



USTL Université des Sciences et Technologies de Lille

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide

N° d'ordre: 2328

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

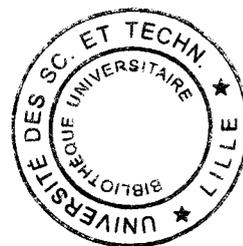
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité "Sciences des matériaux"

par

Laurence PENEL-PIERRON



Transition de phase induite par déformation

dans les polymères à liaisons hydrogène :

cas des copolymères éthylène / alcool vinylique et du polyamide 6

Soutenue le 07 Octobre 1998 devant la Commission d'Examen

G. COULON	Professeur U.S.T.Lille	Président
N. BILLON	Maître Assistant École des Mines de Paris	Rapporteur
J.Y. CAVAILLE	Professeur INSA de Lyon	Rapporteur
J.L. COHEN	Directeur Développement DSM-Research Geleen	Examineur
C. DEPECKER	Chargé de recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille	Examineur
J. M. LEFEBVRE	Directeur de Recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille	Examineur
J. PABIOT	Professeur École des Mines de Douai	Examineur
R. SEGUELA	Directeur de Recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille	Directeur de thèse

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je remercie Ghislaine Coulon, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements s'adressent également à Noëlle Billon et Jean-Yves Cavaillé pour l'intérêt accordé à cette étude et pour m'avoir fait l'honneur d'en être rapporteurs.

Je tiens à remercier tout particulièrement Jaap.P.Cohen pour nous avoir fourni les matériaux, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour sa participation au jury.

Je remercie également José Pabiot pour m'avoir accueilli au sein des Mines de Douai et pour sa participation au jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Carole Gors et Hubert Fontaine pour leurs contributions dans la partie diffraction des rayons X, Jean-Pierre Huvenne et Jean Guilment pour leurs participations dans la partie Infrarouge ainsi que Laurence Vrielynck et Jean-Claude Merlin pour leurs contributions dans la partie simulation des structures cristallines.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Christophe Depecker pour l'intérêt tout particulier qu'il a accordé à ce travail, pour son aide, sa sympathie ainsi que pour sa participation au jury.

Je remercie Jean-Marc Lefebvre pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury mais également pour sa bonne humeur, ses nombreux conseils et pour toute la confiance qu'il a pu m'accorder.

Je suis aussi heureuse d'exprimer ici mes plus vifs remerciements et ma profonde gratitude à Roland Séguéla qui a assuré la lourde tâche de directeur de thèse. Sa disponibilité, ses conseils et les nombreuses discussions m'ont permis ainsi de mener à bien ce travail. Et c'est sa bonne humeur, sa gentillesse et son entrain qui ont su rendre ces trois années à ses côtés si agréables.

Enfin, je tiens à ajouter une pensée amicale à tout le personnel du laboratoire : Chercheurs, Techniciens et Thésards qui ont su créer une ambiance de travail chaleureuse. Une pensée plus particulière à Saïd Elhoum pour sa gentillesse, sa bonne humeur et son incroyable disponibilité.

A Sébastien,

A notre petit garçon...

CHAPITRE I : INTRODUCTION

I.1 Transition ordre-désordre.....	1
I.2 Transition conformationnelle.....	3
I.3 Transition désordre-ordre.....	3
I.4 Objectifs de la thèse.....	4
Références bibliographiques.....	6

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1 Étude mécanique.....	9
II.1.1 Comportement viscoélastique.....	9
II.1.2 Comportement plastique.....	10
II.1.2.a) Traction uniaxiale.....	10
II.1.2.b) Traction biaxiale.....	11
II.1.2.c) Courbes de traction "contrainte vraie"- "déformation vraie".....	13
II.2 Caractérisation structurale.....	16
II.2.1 Analyse enthalpique différentielle.....	16
II.2.2 Diffraction des rayons X.....	17
II.2.3 Spectroscopie infrarouge.....	18
Références bibliographiques.....	20

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

III.1 Copolymères éthylène / alcool-vinyle (EVOH).....	21
III.1.1 Structure cristalline : bibliographie.....	21
III.1.2 Présentation des copolymères EVOHs étudiés.....	24
III.1.3 Diffraction des rayons X.....	25
III.1.4 Comportement thermique.....	27
III.1.5 Comportement viscoélastique dynamique.....	30
III.2 Polyamide 6 (PA6).....	32
III.2.1 Structure cristalline : bibliographie.....	32

III.2.1.a) Structure α	33
III.2.1.b) Structure γ	34
III.2.1.c) Structure β	37
III.2.2 Présentation des différents films de PA6.....	43
III.2.3 Diffraction des rayons X.....	44
III.2.4 Spectrométrie Infrarouge.....	47
III.2.5 Comportement thermique.....	50
III.2.6 Comportement viscoélastique dynamique.....	54
Références bibliographiques.....	59

CHAPITRE IV. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE L'EVOH

IV.1 Traction uniaxiale	65
IV.1.1 Évolution de la contrainte au seuil d'écoulement avec la température.....	65
IV.1.2 Température critique d'un changement structural.....	67
IV.1.3 Présentation des courbes de contrainte-déformation vraie.....	69
IV.2 Changement structural	70
IV.2.1 Étude par diffraction des rayons X.....	70
IV.2.1.a) Mise en évidence d'une structure mésomorphe induite par déformation.....	70
IV.2.1.b) Domaine d'existence de la structure mésomorphe.....	75
IV.2.1.c) Caractère métastable de la structure mésomorphe.....	76
IV.2.2 Étude par analyse enthalpique différentielle.....	77
IV.2.2.a) Mise en évidence d'une structure mésomorphe induite par déformation.....	77
IV.2.2.b) Domaine d'existence de la structure mésomorphe.....	78
IV.2.3 Structure mésomorphe induite par trempé.....	79
IV.2.3.a) Structure de l'EVOH trempé.....	79
IV.2.3.b) Traction du copolymère A trempé.....	81
IV.2.4 Modèle cristallographique de la phase mésomorphe.....	82
IV.2.5 Équivalence température critique-température de relaxation cristalline.....	83
IV.2.6 Mécanismes régissant le changement de phase.....	84
IV.3 Caractère général de la transition ordre-désordre	85
Références bibliographiques.....	89

CHAPITRE V. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DU PA6

V.1 Traction uniaxiale	92
V.1.1 Influence de la température.....	92
V.1.2 Comparaison des 3 phases cristallines.....	94
V.2 Changement structural	95
V.2.1 Transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par voie thermique	95
V.2.1.a) <i>Diffraction RX</i>	95
V.2.1.b) <i>Analyse enthalpique différentielle</i>	97
V.2.1.c) <i>Spectrométrie infrarouge</i>	99
V.2.2 Transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par déformation	104
V.2.2.a) <i>Diffraction RX</i>	104
V.2.2.b) <i>Analyse enthalpique différentielle</i>	106
V.2.2.c) <i>Spectrométrie infrarouge</i>	107
V.2.3 Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ par déformation.....	109
V.2.3.a) <i>Diffraction RX</i>	109
V.2.3.b) <i>Spectrométrie infrarouge</i>	110
V.2.4 Stabilité thermique et mécanique de α	111
V.2.4.a) <i>Diffraction RX</i>	111
V.2.4.b) <i>Spectrométrie infrarouge</i>	112
V.2.5 Influence du temps de recuit et de la quantité d'eau sur l'évolution structurale	113
V.2.6 A propos de la phase amorphe.....	115
V.3 Analyse macroscopique	117
V.4 Au sujet de la mobilité des chaînes	119
Références bibliographiques.....	124

CHAPITRE VI : COMPORTEMENT BIAXIAL

VI.1. Copolymères éthylène / alcool-vinylique	125
VI.1.1 Fissuration à hautes températures d'étirage	125
VI.1.2 Transformation structurale	129
VI.1.2.a) <i>Étirage à largeur constante</i>	130
VI.1.2.b) <i>Étirage biaxial</i>	131

