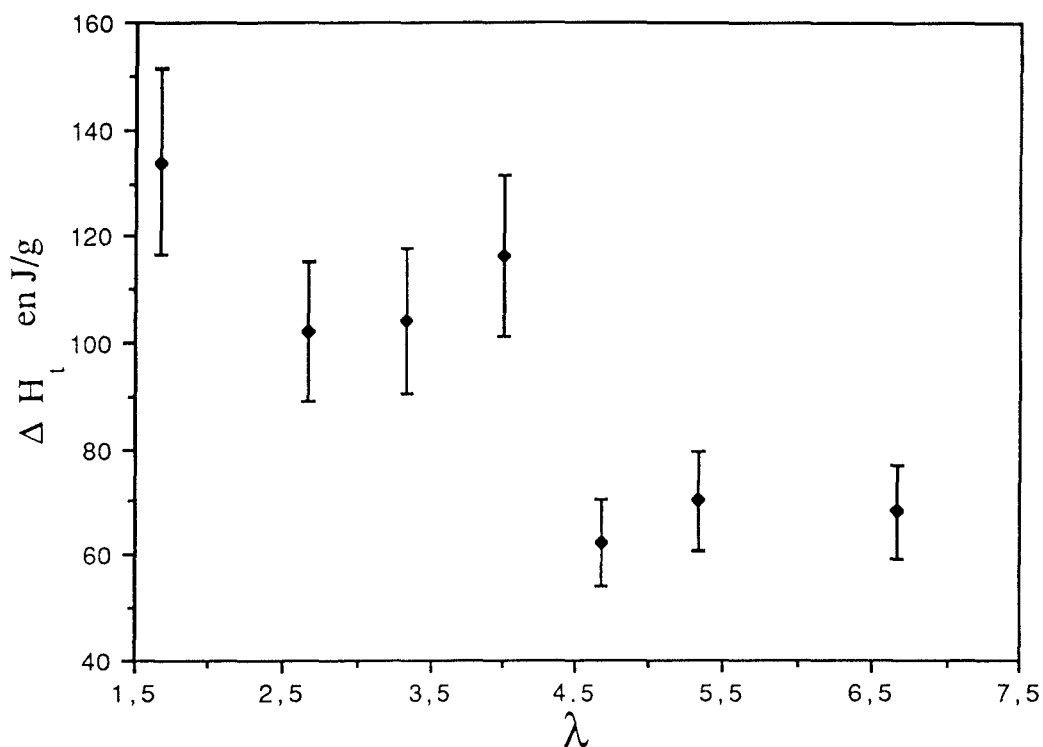


Figure V.11: Evolution avec la déformation de l'enthalpie totale de transformation d'échantillons étirés à 80°C

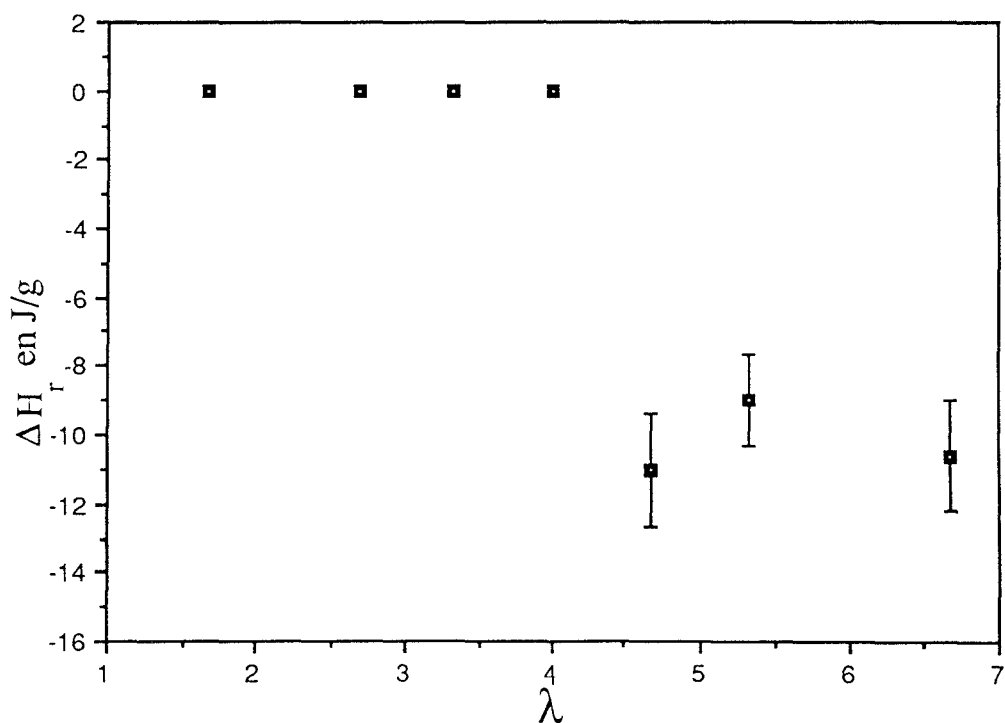


Figure V.12: Evolution avec la déformation de l'enthalpie de réorganisation d'échantillons étirés à 80°C

Il est à constater sur la figure V.5 que la contribution de l'exotherme est minime devant celle du pic principal de fusion. En effet, la phase désordonnée présente une structure très proche de la forme monoclinique originelle de l'EVOH, dans laquelle les interactions moléculaires sont légèrement modifiées. Au dessus de T_s , le retour de la phase désordonnée à la phase ordonnée nécessite peu d'énergie, d'où les faibles valeurs de ΔH_f rapportées sur la figure V.12. Osawa et Porter [53] émettent des commentaires analogues à propos des faibles valeurs d'enthalpie de réorganisation cristalline 'smectique-monoclinique' dans le cas du iPP déformé au dessous de 70°C.

Les valeurs de ΔH_t rapportées sur les figures V.11 prennent en compte l'endotherme situé vers 80-140°C, attribué à l'évaporation de l'eau absorbée dans les films conditionnés à l'air ambiant. En effet, l'analyse de films séchés sur tamis moléculaire montre la disparition totale de cet endotherme étalé. La figure V.13 compare les enthalpies totales de transformation de films étirés à 80°C avec et sans conditionnement à l'air ambiant. Aux taux $\lambda \leq 4$, l'examen des différentes courbes met en évidence une contribution notable de la chaleur de vaporisation d'eau à ΔH_t . Cette contribution d'abord importante aux faibles taux d'étirage s'atténue fortement aux taux $\lambda \approx 4$. De la même manière, Apicella et al [29] mentionnent une surestimation de l'enthalpie de fusion en relation avec la présence d'eau dans des films d'EVOH de composition 18, 28, 30 et 48% en moles d'éthylène. Cet effet disparaît après un deuxième passage en AED. Durant l'étirage à 80°C aux taux $\lambda > 4$, la contribution de l'endotherme de vaporisation de l'eau disparaît. Il semble que l'orientation moléculaire provoquée par la déformation favorise les interactions inter-chaînes de type hydrogène au détriment des interactions avec l'eau, d'où sa libération aisée. Le gradient de concentration d'eau entre l'intérieur du film et l'atmosphère est un facteur favorisant l'expulsion de cette eau. Aux taux $\lambda > 4$, toute l'eau absorbée a été chassée du film, annihilant ainsi toute trace de l'endotherme de vaporisation sur les thermogrammes. La figure V.14, illustrant l'influence de l'eau sur les enthalpies de réorganisation ΔH_f de films étirés à 80°C, confirme qu'à ces taux l'eau n'a plus d'influence.

En résumé, la présence d'eau dans les films étirés affecte les valeurs de ΔH_t aux taux $\lambda \leq 4$, mais pas l'allure de son évolution générale avec la déformation. Pour cette raison, la discussion qualitative concernant

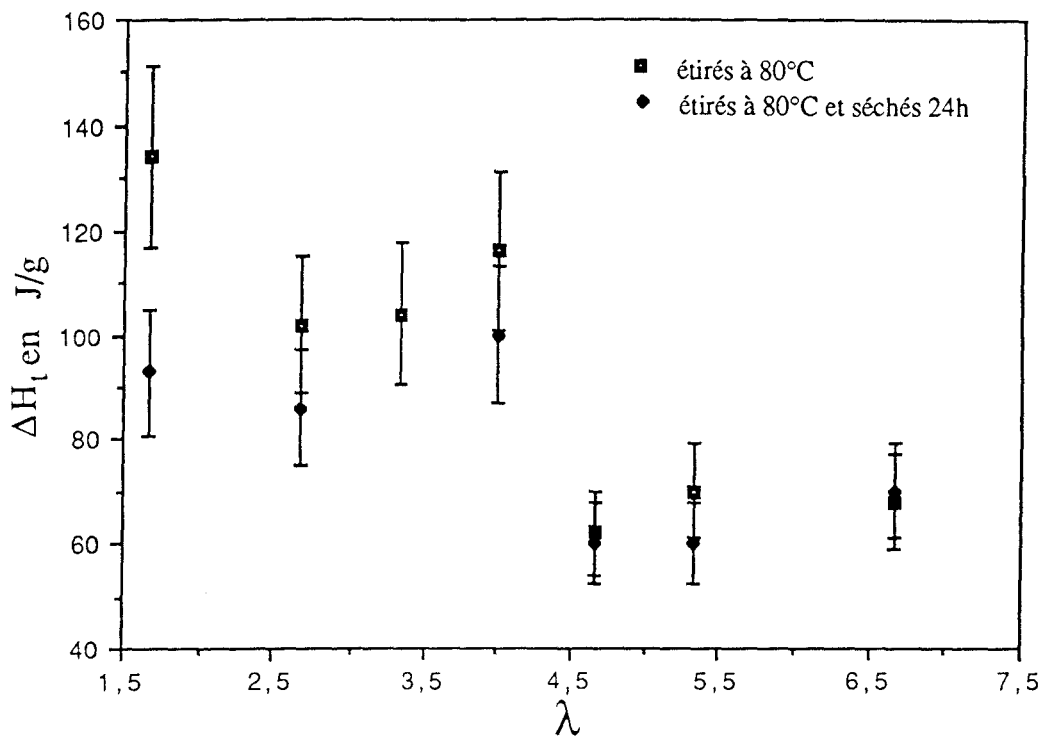


Figure V.13: Influence de l'eau sur l'enthalpie totale de transformation de films étirés à 80°C

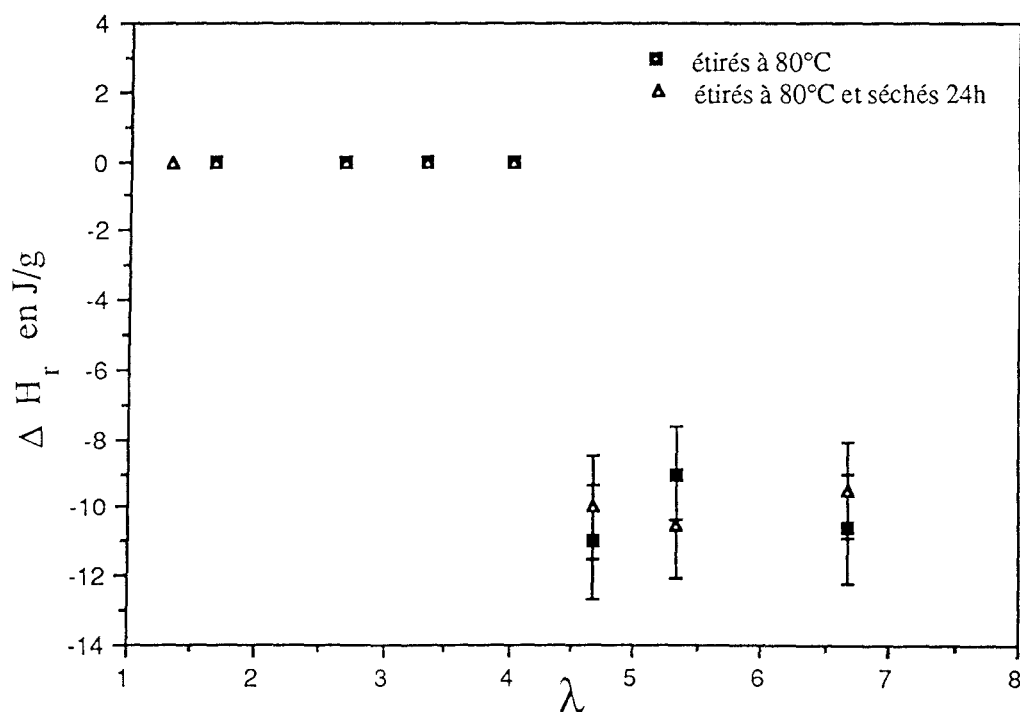


Figure V.14: Influence de l'eau sur l'enthalpie de réorganisation de films étirés à 80°C

l'évolution structurale de l'EVOH avec l'étirage à savoir la 'décristallisation' à faible déformation et la 'recristallisation sous étirement', ainsi que la 'transformation de phase' induite sous contrainte reste correcte. Aux taux $\lambda > 4$, l'eau n'a plus d'influence sur les enthalpies ΔH_t et ΔH_r car elle n'est plus présente dans les films. Ainsi, dans la suite de notre exposé pour s'affranchir des effets causés par l'eau, nous choisirons d'étudier des produits étirés à des taux de déformation $\lambda > 4$.

Les figures V.15 et V.16 montrent l'évolution avec la déformation de l'enthalpie totale de transformation ΔH_t et de l'enthalpie de réorganisation ΔH_r d'échantillons étirés à 120°C.

Sur la figure V.15, ΔH_t montre trois régimes d'évolution:

- 1/ chute rapide pour $2,7 < \lambda < 3,3$
- 2/ augmentation pour $3,3 \leq \lambda \leq 7,3$
- 3/ stabilisation pour $\lambda \geq 7,3$

Aux très faibles déformations, la chute de ΔH_t est principalement causée par l'expulsion rapide de l'eau en cours d'étirage. Aux taux $3,3 \leq \lambda \leq 7,3$, les chaînes se déplient et s'orientent sous l'effet de la contrainte entraînant ainsi une cristallisation partielle de la phase amorphe; c'est le phénomène de 'cristallisation induite sous étirement'. D'après la diffraction X (figure V.3), au delà de $\lambda = 4,7$ la déformation désorganise une partie du cristal, l'autre partie restant dans la forme monoclinique. L'augmentation progressive de ΔH_t avec l'étirage indique une augmentation générale de la cristallinité, ceci semblerait indiquer que la contribution relative à la désorganisation cristalline est minime devant celle relative à la 'cristallisation induite sous étirement'. Aux forts taux $\lambda > 7,3$, les chaînes sont orientées au maximum, la cristallinité devient alors constante.

L'examen de la figure V.16 montre que la déformation à 120°C induit la formation de la phase désordonnée aux taux $\lambda \geq 4,7$ puisque $\Delta H_r \neq 0$. La stabilisation rapide de ΔH_r au delà de $\lambda = 4,7$ indique que *la quantité de cristaux désordonnés formés au cours de l'étirage à 120°C est constante*. Il est à noter que les valeurs de $|\Delta H_r|$ mesurées à 120°C sont plus petites que celles mesurées à 80°C (figure V.12), ce qui signifie que la déformation crée moins de cristaux désordonnés à 120°C qu'à 80°C. En fait, à 120°C les phases désorganisée et organisée coexistent.

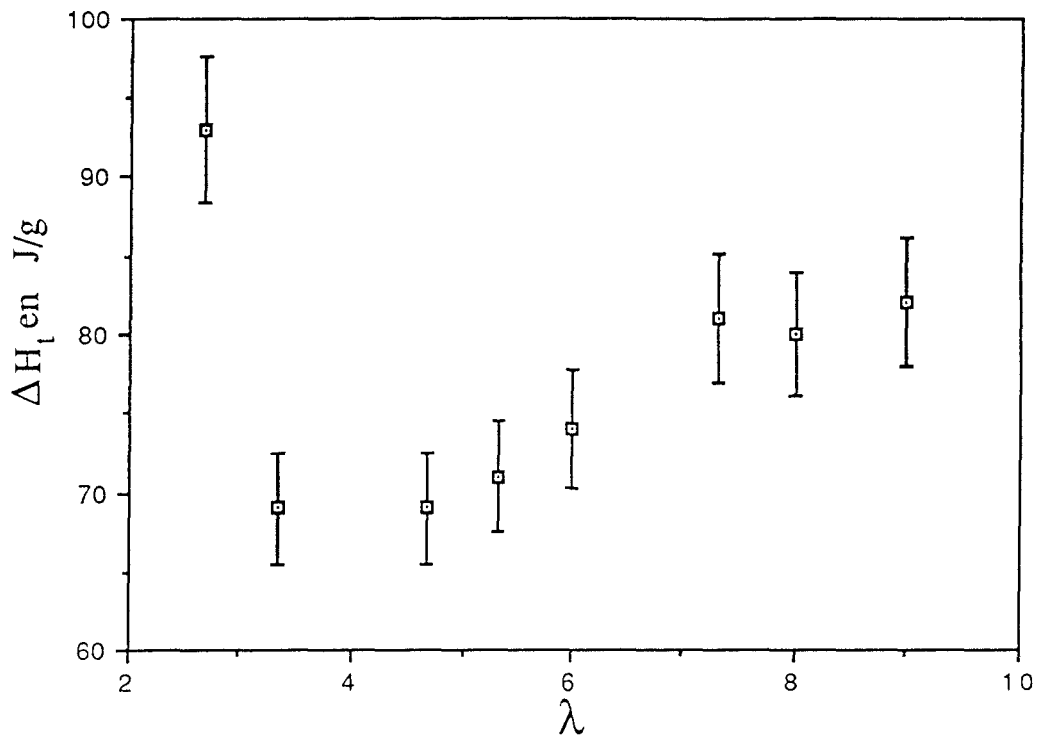


Figure V.15: Evolution avec la déformation de l'enthalpie totale de transformation d'échantillons étirés à 120°C

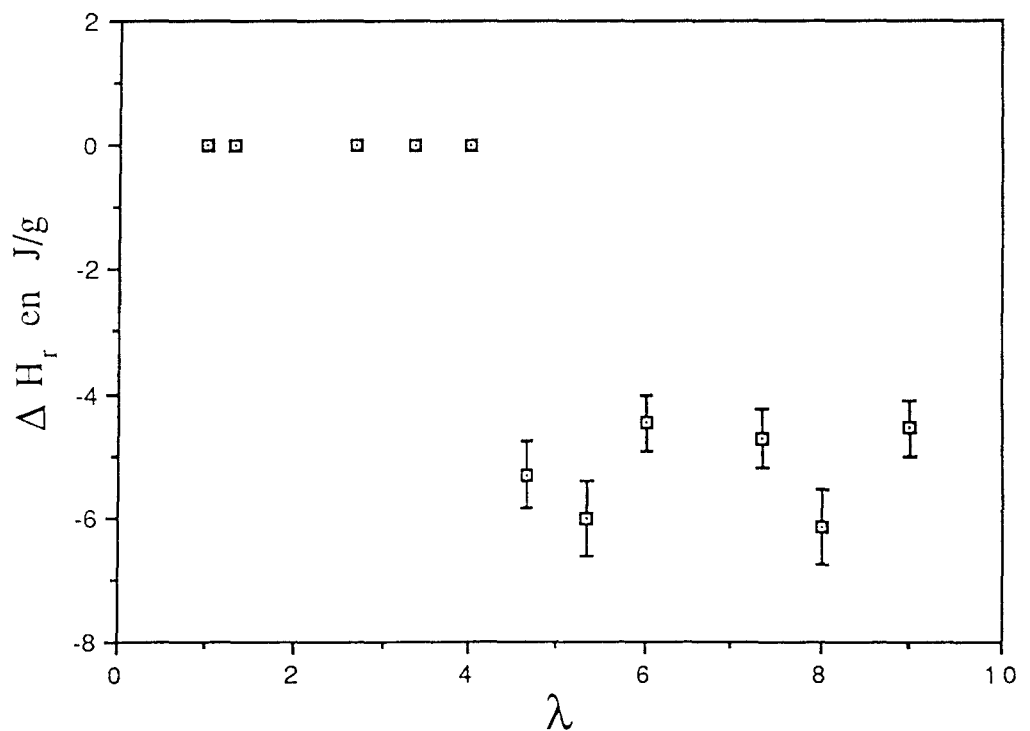


Figure V.16: Evolution avec la déformation de l'enthalpie de réorganisation d'échantillons étirés à 120°C

Il ressort de cette étude sur les énergies de transition à 80°C et 120°C que:

- la quantité de phase cristalline désordonnée créée au cours de l'étirage est constante au delà de $\lambda = 4,7$

- la quantité de cristaux désordonnés formés à 80°C est plus importante qu'à 120°C

V - 2/ b) Influence de la température

Sur la figure V.17 sont rapportées les différentes enthalpies de réorganisation ΔH_r d'échantillons déformés d'un taux $5,3 < \lambda < 6,7$ à 80°C et recuits à différentes températures. L'examen de cette figure montre un changement brutal de ΔH_r pour les recuits effectués à $T \geq 110^\circ\text{C}$. Au delà de cette température, la phase désordonnée induite par la déformation devient instable, elle se retransforme en phase monoclinique ordonnée, ce qui explique $\Delta H_r = 0$.

La figure V.18 représente l'évolution de l'enthalpie totale de transformation des échantillons relatifs à la figure V.17. Pour les recuits supérieurs à 110°C, ΔH_t croît et atteint un palier à $\approx 84 \text{ J/g}$. Au dessus de T_s , le cristal redevient un cristal parfait, ΔH_t atteint alors 84 J/g qui n'est autre que la valeur de ΔH_t du produit non étiré (tableau 3), c'est à dire dans son état monoclinique ordonné. La transition_{dés-ord} est bien une transition thermodynamique du 'premier ordre' car instantanément avec un recuit au dessus de T_s la phase désordonnée redevient une phase ordonnée. Au dessus de 120°C, ΔH_t augmente légèrement pour atteindre $\approx 90 \text{ J/g}$. Un recuit à très haute température permet ici d'élever le degré de perfection des cristaux de la phase monoclinique.

Les figures V.19 et V.20 montrent que des films déformés d'un taux $\lambda \approx 5$ à $T \geq 130^\circ\text{C}$ présentent un état cristallin ordonné puisque $\Delta H_t = 84 \text{ J/g}$ et $\Delta H_r = 0$. Les étirages à $T \leq 120^\circ\text{C}$ indiquent pour leur part la présence de cristaux désordonnés puisque $\Delta H_r \neq 0$ et $\Delta H_t < 84 \text{ J/g}$. Comme pour les recuits, les mobilités moléculaires apportées par les fortes températures d'étirage permettent de rétablir la forme cristalline monoclinique de l'EVOH. Cependant, la phase cristalline désordonnée peut être induite mécaniquement à des températures d'étirage supérieures à T_s ($\Delta H_r \neq 0$ à 120°C).

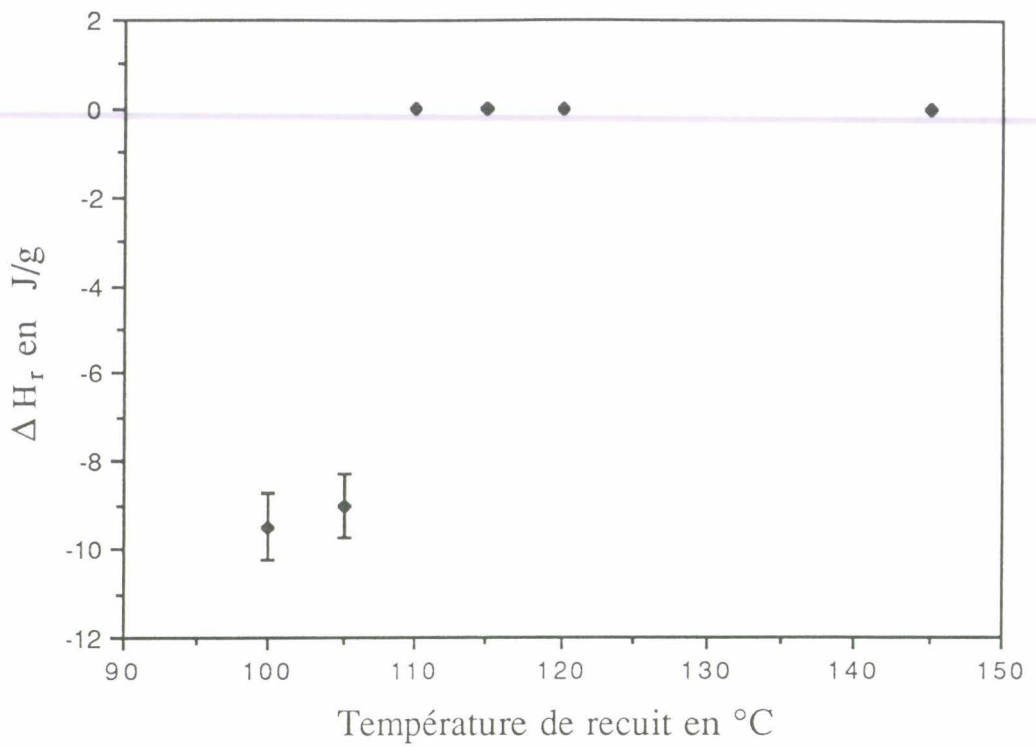


Figure V.17: Influence d'un recuit sur l'enthalpie de réorganisation

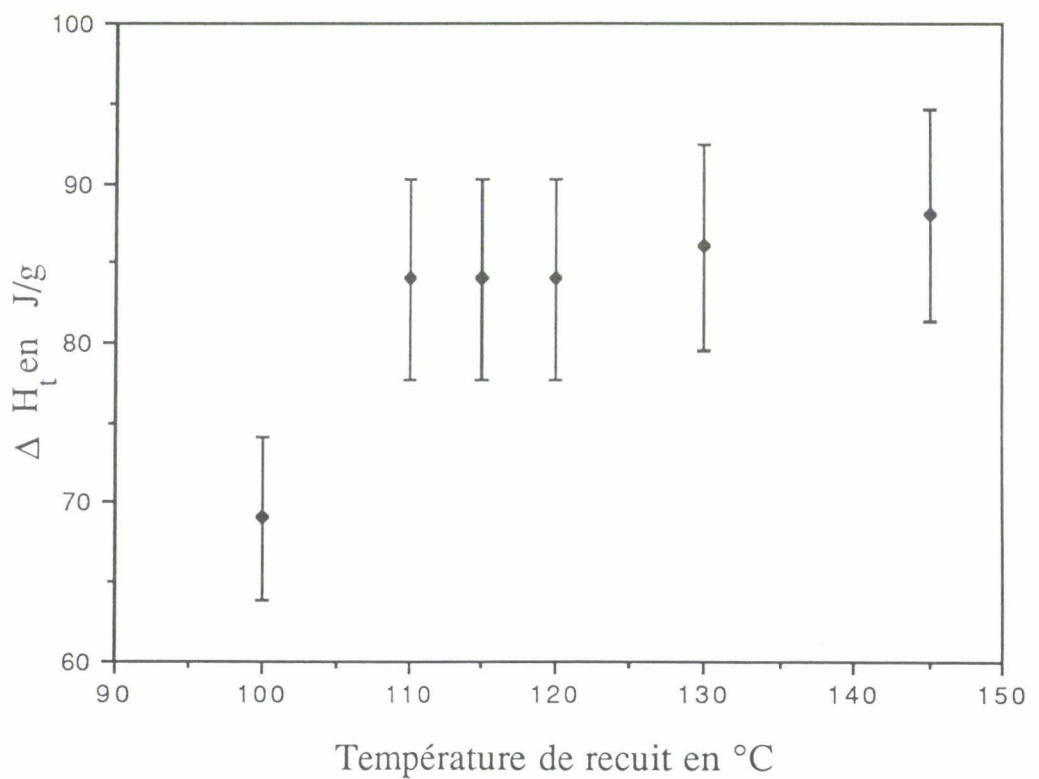


Figure V.18: Influence d'un recuit sur l'enthalpie totale de transformation

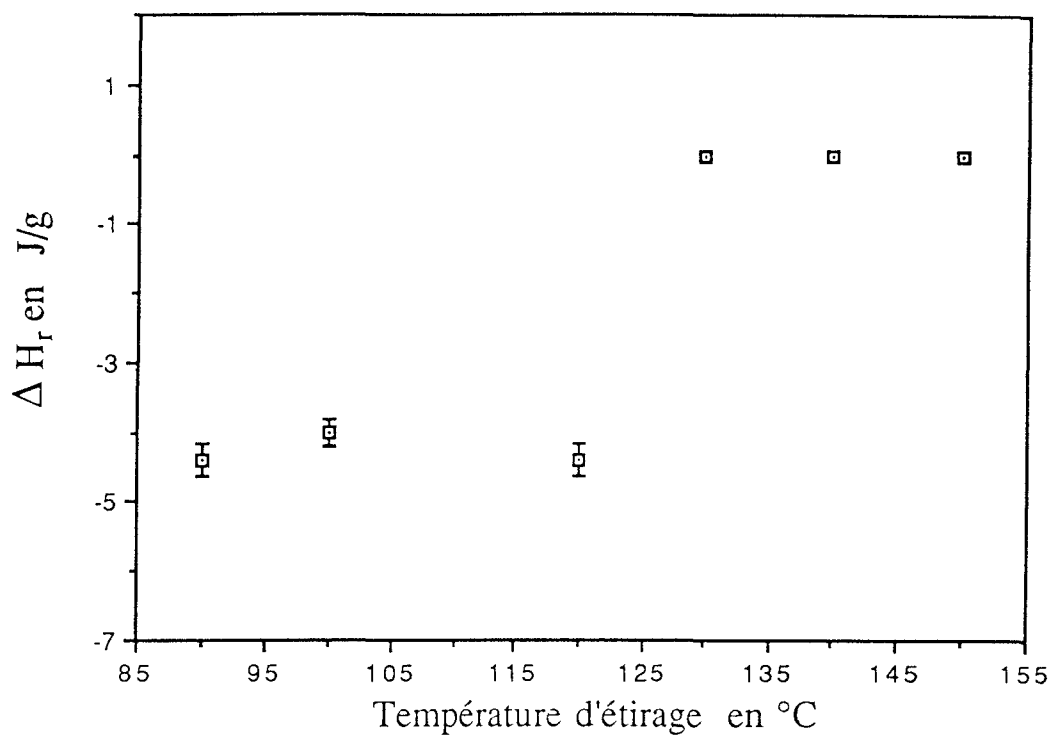


Figure V.19: Influence de la température d'étirage sur l'enthalpie de réorganisation

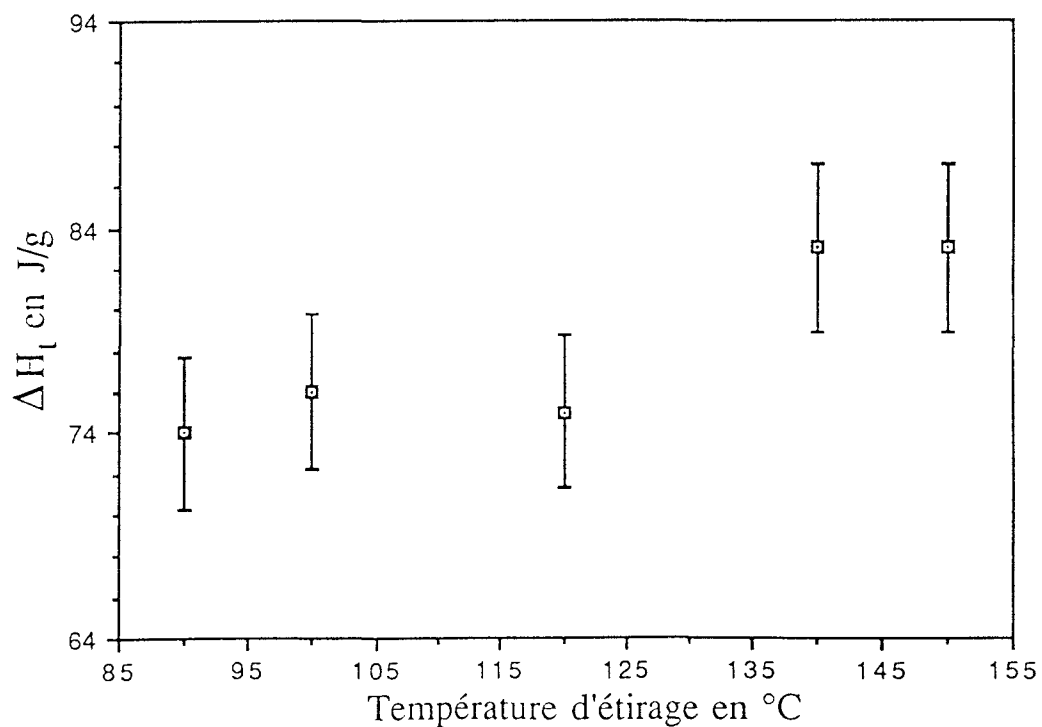


Figure V.20: Influence de la température d'étirage sur l'enthalpie totale de transformation

L'ensemble des figures V.17, V.18, V.19 et V.20 indique clairement que la température influence la quantité de phase cristalline désordonnée induite par la déformation.