VI.2. Polyamide 6	134
VI.2.1 Fissuration à hautes températures d'étirage	134
VI.2.2 Transformation structurale du PA6.....	136
VI.2.2.a) <i>Diffraction RX</i>	138
VI.2.2.b) <i>Analyse enthalpique différentielle</i>	138
VI.2.2.c) <i>Spectrométrie infrarouge</i>	139
Références bibliographiques.....	141
CONCLUSION	142

Introduction

I. INTRODUCTION

Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins dépendent fortement de l'arrangement et de l'orientation des chaînes macromoléculaires. Dans le domaine de températures compris entre la transition vitreuse et la fusion cristalline, la déformation plastique des matériaux se situe essentiellement au niveau des lamelles cristallines qui constituent l'élément de base de la structure des polymères semi-cristallins. La phase amorphe joue essentiellement le rôle d'un agent de transfert des contraintes sur le cristal. La déformation uniaxiale à l'état solide provoque des modifications dans l'agencement des chaînes cristallines qui se déplient et s'orientent parallèlement à la direction de traction. L'orientation moléculaire préférentielle favorise la fragmentation des lamelles en petits blocs qui se réarrangent sous forme de microfibrilles ordonnées parallèlement à l'axe de sollicitation. Cette description est celle du modèle moléculaire de "transformation fibrillaire" de Peterlin [1]. La texturation du matériau peut également s'accompagner d'une transformation de phase cristal-cristal induite thermiquement ou mécaniquement. En effet, durant la déformation plastique, les chaînes extraites des lamelles peuvent recristalliser dans une structure identique à l'originale. Mais, dans certains cas, la déformation peut aussi modifier l'arrangement cristallin et conduire à une transformation de phase cristalline [2]. Il apparaît alors des changements significatifs de structure et de propriétés. Cette modification de la structure cristalline peut être une possibilité pour améliorer la ductilité des matériaux. Cette partie introductive s'attache à analyser les différents cas rencontrés dans la littérature.

I.1 Transition ordre-désordre

Dans des conditions de température pour lesquelles les mobilités moléculaires dans la phase cristalline sont très limitées, certains polymères semi-cristallins sont le siège d'une

désorganisation cristalline qui modifie les interactions moléculaires sans affecter la conformation des chaînes.

Dans le polypropylène isotactique (i-PP) déformé en compression plane au-dessous de 70°C les cristaux de forme monoclinique α se transforment en une phase "smectique" métastable où l'empilement des chaînes en hélice 3/1 est fortement désordonné. Dans cette forme désordonnée, le glissement cristallin est plus facile que dans la forme stable α ce qui favorise la déformation [2-3].

Le polyallène déformé à température ambiante passe d'une forme monoclinique I à une forme paracristalline III qui diffère de I par un arrangement latéral désordonné des chaînes en hélice 2/1. Comme pour le i-PP, la structure III est métastable et se transforme dans la structure I par recuit [4]. Les conséquences sur la ductilité n'ont malheureusement pas été étudiées.

Le Polyéthylène (PE) montre aussi une transition de type cristal-cristal. La structure cristalline orthorhombique où les chaînes sont en conformation zigzag planaire se transforme en une structure monoclinique métastable. Le mécanisme de la transformation orthorhombique-monoclinique est un cisaillement transverse analogue à celui d'une transition martensitique [5-6]. Cette transformation est toutefois très partielle et semble peu modifier la ductilité du matériau en comparaison à l'effet de la température.

Le polyamide 11 (PA11) se déforme en compression plane au-dessous de 100°C en donnant lieu à une transformation de la phase cristalline triclinique stable à la forme smectique dont les chaînes présentent un désordre latéral [7]. Au-dessus de 100°C, la transformation de phase n'a pas lieu. Curieusement, c'est dans ce 2^{ème} cas que le PA11 présente la meilleure ductilité.

I.2 Transition conformationnelle

La déformation plastique des cristaux de polymères peut aussi s'accompagner d'une modification conformationnelle de chaînes.

Prud'homme et al [8-9] montrent une transformation d'une structure monoclinique α en conformation hélicoïdale vers une autre structure monoclinique β en conformation zigzag planaire par étirage de la polypivalolactone (PPL). A partir du seuil d'écoulement plastique, la transformation de la forme α en β commence et la conformation hélicoïdale est détruite au profit de la conformation zigzag planaire. C'est l'application d'une contrainte qui permet de franchir la barrière d'énergie séparant les deux structures. A partir d'un modèle thermomécanique, ils parviennent à reproduire parfaitement la courbe expérimentale σ - ϵ de la PPL. Ils montrent aussi que la transformation des chaînes de PPL est un phénomène coopératif.

Le polyamide 6 (PA6), qui nous intéresse tout particulièrement, montre également un changement structural avec la déformation d'une forme moins dense γ en conformation "plissée" vers une forme plus dense α en conformation zigzag planaire [10-11]. Cette transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ ne peut se faire que par déformation. Miyasaka et al suggèrent que le travail de la contrainte augmente l'énergie libre de la phase γ , ce qui réduit l'écart d'énergie libre entre les deux structures facilitant du même fait la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$.

I.3 Transition désordre-ordre

Les polymères dont la cinétique de cristallisation est lente peuvent se présenter dans un état désordonné, hors équilibre, suite à un refroidissement rapide à partir de l'état fondu.

Le poly(éthylène téréphtalate) (PET) et le poly(aryl-éther-éther-cétone) (PEEK) sont des polymères à haut point de fusion généralement amorphes lorsqu'ils sont mis en forme en film ou en plaque refroidis rapidement. L'étirage à température très légèrement supérieure à T_g nécessite un effort bien moindre que si le matériau se présentait dans l'état cristallisé. Mais pour des taux de déformation $\lambda > 3$, l'orientation moléculaire entraîne une cristallisation qui renforce considérablement le matériau [12-15]. La transformation est due à une cinétique de cristallisation considérablement accrue par l'orientation moléculaire [16].

Le polypropylène (PP) peut être extrudé en films fins de structure smectique thermiquement métastable jusqu'à 70°C. L'étirage à $T < 70^\circ\text{C}$ se fait avec des contraintes plus faibles que dans le cas de la structure stable monoclinique [17]. Néanmoins, la structure cristalline se transforme graduellement de la forme smectique à la forme monoclinique sans modification conformationnelle et le matériau durcit parallèlement. La contrainte permet ici de franchir la barrière d'énergie qui maintenait le matériau dans un état métastable.

Le polypropylène peut aussi être cristallisé dans une forme hexagonale β moins dense que la phase monoclinique α . La déformation plastique entraîne une transformation partielle $\beta \rightarrow \alpha$. La force motrice qui régit cette transformation de phase est le gain de stabilité thermodynamique. La bonne tenue au choc du PP_β a été attribuée à cette transformation en raison de son caractère exothermique qui accroît la ductilité et facilite l'émoussement du fond de fissure [18].

I.4 Objectifs de la thèse

Les copolymères éthylène / alcool vinylique (EVOH) et les polyamides (PA) sont des polymères à interactions fortes de type hydrogène possédant d'excellentes propriétés barrières aux gaz. Ils ont par ailleurs de très bonnes propriétés mécaniques. Ces

caractéristiques leur confèrent un grand potentiel pour des applications d'emballage alimentaire. Cependant, ils montrent de très faibles capacités à l'étirage biaxial, technique couramment utilisée industriellement pour améliorer les propriétés des films d'emballage. En effet, pour la plupart des polymères semi-cristallins à interactions de van der Waals, tels que le PP et le PE, la température optimale d'étirage ou de biétirage est proche du point de fusion, typiquement $T_f - 10^\circ\text{C}$. Pour des conditions de biétirage similaires, les EVOHs et PAs se fissurent. Cette mauvaise étirabilité des films peut être due à la présence des liaisons H qui s'établissent dans des plans cristallographiques privilégiés entraînant la formation d'une structure en feuillets. Cette structure est responsable du phénomène de fissuration catastrophique par clivage des feuillets. Mais la déformation réalisée à des températures nettement inférieures à T_f , à savoir au-dessous de 100°C pour l'EVOH et 130°C pour le PA6 par exemple, rend le biétirage possible. La compréhension des mécanismes qui régissent la déformation de tels polymères passe par une meilleure connaissance de l'évolution structurale du matériau avec la déformation. En effet, l'amélioration de la ductilité par abaissement de la température est un comportement surprenant qui suggère une modification de la structure d'origine, notamment de la structure en feuillets.

Ainsi, après une caractérisation des EVOHs et du PA6 étudiés, ce mémoire s'attache à examiner le comportement mécanique de chacun des polymères. Cette étude met en évidence un changement de phase induit mécaniquement et/ou thermiquement. Le dernier chapitre montre que ces transformations structurales constituent un moyen d'améliorer la ductilité des polymères et rendent possible l'étirage biaxial.

- [1] A.Peterlin
J. Mater. Sci., 1971, 6, pp 490-508
Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene
- [2] R.F.Saraf, R.S.Porter
J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1988, **26**, pp 1049-1057
Deformation of semicrystalline polymers via crystal-crystal phase transition
- [3] R.F.Saraf, R.S.Porter
Polym. Eng. Sci., 1988, **28**, pp 842-851
A deformation induced order disorder transition in isotactic polypropylene
- [4] H.Tadokoro, M.Kobayashi, K.Mori, Y.Takahashi, S.Taniyama
J. Polym. Sci. Symp., 1969, **22**, pp 1031-1057
Structural studies of polyallene
- [5] R.J.Young, P.B.Bowden
Philos. Mag., 1974, **29**, pp 1061-1073
Twinning and martensitic transformations in oriented high-density polyethylene
- [6] S.G.Burnay, G.W.Groves
J. Mater. Sci., 1978, **13**, pp 639-646
Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene
- [7] J.P.Autran
Ph.D. Thesis, University of massachusetts, 1990
- [8] R.E.Prud'homme
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1974, **12**, pp 2455-2463
The alpha-beta transformation in polypivalolactone
II. A simple mechanical model
- [9] R.E.Prud'homme, R.H.Marchessault
Macromolecules, 1974, **7**, pp 541-545
 α - β transformation in polypivalolactone

- [10] K.Miyasaka, K.Ishikawa
J. Polym. Sci., Part A-2, 1968, **6**, pp 1317-1329
Effects of temperature and water on the γ - α crystalline transition of nylon 6 caused by stretching in the chain direction
- [11] K.Miyasaka, K.Makishima
J. Polym. Sci., Part A-1, 1967, **5**, pp 3017-3027
Transition of nylon 6 γ -phase crystals by stretching in the chain direction
- [12] F.Rietsch, R.A.Duckett, I.M.Ward
Polymer, 1979, **20**, pp 1133-1142
Tensile drawing behaviour of poly(ethylene-terephthalate)
- [13] J.C.Engelaere, J.P.Cavrot, F.Rietsch
Polymer, 1982, **23**, pp 766-770
Tensile drawing behavior of poly(ethylene-terephthalate) : influence of molecular weight and preorientation
- [14] Y.Lee, J.M.Lefebvre, R.S.Porter
J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1988, **26**, pp 795-805
Uniaxial draw of poly(aryl-ether-ether-ketone) by solid-state extrusion
- [15] V.Bassigny, R.Séguéla, F.Rietsch, B.Jasse
Polymer, 1993, **34**, pp 4052-4059
Tensile drawing of poly(aryl-éther-éther-cétone) :
1. Birefringence, infrared dichroism and shrinkage stress measurements
- [16] G.Le Bourvellec, L.Monnerie, J.P.Jarry
Polymer, 1987, **28**, pp 1712-1720
Kinetics of induced crystallization during stretching and annealing of poly(ethylene-terephthalate) films
- [17] R.Séguéla, E.Staniek, B.Escaig, B.Fillon
J. Appl. Polym. Sci., sous presse
Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure

[18] J.Karger-Kocsis

Polym. Eng. Sci., 1996, **36**, pp 203-210

How does "phase transformation toughening" work in semicrystalline polymers ?

Techniques expérimentales

II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1 Étude mécanique

II.1.1 Comportement viscoélastique

Le comportement mécanique dynamique des matériaux en traction a été étudié à l'aide d'un viscoélasticimètre Rheometrics RSAII afin de caractériser les processus de relaxations moléculaires.

Principe :

On impose une déformation sinusoïdale au matériau et on mesure simultanément la contrainte qui en résulte. Cette contrainte, également sinusoïdale, présente une différence de phase δ par rapport à la déformation. L'expérience permet d'accéder au module élastique E' , au module de perte visqueuse E'' , et d'en déduire le facteur de perte visqueuse $\tan \delta = E''/E'$.

Ces paramètres évoluent en fonction de la température et de la fréquence et mettent en évidence des phénomènes d'absorption d'énergie mécanique caractéristiques des relaxations moléculaires du matériau. Cela se traduit par des maxima pour E'' et $\tan \delta$ et un point d'inflexion pour E' .

Conditions expérimentales :

Les échantillons de type parallélépipédiques de longueur utile 22 mm, de largeur variant entre 4 et 6 mm, et d'épaisseur allant de 80 à 230 μm ont été sollicités en traction à 1 Hz. L'amplitude de déformation dynamique est de 0.1%.

II.1.2 Comportement plastique :

Le comportement plastique est étudié en traction uniaxiale (avec ou sans système d'extensométrie optique) et biaxiale.

II.1.2.a) Traction uniaxiale

Description de l'appareillage :

Elle 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 $\pm 1^\circ\text{C}$.

Préparation des échantillons :

Les éprouvettes de traction uniaxiale se présentent sous forme d'haltères de longueur utile 24 mm et de largeur 5 mm. L'éprouvette est marquée à l'encre par des traits espacés de 1.5 mm permettant de mesurer les déformations locales des films étirés.

Les courbes contrainte-déformation sont présentées sous forme nominale :

$$\text{contrainte nominale : } \sigma = \frac{F}{S_0}$$

où F est la force de traction et S_0 la section initiale du film;

$$\text{déformation nominale : } \Lambda = \frac{L}{L_0}$$

où L est la longueur finale de la partie utile de l'échantillon après étirage et L_0 la longueur utile avant déformation.

Pour les caractérisations structurales, on utilise le taux de déformation local, λ , mesuré grâce à l'espacement des marques.

II.1.2.b) Traction biaxiale :

description de l'appareillage (figure 1) :

La déformation biaxiale des films est réalisée sur un cadre de biétirage prototype construit par la société Cellier.

La machine est équipée d'un four horizontal permettant de travailler à des températures comprises entre l'ambiante et 160°C. L'enceinte thermique est composée de deux plateaux munis de résistances électriques permettant d'atteindre la température voulue à $\pm 2^\circ\text{C}$. A l'intérieur du four se situe le cadre composé de quatre pantographes se déployant à l'aide de deux vérins hydrauliques perpendiculaire entre eux. Les pantographes sont eux mêmes munis chacun d'un système de 10 pinces pneumatiques alimentés en azote sous 40 bars par des tubes souples en acier inoxydable.

Les différentes procédures sont commandées par un automate programmable.

La biétireuse permet d'atteindre une déformation biaxiale maximale de (7.5×7.5) à des vitesses d'étirage comprises entre 1mm/s et 66mm/s.

L'avantage de ce prototype réside en l'utilisation de petites quantités de matière (carré de 110 mm de côté) contrairement au biétirage industriel continu avec alimentation par extrudeuse.

Il permet de travailler :

- en déformation biaxiale simultanée ou séquentielle dans la direction des deux vérins

- en déformation uniaxiale planaire, c'est à dire en gardant une des dimensions constante durant l'étirage.

a)



b)



Figure 1 : a) Photographie de la biétireuse

b) Photographie des pantographes de la biétireuse

Procédure d'utilisation :

Il faut dans un premier temps mettre en chauffe le four une heure à l'avance en raison de sa grande inertie thermique. L'échantillon est chargé à l'aide d'un bras articulé qui amène le film dans les pinces du pantographe. Toutes les pinces sont ensuite fermées. Deux soufflets situés de part et d'autre de l'échantillon permettent de porter rapidement ce dernier à la température choisie. L'essai peut alors être lancé à la vitesse de vérins désirée. L'essai terminé, l'échantillon est déchargé après un refroidissement de quelques minutes sous tension à l'air libre.