V - 3/ Conséquence de la transition_{ord-dés} créée au sein du cristal sur la phase amorphe

La figure V.21 montre l'évolution avec la température d'étirage de la transition vitreuse d'échantillons déformés d'un taux $\lambda \approx 5,3$. La T_g est mesurée à partir d'essais réalisés en AED à une vitesse de balayage en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. L'examen de cette figure indique que la T_g relative à ces divers échantillons étirés a une valeur moyenne de 43°C lorsque l'étirage est réalisé entre 80 et 120°C , puis augmente brutalement à 52°C pour un étirage effectué au dessus de 120°C . A basse température, on pourrait supposer que la faible valeur de T_g par rapport au produit sec (51°C) provient de l'effet plastifiant de l'eau, étant donné que les films sont étirés à l'air ambiant. Or, comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, aux taux $\lambda > 4$ l'eau n'a plus d'effet sur l'EVOH, elle est expulsée du film. Ceci nous conduit à émettre l'hypothèse suivante. A basses et à haute température, les chaînes amorphes sont contraintes par l'étirage. Il en résulte une réduction du nombre de degrés de liberté par rapport à l'état isotrope, ce qui se traduit sur les thermogrammes par un saut de C_p plus faible. A basse température par suite de la déstructuration cristalline induite par la déformation, la perte du registre des liaisons hydrogène dans la phase cristalline se répercuterait dans la phase amorphe. En dépit de la réduction du nombre de degrés de liberté liée à l'orientation des chaînes, l'intensité des interactions inter-chaînes serait réduite, ce qui justifierait le déblocage des mobilités responsables de la T_g à des températures inférieures. Au contraire à $T > T_s$, le nombre moyen d'interactions fortes demeurerait identique à l'état isotrope, d'où la valeur élevée de T_g .

La figure V.22 représente l'effet d'un recuit sur la T_g d'échantillons déformés d'un taux $\lambda \approx 6$ à 80°C . Cette figure indique qu'un recuit en dessous de 110°C laisse la T_g a une valeur moyenne de 43°C . Au dessus de 110°C , cette valeur augmente brutalement à 53°C . Le raisonnement évoqué ci-dessus sur la réduction de l'intensité des interactions inter-chaînes dans la phase amorphe en dessous de 110°C semble encore valable pour expliquer la faible valeur de T_g .

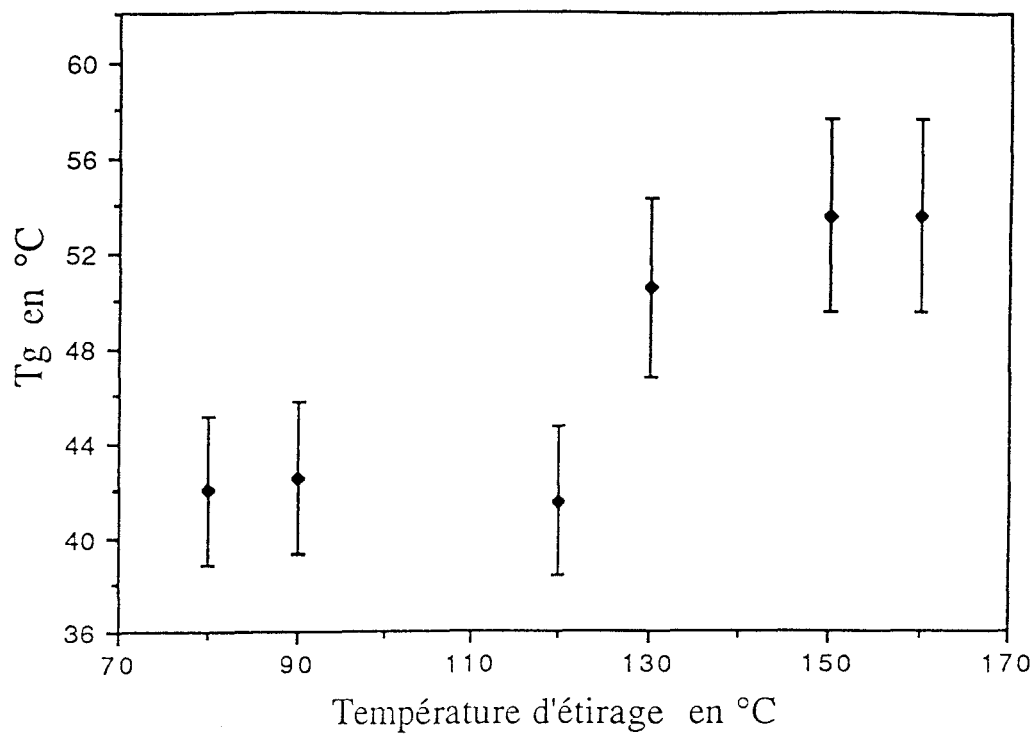


Figure V.21: Influence de la température d'étirage sur la transition vitreuse

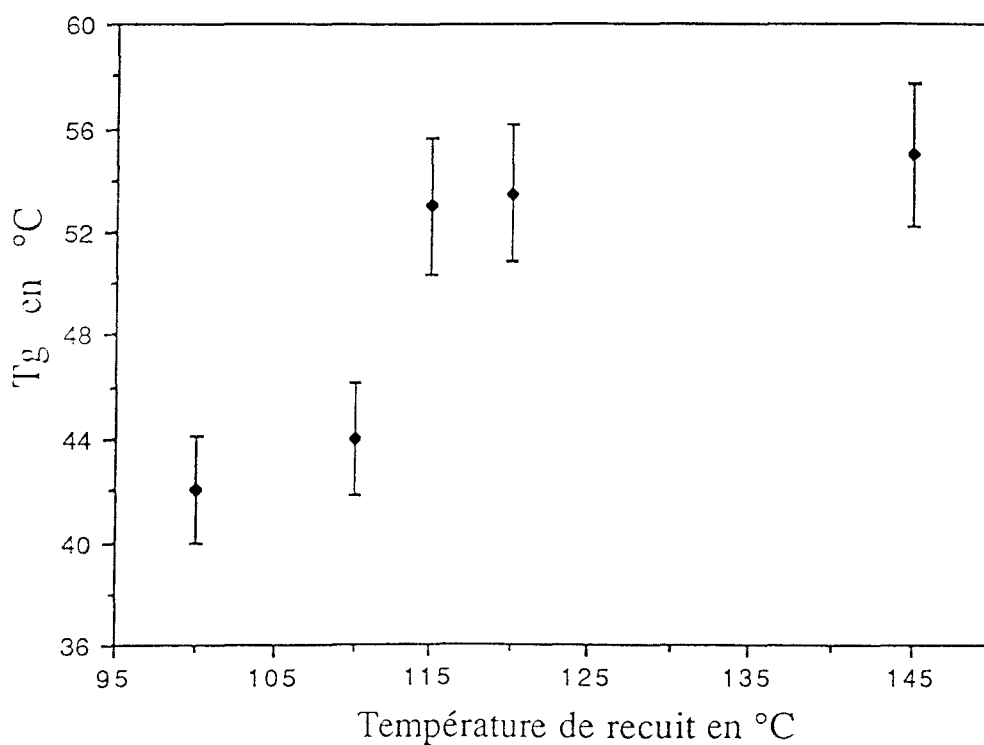


Figure V.22: Influence d'un recuit sur la transition vitreuse

Il a été observé également sur les thermogrammes une augmentation du saut de C_p avec la température de recuit, ce phénomène s'explique simplement par la restauration de l'état déformé.

Ainsi, la 'transition de phase ordre-désordre' s'opérant dans le cristal au cours de la déformation à basse température semblerait influencer le comportement de la phase amorphe.

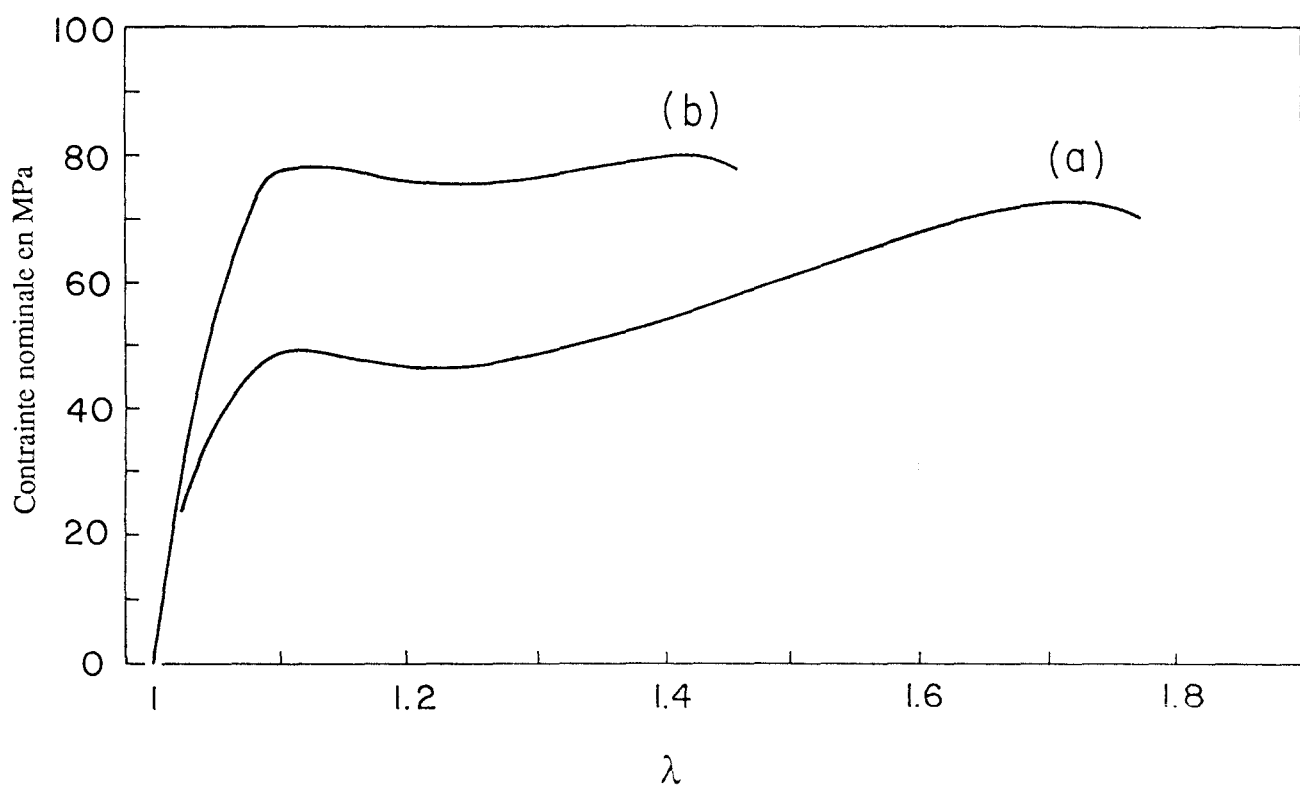
V - 4/ Amélioration de la ductilité de l'EVOH par le biais de la transition_{ord-dés}

V - 4/ a) Influence de la structure sur le comportement mécanique

La figure V.23 montre l'évolution de la contrainte nominale avec la déformation de deux éprouvettes d'EVOH étirées à 80°C. L'une des éprouvettes a subi un préétirage à 80°C d'un taux $\lambda = 4,2$, l'autre un préétirage à 120°C d'un taux $\lambda = 4,3$. Elles ont ensuite été retaillées en forme d'haltère pour être à nouveau étirées à 80°C dans l'enceinte thermostatée d'une machine Instron, à une vitesse moyenne de déformation de $3,45 \cdot 10^{-2} \cdot s^{-1}$.

Cette figure indique que l'éprouvette préétirée à 80°C possède un seuil d'écoulement plastique et une contrainte plateau nettement inférieurs à ceux de l'éprouvette préétirée à 120°C (≈ 50 MPa contre 80 MPa pour le seuil d'écoulement plastique et ≈ 45 MPa contre 75 MPa pour la contrainte plateau). Il apparaît également que l'allongement à la rupture de l'éprouvette préétirée à 80°C est supérieur à celui de l'éprouvette préétirée à 120°C (\approx multiplié par 1,25). Pour l'échantillon préétiré à 80°C, le cristal est dans un état désorganisé, donc le glissement transverse [101] ($h0l$) évoqué au V-1/ est déjà activé, et se poursuit durant la reprise en traction à 80°C. Au contraire dans l'échantillon préétiré à 120°C, le cristal est toujours dans la forme monoclinique, durant la reprise il faut donc amorcer le nouveau système de glissement pour déstructurer la phase cristalline, d'où la valeur élevée du seuil d'écoulement plastique.

Il apparaît donc qu'à la reprise en traction à 80°C la phase cristalline désordonnée confère de meilleures propriétés mécaniques que la phase cristalline ordonnée monoclinique. *La transition_{ord-dés} induite par la déformation à basse température permet donc d'améliorer la ductilité des films d'EVOH.*



(a): préétiré à 80°C, $\lambda = 4,2$

(b): préétiré à 120°C, $\lambda = 4,3$

Figure V.23: Amélioration des propriétés mécaniques de l'EVOH par le biais de la transition ord-dés

V - 4/ b) Influence de la structure sur le comportement viscoélastique dynamique

La transition β observée en viscoélasticité dynamique est associée aux mobilités caractéristiques de la transition vitreuse T_g analysée précédemment. Cette transition est étudiée dans le cas d'échantillons prédéformés d'un taux $\lambda = 4$ à 80°C , c'est à dire présentant la phase cristalline désordonnée. L'énergie d'activation apparente de la relaxation β est déduite de la représentation d'Arrhénius $\boxed{\text{Ln } f = f(1/kT_{\text{max}})}$ où f est la fréquence de sollicitation, k la constante de Boltzman et T_{max} la température du maximum de E'' de la transition. Ce maximum se déplace vers les basses températures lorsque la fréquence décroît. Le tracé de la figure V.24 est une droite dont la pente permet de déduire une énergie d'activation apparente $\boxed{\Delta H_a = 0,14 \pm 0,01 \text{ eV}}$. Le même tracé pour des échantillons déformés du même taux $\lambda = 4$ mais à des températures de 125 et 135°C respectivement (figure V.25) conduit à une énergie d'activation apparente $\boxed{\Delta H_a = 0,19 \pm 0,02 \text{ eV}}$ dans un matériau où la phase cristalline monoclinique est conservée. Ces deux tracés conduisent à une distinction significative entre les énergies d'activation apparentes dans les deux structures, et font apparaître une mobilité plus aisée de l'amorphe en présence de la phase désordonnée. La confrontation de ce résultat avec les mesures de T_g des figures V.21 et V.22 suggèrent que l'amorphe est plus mobile en présence de la phase cristalline désordonnée.

V - 5/ Phase désordonnée induite par trempe

La figure V.26 montre le thermogramme d'un échantillon d'EVOH qui a été porté à $T > T_f$, puis qui a subi une trempe rapide (quelques secondes) dans un bain 'eau + glace'. Il a ensuite été analysé en AED à une vitesse de balayage en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le thermogramme relatif à cet échantillon révèle l'existence d'un exotherme débutant vers 110°C . Cet exotherme est semblable à celui des thermogrammes de la figure V.5. Il est caractéristique d'une phase cristalline désordonnée. La diffraction X réalisée sur cet échantillon trempé confirme bien la présence d'un anneau unique diffus vers $2\theta \approx 20^\circ$. Au cours de la trempe à 0°C , la structure résultante se trouve figée dans un état cristallin imparfait proche de la structure monoclinique originelle. Au cours de l'essai en AED, cette structure cristalline induite

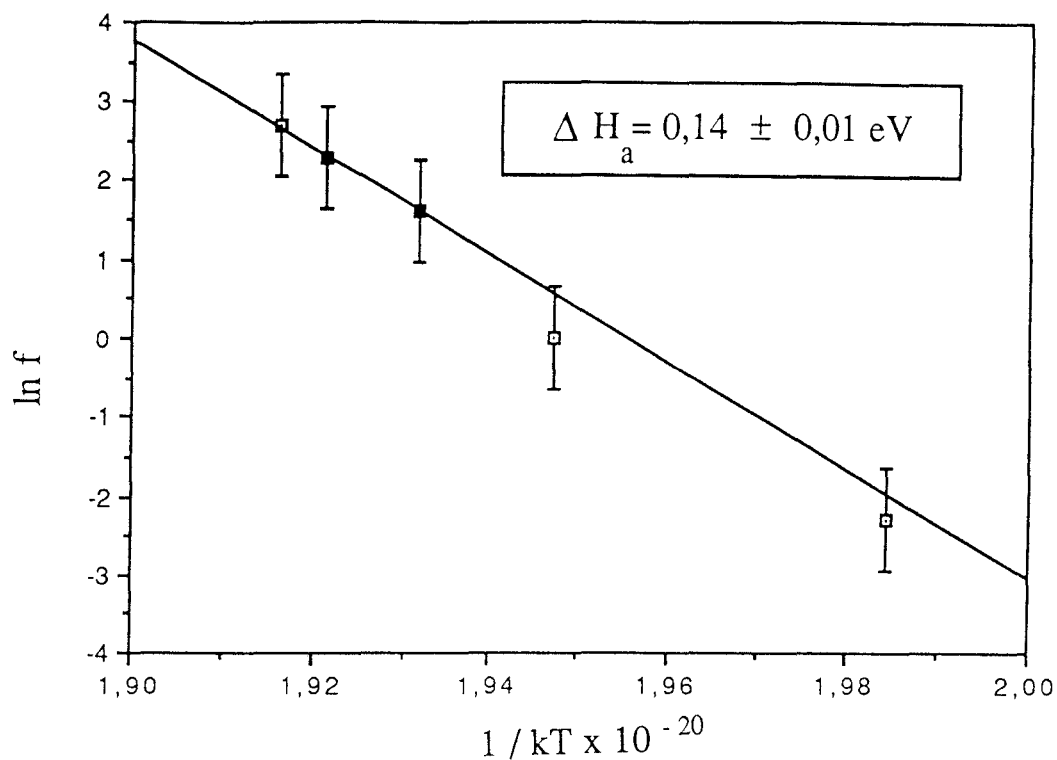


Figure V.24: Energie d'activation de la Tg d'échantillons étirés à 80°C d'un taux $\lambda = 4$

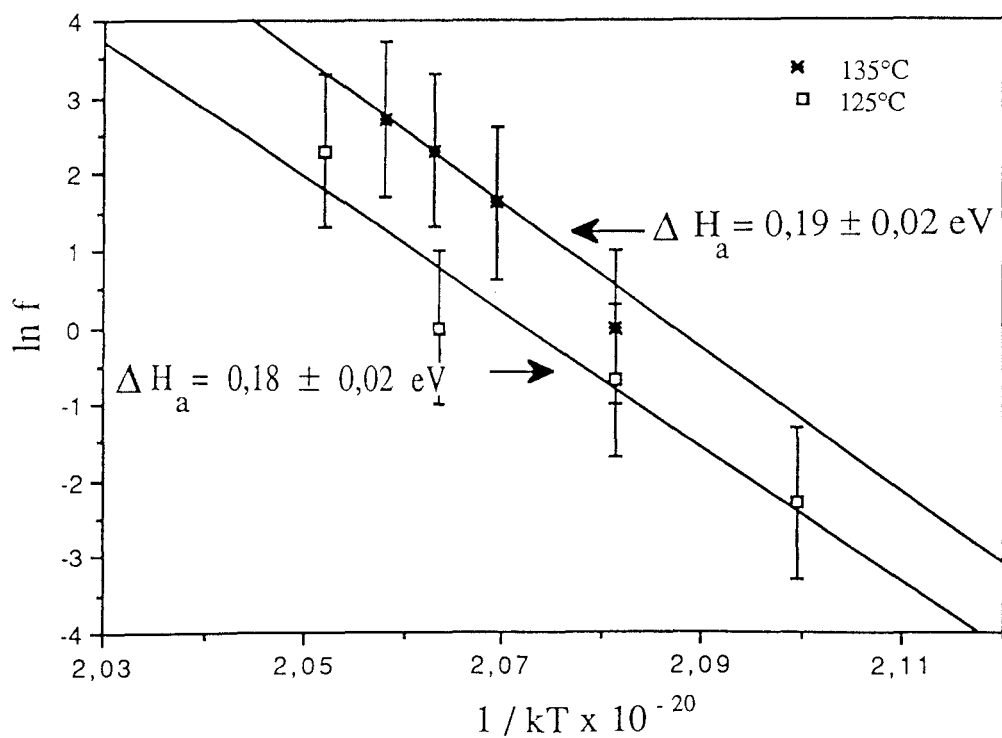


Figure V.25: Energie d'activation de la Tg d'échantillons étirés à 125°C et 135°C d'un taux $\lambda = 4$

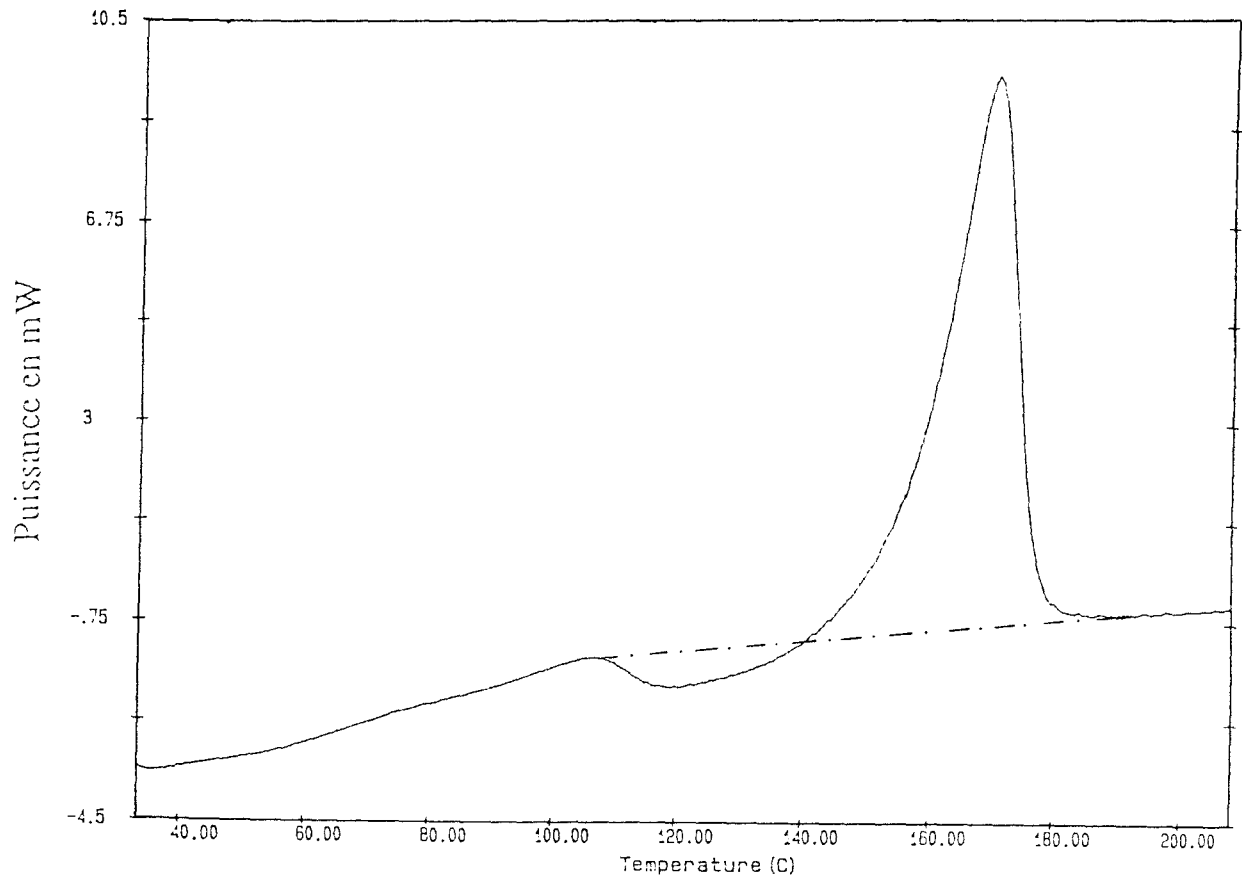


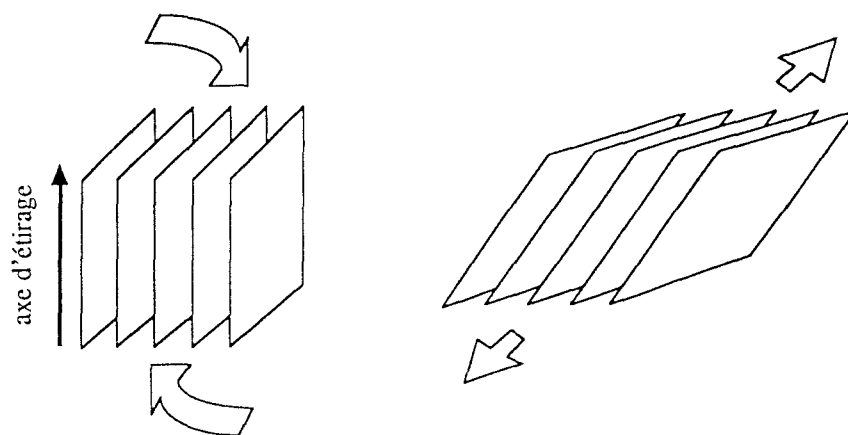
Figure V.26: Thermogramme d'un échantillon d'EVOH trempé

par trempé passe d'un état désordonné à un état ordonné au dessus de 110°C: c'est la 'transition désordre-ordre', spécifique des thermogrammes d'échantillons déformés d'un taux $\lambda > 4$ à 80°C. L'enthalpie de réorganisation absolue $|\Delta H_T|$ relative à l'exotherme de l'échantillon trempé est de 13 J/g, cette valeur est supérieure à celle des figures V.12 et V.19 ($|\Delta H_T| \approx 10$ J/g), ce qui semble indiquer que *la trempé crée une quantité de cristaux désordonnés plus importante que la déformation.*

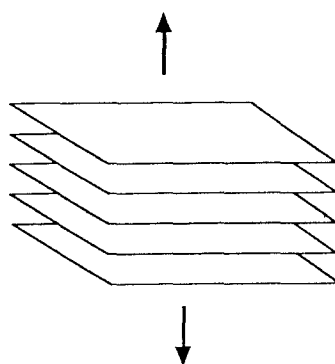
D'après le V-1/, la structure désordonnée serait de type hexagonale, la distribution des liaisons hydrogène serait isotrope autour des axes de chaînes. Cette configuration particulière des liaisons hydrogène est précisément celle qui est observée dans des échantillons de Nylon-6 trempés [49].