Le taux de déformation se mesure grâce au quadrillage tracé préalablement sur le film avant étirage.

II.1.2.c) Courbes de traction "contrainte vraie"-"déformation vraie"

La détermination des déformations longitudinales et transversales à une échelle locale dans les matériaux développant une striction est réalisée grâce à un système d'extensométrie optique.

Description de l'appareillage (figure 2):

Le dispositif expérimental est composé d'une machine de déformation Instron à vis et de deux caméras vidéo de type CCD (charge coupled device) reliées à un micro-ordinateur qui enregistre au cours de l'essai les images vidéo et la force appliquée sur l'échantillon.

Les images analogiques de la face et la tranche de l'échantillon sont divisées en 512×512 pixels et numérisées par une carte vidéo en niveau de gris. L'image est ensuite seuillée.

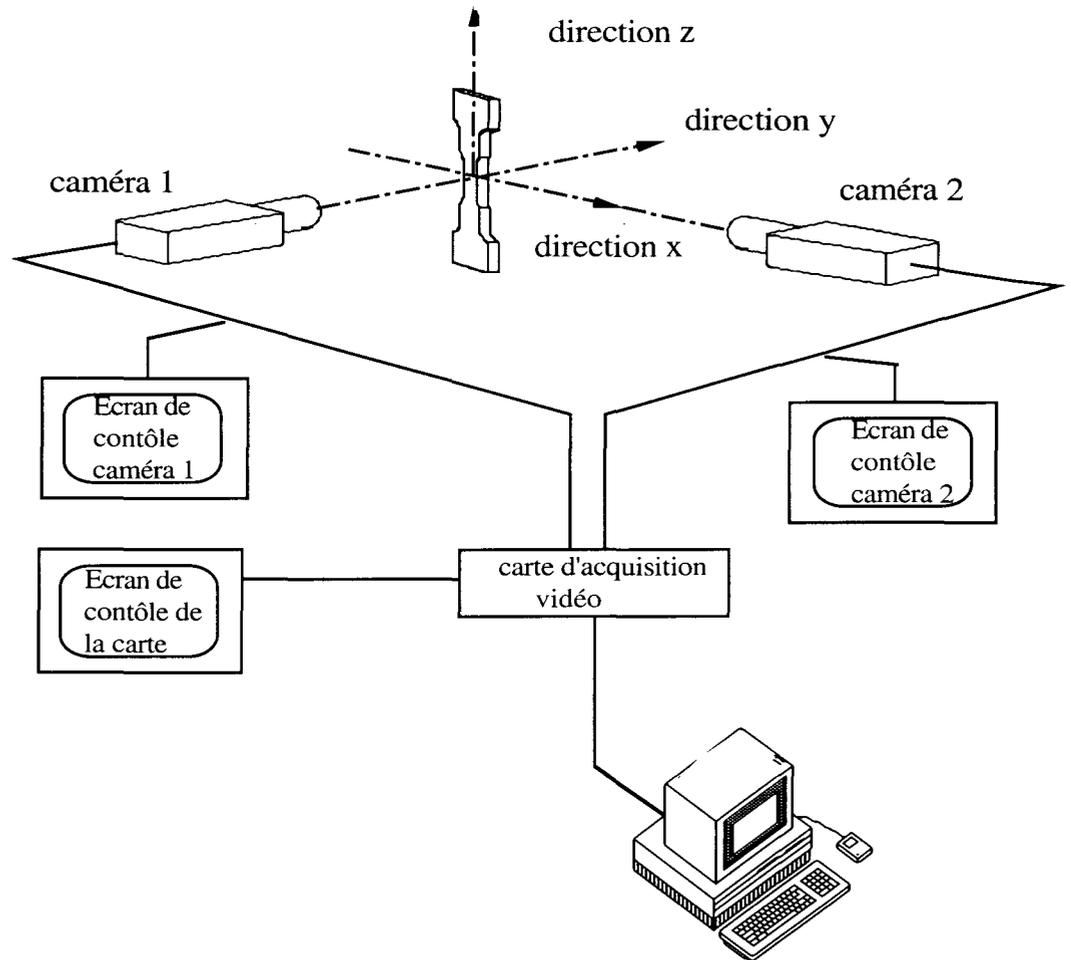


Figure 2 : Dispositif d'extensométrie optique

Préparation de l'échantillon :

Les éprouvettes de traction de type parallélépipédiques sont retaillées en forme de sablier dans leur partie centrale de manière à anticiper le site d'amorçage de l'instabilité plastique (figure 3). Le rayon de courbure de 58 mm est cependant suffisamment grand pour que l'on puisse considérer l'éprouvette droite dans la partie centrale analysée sur une longueur d'environ 5 mm.

L'éprouvette, d'épaisseur 230 μm , subit au préalable une coloration à l'aide d'une encre élastomère noire suivant parfaitement la déformation du matériau. Seule la partie centrale de l'éprouvette où la largeur est minimale n'est pas colorée.

On mesure la largeur minimale de l'éprouvette ainsi que l'évolution de la distance entre les taches. L'épaisseur est en effet trop faible pour qu'on puisse suivre l'amincissement du matériau au cours de l'étirage.

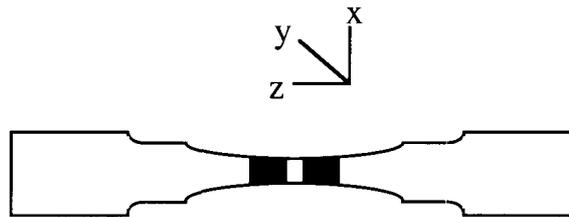


Figure 3 : Schéma du type d'éprouvette utilisée

Calculs des déformations :

l_0 = largeur initiale

l = largeur à l'instant t

e_0 = épaisseur initiale

e = épaisseur à l'instant t

z_0 = distance initiale entre les taches

z = distance entre les taches à l'instant t

S_0 = section initiale

$$\varepsilon_x = \text{déformation transverse} = \frac{l}{l_0} - 1$$

$$\varepsilon_y = \text{déformation de l'épaisseur} = \frac{e}{e_0} - 1$$

$$\varepsilon_z = \text{déformation transverse} = \frac{1}{(1 + \varepsilon_x)(1 + \varepsilon_y)} - 1 = \frac{z}{z_0} - 1$$

En supposant le volume constant et $\varepsilon_x = \varepsilon_y$, on a :

$$\varepsilon_z = \frac{1}{(1 + \varepsilon_x)^2} - 1 \text{ et } \sigma_v = \frac{F}{S_0} (1 + \varepsilon_z)$$

II.2 Caractérisation structurale

II.2.1 Analyse enthalpique différentielle

Principe :

L'Analyse Enthalpique Différentielle, plus connue sous le sigle DSC (Differential Scanning Calorimetry), permet de suivre les variations de capacités calorifiques d'un matériau et de déterminer l'énergie mise en jeu dans une transformation physique ou chimique d'un matériau.

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

Conditions expérimentales :

L'appareil de mesure est un microcalorimètre DSC7 de Perkin Elmer. L'enceinte calorimétrique est purgée par un courant d'azote sec ayant un débit proche de 1 cm³/min. Elle est munie d'un cryostat permettant de travailler à partir de 0°C. L'étalonnage en température et en énergie est réalisé grâce à des échantillons de zinc et d'indium de haute pureté.

Dans toute cette étude, la vitesse de chauffe, qui peut influencer l'allure des thermogrammes et la mesure des températures de fusion (T_f), est de 10°C/min.

La température de fusion (T_f) est déterminée au maximum du pic de fusion, ce qui correspond à la température de fusion des cristaux d'épaisseur la plus probable. La fusion des polymères est en effet étalée sur un domaine de température plus ou moins grand selon la distribution d'épaisseur des cristaux.

Les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de réorganisation (ΔH_r) mesurées sur les différents thermogrammes correspondent respectivement à l'aire du pic endothermique de fusion et du pic exothermique de réorganisation. Le tracé de la ligne de base constituant la référence est établi par extrapolation de la ligne de base après la fusion.

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

Le taux de cristallinité (χ_c) est calculé, sur des échantillons secs, à l'aide de la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ}$$

où ΔH_f est l'enthalpie spécifique de fusion de l'échantillon et ΔH_f° l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment grand. Pour les EVOHs riches en vinyl alcool la valeur de ΔH_f° est de 117 J/g [1] et pour le PA6 de 230J/g [2].

II.2.2 Diffraction des rayons X :

Principe :

La diffraction des rayons X aux grands angles ou WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) permet de mesurer les paramètres cristallins et de déterminer l'orientation des chaînes macromoléculaires lorsque le matériau est étiré. En outre, elle permet dans notre cas de mettre en évidence les différents types de structures cristallines pouvant exister dans un matériau.

La diffraction des rayons aux petits angles ou SAXS (Small Angle X-ray Scattering) est utilisée pour mesurer la périodicité de l'empilement des cristaux de polymères semi-cristallins et pour suivre l'évolution des cristaux en cours de déformation. C'est la différence de densité électronique entre la phase amorphe et la phase cristalline qui est à l'origine du phénomène de diffraction et c'est la distribution spatiale régulière des deux phases qui engendre les interférences de diffraction.

Conditions expérimentales :

Les mesures sont effectuées sur un banc de type Luzzatti-Baro sous vide en collimation ponctuelle. On utilise le rayonnement $K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) d'un tube à anticathode de cuivre opérant sous une tension de 50 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 0.5 mm et distants de 50 mm. La distance entre le cliché de diffraction X aux grands et petits angles et l'échantillon est respectivement 50 mm et 400 mm.

II.2.3 Spectroscopie infrarouge :

Principe :

Le phénomène d'absorption infrarouge résulte de l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques présents dans la molécule. La spectroscopie infrarouge peut donc nous renseigner sur la structure des macromolécules et leur environnement.

A chaque bande ou épaulement on peut attribuer un mode de vibration d'un groupe d'atomes particuliers grâce à des tables d'identification de référence établies de manière empirique ou par modélisation.

Dans le cas du PA6, l'infrarouge va permettre de mettre en évidence l'existence de différentes structures ainsi que leur proportion relative dans les échantillons en utilisant le logiciel Simplisma [3-4].

Conditions expérimentales :

Les spectres obtenus en transmission à partir de films d'épaisseurs initiales 80 μm sont enregistrés sur le domaine des nombres d'onde compris entre 880 et 1140 cm^{-1} . Ils sont normalisés par rapport à leur épaisseur.

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de Perkin Elmer 2000 équipé d'un microscope.

Les spectres infrarouge obtenus sont ensuite traités de manière informatique à l'aide d'un logiciel appelé Simplisma (simple to use interactive self-modeling mixture analysis). L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de $\pm 5\%$.

Principe du logiciel Simplisma [3-4] :

Les données spectrales obtenues lors de l'analyse d'un échantillon de PA6 sont très souvent celles d'un mélange. La technique "self modeling mixture analysis" (simplisma) a été développée pour pouvoir décomposer des spectres de mélange sans connaître les spectres de référence. Pour résoudre ce problème, on introduit le concept de variable pure qui est une variable dont l'intensité dépend uniquement de la contribution d'un seul composé dans le mélange. La détermination de ces variables pures, une longueur d'onde en infrarouge, peut être effectuée à partir d'outils mathématiques simples. En résumé, il faut définir un spectre de moyenne et de déviation standard, ce dernier représentant les changements dans les spectres des mélanges. Le spectre de pureté est obtenu en divisant le spectre de déviation standard par le spectre de moyenne avec cependant quelques petites corrections. La première variable pure sélectionnée sera celle qui possède la plus grande valeur du spectre de pureté, la suivante, celle qui sera la plus indépendante de la première. Lorsque l'on connaît toutes les variables pures, il est alors possible d'extraire les spectres des composés purs et donc leur contribution dans le spectre de mélange.

Plus le nombre de données spectrales de départ est important, plus la détermination des variables pures et leur proportion sera fiable. Dans notre cas, une cinquantaine de données représentant les matériaux étirés à différents taux de déformation et différentes températures a été utilisée.

[1] K.Djezzar, L.Penel, J.M.Lefebvre, R.Séguéla, Y.Germain

Polymer, 1998, **39**, pp 3945-3953

Tensile drawing of ethylene / vinyl alcohol copolymers

1. Influence of draw temperature on the mechanical behaviour

[2] Y.P.Khanna, W.P.Kuhn

J. Polym. Sci., part B, 1997, **35**, pp 2219-2231

Measurement of crystalline index in nylons by DSC : complexities and recommendations

[3] W.Windig, J.Guilment

Anal. Chem., 1991, **63**, pp 1425-1432

Interactive self modeling mixture analysis

[4] J.Guilment, S.Markel, W.Windig

Appl. Spectrosc., 1994, **48**, pp 320-326

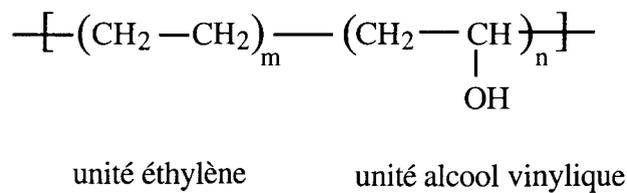
Infrared chemical micro-imaging assisted by interactive self-modeling multi variate analysis

Caractérisation des matériaux

III. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

III.1 Copolymères éthylène / alcool-vinyle (EVOH)

Les EVOHs sont des copolymères statistiques semi-cristallins d'éthylène et d'alcool vinylique obtenus par hydrolyse des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle de formule [1-2]:



III.1.1 Structure cristalline : Bibliographie

Dans le cristal, les chaînes ont une structure en zigzag planaire à extension parfaite.[3]

Selon la teneur en éthylène, les EVOHs se présentent sous forme de trois systèmes cristallins différents [3-4] :

- Monoclinique pour des teneurs inférieures à 40-50 % en mole
- Orthorhombique pour des teneurs supérieures à 80 % en mole
- Pseudo-hexagonal pour des teneurs intermédiaires.

En pratique, la copolymérisation des EVOHs est réalisée pour des teneurs en éthylène allant de 27 à 44% de manière à conserver de bonnes propriétés barrières aux gaz dues au monomère alcool vinylique mais aussi une ductilité suffisante pour l'étrirage des films [2]. En effet, l'homopolymère PVOH est très peu apte au biétrirage quelle que soit la température. Le système cristallin des copolymères riches en alcool vinylique est monoclinique.

Une représentation de cette maille est illustrée figure 4 d'après le modèle de Bunn [5] et figure 5 d'après le modèle de Sakurada [6].

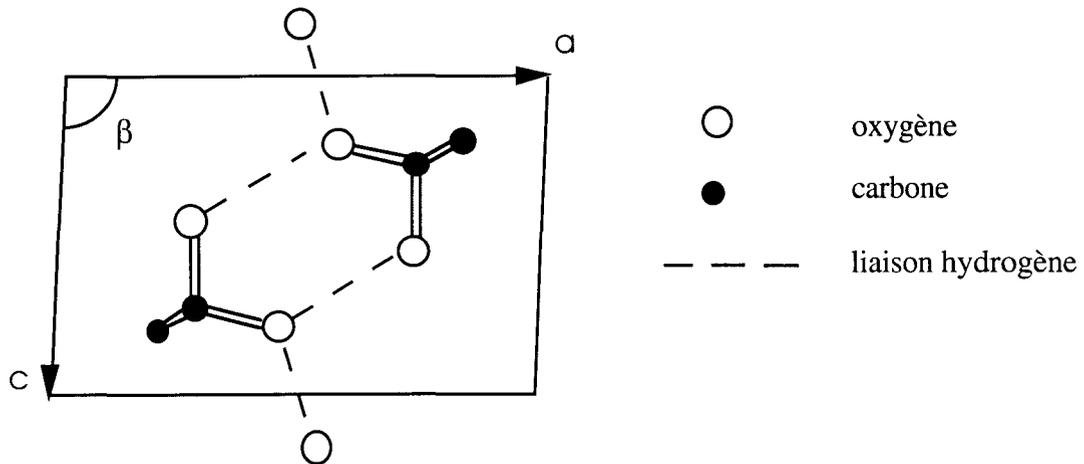


Figure 4 : Maille monoclinique du PVOH d'après Bunn [5]