V - 6/ Influence de la 'transition ordre-désordre' sur la déformation

Les feuillets (100) de la structure monoclinique, contenant les liaisons hydrogène, présentent une grande cohésion interne vis à vis des interactions de Van der Waals entre les plans. Au dessus de 120°C, ces interactions sont susceptibles de s'affaiblir considérablement en raison du type 'parafinique' des liaisons de Van der Waals. L'observation du coefficient de dilatation thermique de la distance réticulaire (200) qui augmente brutalement au dessus de 120°C pour le PVOH [19] ainsi que pour un EVOH de composition 74,3% en mole d'alcool vinylique [8] confirme parfaitement cette hypothèse. Cet effet est de nature à favoriser le clivage des cristaux le long des plans des feuillets sous l'effet de la composante normale de la contrainte de traction. Le modèle de la figure V.27 montre comment peut s'opérer un tel clivage. Au cours de la déformation, il y a rotation et cisaillement des lamelles cristallines dans les plans (100). Les plans en position optimale de cisaillement (\approx à 45°) ont une composante normale de tension, alors que les plans perpendiculaires à l'axe d'étirage ne possèdent que des contraintes de tension normales. Sous l'effet de ces contraintes, le clivage des cristaux dans les plans (100) devient possible, mais sa propagation est empêchée par les cristaux voisins. Au fur et à mesure que la déformation augmente, les chaînes s'orientent. A haute température, la structure monoclinique est conservée, l'orientation des cristaux dans la direction de traction permet alors la propagation longitudinale des fissures, ce qui conduit à la rupture catastrophique des films. A basse température, lorsque les lamelles sont suffisamment orientées, les feuillets sont déstructurés et l'anisotropie de distribution des liaisons hydrogène est fortement réduite: c'est le



a) Rotation et cisaillement



b) Clivage sous l'effet des
contraintes normales

Figure V.27: Modèle du processus de fissuration

changement de phase cristalline. Cette nouvelle structure isotrope permet d'inhiber totalement la propagation des fissures.

V - 7/ Sur l'existence de la transition_{ord-dés} dans la déformation des polymères semi-cristallins

L'EVOH n'est pas le seul polymère semi-cristallin qui subit une transformation de phase induite par la déformation. En effet, Takayanagi et al [54] relatent également la formation d'une phase cristalline désordonnée au cours de la déformation par extrusion à l'état solide du polypropylène isotactique (iPP). Saraf et Porter [47,48,53,55-57] mettent en évidence également une 'transition de phase ordre-désordre' induite par la déformation en compression plane du iPP au dessous de 70°C. Cette phase est qualifiée de 'phase smectique'. Saraf [47] la caractérise en diffraction X par un élargissement et un déplacement des raies cristallines spécifiques de la phase originelle monoclinique α du iPP. Ceci conduit à la formation de deux taches diffuses équatoriales traduisant une perte de l'ordre latéral des chaînes cristallines. Cette phase smectique est révélée en AED (thermogrammes enregistrés à la chauffe) par l'apparition d'un exotherme débutant vers 70°C, caractéristique de la 'transition smectique- α '. La quantité de phase smectique formée dans le iPP augmente avec le taux de compression, ce qui n'est pas le cas de l'EVOH pour lequel la quantité de phase désordonnée est constante au delà de $\lambda = 4,7$. La transformation de phase ' α -smectique' induite par la déformation en compression du iPP permet d'obtenir un cristal de plus faible densité et de plus grande mobilité moléculaire. En effet, le cisaillement de ce cristal désordonné présente une énergie d'activation plus faible que celle de la phase ordonnée [47,56]. A l'instar de l'EVOH, le changement de structure dans le iPP a également pour effet d'augmenter la ductilité du matériau. La déformation à grande vitesse peut aussi induire cette phase désordonnée dans le iPP au dessus de 70°C, c'est à dire au dessus de la température limite de stabilité de cette phase, T_s . Saraf et al [47,48] supposent que cette phase désordonnée est formée à partir de la mauvaise recristallisation des chaînes extraites des lamelles cristallines sous l'effet de la déformation. Fichera et Zanetti [58] montrent que dans le iPP la formation de cette phase smectique peut être induite par trempe. Notamment, Caldas et al [59] observent qu'une trempe à - 78°C dans un bain 'eau + acétone' provoque la formation de cette 'mésophase'. Ils la mettent en évidence en AED par l'apparition d'un exotherme avant le pic principal de fusion, et en diffraction X par un élargissement des raies cristallines de la forme α . Un recuit au dessus de 70°C, c'est à dire au

dessus de T_s , fait disparaître cet exotherme et rétablit la forme cristalline originelle du iPP.

Dans le PET orienté, Sun et al [60] observent une désorganisation cristalline induite par coextrusion à des températures inférieures à T_g . La formation de cette phase mésomorphe est révélée en diffraction X par un élargissement des raies cristallines de la forme triclinique originelle du PET. Armeniades [61] observe cette mésophase dans des échantillons de PET déformés uniaxialement en dessous de 60°C . Parravicini et al [62] étudient cette phase particulière du PET orienté. Ils montrent qu'un recuit effectué au dessus de 80°C sur des échantillons présentant cette phase mésomorphe permet de restaurer les raies de diffraction spécifiques de la phase triclinique du PET, alors qu'en AED il permet de faire disparaître l'exotherme lié à l'existence de cette mésophase dans le matériau.

Porter et Saraf [43] mentionnent d'autres polymères semi-cristallins comme le polypropylène syndiotactique ou encore les polyamides qui donnent lieu à une transition de phase 'cristal-cristal' induite par la déformation. Il apparaît que cette désorganisation cristalline est un moyen de faciliter la déformation de ces matériaux et d'améliorer leurs propriétés mécaniques.

- La déformation de l'EVOH (44% moles d'E) à l'état solide se fait par un processus de 'décristallisation-recristallisation'. Les chaînes extraites des lamelles cristallines au cours de l'étirage recristallisent dans une structure identique ou différente de l'originale.

- La déformation engendre à basse température une 'transition de phase cristalline ordre-désordre' pour des taux d'étirage $\lambda > 4$. La structure hexagonale résultante semble être issue d'un glissement transverse de type [101] ($h0l$).

- La phase désordonnée induite par la déformation est stable au dessous de 110°C.

- La quantité de cristaux désordonnés formés à basse température est constante à partir d'un taux $\lambda \geq 4,7$.

- La phase désordonnée peut être induite mécaniquement à des températures de déformation supérieures à T_s pour des taux d'étirage très élevés.

- La phase désordonnée présente une ductilité accrue.

- La phase désordonnée peut être induite par trempe.

- La structure désordonnée permet d'inhiber la propagation de fissures dans les films à basse température.

BIETIRAGE DE L'EVON PUR

CHAPITRE - VI

BIETIRAGE DE L'EVOH PUR

VI - 1/ Introduction

La déformation uniaxiale des polymères semi-cristallins permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques dans la direction de traction [63], mais elle les affaiblit dans la direction transverse. La déformation biaxiale va permettre au contraire de renforcer les propriétés mécaniques de ces matériaux dans les deux directions d'étirage [64,65]. Le biétirage industriel des films plans est réalisé en général suivant un processus séquentiel en continu et nécessite des quantités de matière importantes. Son mode de fonctionnement est illustré sur la figure III.2. Les polymères comme le PP ou le PE sont des produits facilement biétirables à des températures proches de leur point de fusion. Pour le PET, le biétirage est obtenu au dessus de T_g à partir de films amorphes [66]. Le biétirage séquentiel (3x3) des copolymères d'EVOH est limité à la plage de température 60-80°C [7], alors que celui des Nylons est impossible. Les cadres de biétirage de laboratoire permettent des processus discontinus de déformation biaxiale séquentielle ou simultanée sur des échantillons disponibles en petites quantités (figure III.1).

L'étude préliminaire de la déformation uniaxiale de l'EVOH réalisée dans les chapitres précédents suggère que le biétirage séquentiel homogène de l'EVOH est possible à des températures inférieures à 100°C, pour des taux $\lambda_x > 4$ afin que la striction diffuse soit propagée à tout l'échantillon avant la reprise transverse. Le biétirage simultané devrait être possible aux mêmes températures mais à des taux $(\lambda_x \times \lambda_y) > (2 \times 2)$. Les mécanismes de déformation uniaxiale décrits dans ces chapitres vont permettre de mieux comprendre les processus mis en jeu au cours de la déformation biaxiale de l'EVOH.

VI - 2/ Biétirage à basse température

VI - 2/ a) Déroulement des opérations

La déformation biaxiale de l'EVOH est réalisée au moyen du cadre de biétirage de Cellier. Cet appareillage est présenté au chapitre III-A-6/.

Les éprouvettes utilisées sont des films plans carrés dont les côtés sont positionnés parallèlement aux axes X et Y des deux vérins hydrauliques du cadre, Z étant la normale au film. Cette double déformation est réalisée à une vitesse de vérin constante de 10 mm/s dans les deux directions X et Y lorsque l'équilibre thermique est atteint. L'échantillon déformé est refroidi quelques minutes à l'air libre avant d'être déchargé. Cette opération vise à faire redescendre la température du film en dessous de T_g , ce qui permet de figer la structure finale étirée.

Le taux de déformation est mesuré grâce au quadrillage fait préalablement sur le film non étiré. Ce marquage permet de s'assurer également de l'uniformité du biétirage. Des inégalités d'épaisseur dans le film conduisent bien souvent à des hétérogénéités de déformation extrinsèques n'ayant rien à voir avec le phénomène de striction.

Le biétirage homogène des films d'EVOH en mode simultané a été possible entre 70 et 100°C pour un taux minimum d'étirage ($\lambda_x \lambda_y \approx (2 \times 2)$). En dessous de ce taux, les films se biétirent sans se fissurer mais la déformation reste très hétérogène du fait de la propagation inachevée de la striction diffuse. Des essais positifs de biétirage simultané (3×3) ont déjà été réalisés entre 90 et 100°C [7]. Au delà de 100°C, le biétirage est impossible en raison de l'apparition du phénomène catastrophique de fissuration, déjà observé au cours de la déformation uniaxiale à haute température.

Pour le biétirage séquentiel, comme soupçonné plus haut, il faut que le premier étirage soit poussé jusqu'à $\lambda_x \geq 4$ pour obtenir une déformation homogène. Lors de la reprise d'étirage (étirage transverse), le film cède très rapidement au niveau des pinces. Du fait de l'écartement important des pinces dans le sens du premier étirage, l'effort de reprise en traction est concentré sur la faible largeur d'échantillon que les pinces ont effectivement en prise. La photographie de la figure VI.1 montre en lumière polarisée un échantillon déchargé après le premier étirage. Cette photographie met clairement en évidence les concentrations de contrainte autour des pinces, figées grâce au refroidissement au dessous de T_g . Ce problème explique les résultats négatifs du biétirage séquentiel réalisé en laboratoire. Ce problème n'est pas rencontré dans le procédé industriel. En effet, dans ce procédé continu le biétirage séquentiel se fait avec une prise en pinces jointives après le premier étirage entre rouleaux (figure III.2).

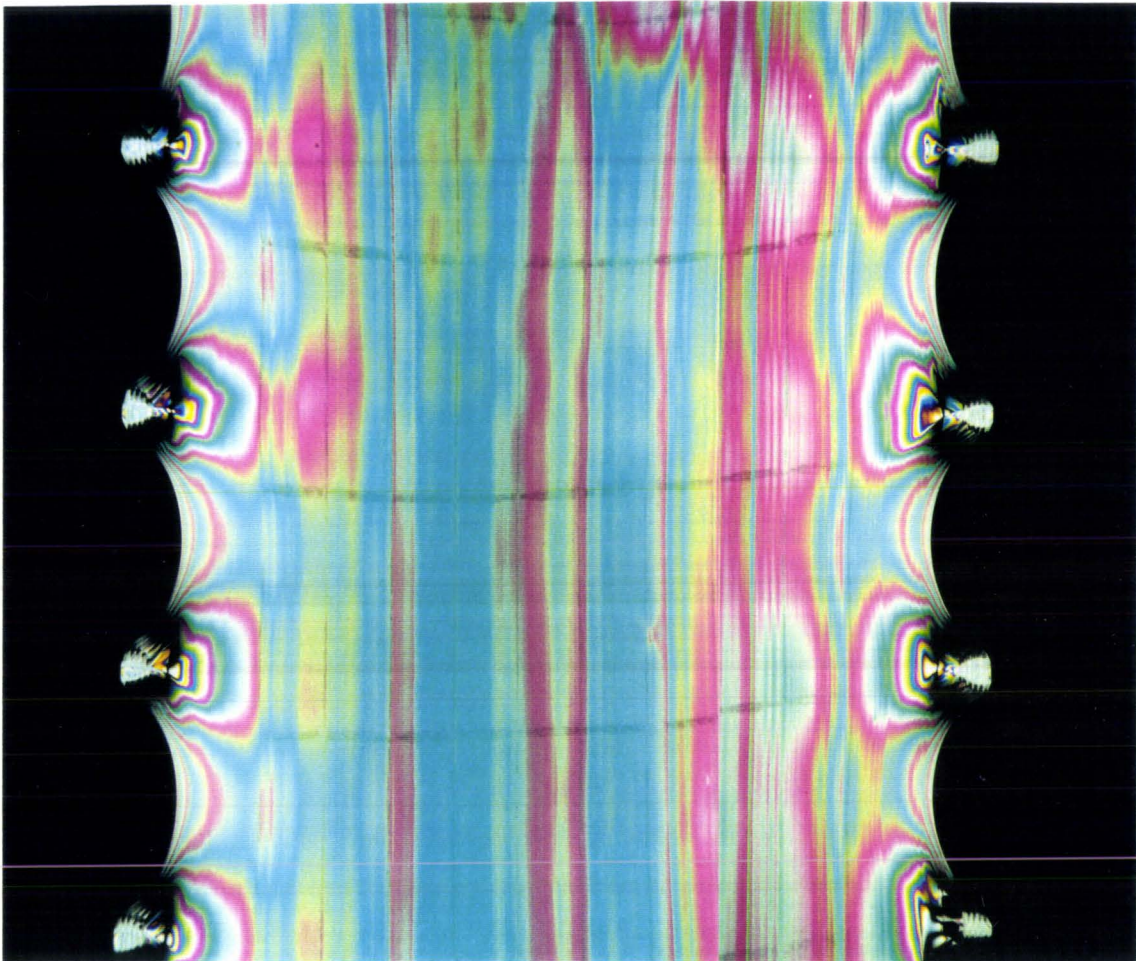


Figure VI.1: Illustration de la concentration de contrainte au niveau des pinces
(photographie prise en lumière polarisée)

VI - 2/ b) Evolution structurale - Analyse de la diffraction X

- Description des clichés

La figure VI.2 illustre les clichés de diffraction de films d'EVOH biétirés simultanément à 75°C aux taux (1,5x1,5), (2x2), (3,3x3,3). Le taux de déformation (1,5x1,5) a été obtenu à partir d'échantillons déformés de manière hétérogène.

Lorsque le faisceau de rayons X est normal au plan du film, c'est à dire suivant Z, les clichés présentent pour les taux $(\lambda \times \lambda) \leq (2 \times 2)$ l'anneau {101} caractéristique de la phase cristalline monoclinique, et pour les taux supérieurs un anneau diffus positionné à un angle de Bragg $2\theta = 18,5-20^\circ$ spécifique de la phase cristalline désordonnée. Dans les deux cas, la présence d'anneaux révèle une orientation isotrope des chaînes cristallines dans le plan du film (X,Y). L'axe des chaînes, c'est à dire l'axe b, est distribué avec une symétrie de révolution autour de l'axe Z. L'anneau diffus observé aux taux $(\lambda \times \lambda) > (2 \times 2)$ montre que *la déformation biaxiale à 75°C induit la transition_{ord-dés} dans l'EVOH.*

Lorsque le faisceau de rayons X est parallèle au plan (X,Y) du film, les clichés présentent pour les taux $(\lambda \times \lambda) \leq (2 \times 2)$ les 3 réflexions principales {100}, {101} et {200} sous forme de 4 taches diagonales, positionnées à un azimut $\mu \approx 45^\circ$ pour le taux (1,5x1,5) et $\mu \approx 60^\circ$ pour le taux (2x2). Ces taches diagonales sont révélatrices d'une double distribution de l'orientation des axes de chaînes de part et d'autre du plan du film. L'augmentation de μ avec l'étirage indique que l'axe b pivote vers le plan du film. Il semble se développer une texture plane. Pour les taux $(\lambda \times \lambda) > (2 \times 2)$, les clichés présentent 6 taches de diffraction: 2 taches équatoriales de forte intensité à un angle $2\theta \approx 20^\circ$, et au même angle de Bragg 4 taches diagonales de faible intensité à un azimut de 30° (figure VI.2 e). Ces 6 taches sont révélatrices d'une *texture plane*, et confirment l'apparition de la phase cristalline désordonnée mentionnée plus haut.

- Interprétation

Le modèle de la figure VI.3 a) est une tentative d'interprétation du cliché de l'échantillon biétiré (2x2) (figure VI.2 d). Dans ce modèle, l'orientation préférentielle de l'axe des chaînes oblique par rapport à l'axe d'étirage permet d'expliquer la position diagonale des raies {100}, {101} et {200} de la structure monoclinique. La présence de ces 3 réflexions dans un même azimut suggère que l'axe c est préférentiellement orienté

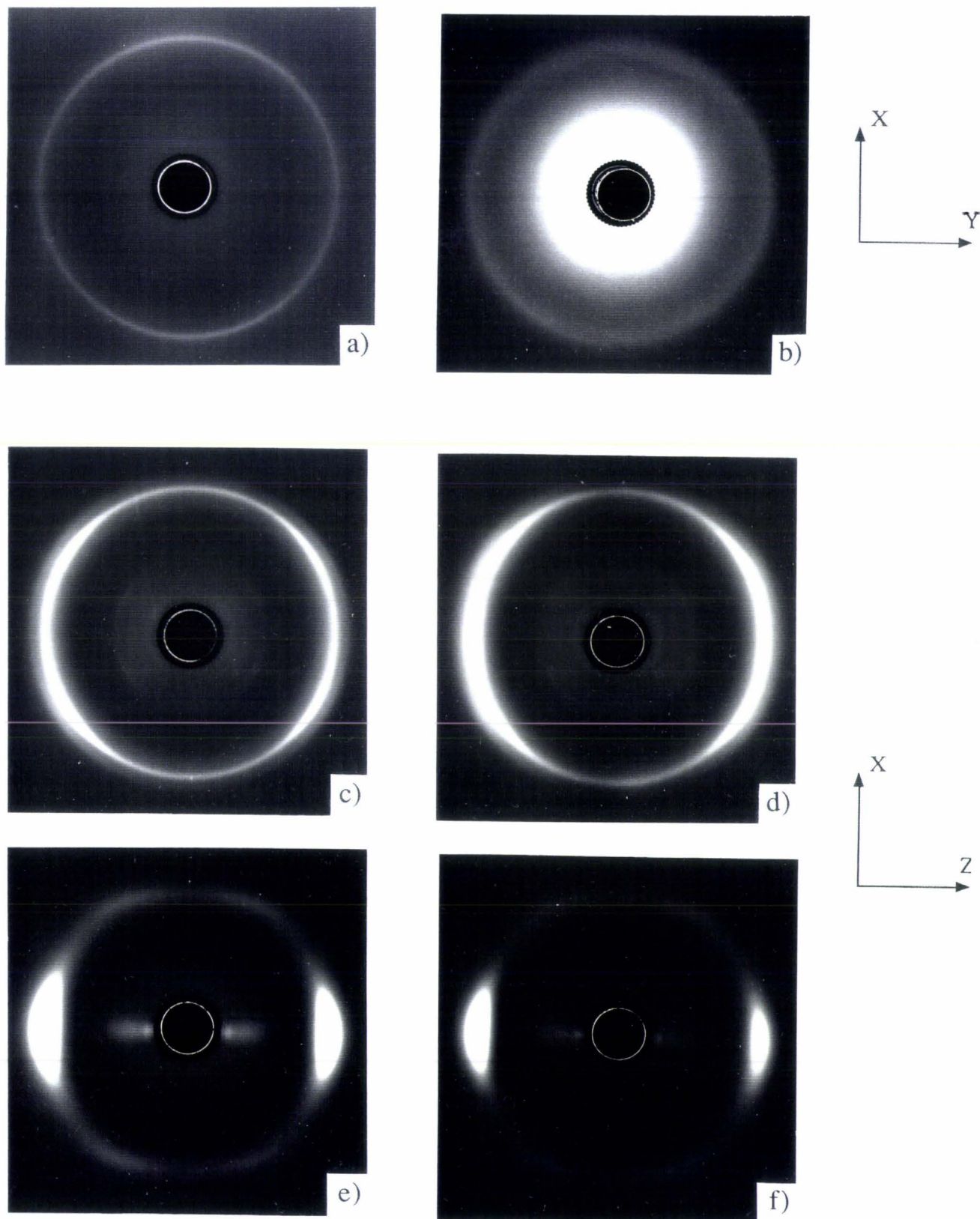
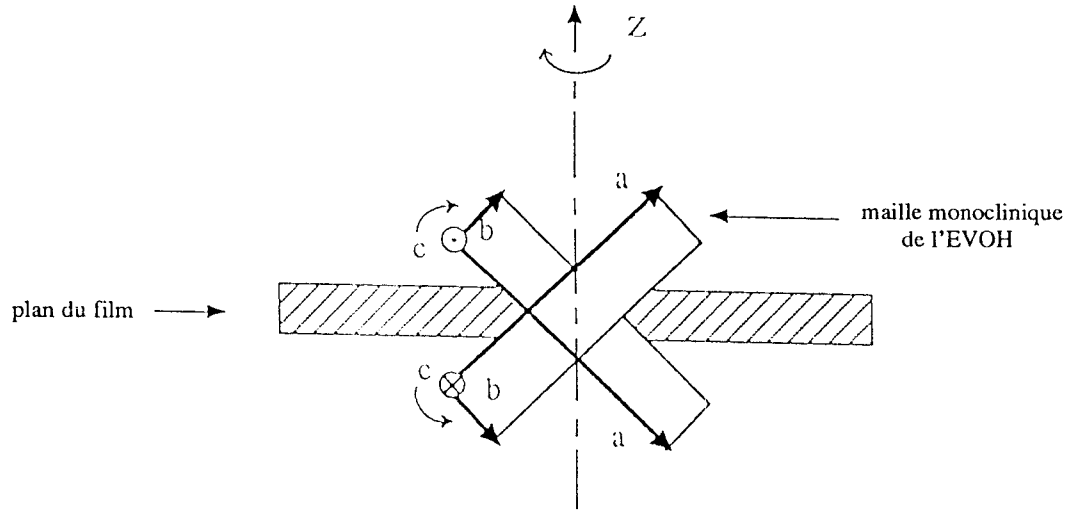
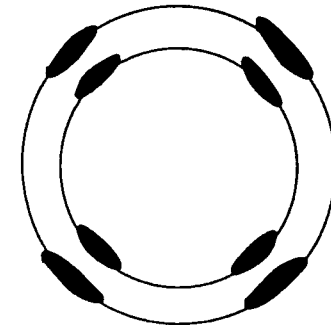


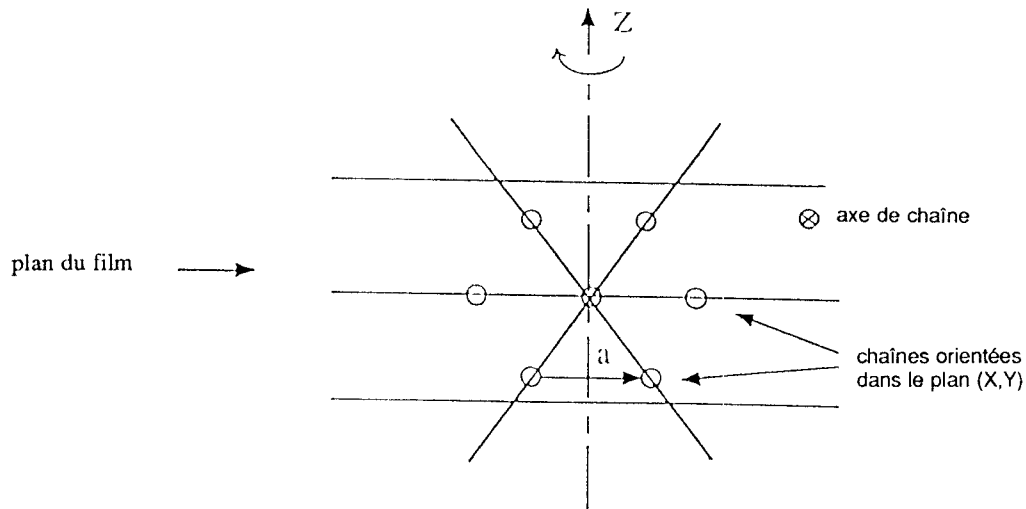
Figure VI.2: Clichés de diffraction de films biétirés simultanément à 75°C
 - faisceau de rayons X // à Z
 a) (2x2); b) (3,3x3,3)
 - faisceau de rayons X normal à Z
 c) (1,5x1,5); d) (2x2);
 e) (3,3x3,3); f) (3,3x3,3) + incidence de quelques degrés



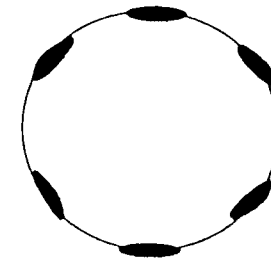
a) Modèle de structure monoclinique biétiirée



cliché de diffraction correspondant



b) Modèle de structure hexagonale biétiirée



cliché de diffraction correspondant

Figure VI.3: Modèles des deux structures développées au cours de la déformation biaxiale

dans le plan (X,Y). L'orientation de l'axe b se justifie par le fait qu'elle permet un cisaillement [010] ($h0l$) à 45° environ de l'axe Z, c'est à dire le cisaillement énergétiquement le plus favorable. Le cisaillement [010] ($h0l$) symétrique par rapport au plan (X,Y) est également activé, comme le montrent les deux systèmes de réflexions diagonales. Il est à noter que le cliché de l'échantillon biétiré (1,5x1,5) montre les prémisses de cette orientation préférentielle.

Lorsque le taux de déformation augmente ($\lambda_x \lambda_y > (2 \times 2)$), ces réflexions diagonales tendent à se rapprocher de l'équateur, c'est à dire que l'axe b pivote autour de l'axe c pour venir se placer dans le plan (X,Y). Ceci est de nature à favoriser le dépliage des chaînes dans le plan d'étirage. Le glissement [010] ($h0l$) devient par conséquent défavorable en raison de la forte diminution de son facteur de Schmid et du durcissement entropique. A contrario, le glissement transverse [101] ($h0l$) de cission critique élevée est progressivement favorisé par suite de l'augmentation de son facteur de Schmid. L'activation de ce système de glissement va permettre la déstructuration des feuillettes (100) et provoquer le changement de phase cristalline. Il est à noter que ce glissement transverse n'augmente pas le taux d'extension moléculaire des chaînes. Le modèle de structure hexagonale orientée de la figure VI.3 b) montre comment peut s'opérer le changement de phase par cisaillement transverse. En effet, c'est dans cette configuration que le cisaillement est énergétiquement le plus favorable. Pour justifier ce mécanisme, il faut nécessairement une orientation préalable des chaînes dans le plan d'étirage, ce qui explique que la transformation de phase ne peut se faire qu'à des taux de déformation ($\lambda_x \lambda_y > (2 \times 2)$) quelque soit la température. Ce modèle montre donc que la structure déformée est dans l'état désorganisé et que l'axe des chaînes b est fortement orienté dans le plan (X,Y) de l'échantillon.

Néanmoins, si l'orientation des chaînes dans le plan était parfaite, on ne pourrait pas observer la diffraction équatoriale du fait de l'incidence rasante. L'étalement azimutal de la réflexion équatoriale indique une fluctuation importante de l'axe des chaînes par rapport à l'axe moyen du film d'environ 15° , ce qui signifie qu'il existe une fluctuation analogue de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur les plans ($h0l$). Une population de cristaux se trouve donc en position de réflexion puisque l'incidence de Bragg θ des plans (10.0) de la phase désordonnée est de 10° environ. Le cliché de la figure VI.2 f) pris sous une incidence de quelques degrés par rapport au plan du film montre un déséquilibre des deux réflexions équatoriales qui souligne bien cette dispersion des plans cristallographiques autour du plan moyen du film. Dans ce modèle de texture, les plans ($h0l$) diagonaux pouvant donner lieu aux taches

diagonales sont très minoritaires pour des raisons d'incidence, ce qui explique la faible intensité de ces taches. Lorsque l'orientation devient parfaite, c'est à dire aux taux d'étirage très élevés, les 2 taches équatoriales disparaissent car les plans $(h0l)$ correspondants sont en incidence rasante.

L'ensemble de ces observations structurales montre qu'aux taux $(\lambda \times \lambda) \leq (2 \times 2)$ il y a apparition d'une orientation oblique de la maille monoclinique originelle permettant l'activation du système de glissement le plus favorable, et aux taux supérieurs une orientation planaire de la maille hexagonale de la structure désordonnée. Pour rendre compte de cet état désordonné, il faut admettre la contribution d'un glissement transverse de type $[101]$ $(h0l)$ aux forts taux d'étirage.

Cette orientation planaire aux forts taux d'étirage a également été observée dans d'autres polymères semi-cristallins biétirés comme le PP [67,68], le PET [66,69] et le PE [70].