$$a=7.81\text{\AA}, b=2.52\text{\AA}, c=5.51\text{\AA}, \beta=91.42^\circ$$

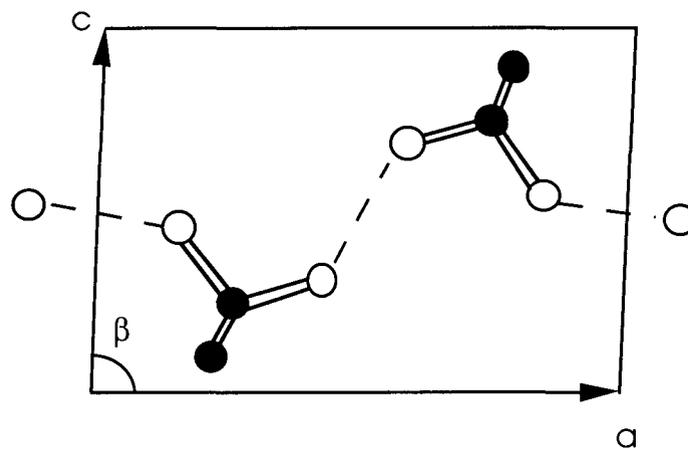


Figure 5 : Maille monoclinique du PVOH d'après Sakurada [6]

$$a=7.83\text{\AA}, b=2.52\text{\AA}, c=5.53\text{\AA}, \beta=87^\circ$$

Dans cette représentation schématique, en projection dans le plan de base parallèlement à l'axe de chaîne, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés et les groupes OH sont symbolisés par les seuls atomes d'oxygène.

Le groupe OH, petit, peut remplacer un atome d'hydrogène sur une chaîne carbonée sans modifier de façon significative l'édifice cristallin. Les groupements sont placés aléatoirement à gauche ou à droite du plan formé par la chaîne carbonée en zigzag planaire. L'axe des chaînes est l'axe b .

La présence du groupe OH dans les copolymères d'EVOHs provoque la formation de liaisons hydrogène (H) agissant sur de courtes distances (de l'ordre de 3 Å). Les ponts hydrogènes pouvant se former entre les chaînes ou à l'intérieur d'une même chaîne conduisent à la formation d'une structure en feuillets parallèles aux plans cristallographiques (100) selon Bunn [5] et (001) selon Sakurada [6]. Ces feuillets entraînent une forte anisotropie structurale.

Les deux modèles proposés diffèrent principalement par l'angle β et par la direction des liaisons H.

Selon Nakamae et al [7], le modèle de Sakurada semble plus favorable. Ces auteurs montrent à partir de mesures du module élastique dans la direction perpendiculaire à l'axe des chaînes et des coefficients d'expansion thermique selon les directions C et C que les liens H se forment plutôt selon la direction C .

A contrario, l'étude de Y.Takahashi [8] sur la structure cristalline de l'alcool poly vinylique analysée par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons est plus en faveur du modèle de Bunn. Le modèle de Bunn est d'ailleurs le plus utilisé, le modèle de Sakurada n'étant que rarement mentionné dans la littérature.

En résumé, ces liaisons H limitent fortement la mobilité des chaînes. Elles sont responsables de la forte cohésion moléculaire dans les EVOHs ainsi que de leur faible perméabilité aux gaz telle que le montre le tableau suivant [1].

P (cm ³ 20µm/m ² 24h atm)			
Polymères	O ₂	N ₂	CO ₂
EVOH (32% moles d'éthylène)	0.21	0.017	0.8
EVOH (44% moles d'éthylène)	2.1	0.13	7.1
LDPE	12000	3100	42000
PET	54	8	110
Nylon 6 orienté	38	12	205

Les groupes hydroxyles sont également susceptibles de former des liaisons H avec les molécules d'eau, ce qui diminue la formation des liaisons H interchaînes et de ce fait favorise la diffusion des gaz. Par exemple, la perméabilité à l'oxygène entre un échantillon sec et un échantillon ayant absorbé 100% d'humidité peut être multipliée par 100 pour un copolymère éthylène / alcool-vinyle possédant 30% d'éthylène. [9]

III.1.2 Présentation des copolymères EVOHs étudiés

L'étude porte sur deux EVOHs contenant différents pourcentages en moles d'éthylène. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau suivant :

Nom commercial	% éthylène	MFI (g/10 min)	densité (g/cm ⁻³)
Soarnol A	44	12	1.14
Soarnol DC	32	3.2	1.19

Ils sont produits par la société Nippon Gohsei et commercialisés sous le nom

Soarnol. Ces polymères sont initialement fondus à des températures proches de 230°C puis extrudés par une filière plate et refroidis sur un rouleau thermostaté soit à 25°C, soit à 90°C.

On utilisera la notation suivante pour les différents films étudiés :

Nom commercial	Type de refroidissement	Sigle utilisé
Soarnol A	à 25°C	A-25
Soarnol A	à 90°C	A-90
Soarnol DC	à 90°C	DC-90

III.1.3 Diffraction des rayons X

Les clichés de diffraction des différents EVOHs étudiés (A-25, A-90, DC-90) présentent, à l'état isotrope, 4 anneaux concentriques (Figure 6).

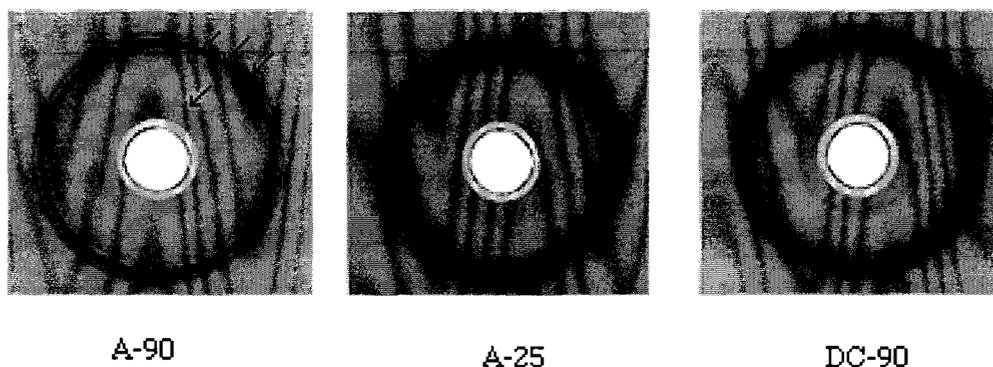


Figure 6 : Clichés de diffraction des 3 EVOHs

Étant donné leur composition en éthylène, les trois EVOHs s'organisent sous la forme monoclinique. Les distances interréticulaires de différents copolymères d'EVOH ont été calculées par Matsumoto et al [1] et sont repris dans le tableau suivant :

III. Caractérisation des matériaux

Plans (hkl)				(110)		(200)	(210)		(020)		(310)	(220)	(400)	(320)
PE				4.105		3.689	2.952		2.461		2.203	2.088	1.846	1.738
Copolymères d'EVOH (% en mole d'alcool vinylique)	6.1			4.155		3.747	2.984		2.482		2.238	2.096	1.882	1.759
	9.3			4.172		3.781	3.017		2.482		2.246	2.076	1.894	1.764
	10.7			4.202		3.813	3.045		2.482		2.28	2.095	1.931	
	12.3			4.221		3.855	3.05		2.48		2.273	2.084	1.934	
	18.3			4.266			3.21		2.481				1.984	
	28			4.25					2.48					
	33			4.21					2.483					
	40	8.222		4.326					2.423		2.04	1.667		
	48.2	8.193		4.358		4.133	3.257		2.472		2.119	1.663		
	60			4.418		4.04			2.631		2.186			
62.9	8.072		4.501	4.361	3.996			2.617		2.211				
73.4	7.964	5.372	4.529	4.366	3.952			2.671		2.217	1.87			
83	7.924				3.938	3.232	3.158	2.714	2.314		1.95			
PVOH		7.83	5.493	4.585	4.421	3.902	3.226	3.125	2.739	2.578	2.304	1.942		
Plans (hkl)		(100)	(001)	(101)	(101)	(200)	(201)	(201)	(002)	(102)	(301)	(401)		

Ce tableau montre que le PE et le PVOH ont en commun plusieurs raies cristallines, les structures orthorhombiques et monocliniques étant cristallographiquement très proches. Il permet également l'indexation des différents anneaux de diffraction.