VI - 2/ c) Evolution thermique - Analyse enthalpique différentielle

La figure VI.4 représente le thermogramme à la chauffe d'un échantillon d'EVOH biétiré simultanément (3×3) à 75°C , la vitesse de balayage en température étant de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Ce thermogramme indique la présence d'un large exotherme débutant vers 90°C . Cet exotherme s'apparente à celui la transition_{dés-ord}, mais semble être masqué par un autre phénomène exothermique vers $90-110^\circ\text{C}$. L'enthalpie de réorganisation, $\Delta H_r = -28 \text{ J/g}$, relevée sur ce thermogramme est largement supérieure à la valeur constante $\approx -10 \text{ J/g}$ de la transition_{dés-ord} observée pour un échantillon étiré uniaxialement au taux $\lambda \geq 4,7$ au dessous de 110°C (figure V.19). Pour des échantillons biétirés $(2,5 \times 2,5)$ et $(2,3 \times 2,3)$ à 75°C , ΔH_r vaut $-16,5 \text{ J/g}$ et $-11,5 \text{ J/g}$, respectivement. Ceci confirme la contribution d'un deuxième phénomène exothermique qui diminue avec le taux d'étirage. L'examen de thermogrammes d'échantillons ayant subi une déformation uniaxiale planaire à 75°C aboutit à une conclusion analogue. Ce nouveau phénomène exothermique pourrait provenir d'une recristallisation de petits cristaux monocliniques formés au cours du biétirage. En effet lors de la chauffe, ces petits cristaux donneraient naissance à des cristaux de plus grande taille. La présence de ces petits cristaux dans l'EVOH biétiré pourrait être décelée par une analyse fine des profils de diffraction.

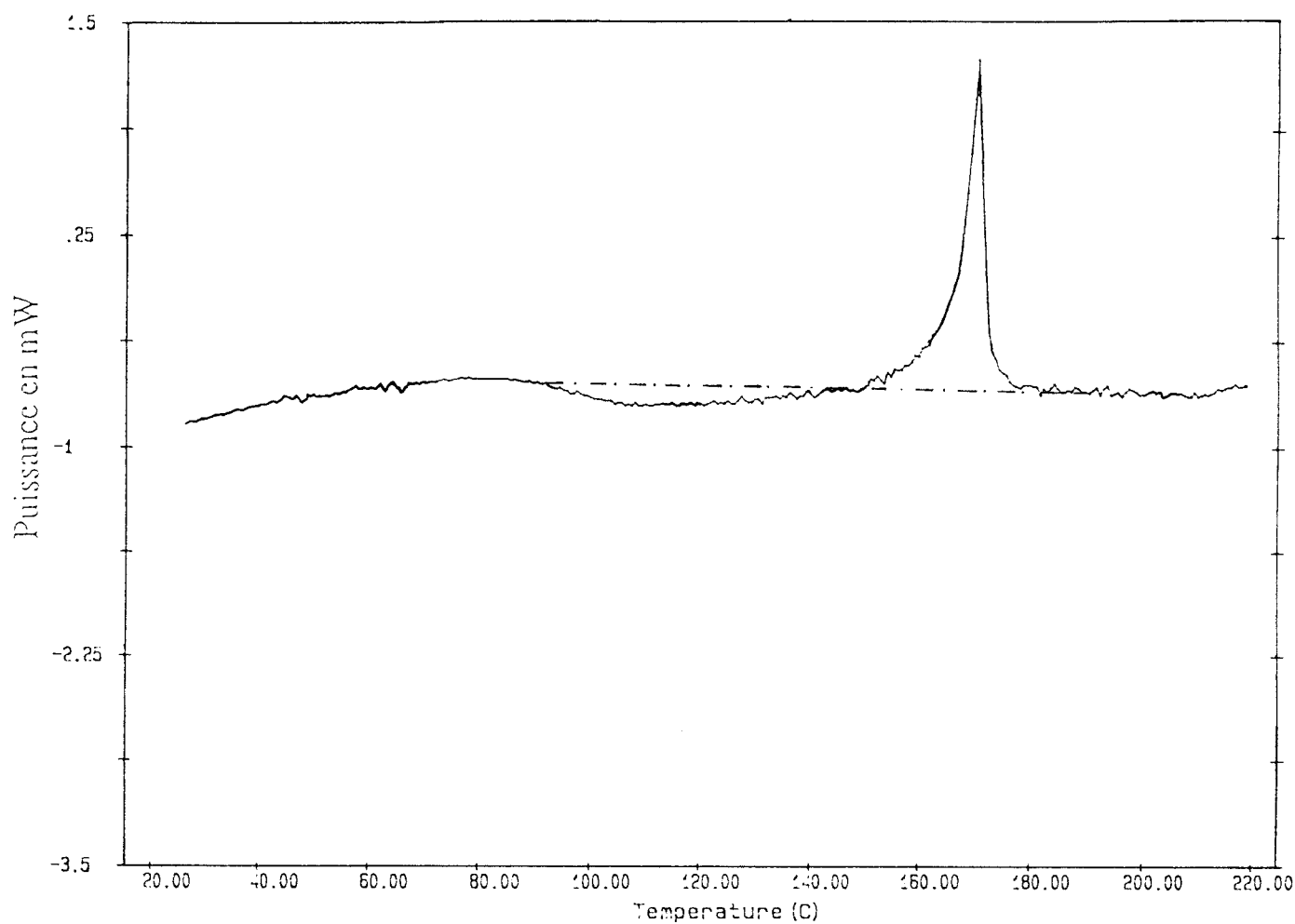


Figure VI.4: Thermogramme d'un échantillon d'EVOH biétiré simultanément (3x3) à 75°C

Il est à remarquer que lorsque le film biétiré (3x3) à 75°C est recuit à 100°C, le thermogramme résultant révèle la présence d'un exotherme vers 110-140°C, dont l'enthalpie de réorganisation vaut -5 J/g. Cet exotherme résiduel correspond à la transition_{dés-ord.} Mais la valeur de l'enthalpie de réorganisation de cette transition montre qu'à ce taux de déformation, la phase monoclinique ne s'est pas transformée entièrement en phase désordonnée, puisque l'enthalpie de réorganisation maximale de cette transition n'est pas atteinte (-10 J/g). Le recuit à 100°C a permis la recristallisation des petits cristaux monocliniques et éliminé la contribution exothermique correspondante. Ceci permet de conclure que la déformation biaxiale simultanée (3x3) à 75°C induit la formation de cristaux désordonnés et mais aussi de petits cristaux monocliniques. Ces petits cristaux seraient issus d'un phénomène de fragmentation des lamelles cristallines, comme celui décrit dans le modèle de Peterlin. Ce phénomène de fragmentation est plus favorisé pendant le biétirage, puisque les contraintes exercées sur les cristaux possèdent toutes une composante normale. Au taux élevé ($\lambda_x\lambda_y$) = (4x4), le phénomène exothermique liée à la recristallisation disparaît car tous les cristaux monocliniques se sont transformés en cristaux désordonnés.

VI - 2/ c) Evolution mécanique

Sur la figure VI.5 sont rapportées les courbes de traction de films d'EVOH ayant subi un étirage uniaxial et un étirage uniaxial planaire. Durant l'étirage uniaxial planaire (λ_x1), la dimension selon Y est gardée constante. L'étirage se fait à une vitesse de vérin de 10 mm/s à 70°C. Les films étirés sont ensuite retaillés en éprouvettes de traction, et testés en déformation uniaxiale à température ambiante (25°C) sur une machine Instron. Les éprouvettes sont étirées dans une direction parallèle à X à une vitesse de traverse constante de 5 mm/min. Leurs propriétés mécaniques sont comparées à celles du produit isotrope étiré dans les mêmes conditions.

L'examen de cette figure montre qu'aux faibles déformations, la pente des courbes associées aux films préétirés est supérieure à celle du film isotrope, et donc que le module d'Young de ces films est supérieur à celui du film isotrope. Il apparaît également que ce module augmente avec le taux d'étirage (λ_x1). C'est l'orientation des chaînes durant la déformation qui est responsable de cette augmentation. La déformation uniaxiale planaire améliore donc les propriétés mécaniques des films dans la direction X.

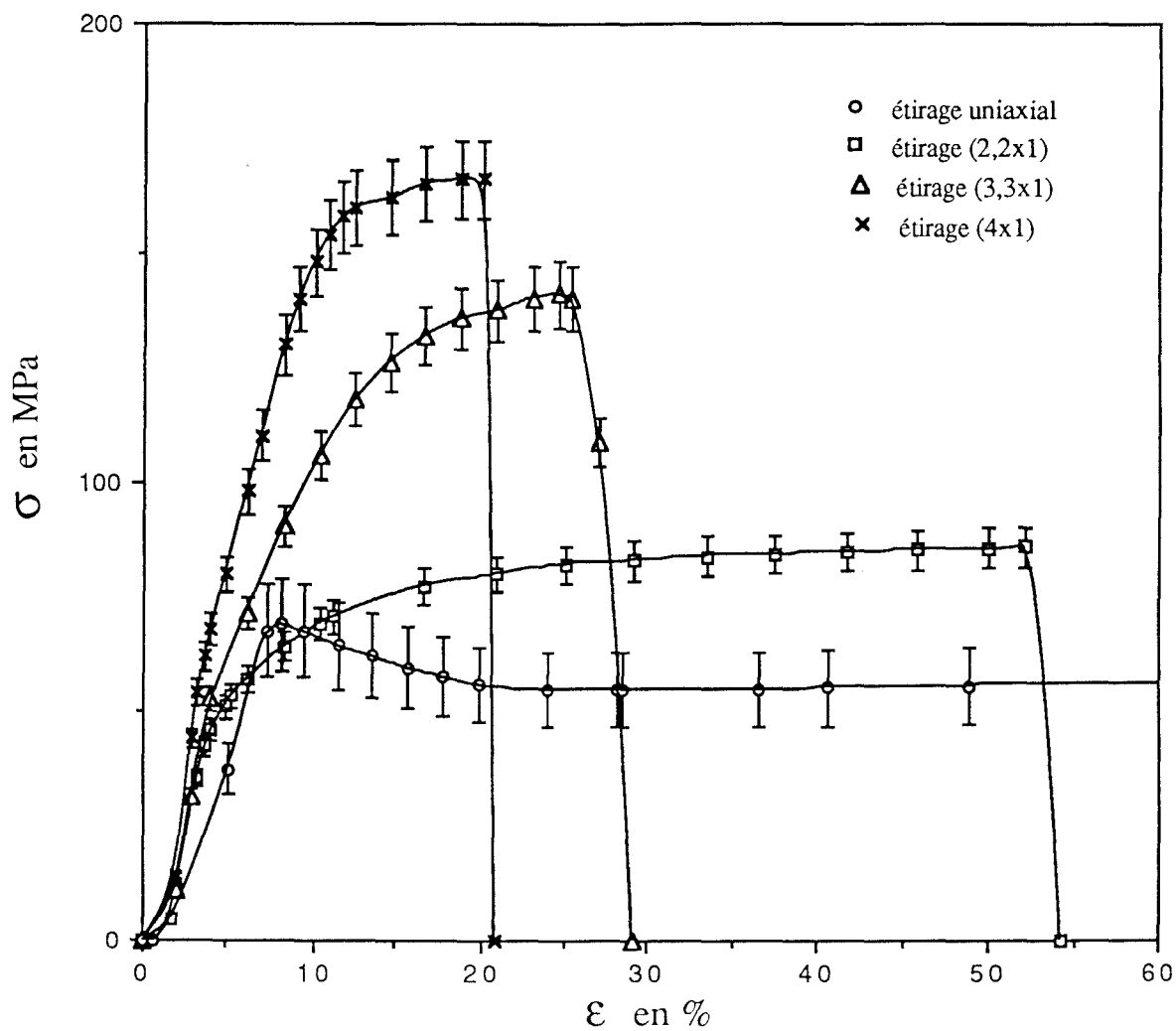


Figure VI.5: Amélioration des propriétés mécaniques de l'EVOH avec l'étirage uniaxial planaire

La figure VI.6 compare les propriétés mécaniques d'un film biétiré (3,5x3,5) à 70°C et d'un film non étiré. Comme précédemment, le film préétiré à 70°C est repris en traction uniaxiale à l'ambiante dans la direction X (ou Y, les deux directions étant équivalentes), et comparé au film isotrope étiré dans les mêmes conditions.

Cette figure indique que le biétirage permet d'augmenter la résistance des films d'EVOH. En effet, les pentes et contraintes relatives au film biétiré sont plus élevées que celles du film isotrope. Le biétirage à 70°C améliore donc les propriétés mécaniques des films d'EVOH dans les deux directions X et Y. Les mesures mécaniques réalisées sur des films biétirés entre 70 et 100°C aboutissent au même résultat. L'orientation planaire développée dans ces films biétirés permet de renforcer les propriétés mécaniques dans le plan d'étirage.

Cette amélioration des propriétés par la biorientation est également relatée dans le PP [65], le PE [64] et le PET [71].

VI - 3/ Biétirage à haute température

Comme le prévoyait l'étude de la traction uniaxiale au chapitre IV, la déformation biaxiale simultanée de l'EVOH de manière homogène au dessus de 120°C est impossible. La rupture catastrophique des films est causée par un phénomène de fissuration dans les deux directions d'étirage. Du fait de la haute température et du bon contact thermique entre le film et les pinces, la ductilité accrue sous les pinces favorise l'amorçage de striction locales et de fissures qui rendent la déformation hétérogène et le biétirage impossible.

La phase désordonnée induite par la déformation biaxiale est instable au dessus de 110°C. Il apparaît donc que la phase ordonnée monoclinique de l'EVOH défavorise la déformation biaxiale à haute température. Le phénomène de fissuration observé est propre à la phase monoclinique. Au cours de la déformation uniaxiale de l'EVOH (V-6/), il a été montré qu'au dessus de 120°C les interactions de Van der Waals s'affaiblissent, ce qui favorise le clivage des cristaux monocliniques le long des plans des feuillets sous l'effet de la composante normale de la contrainte de traction. Dans le cas du biétirage à haute température, cet effet est amplifié puisque tous les cristaux présentent une composante normale de tension.

Il apparaît donc que le biétirage de l'EVOH n'est possible que lorsque la phase cristalline est désorganisée, c'est à dire lorsqu'en dessous de 110°C la déformation a atteint un taux minimal de (2x2).

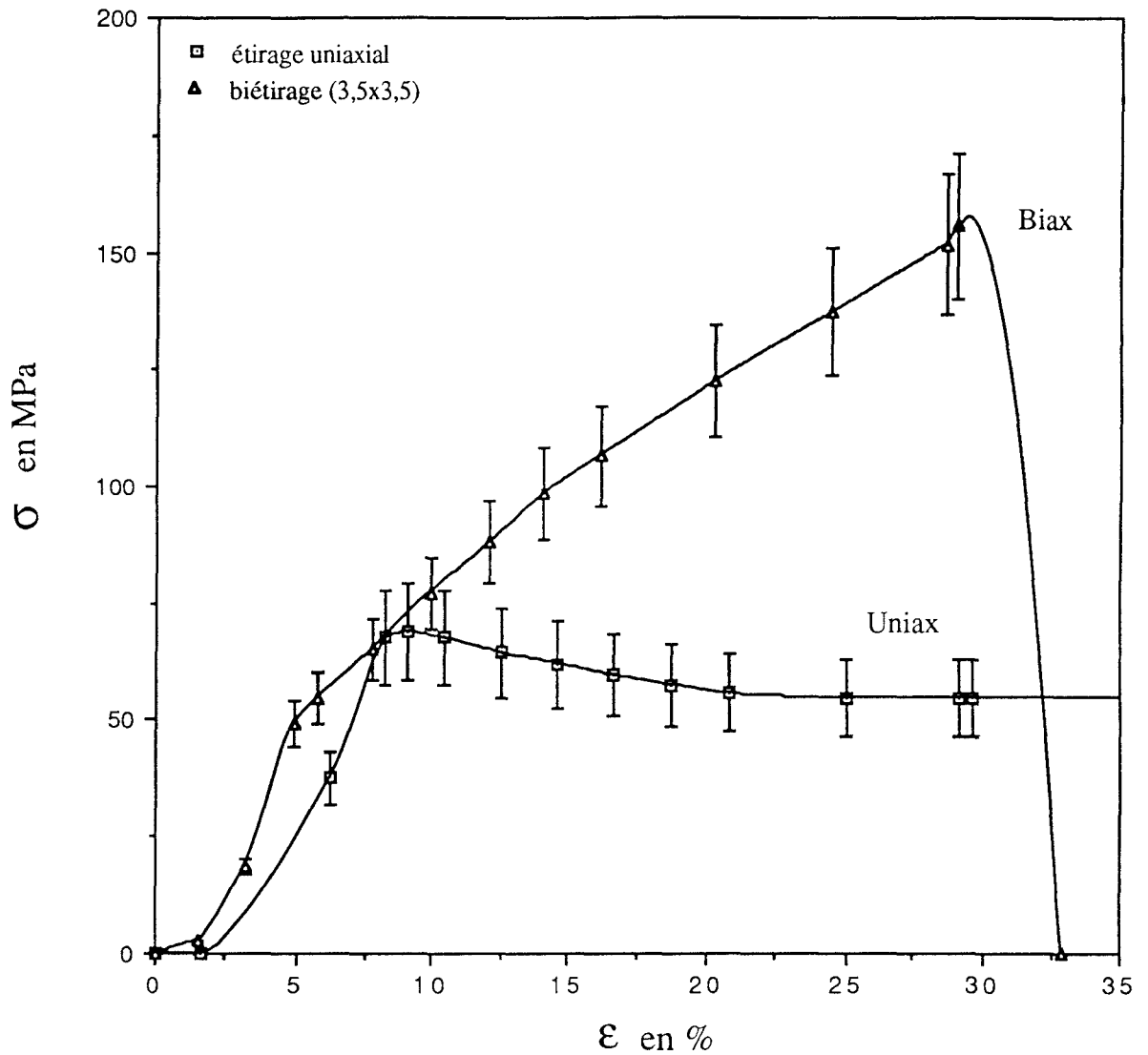


Figure VI.6: Amélioration des propriétés mécaniques de l'EVOH avec le biétirage

- Le biétirage homogène des films d'EVOH n'est possible qu'à basse température à des taux de déformation ($\lambda_x\lambda$) supérieurs à (2x2).

- La déformation biaxiale à basse température induit la transition_{ord-dés} à partir de ($\lambda_x\lambda$) = (2x2).

- La biétirabilité de l'EVOH est liée à la 'transition de phase ordre-désordre' qui déstructure les feuillets (100) et inhibe la propagation de fissures.

- Au cours de la déformation biaxiale, le glissement [010] ($h0\ell$) est activé aux faibles taux d'étirage, puis lui succède un glissement transverse [101] ($h0\ell$) au fur et à mesure que les chaînes s'orientent dans le plan du film. Ce glissement transverse permet le changement de phase cristalline.

- Le biétirage équiaxe simultané donne naissance à une texture planaire de la maille monoclinique aux taux ($\lambda_x\lambda$) \leq (2x2), avec orientation oblique des axes de chaînes par rapport au plan du film, et à une texture planaire de la maille hexagonale de la phase désordonnée aux taux supérieurs, avec orientation des axes de chaînes dans le plan du film.

- A haute température, la perte de cohésion entre les feuillets de la structure monoclinique est le facteur qui gouverne le processus de fissuration.

**ECRANTAGE DES LIAISONS FORTES DE
L'EVOH PAR L'IODE**

CHAPITRE - VII

ECRANTAGE DES LIAISONS FORTES DE L'EVOH PAR L'IODE

VII - 1/ Moyens pour améliorer la ductilité des films d'EVOH

Les liaisons hydrogène formées dans l'EVOH sont indispensables aux effets barrières mais réduisent l'étirabilité des films.

1 - Un moyen d'accroître la ductilité des films est d'utiliser la 'transition ordre-désordre' induite par la déformation uniaxiale ou biaxiale. Cette transition engendre des cristaux désordonnés qui empêchent la propagation de fissures dans les films. Mais malheureusement, cette transition disparaît à haute température ($T > T_s$).

2 - Les groupes hydroxyles des motifs alcool vinylique peuvent former des liaisons avec les molécules d'eau. Dans les régions amorphes, les liaisons hydrogène intermoléculaires limitent fortement la mobilité moléculaire des chaînes. En interagissant avec les groupes OH, l'eau réduit nettement la formation de ces ponts hydrogène. La mobilité des chaînes en est accrue. Il en résulte une diminution de T_g (tableau 3). L'eau interagit également avec la phase cristalline de l'EVOH en abaissant légèrement la T_f (tableau 3), mais son effet est mineur sur la plasticité de cette phase.

Lorsque les films d'EVOH sont trempés dans de l'eau à l'ambiante puis étirés en traction uniaxiale, les propriétés mécaniques de la phase amorphe sont modifiées. Sur la figure VII.1, le seuil d'écoulement plastique diminue pour $T \leq T_g$. Par contre au dessus de T_g , le seuil est inchangé, ce qui signifie que l'eau n'affecte pas la plasticité de la phase cristalline. Par ailleurs, l'amélioration de l'étirabilité des chaînes amorphes s'estompe à taux de déformation croissant. Il a été montré au chapitre V qu'aux taux de déformation $\lambda > 4$, l'eau est chassée du film.

L'introduction de l'eau dans le produit est bénéfique à l'étirabilité mais est préjudiciable aux effets barrière [15].

3 - Divers solvants peuvent être utilisés pour abaisser la transition vitreuse de l'EVOH comme l'illustre le tableau 4. Mais en

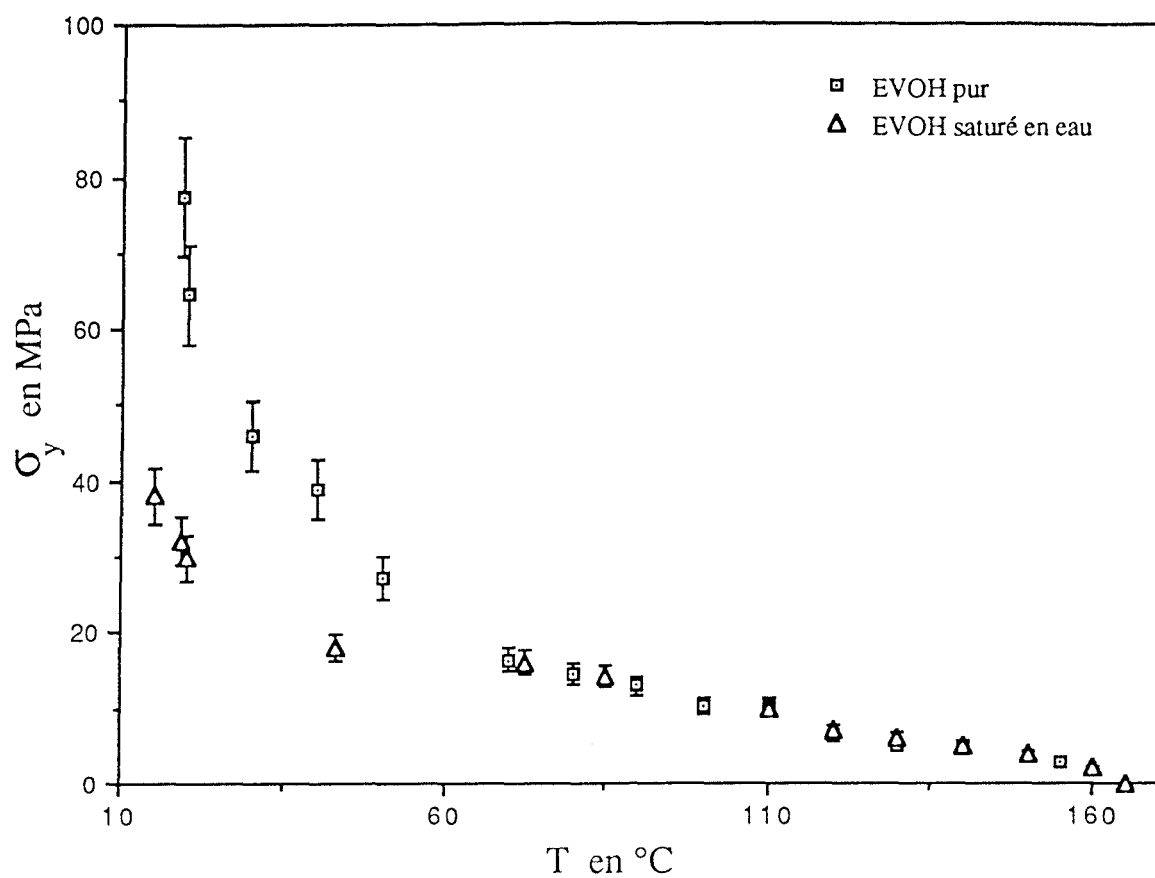


Figure VII.1: Influence de l'eau sur la plasticité de la phase amorphe

Produits	Tg en °C
EVOH (sec) (44 % moles d'E)	51 ± 2
EVOH + Méthyle 2 Pyrrolidinone	42 ± 2
EVOH + Décaline	43 ± 2
EVOH + eau/Méthanol	36 ± 2
EVOH + Ammoniaque	47 ± 2
EVOH + eau	43 ± 2
EVOH + soude	40 ± 3

Tableau 4: Influence de quelques solvants sur la Tg de l'EVOH
(trempage de 24h à température ambiante)

général, ces solvants n'ont pas grand effet sur la ductilité de la phase cristalline car ils interagissent uniquement avec la phase amorphe.

4 - Matsumoto et al [72] combinent un solvant organique comme le phénol ou le métacrésol et un traitement thermique pour améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'eau des copolymères d'EVOH et des terpolymères d'EVOH-acide acrylique (AA).

5 - Spadaro et al [73] utilisent l'irradiation γ pour diminuer la cristallinité des films d'EVOH et ainsi améliorer leur étirabilité.

6 - A taux d'éthylène croissant, le nombre de liaisons hydrogène décroît dans les copolymères d'EVOH. La cohésion intermoléculaire s'en trouve réduite et l'étirabilité des films améliorée [7,74], au détriment des propriétés barrières.

7 - Pour réduire les fortes interactions hydrogène et accroître la ductilité des films, Lemstra et Kirschbaum [75] utilisent des mélanges à base de PP et d'EVOH, Chang et al [76] des mélanges à base de styrène et d'EVOH, Ahn et al [77] des mélanges à base de Nylons et d'EVOH.

Les procédés énumérés ci-dessus visent à réduire le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires mais, bien souvent, altèrent les propriétés barrières de l'EVOH.

Ecranter les fortes liaisons hydrogène par un produit capable d'interagir avec la structure de l'EVOH est une solution pour résoudre le problème de la mauvaise étirabilité à haute température, mais encore faut-il que ce produit ne nuise pas aux indispensables capacités barrière du matériau. L'ammoniaque (NH_3) ou l'iode (I_2) ont déjà été utilisés avec succès pour plastifier le Nylon-6 [78]. D'après C.D West [79], les halogènes tels que le brome (Br) et l'iode peuvent s'introduire dans les films ou les fibres de polymères organiques fortement hydrophiles, comme les PVOH, les polyamides et nombre de leurs dérivés pour complexer leurs groupes hydroxyles.

VII - 2/ Choix de l'iode

L'iode est bien connu pour former des complexes colorés avec de nombreuses substances telles que l'amidon, le Nylon-6 et le PVOH [80]. Le plus connu d'entre eux est le complexe bleu 'PVOH-Iode'

qui se forme dans les films orientés de PVOH destinés à la fabrication de polariseurs. Pour obtenir ces polariseurs, les films de PVOH sont trempés dans une solution aqueuse de I_2 et de KI (iodure de potassium), et déformés à de grands taux d'étirage.

De nombreuses recherches ont été effectuées sur les complexes formés dans les PVOH en solution et à l'état solide (films et fibres) montrant que la structure du PVOH (stéréorégularité, degré de saponification, modifications chimiques) influe sur la formation du complexe. Kikukawa et al [81] montrent qu'un fort degré de syndiotacticité dans le PVOH facilite la formation de complexes: la complexation à faible température d'un PVOH possédant 70% de séquences isotactiques est notamment impossible. Hayashi et al [82,83] montrent que le degré de saponification influence la nature de la complexation: à faible degré de saponification, il se forme un complexe rouge, alors qu'aux forts degrés se forme un complexe bleu dans les films de PVOH.

La quantité de complexe formé dans les films de PVOH augmente avec la concentration en iode [80]. En outre, cette complexation est d'autant plus favorisée que la température est basse [84,85].

Nous allons analyser dans ce qui suit les complexes formés dans les films d'EVOH (44% moles d'E) iodés.

VII - 3/ Démarche expérimentale

Les films d'EVOH sont trempés dans une solution aqueuse de I_2 et de KI, dans un rapport $I_2/I^- = 2$, pendant 24h à température ambiante. La concentration en iode dans la solution varie de $1,25 \cdot 10^{-1}$ à $0,5$ mol/l. Comme l'EVOH est un polymère transparent dans le visible et que l'iode est un halogène qui absorbe la lumière, il est facile de voir l'introduction de cet halogène dans le polymère. Les films d'EVOH changent de couleur avec la diffusion d'iode: plus la solution est concentrée en iode, plus les films sont colorés, du marron clair au marron très foncé. Ces films sont ensuite séchés à l'air ambiant, puis étirés en traction uniaxiale à différentes températures, à une vitesse moyenne de déformation de $6,9 \cdot 10^{-2} \cdot s^{-1}$. La diffraction X, l'AED, les analyses mécanique et viscoélastique dynamique permettront de répondre aux questions suivantes:

Que se passe-t-il dans les films d'EVOH durant le trempage dans l'iode ?

Comment la concentration en iode influence-t-elle la formation et la nature de la complexation ?

Quelle est la structure du complexe formé dans les phases amorphe et cristalline ?

Comment l'extension des chaînes affecte-t-elle la complexation ?

La complexation est-elle réversible ?

L'iode améliore-t-il la ductilité des films ?

VII - 4/ Analyse du complexe formé dans l'EVOH pour de faibles concentrations en I₂

VII - 4/ a) Nature du complexe

La figure VII.2 illustre le cliché de diffraction X d'un film d'EVOH faiblement iodé ($c_{I_2} = 1,25 \cdot 10^{-1}$ mol/l) et étiré uniaxialement d'un taux $\lambda = 6$ à 45°C. Au cours de la déformation, le film iodé de couleur marron prend des irisations bleutées.

L'examen de ce cliché révèle l'existence d'une tache diffuse équatoriale à l'angle de Bragg $2\theta = 18,5-20^\circ$. Cette tache correspond à la réflexion de la phase cristalline désordonnée. Les conditions d'étirage utilisées pour ce film permettent en effet le changement de phase cristalline. Ce cliché révèle également l'existence d'une *nouvelle réflexion méridionale diffuse à un angle $2\theta \approx 28,5^\circ$* . Elle indique que l'iode interagit avec la structure de l'EVOH. Dans le film faiblement iodé étiré s'est formé un complexe coloré. Les films iodés étirés à 45°C d'un taux $\lambda = 5$ indiquent également la présence de cette tache méridionale mais de plus faible intensité; pour les taux $\lambda < 5$, la diffraction méridionale disparaît, ce qui montre que la déformation favorise la complexation.

Les observations conjointes d'une coloration bleutée du film et de l'apparition de cette tache méridionale suggèrent la formation d'un complexe structuré entre les atomes d'iode et les chaînes orientées du polymère.

A cet égard, il faut souligner que West [79,86,87] trouve également que les films de PVOH faiblement iodés étirés donnent naissance en spectroscopie infrarouge à un fort dichroïsme, et en diffraction X à un réseau de taches méridionales. Il en conclut que les polyiodures formés à partir de l'iode et impliqués dans la complexation forment un réseau linéaire dont la distance de répétition est de 0,31 nm. Ce réseau est orienté parallèlement à la direction de traction de l'échantillon, c'est à dire parallèlement à l'orientation moléculaire. Dans le PVOH, comme la distance de répétition dans les chaînes est de 0,25 nm, la distance trouvée

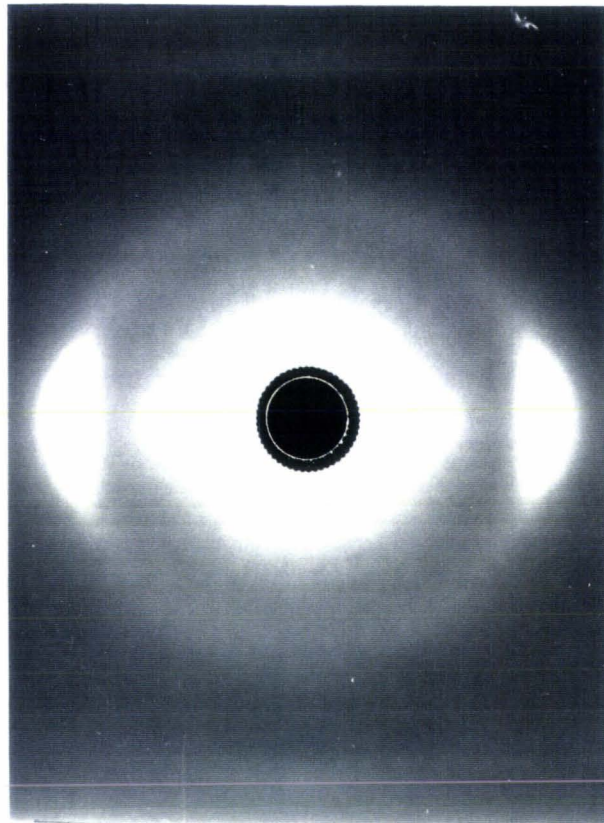


Figure VII.2: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH faiblement iodé
et étiré uniaxialement d'un taux $\lambda = 6$ à 45°C

à 0,31 nm devrait être due au réseau linéaire constitué des polyiodures. Pour les faibles concentrations en iode, cette complexation a lieu dans la phase amorphe du PVOH.

Un moyen de caractériser les polyiodures participant à cette complexation est la spectroscopie Raman. Les mesures faites par Miyasaka et ses collaborateurs [80] montrent que pour de faibles concentrations en iode, ce sont les polyiodures I₃⁻ et I₅⁻, associés aux bandes à 108 cm⁻¹ et 164 cm⁻¹, qui participent à la formation du complexe amorphe 'PVOH-Iode'. La forte intensité du pic associé à I₅⁻ indique que ce polyiodure prévaut dans la phase amorphe complexée du PVOH.

Dans les films d'EVOH, l'iode à faible concentration devrait interagir de la même manière avec les segments de chaînes amorphes des séquences alcool vinylique pour donner un complexe 'EVOH-Iode'. La présence de l'éthylène réduit certes le nombre des liaisons hydrogène, mais ne devrait pas modifier la réaction de complexation entre les polyiodures et les chaînes de l'EVOH. La tache méridionale observée dans les films faiblement iodés étirés d'EVOH à $2\theta = 28,5^\circ$ est semblable à celle qui est observée à $2\theta = 29^\circ$ par Miyasaka [80] dans les films iodés étirés de PVOH. Les raisonnements faits sur la nature et la structure du complexe formé dans les films de PVOH peuvent être transposés à ceux du complexe formé dans les films d'EVOH.

On peut donc raisonnablement conclure qu'à faible concentration l'iode interagit avec la structure de l'EVOH pour former un complexe coloré dans la phase amorphe, les polyiodures participant à cette complexation étant les polyiodures I₅⁻ et I₃⁻.

Il est à noter que la diffraction méridionale observée sur la figure VII.2 s'intensifie lorsque la concentration en iode augmente. Ceci indique que *la part du complexe amorphe augmente avec la sorption d'iode.*

- Effet de l'extension des films

Miyasaka et ses collaborateurs [80,88] ont étudié l'influence de la déformation sur des films de PVOH faiblement iodés dans lesquels la phase amorphe n'est pas complexée. Ces films de couleur marron sont ensuite étirés. La couleur marron vire au bleu pour une certaine déformation. Il y a formation du complexe amorphe 'PVOH-Iode' durant l'étirage. Les mesures spectroscopiques indiquent que la quantité de complexe augmente avec le taux de déformation.

Dans l'EVOH faiblement iodé ($\leq 1,25 \cdot 10^{-1}$ mol/l), l'étirage uniaxial change également la couleur marron des films. Dans un premier temps, les films d'EVOH ont absorbé l'iode contenue dans la solution de I_2 et de KI, mais aucun complexe ne semble s'être formé: la diffraction X ne donne aucune tache méridionale. Dans un deuxième temps, ces films changent de couleur lorsqu'ils sont suffisamment étirés, c'est à dire pour $\lambda \geq 5$, et donnent naissance à la nouvelle diffraction méridionale vers $2\theta = 28,5^\circ$ (figure VII.2). Le complexe s'est donc formé dans la phase amorphe pendant la déformation. Ceci indique que la conformation étendue des chaînes est favorable à la complexation, comme c'est le cas dans le PVOH. La structure linéaire du polyiodure majoritaire I_5^- dans le complexe 'EVOH-Iode' requiert cette conformation étirée.

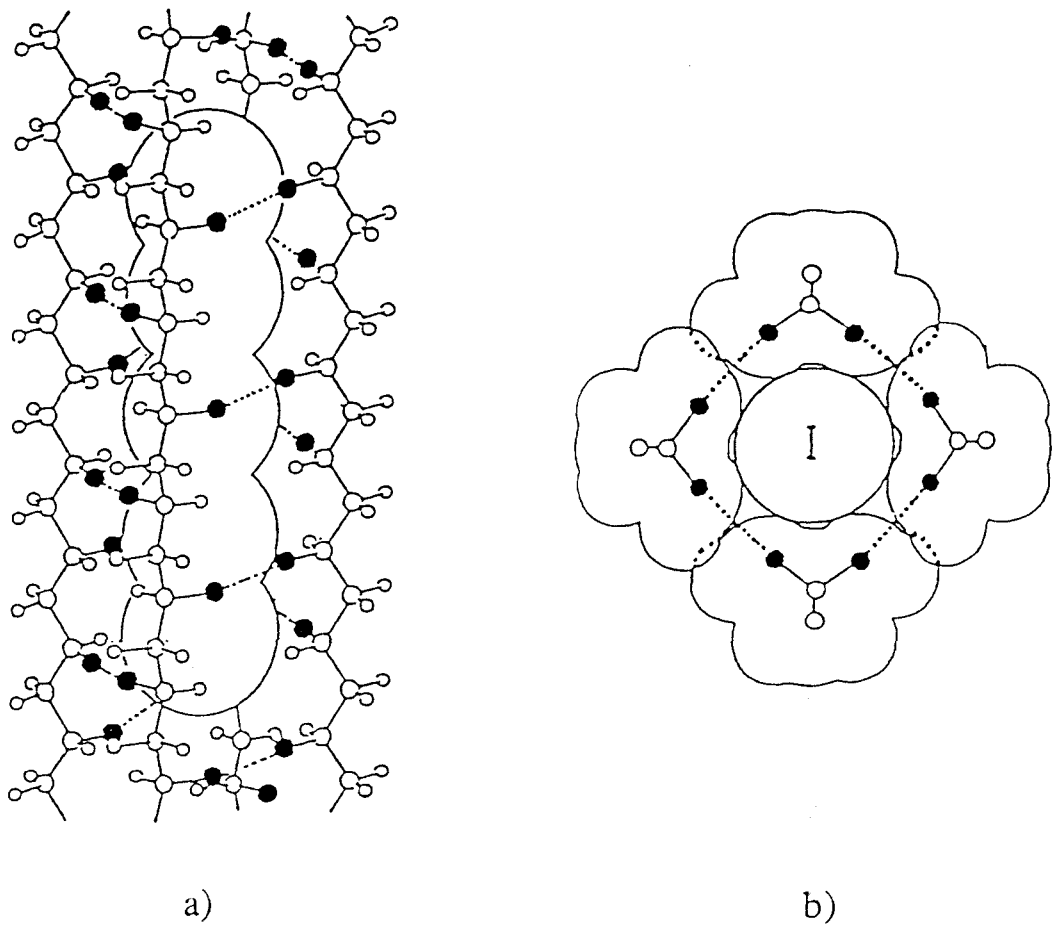
VII - 4/ b) Conformation moléculaire du complexe amorphe

Zwick [89,90] propose un modèle structural en hélice du complexe amorphe 'PVOH-Iode' dans lequel une chaîne de PVOH s'enroule autour d'un polyiodure I_5^- ou I_3^- .

Tebelev et al [91] suggèrent un modèle où les polyiodures viennent se greffer sur les chaînes du PVOH en conformation étendue.

Miyasaka et al [80,92] proposent également un modèle structural du complexe formé principalement du polyiodure I_5^- dans la phase amorphe du PVOH. Dans ce modèle, illustré sur la figure VII.3, 4 segments de chaînes syndiotactiques entourent le polyiodure I_5^- . Ces chaînes sont dans une conformation étendue. Les segments de chaînes du PVOH forment des ponts hydrogène entre proches voisins, la conformation syndiotactique est nécessaire à ce mode de liaison. Les groupes OH forment des ponts hydrogène inter-chaînes distants de 0,307 nm. Il apparaît clairement que la présence du polyiodure I_5^- entre les chaînes va réduire le nombre d'interactions hydrogène inter-chaînes, ce qui va faciliter la mobilité des chaînes amorphes. Dans ce modèle, les chaînes participant à la formation du complexe sont orientées dans la direction d'étirage. Ceci permet notamment d'expliquer l'orientation particulière du complexe dans cette direction.

Le modèle de Miyasaka peut également s'appliquer à l'EVOH. Il permet de rendre compte de la diffraction méridionale à $2\theta \approx 28,5^\circ$ (figure VII.2), et de l'orientation des polyiodures dans la direction d'étirage.



○ : hydrogène
○ : carbone
● : groupe OH

Figure VII.3: Modèle structural du complexe formé dans la phase amorphe d'après Miyasaka [80,92]
a) le long des chaînes
b) normalement à l'axe des chaînes

NB: les ponts hydrogène intermoléculaires sont représentés par des pointillés

VII - 4/ c) Propriétés du complexe amorphe

L'analyse enthalpique différentielle réalisée sur un échantillon étiré faiblement iodé d'EVOH ($1,25 \cdot 10^{-1}$ mol/l) indique une transition vitreuse à 40°C. L'iode permet d'abaisser la Tg de l'EVOH (51°C à l'état pur sec). Son effet plastifiant est plus important que celui de l'eau (40°C contre 43°C).

La figure VII.4 montre l'influence de l'iode sur l'EVOH. Pour des concentrations en iode inférieures à $1,25 \cdot 10^{-1}$ mol/l, le seuil d'écoulement plastique diminue pour $T < T_g$: *l'iode rend plus ductile la phase amorphe, il la plastifie*. Au dessus de Tg, le seuil reprend une évolution identique à celle du produit pur, ce qui indique qu'*aux faibles concentrations la phase cristalline n'est pas affectée par l'iode*.

Ce pouvoir plastifiant de l'iode ressemble beaucoup à celui de l'eau rapporté sur la figure VII.1. On pourrait penser que c'est l'eau contenue dans la solution d'iode qui améliore la ductilité de la phase amorphe. Mais, il faut souligner que les résultats de figure VII.1 concernent des films saturés en eau. C'est la réduction importante des liaisons hydrogène dans la phase amorphe qui permet d'améliorer la ductilité de ces films. Par contre, lorsque ces films gorgés d'eau sont séchés à l'air ambiant pendant 2h avant d'être étirés, aucune amélioration mécanique n'est observée. L'eau en excès dans les films s'est évaporée. Avant d'être étirés, les films iodés ont été séchés 24h. Durant ce temps, l'eau en excès dans les films a eu largement le temps de s'évaporer. Néanmoins, l'effet mécanique persiste.

En d'autres termes, l'effet plastifiant observé sur la figure VII.4 n'est pas dû à l'eau, mais bien à l'interaction de l'iode avec la phase amorphe de l'EVOH.

VII - 5/ Analyse des complexes formés dans l'EVOH pour de fortes concentrations en I₂

VII - 5/ a) Nature des complexes

La figure VII.5 illustre le cliché de diffraction X d'un film d'EVOH fortement iodé (0,5 mol/l) et étiré uniaxialement d'un taux $\lambda = 5$ à 60°C. Sous l'action de la déformation, la couleur de ce film iodé est devenue rouge.

L'examen de ce cliché révèle l'existence d'un réseau de taches méridionales et équatoriales:

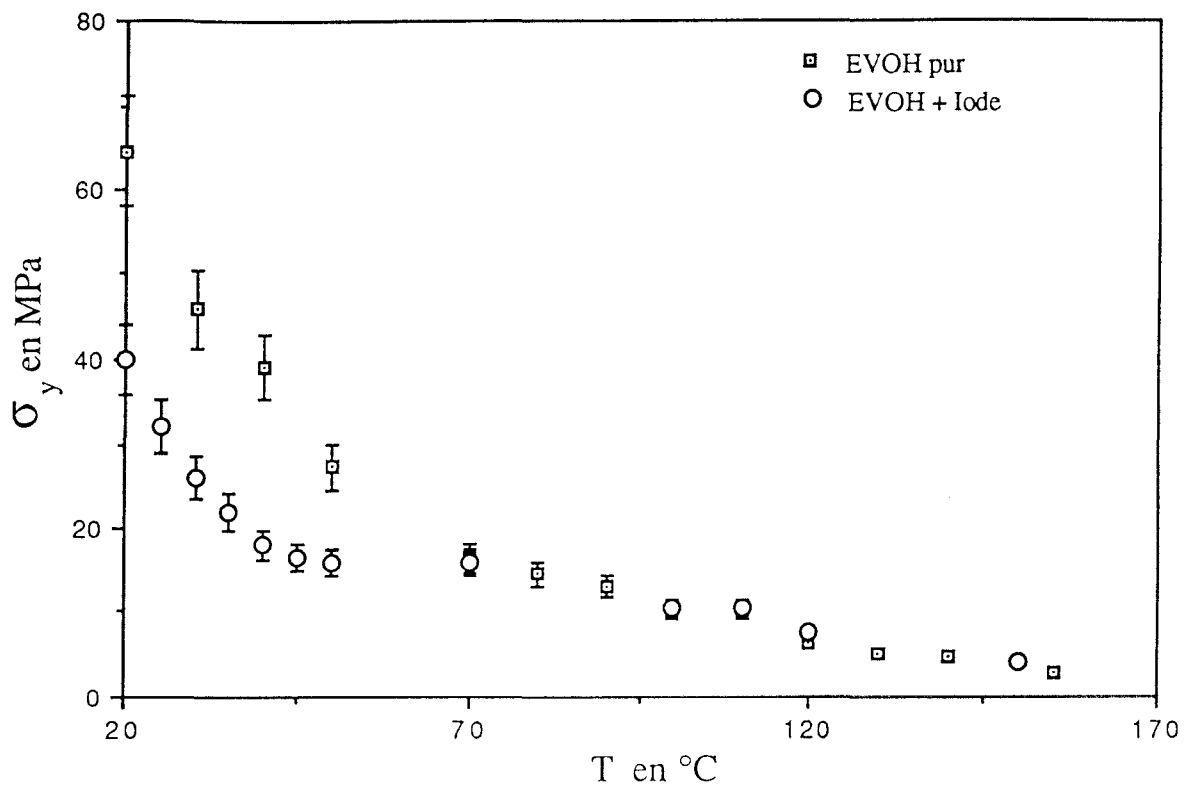


Figure VII.4: Influence de l'iode sur la plasticité de la phase amorphe

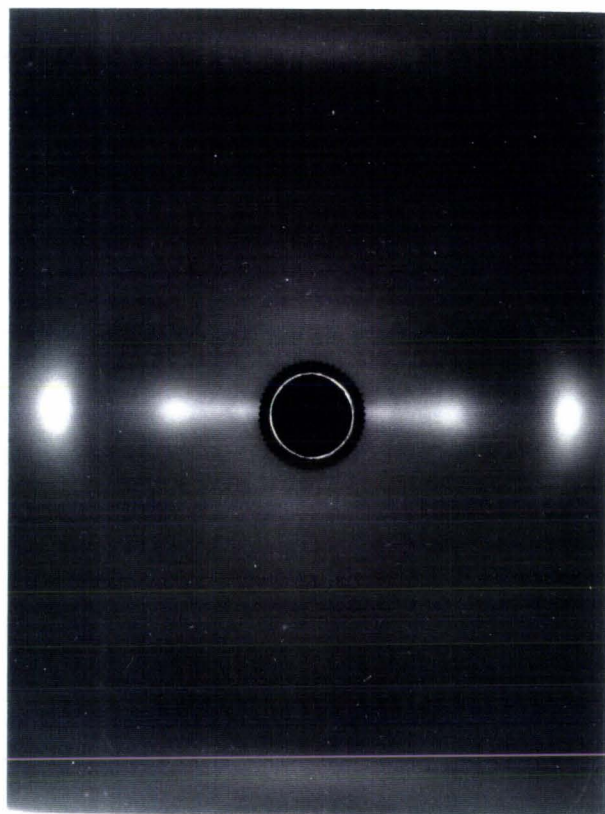


Figure VII.5: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH fortement iodé et étiré d'un taux $\lambda = 5$ à 60°C

- une réflexion équatoriale diffuse vers $2\theta = 19-21,5^\circ$ analogue à celle observée dans l'EVOH pur dans les mêmes conditions d'étirage, mais décalée vers des angles supérieurs.

- une diffraction méridionale diffuse vers $2\theta = 28,5^\circ$ déjà observée sur le cliché de la figure VII.2. Elle correspond au complexe formé dans la phase amorphe.

- deux nouvelles diffractions équatoriales diffuses situées à $2\theta \approx 6^\circ$ et $2\theta \approx 12^\circ$

- deux nouvelles diffractions méridionales diffuses situées à $2\theta \approx 8,7^\circ$ et $2\theta \approx 17,4^\circ$.

Les deux diffractions équatoriales diffuses à $2\theta \approx 6^\circ$ et $2\theta \approx 12^\circ$ traduisent l'existence d'un nouvel ordre cristallin imparfait. L'interprétation de l'origine des nouvelles raies méridionales est plus complexe, elle sera discutée ultérieurement. La couleur rouge observée sur les films iodés étirés traduit la formation de nouveaux complexes colorés dans l'EVOH.

L'iode interagit donc avec les phases amorphe et cristalline de l'EVOH pour former des complexes colorés.

Nous avons vu précédemment qu'à faible concentration ($\leq 1,25 \cdot 10^{-1}$ mol/l), l'iode interagit avec la phase amorphe de l'EVOH. Ceci donne naissance en diffraction X à la raie méridionale vers $2\theta = 28,5^\circ$. Cette raie correspond au complexe amorphe constitué principalement des polyiodures linéaires I_5^- .

Pour des films de PVOH fortement iodés ($> 2 \cdot 10^{-2}$ mol/l), Sakuramachi et al [93] montrent que l'iode s'introduit dans la phase cristalline du PVOH pour former un complexe cristallin coloré (film rouge). Ce complexe est révélé par l'existence de deux nouvelles diffractions équatoriales à $2\theta = 6,6^\circ$ et $2\theta = 13,5^\circ$ [80]. L'iode s'introduit dans le cristal pour former des cocristaux de 'PVOH-Iode'. La diffraction X révèle également l'existence de nouvelles taches méridionales. Elles traduisent l'existence d'une structure unidimensionnelle qui serait causée par les polyiodures du complexe cristallin. Ces réflexions méridionales sont situées à $2\theta = 9,2^\circ$ et $2\theta = 18,5^\circ$, le premier et le deuxième ordre de diffraction associé à un espacement de 0,96 nm [80]. Les mesures faites en résonance Raman [80,94] sur les films fortement iodés montrent deux pics: l'un associé au polyiodure I_5^- et l'autre, de plus forte intensité, associé au polyiodure I_3^- . C'est le polyiodure I_3^- qui est impliqué dans la complexation de la phase cristalline. Ces mesures montrent également que la part du complexe cristallin augmente avec la concentration en iode.

Comme nous l'avons déjà mentionné, en ce qui concerne l'EVOH, la présence de l'éthylène réduit le nombre de liaisons hydrogène mais ne

devrait pas affecter la réaction de complexation cristalline entre les polyiodures et les chaînes des séquences alcool vinylique. De même dans les films d'EVOH fortement iodés ($\geq 2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l), l'iode interagit avec la phase cristalline pour former des cocristaux imparfaits (taches équatoriales diffuses à $2\theta \approx 6^\circ$ et $2\theta \approx 12^\circ$). Le polyiodure impliqué dans cette complexation est I_3^- . Comme dans le PVOH, les diffractions méridionales observées à $2\theta \approx 8,7^\circ$ et $2\theta \approx 17,4^\circ$ (premier et second ordre de diffraction) peuvent être associées à un réseau linéaire formé à partir des polyiodures I_3^- . Il est à noter que les nouvelles diffractions méridionales et équatoriales s'intensifient lorsque la concentration en iode croît, ce qui montre que *la part du complexe cristallin augmente avec la sorption d'iode*. De plus, ces diffractions s'intensifient lorsque le taux de déformation augmente, ce qui indique également que *la part du complexe cristallin augmente avec le taux de déformation*.

VII - 5/ b) Conformation moléculaire du complexe cristallin

Dans le PVOH pour de fortes concentrations, l'iode s'introduit dans le cristal et le déforme: les paramètres de maille a , c et l'angle β varient effectivement avec la sorption d'iode, alors que l'axe b des chaînes reste inchangé [80,95]. L'évolution et la nature des raies cristallines indiquent que l'introduction de l'iode ne se fait pas uniformément dans tout le cristal, il reste des parties du cristal non complexées. Miyasaka et al [80,95] proposent deux modèles structuraux du complexe formé dans la phase cristalline des films de PVOH fortement iodés.

- Le premier est un modèle d'*intercalation*', il est illustré sur la figure VII.6 a). Cette figure représente la projection de la maille du PVOH suivant l'axe des chaînes b sur le plan (a,c) . Ce modèle est basé sur la structure cristalline du PVOH d'après Bunn [4], dans laquelle deux chaînes de PVOH en configuration syndiotactique sont positionnées de telle sorte que les groupes OH puissent former des ponts hydrogène inter-chaînes. Dans ce modèle, un polyiodure vient s'intercaler entre deux chaînes de PVOH. L'axe a est alors fortement modifié. Ce modèle concorde avec la réflexion équatoriale située à $2\theta = 6,6^\circ$, mais n'identifie pas celle à $13,5^\circ$.

- Le deuxième est un modèle de '*substitution*', il est illustré sur la figure VII.6 b). Dans ce modèle, une chaîne de PVOH est substituée par un polyiodure. L'axe c devient alors plus long (\approx multiplié par 2), l'axe a et l'angle β sont légèrement modifiés. Ce modèle permet de rendre

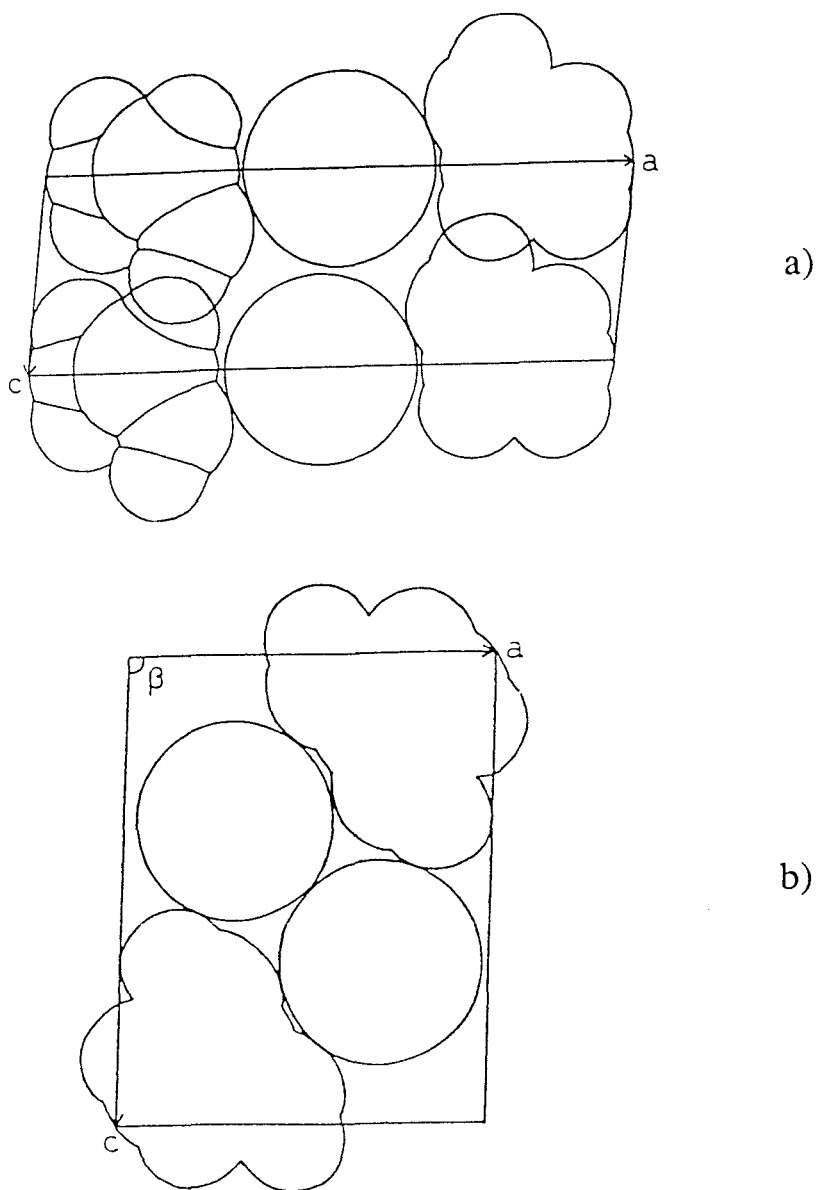


Figure VII.6: Modèles structuraux d'intercalation'(a) et de 'substitution'
(b) du complexe formé dans la phase cristalline d'après
Miyasaka [80,95]

compte de toutes les diffractions équatoriales associées au complexe cristallin.

Une structure analogue est rencontrée dans le Nylon-6 iodé, mais dans celle-ci les polyiodures I_3^- sont inclinés à 73° par rapport à l'axe des chaînes [96]. L'introduction de l'iode dans la phase cristalline du Nylon-6 a pour effet de réduire les interactions hydrogène inter-chaînes [96,97].

Dans les deux modèles proposés par Miyasaka (figure VII.6), l'introduction de l'iode dans le cristal réduit également la formation de liaisons hydrogène inter-chaînes. Les mesures faites en spectroscopie infrarouge [80,94] indiquent que la large bande positionnée entre 2800 et 3800 cm^{-1} se déplace vers de plus hautes fréquences avec la concentration en iode. Ce déplacement est dû, d'une part, à une augmentation de l'absorbance dans la région des hautes fréquences, située vers 3500 cm^{-1} et associée à des états d'interactions faibles des groupes OH, et d'autre part à une diminution de l'absorbance dans la région des faibles fréquences, située vers 3000 cm^{-1} et associée aux groupes 'OH liés' participant, pour leur part, à la formation des ponts hydrogène dans le PVOH.