Le tableau suivant récapitule la position et l'indexation des raies de diffraction observées pour les matériaux de cette étude (voir figure 6) :

{hkl}	{100}	{001}	{101}	{200}
2θ	10.5 °	17.5°	19.8°	21.3°

Dans le cas du A-25, les raies notablement plus larges montrent que lors d'un refroidissement rapide le matériau s'organise en petits cristaux en raison de la température de cristallisation plus basse.

III.1.4 Comportement thermique

Les caractérisations thermiques des EVOHs ont été réalisées par analyse enthalpique différentielle sur des films bruts à l'état "sec" (conditionnement de 15 jours à température ambiante dans un tamis moléculaire fraîchement régénéré). Elles sont résumées dans le tableau suivant :

Matériaux	Tg(°C)	Tc (°C)	Tf (°C)	χ_c
A-90	37	143	162	0.6
DC-90	41	160	180	0.7

L'eau influence de façon significative la température de transition vitreuse (Tg) des EVOHs [11-12]. Dans la phase amorphe, les molécules d'eau interagissent avec les groupes OH et réduisent donc la formation des liaisons H responsables de la forte cohésion du système. La mobilité des chaînes est ainsi accrue et la Tg plus basse.

Par exemple, des échantillons saturés en eau, obtenus par immersion dans de l'eau pendant 15 jours à température ambiante, ont une température de transition vitreuse environ 10°C inférieure à celle d'un échantillon non conditionné, c'est à dire avec une humidité relative de 50%. Les échantillons parfaitement "secs" ont une Tg supérieure d'environ 10°C à celle de ces mêmes échantillons.

La température de fusion est, quant à elle, peu affectée par l'humidité relative ce qui montre que l'eau est principalement absorbée par la phase amorphe. Toutefois, cette eau peut affecter la mesure des enthalpies de fusion ΔH_f . La figure 7 représente les thermogrammes du A-90 et du DC-90 pour un taux d'humidité relative de 50%.

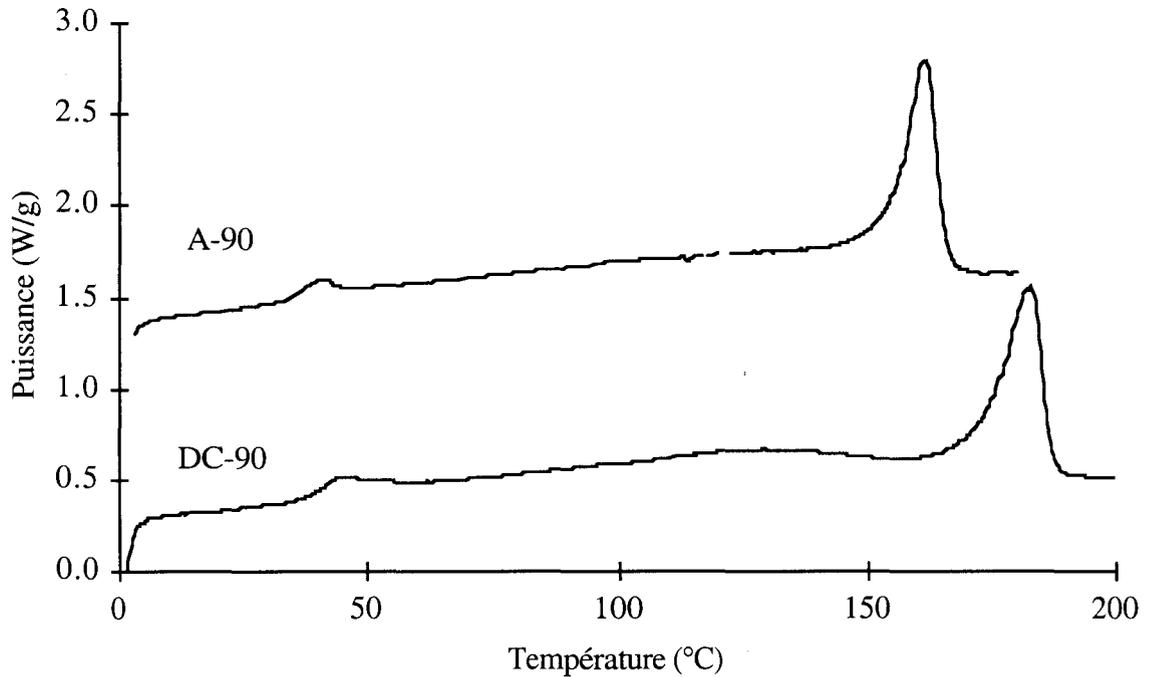


Figure 7 : Thermogrammes du A-90 et DC-90 (50% d'humidité relative)

On peut noter un large pic endothermique entre T_g et T_f qui résulte de la libération de l'eau absorbée^[11-12]. Ce pic de vaporisation d'eau chevauche le pic de fusion des cristaux rendant délicate l'évaluation de ΔH_f . L'utilisation de l'analyse enthalpique différentielle pour étudier d'éventuels changements structuraux nécessite donc que les échantillons soient au préalable séchés, mais cela doit être effectué à température ambiante pour éviter tout effet de recuit.

Finalement, il faut noter que la température de transition vitreuse d'un échantillon à l'état "sec" est environ 5°C plus élevée lors d'une seconde chauffe. Ceci suggère que des molécules d'eau "complexées" dans la phase amorphe ne sont pas totalement éliminées par le traitement de séchage. On peut donc soupçonner qu'il restera toujours une contribution endothermique de vaporisation.

Le mode de refroidissement a également une influence sur le comportement thermique des matériaux. L'examen des thermogrammes de la figure 8 révèle des

caractéristiques communes au A-25 et au A-90, à savoir les mêmes sauts de C_p à la transition vitreuse ainsi que des enthalpies de fusion identiques.

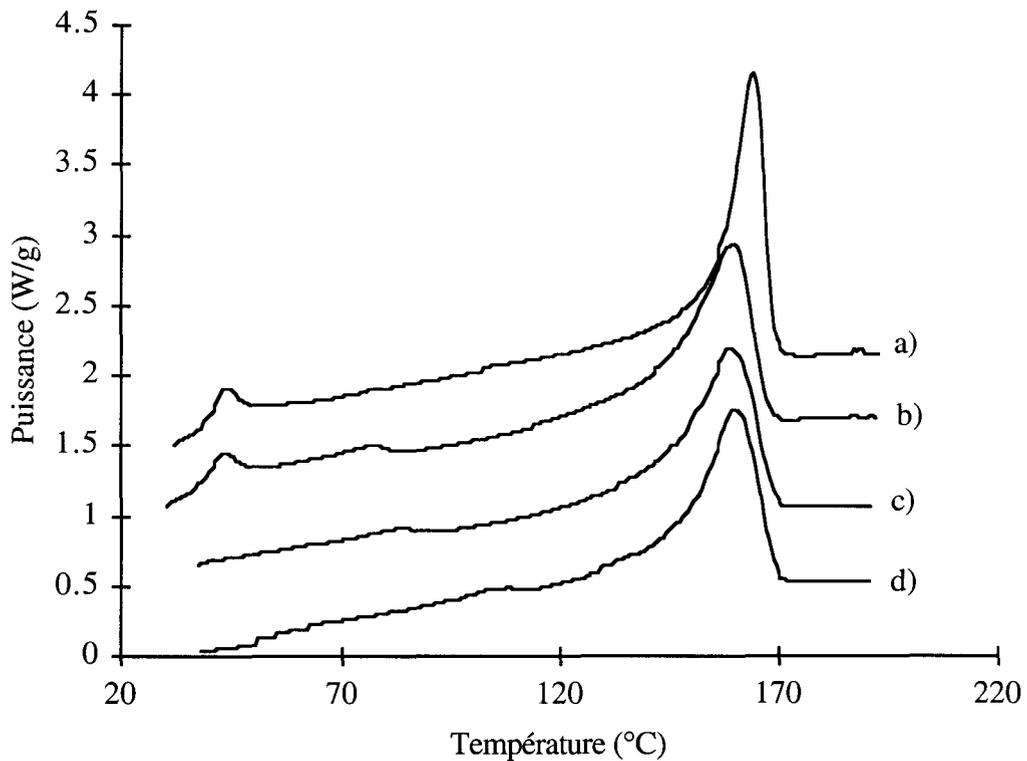


Figure 8 : Thermogrammes du a) A-90; c) A-25 recuit à 80°C;
b) A-25; d) A-25 recuit à 100°C.