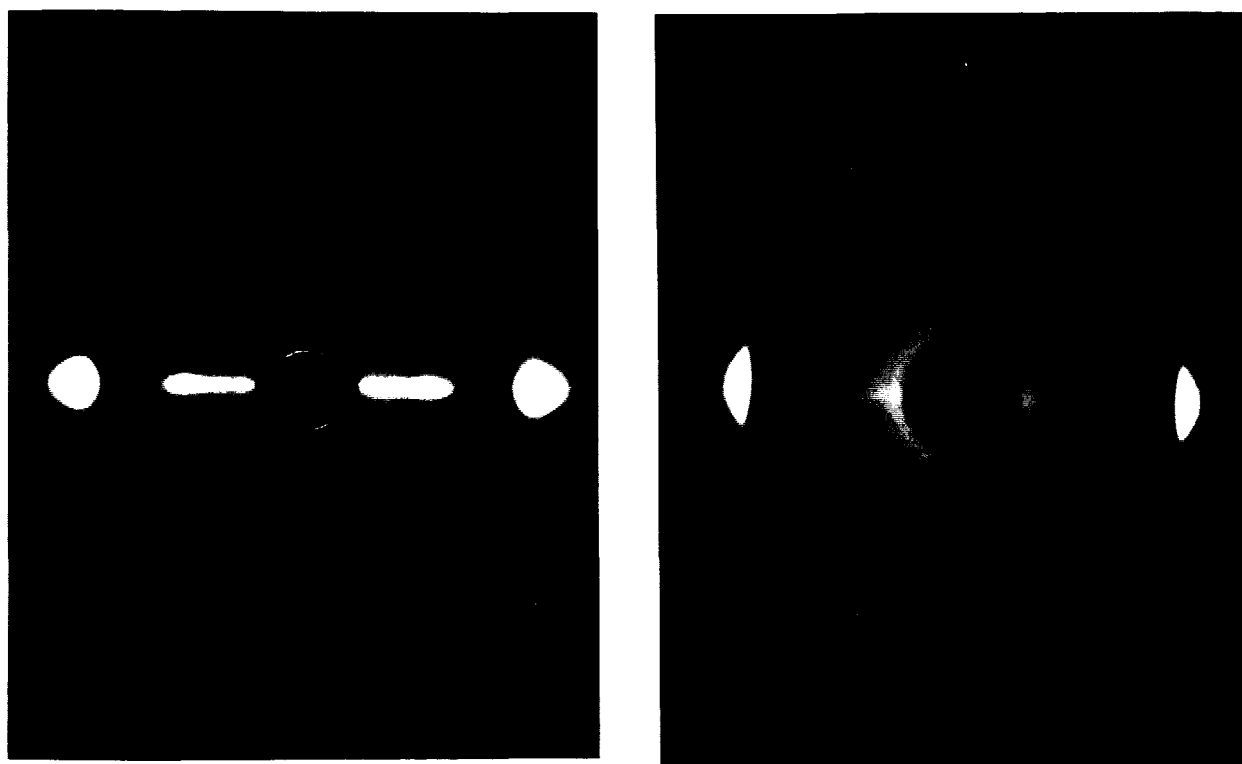
En ce qui concerne l'EVOH, d'après les modèles de Miyasaka, l'introduction de l'iode dans la structure cristalline devrait réduire les liaisons hydrogène inter-chaînes. Des mesures faites en spectroscopie infrarouge montrent effectivement une différence d'absorbance entre l'EVOH fortement iodé (0,5 mol/l) et l'EVOH pur. La large bande d'absorption située entre 2800 et 3800 cm^{-1} relative au produit iodé est également décalée vers les hautes fréquences.

L'introduction de l'iode dans l'EVOH perturbe donc l'interaction intermoléculaire des groupes OH. L'iode 'écran' les fonctions alcool responsables de la mauvaise étirabilité des films.

VII - 5/ c) Réversibilité de la réaction de complexation

Sur la figure VII.7 sont rapportés les clichés de diffraction X d'un film d'EVOH fortement iodé ($2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l) et étiré d'un taux $\lambda = 7,6$ à 100°C (figure VII.7 a), et du même film plongé dans une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à 60°C (figure VII.7 b).

L'examen du cliché de la figure VII.7 a) indique la présence de la tache méridionale à $2\theta \approx 28,5^\circ$, des taches équatoriales vers $2\theta = 6^\circ$ et 12° ainsi



a)

b)

Figure VII.7: Clichés de diffraction d'un film fortement iodé:
a) étiré d'un taux $\lambda = 7,6$ à 100°C
b) étiré d'un taux $\lambda = 7,6$ à 100°C et décomplexé
à l'aide du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

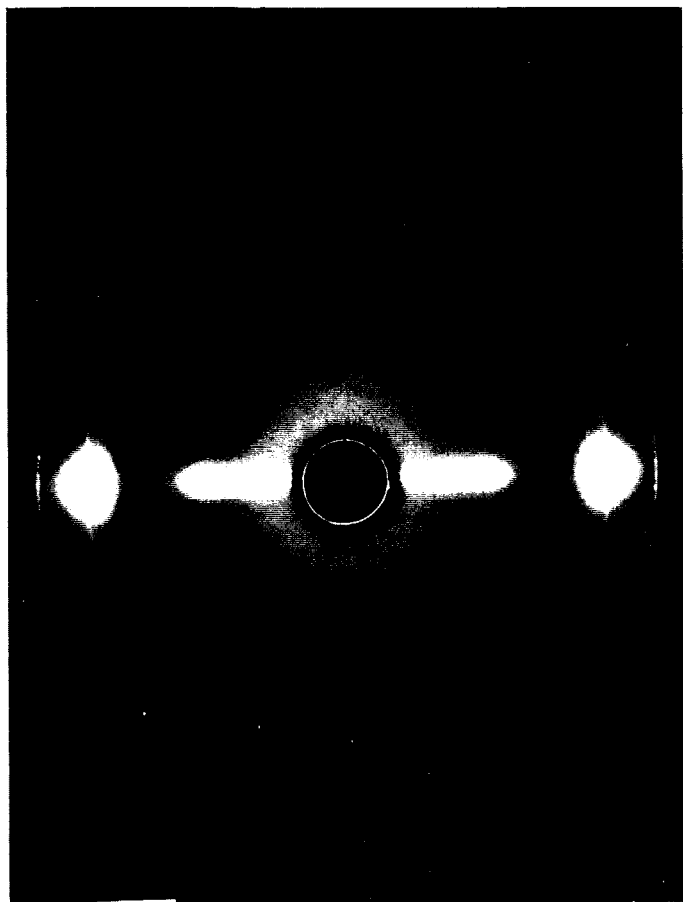
que la large diffraction équatoriale à $2\theta \approx 19-21,5^\circ$ déjà observées sur le cliché de la figure VII.5. Par contre, sur le cliché de la figure VII.7 b), toutes les taches méridionales et équatoriales propres aux complexes formés dans les phases amorphe et cristalline ont disparu sous l'action du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $T \geq T_g$. L'introduction du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a été facilitée par les mobilités de la phase amorphe de l'EVOH à $T > T_g$. Sur ce cliché, on constate que sont réapparues faiblement les taches équatoriales $\{100\}$, $\{101\}$ et $\{200\}$ spécifiques de la phase monoclinique de l'EVOH pur.

L'ensemble de ces observations montre donc que la réaction de complexation des phases amorphe et cristalline est réversible à l'aide du thiosulfate de sodium.

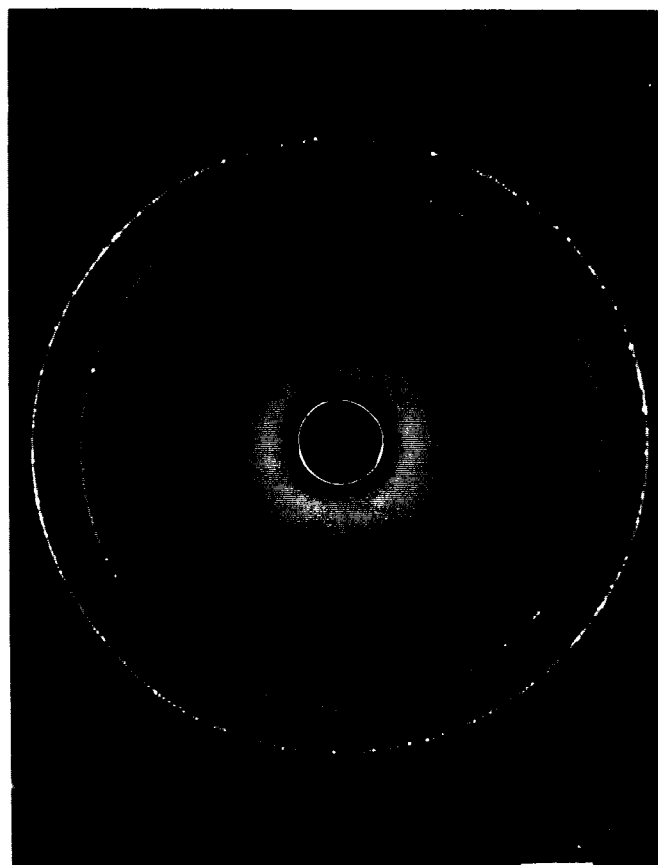
Les données expérimentales obtenues tant dans la phase cristalline complexée qu'après 'déiodation' ne permettent pas de trancher de façon définitive sur les étapes intermédiaires d'évolution de la structure lors de la complexation du cristal. En effet, la nécessité d'atteindre un taux d'étirage critique pour complexer le cristal suppose le passage par la phase désordonnée. Néanmoins, si l'on accepte le modèle de substitution de Miyasaka, la structure d'équilibre du complexe est de type monoclinique substitué. De plus, lors de l'extraction de l'iode les mobilités restituées aux chaînes autorisent le retour à l'état monoclinique originel, bien que l'on se place à $T \ll T_g$.

VII - 5/ d) Stabilité des complexes

La figure VII.8 représente les clichés de diffraction de films fortement iodés (0,5 mol/l) et étirés d'un taux $\lambda \approx 7$ à 100 et 130°C. Les complexes formés dans les phases amorphe et cristalline sont stables jusqu'aux environs de 100°C. Au delà de cette température, les 3 anneaux de diffraction de l'iode cristallisé situés vers $2\theta = 21,2^\circ$, $2\theta = 24,4^\circ$, $2\theta = 35^\circ$ apparaissent sur les clichés. Au delà de 120°C, les clichés ne présentent plus que deux halos amorphes diffus (figure VII.8 b). A ces températures, le matériau est dégradé, c'est un caoutchouc dont la T_g est inférieure à l'ambiante. Comme il s'agit d'un caoutchouc dont la déformation est parfaitement réversible, cela suggère que la dégradation implique une réaction de réticulation. Une telle réaction est conforme à la perte de cristallinité. La signature viscoélastique dynamique du matériau complexé semblerait indiquer qu'à haute température la présence d'iode a inhibé la relaxation α (figure VII.9). En fait, comme l'indique la diffraction X (figure VII.8), nous sommes en présence d'un système



a)



b)

Figure VII.8: Clichés de diffraction de films d'EVOH fortement iodés et étirés d'un taux $\lambda \approx 7$ à 100°C (a) et à 130°C (b)

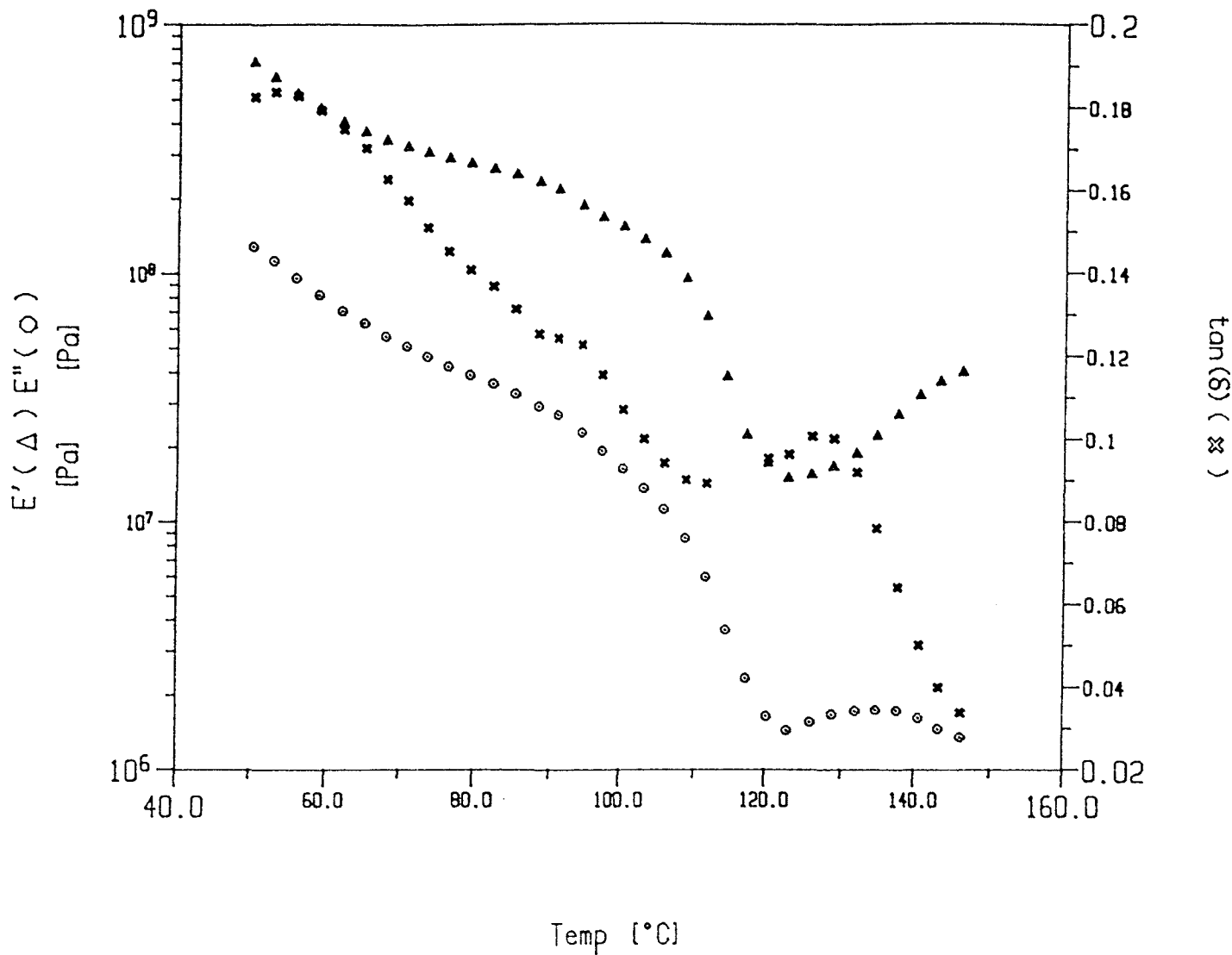


Figure VII.9: Spectre viscoélastique dynamique à 1 Hz d'un film d'EVOH fortement iodé

évolutif où départ d'iode et réaction de dégradation complexe se manifestent dans la chute brutale du module E' au dessus de 100°C .

La figure VII.10 illustre les thermogrammes d'un échantillon fortement iodé (0,5 mol/l) non étiré et celui du même échantillon mais étiré d'un taux $\lambda = 7,6$ à 100°C .

Sur ces deux thermogrammes, on observe deux larges endothermes vers $60-140^{\circ}\text{C}$ et vers $150-220^{\circ}\text{C}$ de forme complexe. La diffraction X (figure VII.8) montre qu'au dessus de 100°C il y a formation d'iode cristallisé dans le produit iodé étiré. Ceci est également observé sur un échantillon iodé non étiré. Ces observations montrent qu'une séparation de phase est intervenue au sein du film. On peut donc attribuer le premier endotherme à ce phénomène de démixtion. Dans l'échantillon iodé étiré à 100°C , les complexes formés au cours de la déformation se dissocient, ce phénomène est susceptible de contribuer à la complexité de ce premier endotherme. Quant au deuxième endotherme, il ne peut pas traduire un simple phénomène de fusion puisqu'au dessus de 120°C , le produit dégradé est un caoutchouc. Il correspond en fait à la vaporisation de l'iode ségrégué dans le film ($T_{\text{éb}}$ de $\text{I}_2 \approx 183^{\circ}\text{C}$).

VII - 5/ e) Propriétés des complexes amorphe et cristallin

La figure VII.11 compare les propriétés mécaniques en traction uniaxiale d'un film d'EVOH fortement iodé (0,5 mol/l) et d'un film d'EVOH pur.

En dessous de T_g , le seuil d'écoulement plastique du produit iodé est inférieur à celui du produit pur: l'iode améliore la ductilité de la phase amorphe. Les essais réalisés en AED sur ce film iodé étiré indiquent notamment une transition vitreuse vers 40°C ($< 51^{\circ}\text{C}$ de l'état pur sec). Au dessus de T_g , le seuil d'écoulement plastique du produit iodé est encore largement inférieur à celui du produit pur: *l'iode améliore donc la ductilité de la phase cristalline* .

A forte concentration ($\geq 2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l), l'iode s'introduit dans les phases amorphe et cristalline de l'EVOH pour former des complexes colorés. Cette complexation améliore la ductilité des deux phases. D'après le modèle de 'substitution' de Miyasaka et al [80,95], l'iode réduit la formation de liaisons hydrogène inter-chaînes. La mobilité des chaînes amorphes et cristallines s'en trouve accrue. L'iode permet d'écranter les fortes interactions de l'EVOH.

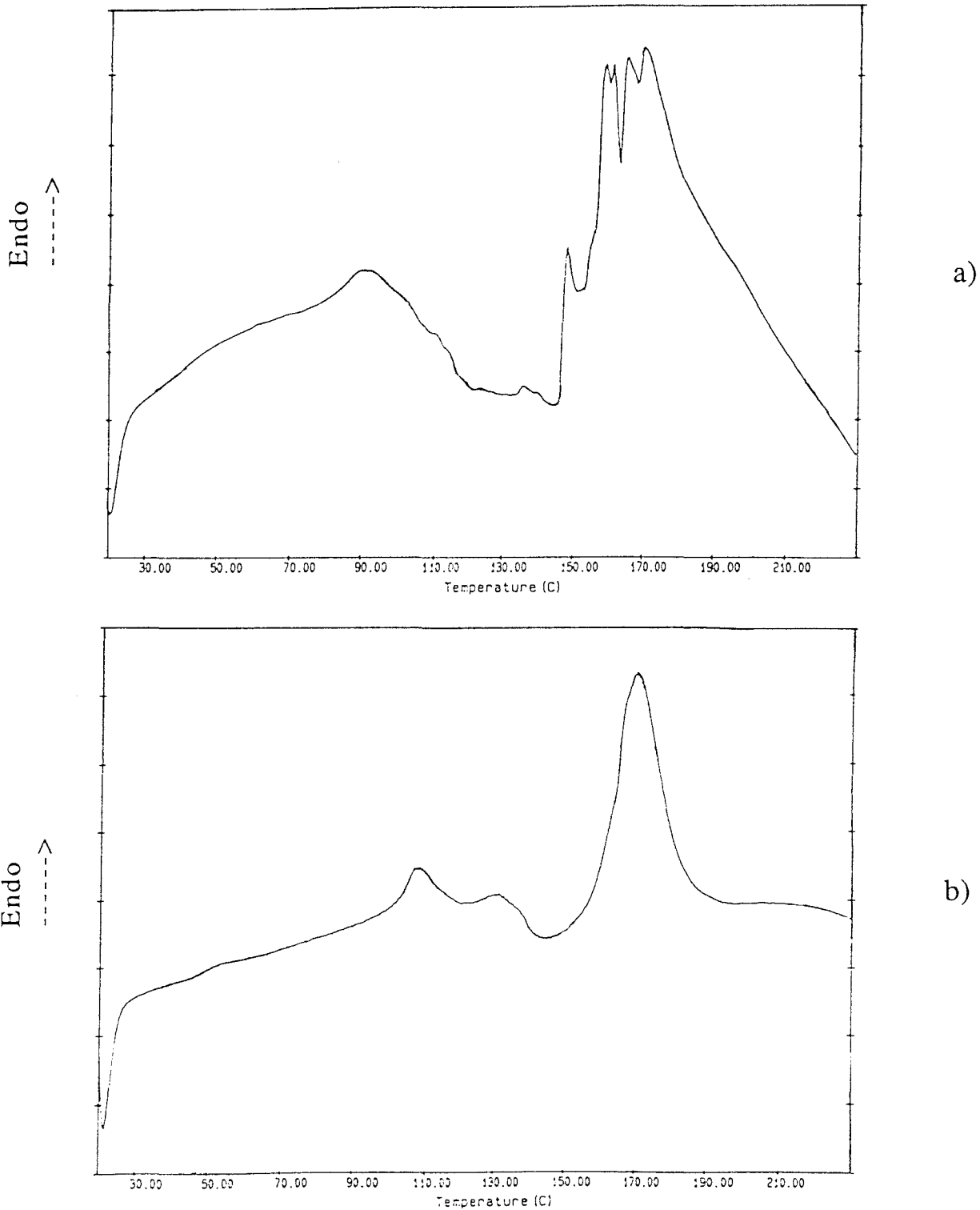


Figure VII.10: Thermogrammes d'échantillons d'EVOH fortement iodés:
a) non étiré
b) étiré d'un taux $\lambda = 7,6$ à 100°C

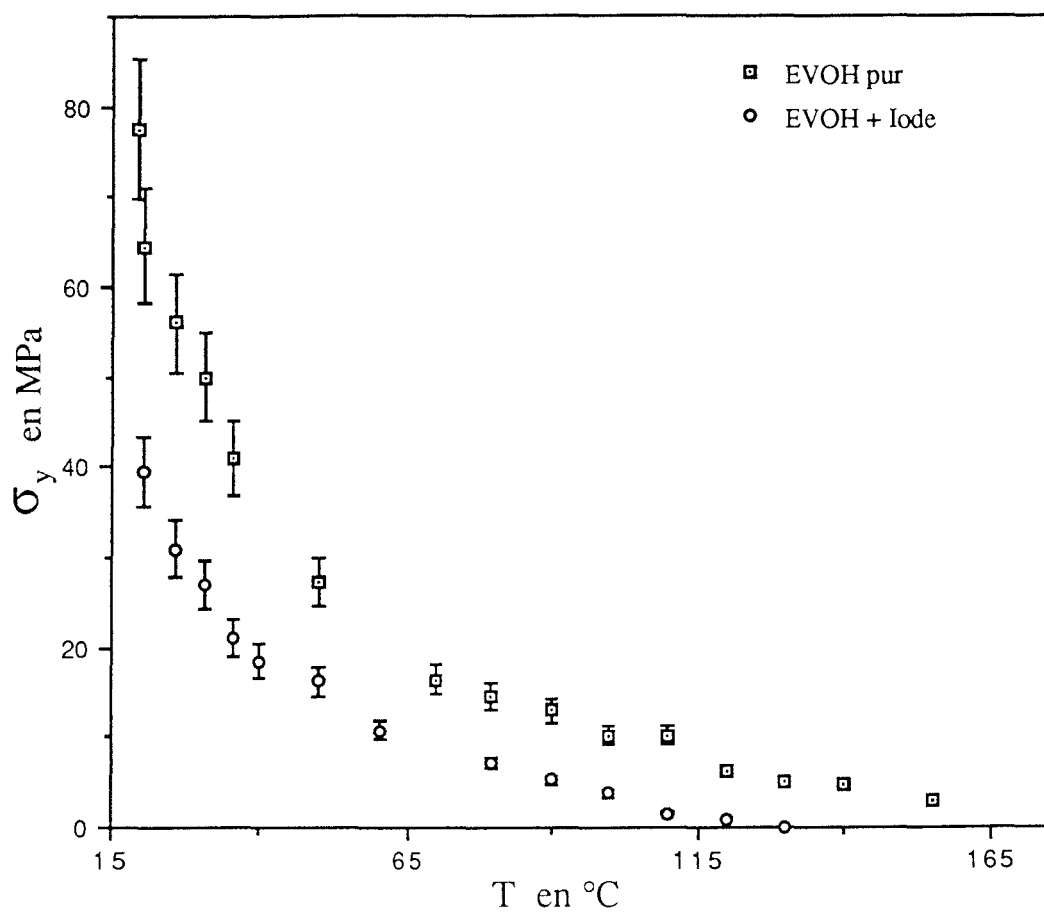


Figure VII.11: Influence de l'iode sur la plasticité des phases amorphe et cristalline

La figure VII.12 montre l'évolution avec la température de l'élongation minimale à la propagation de la striction (λ_{\min}) dans les films d'EVOH fortement iodés (0,5 mol/l).

L'examen de cette figure indique que pour $T < 50^\circ\text{C}$, $\lambda_{\min} = 2,6$. Les strictions observées sur les éprouvettes sont diffuses. Pour $50 < T < 100^\circ\text{C}$, $\lambda_{\min} \approx 3$, et la déformation des éprouvettes est toujours homogène. Pour $T > 100^\circ\text{C}$, $\lambda_{\min} = 3,6$ et les strictions prennent un caractère très localisé. En fait au delà de 100°C , les complexes formés dans les phases amorphe et cristalline sont instables (VII.5/d). L'hétérogénéité de déformation observée au dessus de 100°C pourrait s'expliquer par le fait que le cristal d'EVOH régénéré retrouve le comportement qui lui est propre à ces températures (figure IV.4). Au dessus de 120°C , la déformation redevient homogène. Il s'agit alors du comportement du produit dégradé à l'état caoutchoutique.

L'analyse des strictions faite sur les films d'EVOH iodés montre que la présence d'iode favorise la déformation homogène des films pour une élongation minimale $\lambda = 2,6$ en dessous de 50°C , et pour $\lambda \approx 3$ entre 50 et 100°C . Ces valeurs critiques d'élongation pour déformer de manière homogène le produit iodé sont inférieures à celle du produit pur (figure IV.4). De plus en dessous de 100°C , la contrainte d'écoulement pour déformer le produit iodé est nettement inférieure à celle du produit pur (figure VII.11). On peut donc prévoir de réaliser facilement le biétirage homogène des films iodés pour $T < 100^\circ\text{C}$ et pour une élongation ($\lambda \times \lambda$) ≈ 3 .

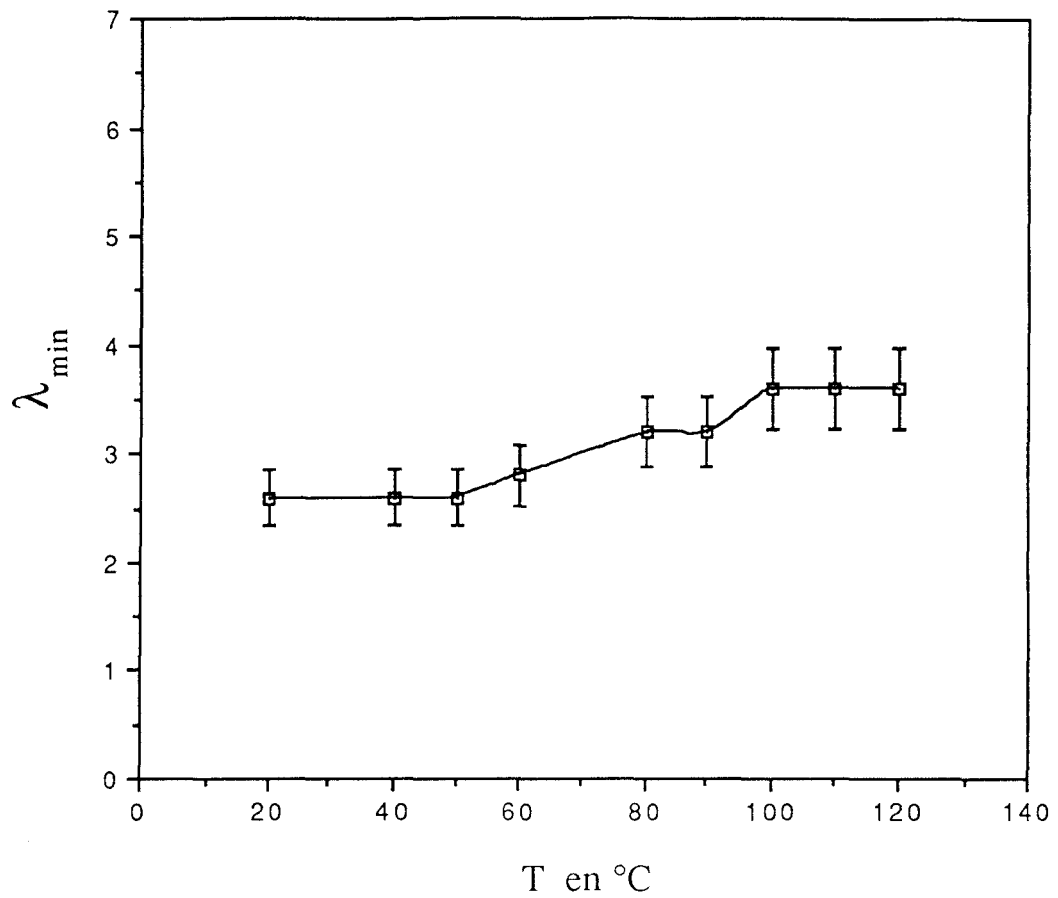


Figure VII.12: Evolution avec la température de l'élongation minimale à la propagation de la striction dans les films fortement iodés

- A faible concentration ($\leq 1,25 \cdot 10^{-1}$ mol/l), l'iode interagit avec la phase amorphe de l'EVOH pour former un complexe coloré impliquant des polyiodures linéaires. Cette complexation est favorisée par l'extension des chaînes.

- La complexation a pour effet de plastifier la phase amorphe.

- A forte concentration ($\geq 2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l), l'iode complexe les phases amorphe et cristalline de l'EVOH. Cette complexation est également favorisée par l'extension des chaînes.

- La réaction de complexation est réversible par le thiosulfate de sodium.

- L'iode à forte concentration améliore la ductilité des phases amorphe et cristalline.

- En dessous de 100°C , l'iode favorise la déformation homogène des films pour des taux d'étirage $\lambda \geq 3$.

BIETIRAGE DE L'EVOH IODE

CHAPITRE - VIII

BIETIRAGE DE L'EVOH IODE

Le chapitre VII indique que l'iode est un produit capable d'interagir avec la structure de l'EVOH au niveau des fonctions alcool. Il permet d'écranter les fortes liaisons hydrogène responsables de la mauvaise étirabilité des films. L'utilisation de l'iode à forte concentration ($\geq 2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l) permet d'améliorer la ductilité des phases amorphe et cristalline. Son action est bénéfique à des températures inférieures à 120°C. Le polymère complexé à ces températures reste cristallin.

VIII - 1/ Déroulement des opérations

Pour le biétirage des films iodés, des carrés de 110x110 mm² sont également utilisés. La convention d'orientation du trièdre de base (X,Y,Z) par rapport au film est la même que celle prise pour le biétirage des films d'EVOH pur. La vitesse de biétirage est de 10 mm/s pour chacun des deux vérins suivant les axes X et Y. D'après le chapitre précédent, pour améliorer la ductilité des phases amorphe et cristalline, il faut employer des concentrations en iode supérieures à $2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Pour le biétirage des films iodés, des concentrations de 0,5 mol/l ont donc été utilisées, les conditions de trempage dans l'iode étant identiques à celles du chapitre précédent.

Les essais de biétirage réalisés sur le prototype de Cellier révèlent que la déformation biaxiale des films iodés est possible aussi bien à basse qu'à haute température. Pour $T < 100^\circ\text{C}$, le biétirage simultané et séquentiel est homogène pourvu qu'un taux de déformation proche de (2x2) soit atteint. Entre 100 et 120°C, la déformation biaxiale est hétérogène, cette plage de température correspond au début d'instabilité des complexes. Au dessus de 120°C, le biétirage simultané et séquentiel est de nouveau homogène, il nécessite des contraintes très faibles mais le produit final étiré présente un comportement caoutchoutique. Ces résultats sur le biétirage de l'EVOH iodé étaient prévisibles à partir de l'étude faite au chapitre VII.

VIII - 2/ Analyse structurale

L'analyse en diffraction X aux grands angles permet d'étudier l'orientation et l'organisation du cristal au cours de la déformation biaxiale des films iodés. En dessous de 100°C, les films iodés biétirés sont complexés et présentent les comportements structuraux développés ci-dessous.

La figure VIII.1 représente le cliché de diffraction X d'un film d'EVOH fortement iodé (0,5 mol/l) et étiré à 90°C en déformation plane ($\lambda \times 1$) = (2x1). Cet état d'étirage provient d'un échantillon qui n'a pas encore atteint la déformation homogène.

Les taches équatoriales situées vers $2\theta = 6^\circ$ et 12° indiquent la présence du complexe cristallin. Ces diffractions diffuses traduisent l'existence d'un ordre cristallin imparfait. La diffraction méridionale vers $2\theta = 28,5^\circ$ confirme la présence du complexe amorphe. Les diffractions équatoriales situées vers $2\theta = 19,8^\circ$ et $2\theta = 21,5^\circ$ correspondent aux réflexions {101} et {200} propres à la phase monoclinique de l'EVOH.

A l'instar de la traction uniaxiale, on assiste à une orientation des chaînes et des complexes en formation. Les conditions de concentration élevée et de géométrie de sollicitation semblent être à l'origine de la formation précoce des polyiodures orientés.

La figure VIII.2 présente le cliché de diffraction d'un film iodé biétiré (3x2,5) simultanément à 90°C. Lorsque le faisceau de rayons X est parallèle à l'axe Z, les diffractions équatoriales situées vers $2\theta = 6^\circ$ et 12° propres au complexe cristallin sont isotropes. L'axe des chaînes possède une symétrie de révolution autour de l'axe Z, comme il a déjà été observé dans le biétirage du produit pur. L'anneau situé vers $2\theta = 21^\circ$ caractérise bien l'orientation isotrope dans le plan du film (X,Y). La diffraction méridionale située vers $28,5^\circ$ est celle du complexe amorphe, à l'instar des autres réflexions elle est quasi isotrope.

Comme pour les films biétirés d'EVOH pur, lorsque le faisceau de rayons X est normal à l'axe Z, les clichés montrent une orientation préférentielle dans le plan (X,Y).

Au dessus de 100°C, les complexes formés dans les différentes phases sont instables, les polyiodures se dissocient du cristal et de l'amorphe. Au dessus de 120°C, la dégradation du produit biétiré détruit toute cristallinité, comme le montre le cliché de la figure VIII.3 où n'apparaissent que deux halos amorphes, ainsi que les anneaux propres à l'iode cristallisé.

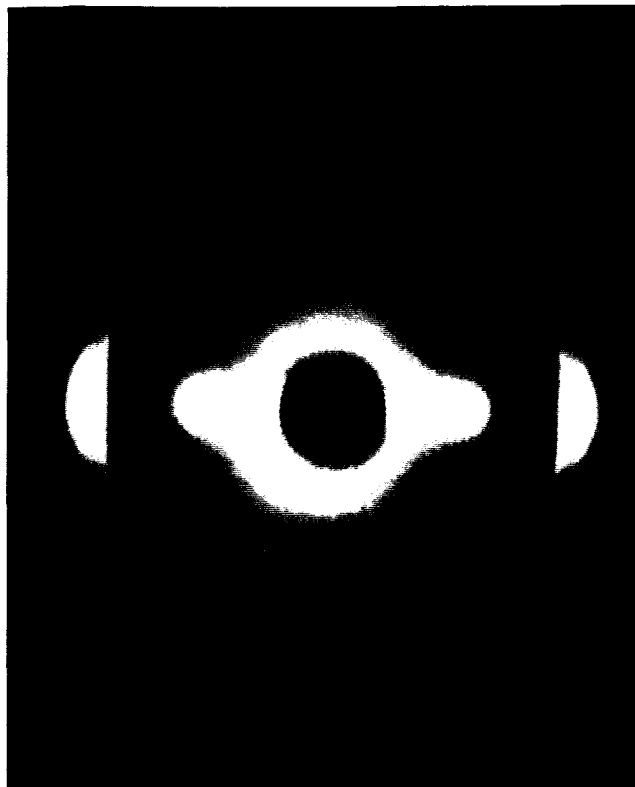


Figure VIII.1: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH fortement iodé et étiré à 90°C d'un taux (2x1)

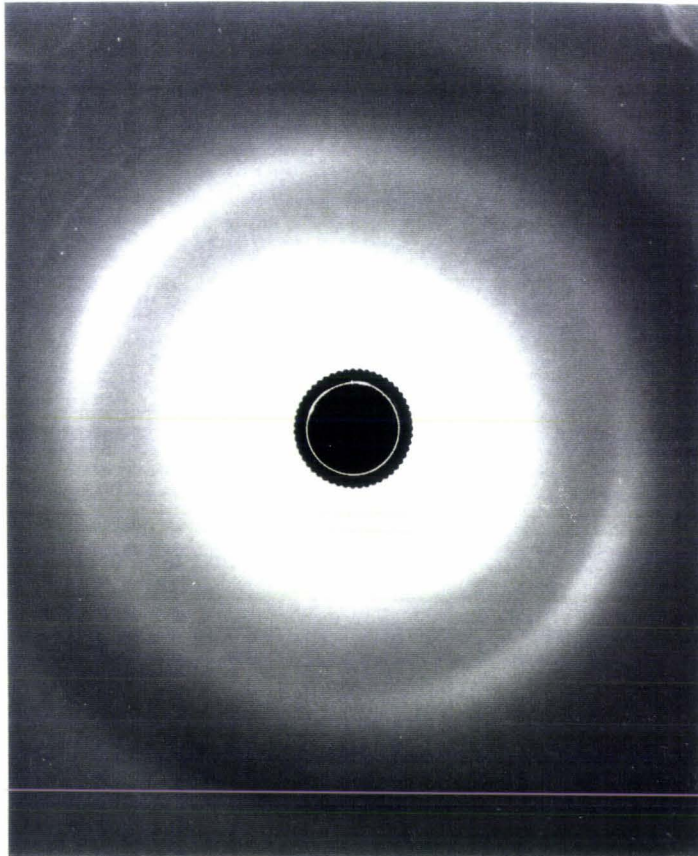


Figure VIII.2: Cliché de diffraction d'un film d'EVOH fortement iodé et biétiré à 90°C d'un taux (3x2,5)

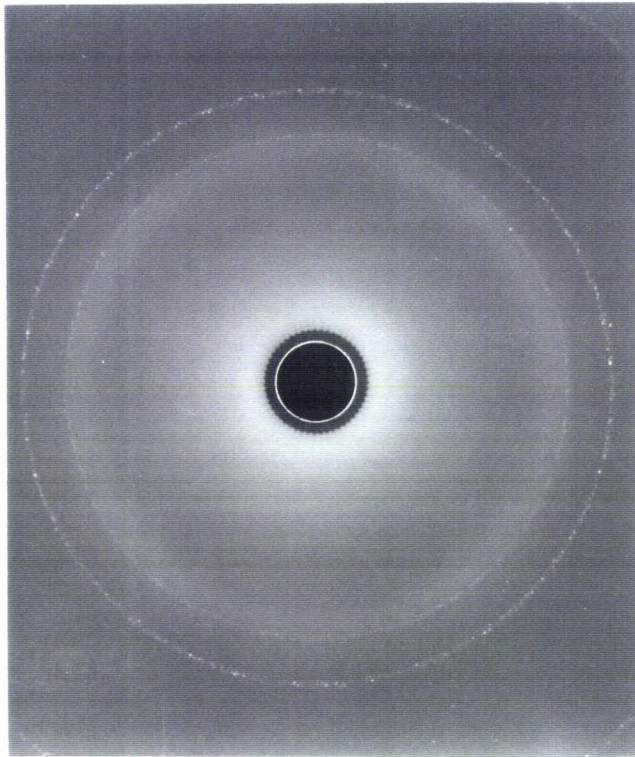


Figure VIII.3: Cliché de diffraction d'un film fortement iodé et biétiré à 120°C

A ce titre, il est important de noter que le thermogramme de cet échantillon ne présente ni T_g , ni T_f au dessus de l'ambiante.

VIII - 3/ Réversibilité de la réaction de complexation

- Analyse de la diffraction X

Sur la figure VIII.4 sont rapportés les clichés de diffraction de films iodés étirés (2x1) et (3x2,5) à 90°C, et ceux des mêmes films ayant subi un traitement à 60°C dans un bain de thiosulfate de sodium.

Ces clichés montrent que la réaction de complexation est totalement réversible. Les taches équatoriales et méridionales propres aux complexes amorphe et cristallin disparaissent sous l'action du thiosulfate de sodium. Les réflexions {101} et {200} montrent qu'après traitement la phase monoclinique de l'EVOH pur est régénérée.

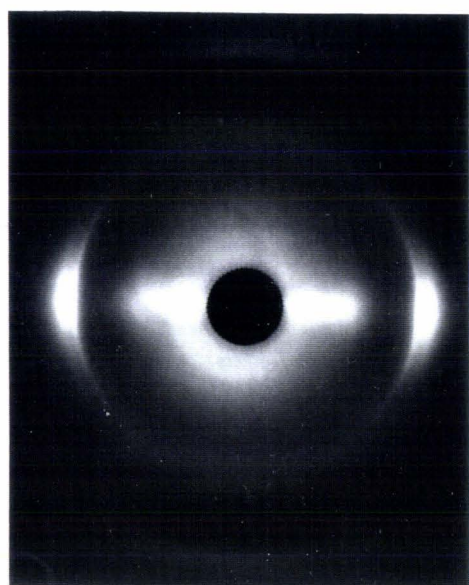
Cet effet de réversibilité permettra notamment d'enlever l'iode une fois qu'il aura servi à améliorer la biétirabilité des films.

- Analyse enthalpique différentielle

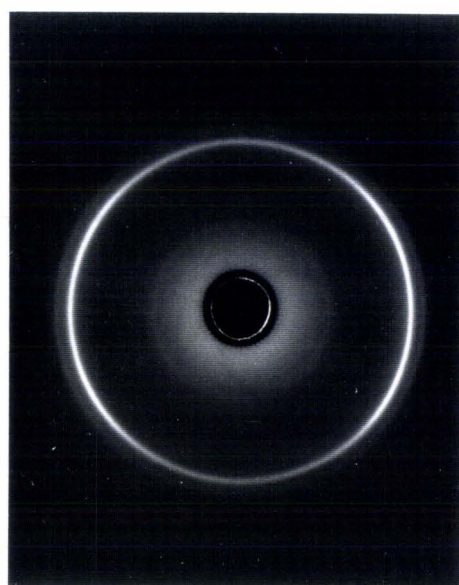
Sur la figure VIII.5 sont rapportés les thermogrammes d'un échantillon d'EVOH iodé biétiré simultanément à 90°C d'un taux ($\lambda \times \lambda$) = (3x2,5) et du même échantillon mais ayant subi un traitement à 60°C dans un bain de thiosulfate de sodium.

L'examen de la figure VIII.5 a) révèle l'existence d'un large pic endothermique complexe entre 60 et 120°C, qui disparaît avec le traitement au thiosulfate de sodium (figure VIII.5 b). Le deuxième endotherme se situe dans la plage de température de fusion de l'EVOH, mais sa forme singulière ne peut pas traduire un simple phénomène de fusion. Comme il a été mentionné au paragraphe VII-5/ d), il correspond au domaine de vaporisation de l'iode. Lorsque le produit iodé biétiré à 90°C est décomplexé, le thermogramme obtenu est analogue à celui du produit pur (figure VIII.5 b).

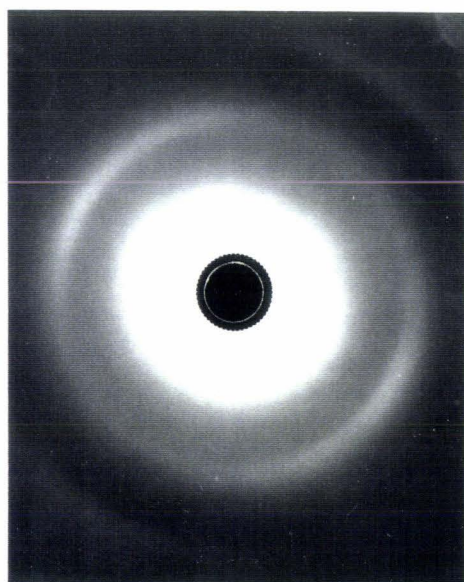
Le traitement au thiosulfate de sodium permet donc de récupérer un produit semi-cristallin pur. Un recuit de stabilisation à haute température permettra notamment d'augmenter le degré de perfection des cristaux d'EVOH et d'optimiser les propriétés barrières.



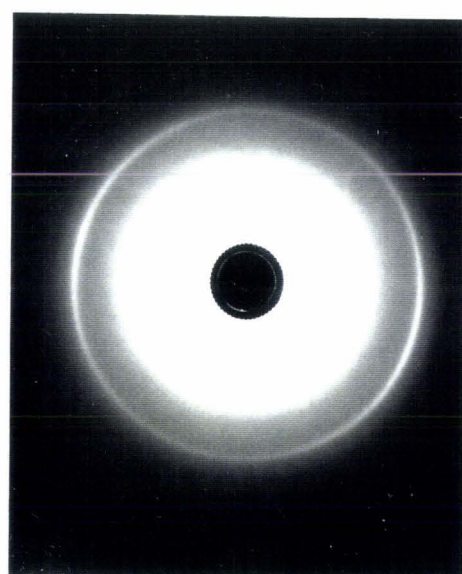
a)



b)



c)



d)

Figure VIII.4: Clichés de diffraction de films d'EVOH fortement iodés étirés à 90°C d'un taux:

a) (2x1), b) (2x1) et traité au $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

c) (3x2,5), d) (3x2,5) et traité au $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

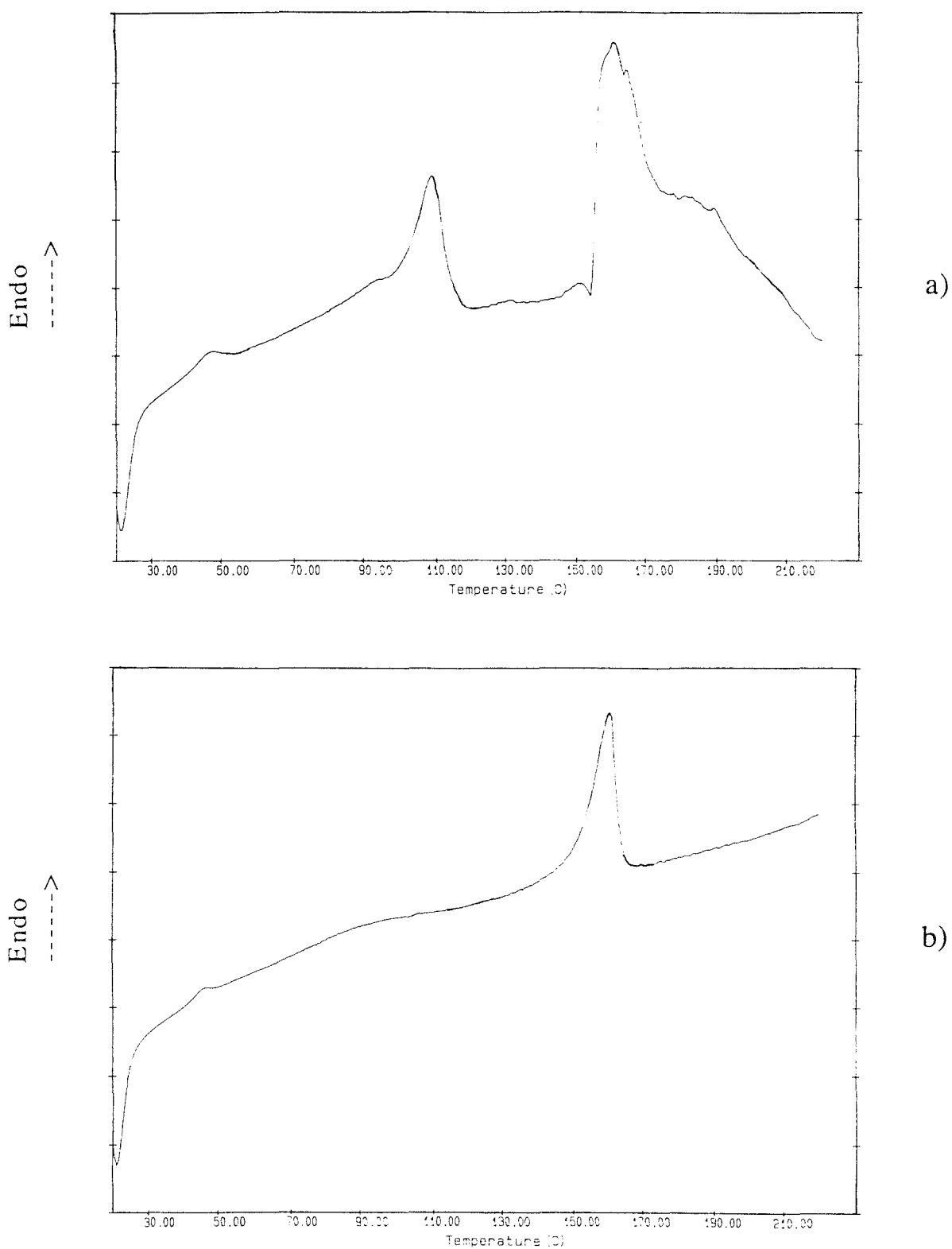


Figure VIII.5: Thermogrammes d'un échantillon fortement iodé:
a) biétiré d'un taux (3x2,5) à 90°C
b) biétiré d'un taux (3x2,5) à 90°C et traité au $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

VIII - 4/ Propriétés mécaniques

A basse ($< 100^{\circ}\text{C}$) et haute température ($> 120^{\circ}\text{C}$), le biétirage des films iodés pour des taux de déformation suffisamment élevés est homogène, et nécessite des contraintes nettement inférieures à celles développées lors du biétirage du produit pur. De plus, pour de fortes concentrations ($\geq 2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l), l'iode permet aussi bien le biétirage simultané que séquentiel. Ce biétirage séquentiel est difficile pour le produit pur en raison des problèmes de strictions multiples et de fissuration.

La figure VIII.6 illustre les propriétés mécaniques de films d'EVOH fortement iodés et étirés en déformation plane ($\lambda_x 1$) à 90°C . Ces propriétés sont évaluées dans la direction X à une vitesse de traverse de 5 mm/min à 25°C . Cette figure indique que les propriétés mécaniques dans la direction X se renforcent lorsque le taux d'étirage ($\lambda_x 1$) augmente. En effet, le module d'Young et la contrainte au seuil de plasticité augmentent avec l'étirage suivant la direction X. Ce renforcement des propriétés est dû à la texture d'orientation particulière des chaînes. Par ailleurs, l'introduction de l'iode permet d'augmenter la déformation à rupture des films (\approx multipliée par 3) par rapport à celle des produits purs (figure VI.5).

La figure VIII.7 représente les propriétés mécaniques de films d'EVOH fortement iodés étirés équibiaxialement ($\lambda_x \lambda$) à 90°C . Ces propriétés sont évaluées dans la direction X (ou Y) à 25°C . L'examen de cette figure montre que les propriétés mécaniques dans la direction X (ou Y) se renforcent à taux croissant ($\lambda_x \lambda$) de biétirage. En effet, le module d'Young et les contraintes au seuil augmentent avec l'étirage quelque soit la direction de sollicitation. L'amélioration des propriétés mécaniques dans les directions X et Y résulte de la texture d'orientation équilibrée des chaînes dans le plan (X,Y). Par ailleurs, l'iode permet d'augmenter la déformation à rupture des films biétirés (\approx multipliée par 2) par rapport à celle des produits purs (figure VI.6).

La figure VIII.8 compare les propriétés mécaniques de films biétirés simultanément ($3,5 \times 3,5$) à 70°C d'EVOH fortement iodé et d'EVOH pur. Ces propriétés sont évaluées également à l'ambiante dans la direction X (ou Y). L'analyse des courbes indique que l'iode permet d'abaisser les niveaux de contrainte, et permet d'augmenter la déformation à rupture des films biétirés. Ces niveaux de contraintes restent, tout de même, supérieurs à ceux des produits purs étirés uniaxialement à 25°C (figure VI.6), c'est à dire que la résistance des films iodés biétirés est supérieure à celle des produits purs étirés uniaxialement.

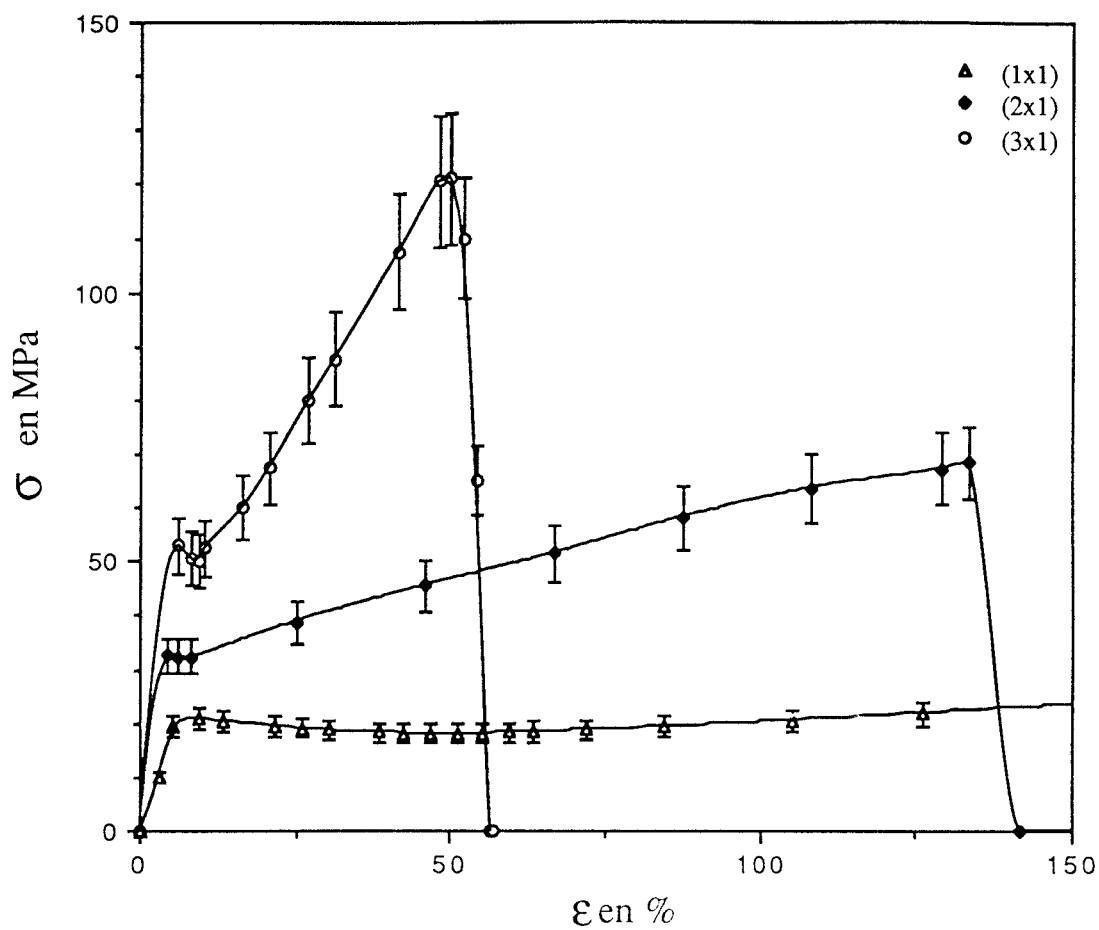


Figure VIII.6: Amélioration des propriétés mécaniques des films iodés avec l'étirage uniaxial planaire

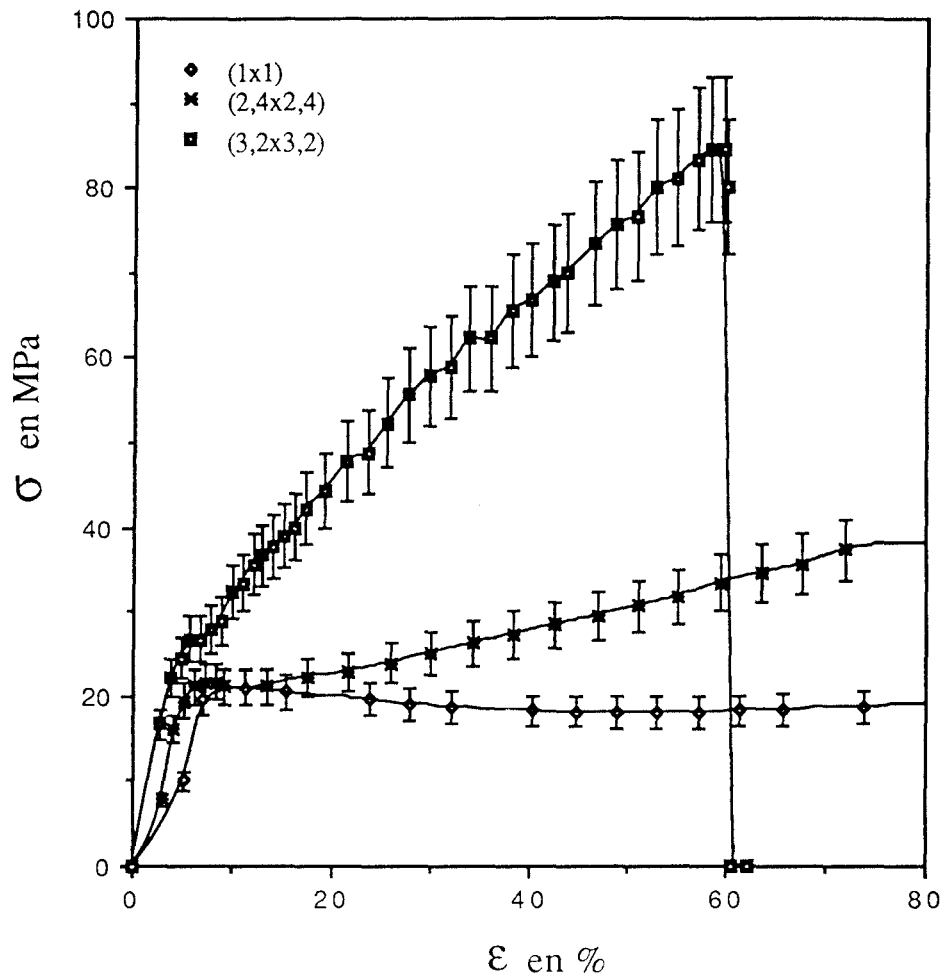


Figure VIII.7: Amélioration des propriétés mécaniques des films iodés avec le biétirage

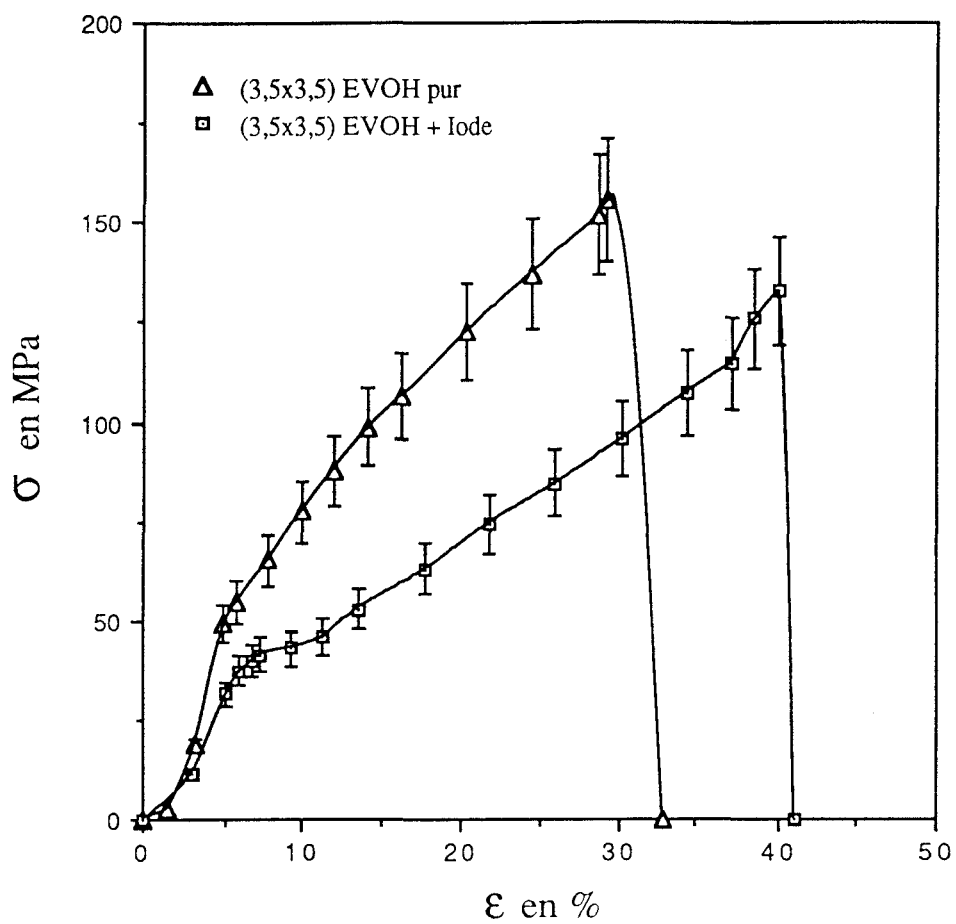


Figure VIII.8: Comparaison des biétirages de l'EVOH iodé et de l'EVOH pur

- Le biétirage simultané et séquentiel des films fortement iodés ($\geq 2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l) est possible aussi bien à basse températures ($< 100^\circ\text{C}$) qu'à haute température ($> 120^\circ\text{C}$), mais dans ce dernier cas un mécanisme de dégradation est intervenu.

- Pour $T < 100^\circ\text{C}$, le biétirage simultané et séquentiel est homogène pourvu qu'un taux de déformation proche de (2×2) soit atteint.

- L'introduction de l'iode dans les films biétirés engendre un ordre cristallin imparfait.

- Au cours de la déformation biaxiale, l'axe des chaînes possède une symétrie de révolution autour de l'axe Z. Il se développe une texture d'orientation dans le plan (X,Y).

- Le biétirage des films iodés améliore les propriétés mécaniques dans les directions X et Y. L'iode permet d'augmenter la déformation à rupture des films biétirés d'un facteur 2.

- La réaction de complexation dans les films iodés biétirés est totalement réversible par le thiosulfate de sodium.

**SYNTHESE ET CONCLUSION SUR LA
BIETIRABILITE DE L'EVOH**

CHAPITRE - IX

SYNTHESE ET CONCLUSION SUR LA BIÉTIRABILITE DE L'EVOH

IX - 1/ Mécanismes de déformation

- Déformation uniaxiale

Le modèle de Peterlin [42] permet d'expliquer les processus de déformation de l'EVOH au dessus de 120°C. Les plans de glissement principaux mis en jeu sont les plans (100) et la direction de glissement est la direction [010]. Par contre au dessous de 110°C, le modèle de Peterlin est insuffisant pour expliquer le changement de phase cristalline induit par la déformation. Pour rendre compte de cette 'transition ordre-désordre', il faut admettre l'existence d'un glissement transverse [101] ($h0\bar{l}$) qui déstructure les feuillettes (100) contenant les liaisons hydrogènes, et réduit l'anisotropie de la distribution de ces liaisons fortes. La structure isotrope résultante peut être considérée comme hexagonale puisque la diffraction X montre qu'une seule famille de plans diffracte. L'isotropie de cette nouvelle structure mésomorphe procure une plus grande ductilité et permet d'éviter la fissuration des films. Au dessus de $T_s = 110^\circ\text{C}$, c'est à dire lorsque la phase mésomorphe est instable, la perte de cohésion entre les feuillettes (100) de la structure monoclinique conduit au phénomène de fissuration et à la rupture catastrophique des films.

- Déformation biaxiale

A basse température, lorsque la phase désordonnée n'est pas encore créée, c'est à dire à des taux ($\lambda_x\lambda_y$) < (2x2), les plans de glissement activés sont des plans de type ($h0\bar{l}$), et la direction de glissement est l'axe des chaînes [010]. Aux taux plus élevés, le glissement transverse [101] ($h0\bar{l}$) prend une part importante à la déformation et permet le changement de phase 'monoclinique-hexagonale'. Pour être activé, ce glissement requiert une orientation élevée des chaînes. Comme dans le cas de la traction uniaxiale, ce changement d'état cristallin aboutit à une structure isotrope qui permet d'éviter la fissuration des films. Pendant le biétirage, les chaînes s'orientent dans le plan du film, une texture plane est alors

observée. Cette texture est l'origine de l'amélioration des propriétés mécaniques.

L'analyse de la déformation uniaxiale a permis de prévoir les conditions du biétirage. L'étude des strictions prévoit la déformation homogène des films à des taux $\lambda > 4$ pour des températures inférieures à 110°C, c'est à dire lorsque la phase cristalline est désordonnée. Ainsi, le biétirage simultané de l'EVOH est réalisable à des taux $(\lambda \times \lambda) > (2 \times 2)$ au dessous de 110°C. Quant au biétirage séquentiel, la concentration de contrainte observée au niveau des pinces rend le biétirage impossible. Pour résoudre ce problème, il faudrait doter le prototype Cellier d'un système de pinces jointives, comme c'est le cas dans le biétirage industriel.

A haute température ($T > 120^\circ\text{C}$), la phase mésomorphe est instable, l'anisotropie de la distribution des liaisons hydrogène redevient forte, la décohésion entre les feuillets (100) aboutit au phénomène de fissuration et provoque la rupture catastrophique des films.

IX - 2/ Ecrantage par l'iode

Pour de fortes concentrations ($> 2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l), l'iode permet de complexer les phases amorphe et cristalline. Ceci a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'EVOH. Le phénomène de complexation réduit les liaisons hydrogène inter-chaînes, ce qui explique l'augmentation de la ductilité du matériau. L'étude des strictions montre que l'iode permet d'obtenir une déformation homogène pour des taux $\lambda \geq 3$. Pour le biétirage, l'iode améliore la déformabilité des films. Ce biétirage est possible aussi bien dans le mode simultané que séquentiel. En abaissant considérablement les niveaux de contrainte, l'iode évite les problèmes de strictions multiples et de concentration de contrainte au niveau des pinces. Finalement, comme l'effet de complexation par l'iode est réversible par le thiosulfate de sodium, les films biétirés peuvent être régénérés dans leur structure cristalline initiale.

Au dessus de 120°C, l'iode rend encore possible le biétirage homogène, mais le produit final étiré a perdu toute cristallinité. L'analyse viscoélastique dynamique a montré que l'iode inhibe la relaxation α . Ceci laisse soupçonner que la disparition conjointe du phénomène de fissuration est en partie dû à cette relaxation.

IX - 3/ Perspectives

L'utilisation de l'iode est bénéfique jusqu'à 100°C, au delà le produit est dégradé. Dans l'optique du développement d'une démarche analogue à des températures plus élevées, il s'avère nécessaire de trouver un produit capable d'écranter les fonctions alcool de l'EVOH à haute température, sans altérer les propriétés barrière. On peut envisager des mélanges EVOH-polyamide qui sont susceptibles de former des interactions fortes, sans toutefois engendrer une structure en feuillet en raison de leurs mailles cristallines différentes.

L'utilisation de l'EVOH en structures multicouches de type PP/EVOH/PP (ou PE) implique un biétirage à des températures voisines de 140°C. Sachant qu'à ces températures l'EVOH ne se biétire pas, la solution ne serait-elle pas d'abaisser la température de biétirage de ces multicouches à 110°C, limite de stabilité de la phase cristalline désordonnée. Mais par ailleurs, il est connu qu'un polymère fragile peut devenir ductile lorsqu'il est associé en multicouche à un autre polymère lui même ductile. On peut alors imaginer que dans une structure multicouche PP/EVOH/PP, le PP guide la déformation de l'EVOH qui pourrait alors être étiré à plus haute température.

Une autre solution serait d'essayer de pousser la limite de stabilité de la phase mésomorphe de l'EVOH à des températures supérieures en jouant sur la vitesse d'étirage, qui peut modifier les mécanismes de déformation, comme cela a été montré dans le cas du iPP déformé en compression plane [47].

L'EVOH étudié ici est un polymère extrudé à 230°C dans une filière plate puis refroidi sur des rouleaux à 90°C. L'abaissement à 25°C de la température des rouleaux est connu pour améliorer la ductilité des films. Il apparaît donc que la modification des conditions de mise en oeuvre des films est une voie à explorer.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] . RD Burkhart et NL Zutti: J Polym Sci, Polym Chem, 1963, **1**, 1137
Copolymerization studies. III. Reactivity ratios of model ethylene copolymerizations and their use in Q-e calculations
- [2] . AL German et D Heikens: J Polym Sci, Polym Chem, 1971, **9**, 2225
Copolymerization of ethylene and vinyl acetate at low pressure: Determination of the kinetics by sequential sampling
- [3] . T Moritani et H Iwasaki: Macromolecules, 1978, **11**, 1251
Carbon-13 nuclear magnetic resonance study on sequence distribution and anomalous linkage in ethylene vinyl-alcohol copolymers
- [4] . CW Bunn: Nature, 1948, **161**, 929
Crystal structure of poly vinyl alcohol
- [5] . D Bodily et B Wunderlich: J Polym Sci, Part A-2, 1966, **4**, 25
Thermodynamics of crystalline linear high polymers. IV. The effect of ethyl, acetate, and hydroxyl side groups on the properties of polyethylene
- [6] . T Matsumoto, K Nakamae, N Ogoshi, M Kawasoe et H Oka: Kobunshi Kagaku, 1971, **28**, 610
Crystallinity of ethylene vinyl alcohol copolymer
- [7] . T Okaya et K Ikari: "PVOH developments " Edited by C A Finch, John Wiley & Sons Ltd, New York, 1992, chap 8, 196-266
- [8] . T Matsumoto, K Nakamae, H Oka et S Kawarai: Sen-i Gakkaishi, 1974, **30**, 391 (C A, 81, 153368)
The micro structure of ethylene vinyl alcohol copolymer
- [9] . T Iwanami et Y Harai: Tappi Journal, 1983, **66**, 85
Ethylene vinyl alcohol resins for gas-barrier material
- [10] . H Tadokoro: 'Structure of crystalline polymers', Wiley-Interscience, New York, 1979, 153-154
- [11] . B Wunderlich: 'Macromolecular physics, Vol: Crystal Structure, Morphology, Defects', Academic Press, 1973, 108-110
- [12] . R Schellekens et C Bastiaansen: J of Appl Polym Sci, 1991, **43**, 2311
The drawing behavior of polyvinylalcohol fibers
- [13] . AL Blackwell: J Plast film sheeting, 1985, **1**, 205
Ethylene-vinyl alcohol resins as a barrier material in multi-layer packages
- [14] . T Nakajima, H Gocho, et S Nakamura: Sen-i Gakkaishi, 1977, **33**, 45 (C A, 86, 121926)
Water sorption for polymers. Part 3. Sorption of water vapor of ethylene vinyl alcohol copolymers

-
- [15] . M Salame: J Plast Film Sheeting, 1986, **2**, 321
The use of barrier polymers in food and beverage packaging
- [16] . PD Garret et DT Grubb: J of Polym Sci, Part B, Polym Phys, 1988, **26**, 2509
Effect of drawing on the α relaxation of poly(vinyl alcohol)
- [17] . K Shirakashi, K Ishikawa et K Miyasaka: Kobunshi Kagaku, 1964, **21**, 588
Thermal behavior of poly(vinyl alcohol) crystallites. I. Thermal expansion
- [18] . A Nagai et M Takayanagi: Kogyo kagaku Zasshi, 1965, **68**, 836
Stereospecificity and dynamic viscoelasticity of poly(vinyl alcohol)
- [19] . PD Hong et K Miyasaka: Polymer, 1991, **32**, 3140
Drawing of poly(vinyl alcohol) gel films
- [20] . K Nakamae, T Nishino, H Ohkubo, S Matsuzawa et K Yamaura: Polymer, 1992, **33**, 2581
Studies on temperature dependence of the elastic modulus of cristalline regions of polymers: 14. Poly(vinyl alcohol) with different tacticities
- [21] . E Nagai: 'Polyvinyl Alcohol' (Ed I Sakurada), The Society of Polymer Science, Japan, 1956, 245
- [22] . Y Yano: Busseiron Kenkyu, 1956, **94**, 163
Transitions in solid polymers. IV. The melting point of poly(vinyl alcohol)
- [23] . WK Macknight et RJ Tetreault: J Polym Sci, Part C, 1971, **35**, 117
Dynamic mechanical behavior of partially hydrolysed ethylene-vinyl acetate copolymers
- [24] . T Matsumoto, K Nakamae, T Ochiumi, S Kawarai et T Shiomaya: Sen-i Gakkaishi, 1977, **33**, 49 (C A, 86, 121927)
The microstructure and the viscoelastic properties of ethylene-vinyl alcohol copolymers
- [25]. HW Starkweather, Jr P Avakian, JJ Fontanella et MC Wintersgill: Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1991, **16**, 255
Internal motions in a copolymer of ethylene with 56 mole % vinyl alcohol
- [26]. H Yoshida, K Tomizawa et Y Kobayashi: J of Appl Polym Sci, 1979, **24**, 2277
Effect of annealing at temperatures around glass transition temperature on molecular orientation and shrinkage of ethylene-vinyl alcohol copolymers
- [27] . WA Combellick: 'Encyclopedia of polymer science and engineering', Vol 2, H M Mark, N M Bikales, C G Overberger and G Menges Eds, John Wiley, New York, 1988, 176-192
- [28] . M Boysen: Kunststoffe German Plastics, 1987, **77**, 522
A comparison of barrier plastics for packaging
- [29] . A Apicella, HB Hopfenberg et S Piccarolo: Polym Eng and Sci, 1982, **22**, 382
Low temperature thermal aging of ethylene vinyl alcohol copolymers

-
- [30]. K Yonezu, M Tokoo et T Okaya: *Chemistry Express*, 1987, **2**, 571
Behavior of water sorption in ethylene-vinyl alcohol copolymers
- [31]. PA Dell et WG Kohlman: *J of Appl Polym Sci*, 1994, **52**, 353
Effects of water content on the properties of starch/poly(ethylene-vinyl alcohol) blends
- [32]. EJ Kramer: '*Crazing in Polymers*', *Adv Polym Sci* 52/53, 1983
- [33]. AC M Yang, EJ Kramer, CC Kuo et SL Phoenix: *Macromolecules*, 1986, **19**, 2010
Craze fibril stability and breakdown in polystyrene
- [34]. LL Berger et EJ Kramer: *J of Materials Sci*, 1988, **23**, 3536
The effect of temperature on the transition from crazing to shear deformation in crosslinked polystyrene
- [35]. P Cebe et D Grubb: *J of Materials Sci*, 1985, **20**, 4465
Gel-drawn fibers of poly(vinyl alcohol)
- [36]. JP Hirth et J Lothe: '*Theory of dislocations*' 2nd Ed, McGraw-Hill, New York, 1982
- [37]. A Kelly et GW Groves: '*Crystallography and crystals defects*' Longman, London, 1970
- [38]. L Lin et A S Argon: *Macromolecules*, 1992, **25**, 4011
Deformation resistance in oriented Nylon 6
- [39]. P Ingram, H Kiho et A Peterlin: *J Polym Sci, Polym Symp*, 1967, **16**, 1857
Morphology of fibers from deformed polymer crystals
- [40]. A Peterlin: *J Mater Sci*, 1971, **6**, 490
Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene
- [41]. W Glenz, N Morosoff et A Peterlin: *J Polym Sci, Polym Lett*, 1971, **9**, 211
Density of drawn polyethylene
- [42]. A Peterlin: '*Structure and properties of polymer films*', *Polym Sci Technol*, 1, RW Lenz et R Stein Eds, Plenum Press, New York, 1973, 253
- [43]. R F Saraf et R S Porter: *J of Polymer Sci, Part B, Polym Phys*, 1988, **26**, 1049
Deformation of semicrystalline polymers via crystal-crystal phase transition
- [44]. PJ Flory et DY Yoon: *Nature*, 1978, **272**, 226
Molecular morphology in semicrystalline polymers
- [45]. A Brown: *J Appl Phys*, 1949, **20**, 552
X-Ray diffraction studies of the stretching and relaxing of polyethylene
- [46]. RS Stein et FH Norris: *J Polym Sci*, 1956, **21**, 381
The X-Ray diffraction, birefringence and infrared dichroism of stretched polyethylene

-
- [47] . Thèse de Ravi F Saraf: University of Massachusetts, Sept 1987, Department of Polymer Science and Engineering
An investigation of equibiaxial hydrostatic deformation of isotactic polypropylene
- [48] . R F Saraf et R S Porter: Polym Eng Sci, 1988, **28**, 842
A deformation induced order-disorder transition in isotactic polypropylene
- [49] . A Ziabicki: Kolloid-Zeitschrift, 1959, band 167, heft 2, 132
Über die mesomorphe β -form von polycapronamid und ihre umwandlung in die kristalline form α
- [50] . H Kiho, A Peterlin et PH Geil: J Appl Phys, 1964, **35**, 1599
Polymer deformation. VI Twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as a function of stretching direction
- [51] . T Seto, T Hara et K Tanaka: Jpn J Appl Phys, 1968, **7**, 31
Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene
- [52] . IL Hay et A Keller: J Polym Sci Polym Symp, 1970, **30**, 289
Mechanically induced twinning and phase transformations
- [53] . S Osawa et RS Porter: Polymer, 1994, **35**, 545
Uniplanar deformation of isotactic polypropylene: 2.Phase structure
- [54] . K Nakamura, K Imada et M Takayanagi: Polymer, 1974, **15**, 446
Solid-state extrusion of isotactic polypropylene through a tapered die. 2. Structure and some properties of extrudates
- [55] . R F Saraf et R S Porter: Mol Cryst Liq Cryst Letters, 1985, **2**, 85
Considerations on the structure of smectic polypropylene
- [56] . R F Saraf et R S Porter: Journal of Rheology, 1987, **31**, 59
The mechanics of equibiaxial hydrostatic deformation in solid state: isotactic polypropylene
- [57] . RF Saraf: Polymer, 1994, **35**, 1359
Planar and fibre textures induced in isotactic polypropylene on equibiaxial deformation
- [58] . A Fichera et R Zanetti: Makromol.Chem, 1975, **176**, 1885
Thermal properties of isotactic polypropylene quenched from the melt and annealed
- [59] . V Caldas, G R Brown, R S Nohr, J G MacDonald et L E Raboin: Polymer, 1994, **35**, 899-907
The structure of the mesomorphic phase of quenched isotactic polypropylene
- [60] . T Sun, A Zhang, FM Li, et RS Porter: Polymer, 1988, **29**, 2115
Cristal lattice deformation and mesophase in PET uniaxially drawn by solid-state coextrusion
- [61] . C D Armeniades: J of Polym Sci, 1971, Part A-2, **9**, 1345
Structural origin of the cryogenic relaxations in poly(ethylene terephthalate)

-
- [62] . L Parravicini, B Leone, F Auriemma, G Guerra, V Petraccone, G Di Dino, R Bianchi et R Vosa: *J of Appl Polym Sci*, 1994, **52**, 875
Crystallization of poly(ethylene terephthalate) from the oriented mesomorphic form
- [63] . A Kanamoto, K Tsuruta, K Tanaka, M Takeda et RS Porter: *Polym J*, 1983, **15**, 327
On ultra-high tensile modulus by drawing single crystals mats of high molecular weight polyethylene
- [64] . NSJA Gerrits, RJ Young, et P J Lemstra: *Polymer*, 1990, **31**, 231
Tensile properties of biaxially drawn polyethylene
- [65] . AJ de Vries: *Polym Eng Sci*, 1983, **23**, 241
Structure-properties relationships in biaxially oriented polypropylene films
- [66] . H Chang, JM Schultz et RM Gohil: *J Macromol Sci Phys*, 1993, **32**, 99
Morphology of biaxially stretched poly(ethylene terephthalate) films
- [67] . I Karacan, AK Taraiya, DI Bower et IM Ward: *Polymer*, 1993, **34**, 2691
Characterization of orientation of one-way and two-way drawn isotactic polypropylene films
- [68] . GC Adams: 'Structure and Properties of Polymer Films', RW Lenz and RS Stein Eds, Plenum Press, New York, 1973, 169-189
Orientation effects in biaxially stretched polypropylene film
- [69] . JY Guan, RF Saraf et RS Porter: *Antec* 1986, 586
Trirefringence technique for the analysis of biaxial deformation: poly(ethylene terephthalate) and isotactic polypropylene
- [70] . NSJA Gerrits et RJ Young: *J Polym Sci, Polym Phys*, 1991, **29**, 825
Deformation mechanisms in biaxially drawn polyethylene
- [71] . C Bonnebat, G Rouillet et AJ de Vries: *Polym Eng Sci*, 1981, **21**, 189
Biaxially oriented poly(ethylene terephthalate) bottles: Effects of resin molecular weight on parison stretching behavior
- [72] . T Matsumoto, K Nakamae, T Ochiuni, T Tamura et T Shioyama: *Bull Inst Chem Res, Kyoto Univ*, 1974, **52**, 403
The solubility and the wet spinning of ethylene-vinyl alcohol copolymers
- [73] . G Spadaro, E Calderaro, et D Acierno: *Colloid and Polym Sci*, 1983, **261**, 231
The effect of the composition on the properties of γ -irradiated ethylene-vinyl alcohol copolymers
- [74] . K Nakamae, M Kameyama et T Matsumoto: *Polym Eng and Sci*, 1979, **19**, 572
Elastic moduli of the crystalline regions in the direction perpendicular to the chain axis of ethylene-vinyl alcohol copolymers
- [75] . PJ Lemstra et R Kirschbaum : *Polymer*, 1985, **26**, 1372
Speciality products based on commodity polymers

-
- [76] . O Chang, SP McCarthy et NR Schott: *Antec*, 1989, 1824
Rheological and mechanical properties of immiscible blends of ethylene-vinyl alcohol and styrene-based polymers
- [77] . Tae Oan Ahn, Chang Kee Kim, Byung Kyu Kim, Han Mo Jeong et Jung Do Huh: *Polym and Eng Sci*, 1990, **30**, 341
Binary blends of nylons with ethylene-vinyl alcohol copolymers: Morphological, thermal and mechanical behavior
- [78] . HH Chuah et RS Porter: *Polymer*, 1986, **27**, 241
A new drawing technique for Nylon-6 by reversible plasticization with iodine
- [79] . CD West: *J Chem Phys*, 1947, **15**, 689
Structure-optical studies . I. X-Ray diffraction by addition compounds of halogens with hydrophilic organic polymers
- [80] . K Miyasaka: *Advances in Polymer Science*, 1993, **108**, 91
PVA-iodine complexes: formation, structure and properties
- [81] . K Kikukawa, S Nosakura et S Murahashi: *Polym J*, 1971, **2**, 212
Effect of 1,2 - glycol structure and stereoregularity of poly(vinyl alcohol) on poly(vinyl alcohol) - iodine reactions
- [82] . S Hayashi, Y Tanabe et N Hojo: *Makromol Chem*, 1977, **178**, 1679
The color reaction between partially saponified poly(vinyl acetate) and iodine - iodide in the presence of boric acid
- [83] . S Hayashi, M Kobayashi, H Shirai et N Hojo: *Makromol Chem*, 1978, **179**, 1397
Molar absorption coefficient of the iodine molecule in the blue complex between partially formalized poly(vinyl alcohol) and iodine - iodide
- [84] . S Hayashi, M Kobayashi, H Shirai et N Hojo: *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1979, **17**, 91
Temperature effect on color complex of poly(vinyl acetate) with iodine - iodide
- [85] . T Yokota et Y Kimura: *Makromol Chem*, 1984, **185**, 749
A peculiar temperature-dependent behavior of iodine species at the formation of chromophore between iodine and aqueous poly(vinyl alcohol)
- [86] . CD West: *J Chem Phys*, 1949, **17**, 219
Structure-optical studies . II. Aqueous dispersion of polyvinyl borate - iodine and its heat of formation
- [87] . CD West: *Makromol Chem*, 1951, **19**, 1432
Structure-optical studies . III. Smearred X-Ray layer lines from periodide crystals
- [88] . Y Oishi et K Miyasaka: *Polym J*, 1987, **19**, 331
Formation of poly(vinyl alcohol) - iodine complex in water swollen films on extension
- [89] . MM Zwick: *J Appl Polym Sci*, 1965, **9**, 2393
Poly(vinyl alcohol) - iodine complexes

-
- [90] . MM Zwick: J Polym Sci, Part A-1, 1966, **4**, 1642
The blue complexes of iodine with poly(vinyl alcohol) and amylose
- [91] . LG Tebelev, GF Mikul'skii, EP Korchagina et SA Glikman: Vysokomolekul Soedin, 1965, **7**, 123
Spectrophotometric analysis of the interaction of iodine with solutions of poly(vinyl alcohol)
- [92] . YS Choi et K Miyasaka: J of Appl Polym Sci, 1993, **48**, 313
Structure of poly(vinyl alcohol)-iodine complex formed in the amorphous phase of poly(vinyl alcohol) films
- [93] . H Sakuramachi, YS Choi et K Miyasaka: Polym J, 1990, **22**, 638
Poly(vinyl alcohol)-iodine complex in poly(vinyl alcohol) films soaked at high iodine concentrations
- [94] . YS Choi et K Miyasaka: J of Appl Polym Sci, 1994, **51**, 613
Structure and properties of poly(vinyl alcohol)-iodine complex formed in the crystal phase of poly(vinyl alcohol) films
- [95] . YS Choi, Y Oishi et K Miyasaka: Polym J, 1990, **22**, 601
Change of poly(vinyl alcohol) crystal lattice by iodine sorption
- [96] . A Kawaguchi: Polymer, 1994, **35**, 2665
Structure of iodine-nylon 6 complex: 2. Arrangement of polyiodides in the complex
- [97] . A Kawaguchi: Polymer, 1992, **33**, 3981
Structure of iodine-nylon 6 complex 1. The investigation of the lattice constants and hydrostatic compression of the complex crystal

Sur l'étirabilité et la biétirabilité de copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique

L'étirabilité et la biétirabilité de copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique sont conditionnées par l'existence d'interactions fortes intermoléculaires de type hydrogène dans la structure.

L'étude de la déformation uniaxiale de l'EVOH (44% moles d'E) révèle un comportement critique vers 110°C. Au dessus de cette température, la rupture des films est causée par un phénomène de fissuration longitudinale. Entre 30 et 100°C, la déformation des films est homogène pour des taux $\lambda > 4$, valeur à laquelle s'opère une transition de phase cristalline 'ordre-désordre'. La structure hexagonale résultante semble être issue d'un glissement transverse de type [101] (h0l). L'isotropie de la distribution des interactions fortes dans cette nouvelle structure facilite la plasticité au dessous de 110°C.

Sous sollicitation biaxiale au dessous de 110°C, cette transition de phase est observée pour des taux $(\lambda \times \lambda) > (2 \times 2)$. Au delà de 110°C, la phase monoclinique originelle est restituée et le problème de fissuration apparaît dans les films biétirés. La perte de cohésion entre les feuillettes (100) de la structure monoclinique est le facteur qui gouverne ce processus de fissuration.

L'écrantage des interactions fortes intermoléculaires par l'iode s'est révélé être un excellent moyen pour améliorer l'étirabilité de l'EVOH. A faible concentration ($\leq 0,125$ mol/l), l'iode complexe et plastifie la phase amorphe. A forte concentration ($\geq 0,25$ mol/l), l'iode complexe les phases amorphe et cristalline, et améliore leur ductilité. Ce type de complexation est réversible par le thiosulfate de sodium.

mots-clés : Copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique - liaisons hydrogène - transition 'ordre-désordre' - propriétés mécaniques - biétirage - complexation

On uniaxial and biaxial drawability of ethylene-vinyl alcohol copolymers

Drawability of ethylene-vinyl alcohol copolymers is highly dependent on the strong intermolecular hydrogen bonding of the crystalline structure.

The uniaxial deformation analysis of a EVOH (44 ethylene mole %) shows a critical behavior around 110°C. Above this temperature, a fissuring propensity parallel to the draw axis results in film failure. Between 30 and 100°C, and for draw ratios $\lambda > 4$, the film deformation is homogenous owing to a strain-induced 'order-disorder' transition. The pseudo-hexagonal new structure seems to issue from the [101] (h0l) transverse slip. The isotropy of the interaction distribution in this new structure improves the ductility below 110°C.

When the films are biaxially stretching below 110°C, the crystal phase transition takes place at draw ratios $(\lambda \times \lambda) > (2 \times 2)$. Above 110°C, the initial monoclinic phase is recovered, involving rapid failure of the biaxially drawn films. The weak interaction between the (100) sheets of the monoclinic structure is responsible for this fissuring propensity.

The "chemical screening" of the strong intermolecular interactions by iodine is an efficient way for improving EVOH ductility. At low concentrations ($\leq 0,125$ mol/l), iodine complexes and plasticizes the amorphous phase. At high concentrations ($\geq 0,25$ mol/l), iodine complexes both the amorphous and crystal phases and increases their ductility. This complexation is reversible by means of sodium thiosulfate treatment.

Keywords: Ethylene-vinyl alcohol copolymers - hydrogen bonding - 'order-disorder' transition - mechanical properties - biaxial stretching - complexation