Le A-25 pourrait donc être composé de petits cristaux tout comme l'avait déjà suggéré la diffraction des rayons X. D'ailleurs, le A-25 présente un exotherme de recristallisation à environ 80°C caractéristique d'une recristallisation du matériau en cours de chauffe par laquelle les petits cristaux se transforment en cristaux de plus grandes tailles. Les expériences de recuit permettent de vérifier cette hypothèse de réarrangement cristallin : en effet l'exotherme de recristallisation se produit juste après la température de recuit, car les petits cristaux réorganisés à la température du recuit, fondent juste au-dessus de cette température, puis se réorganisent à nouveau .

III.1.5 Comportement viscoélastique dynamique

L'analyse des spectres viscoélastiques dynamiques réalisés à 1 Hz révèle que les deux copolymères (A et DC) présentent les trois relaxations caractéristiques du PVOH.

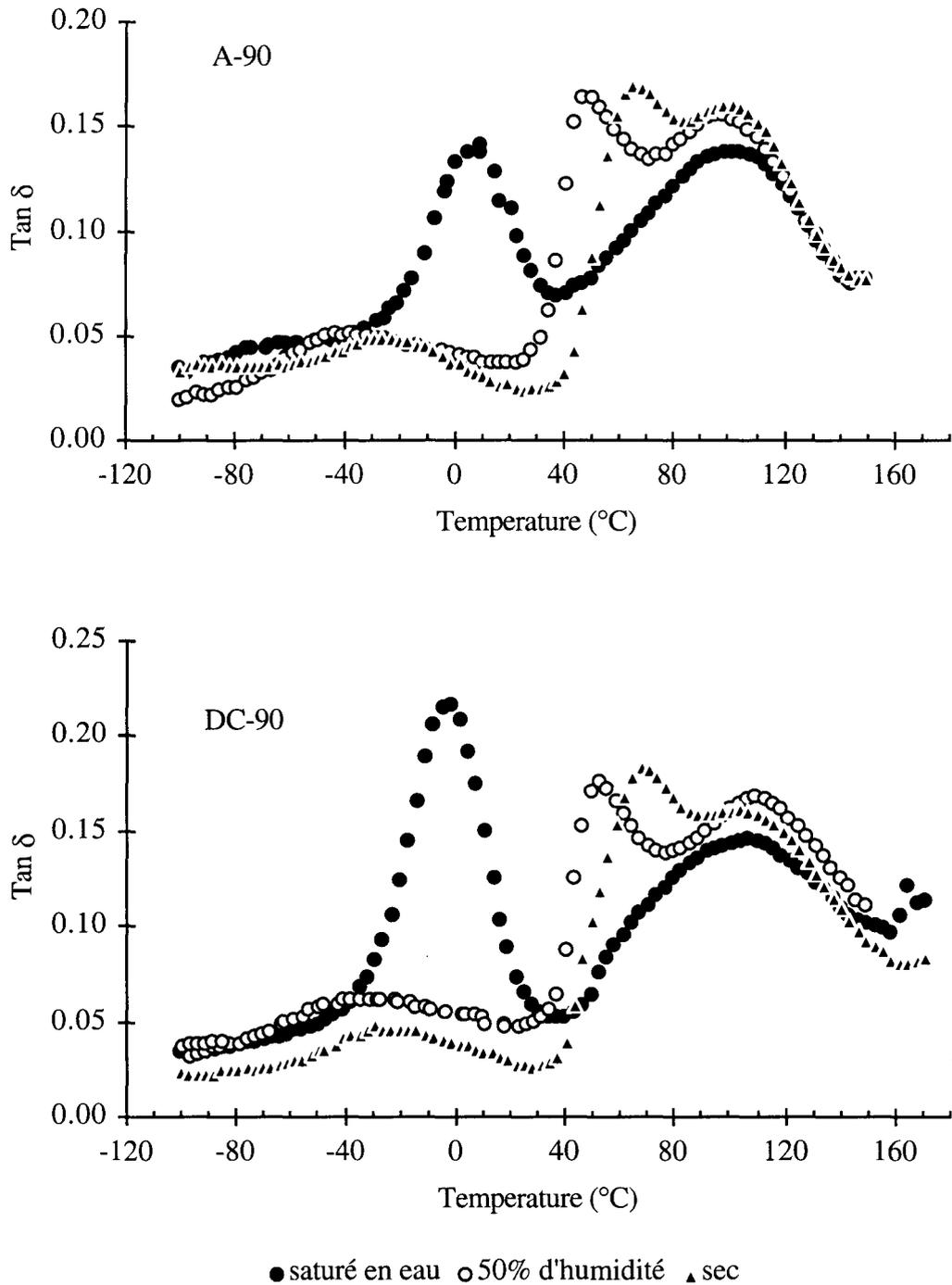


Figure 9 : Spectres viscoélastiques dynamiques du A-90 et DC-90

La température de relaxation α située vers 110°C pour le A-90 et vers 120°C pour le DC-90 correspond à l'activation de mobilités moléculaires dans la phase cristalline [13] ou à proximité des surfaces des lamelles cristallines [14]. La différence de température de relaxation α entre les deux types d'EVOH provient simplement de la différence de température de fusion. Cette relaxation est insensible à l'humidité tout comme l'était la température de fusion ce qui confirme une origine plutôt cristalline.

La relaxation intermédiaire β correspond à des mouvements coopératifs de chaînes amorphes liées entre elles par des liaisons H [4, 13-15]. Elle est, comme la transition vitreuse étudiée par analyse enthalpique différentielle, fortement influencée par l'eau absorbée. Ainsi, la température au maximum du pic associé à la relaxation β diminue avec la reprise d'humidité, de +70°C pour l'état sec à environ 0°C pour la saturation en eau. Ceci traduit une amélioration de la mobilité des chaînes dans la phase amorphe par rupture des liaisons H intermoléculaires.

La relaxation γ est, quant à elle, associée aux chaînes amorphes non liées [4,15-16]. Ces dernières sont peu nombreuses et beaucoup plus mobiles que les chaînes amorphes liées d'où la température et l'amplitude plus faibles de la relaxation γ par rapport à β . Néanmoins, la présence de molécules d'eau qui rompent les liaisons H intermoléculaires tend à transformer la plus part des chaînes liées en chaînes non liées provoquant ainsi la "fusion" de la relaxation β dans la relaxation γ .

III.2 Polyamide 6 (PA6)

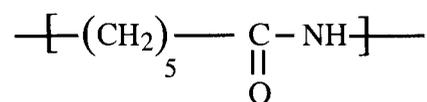
Les polyamides sont des polymères obtenus par polycondensation à partir de diamines et de diacides ou d'acides aminés appelés lactames.

Ces produits sont désignés par deux nombres qui représentent les nombres d'atomes de carbone de la diamine et du diacide, ou, par un seul nombre tenant lieu du nombre d'atomes de carbone dans le cas d'un acide aminé.

La famille des polyamides est assez large chimiquement. Elle comporte les types de polymères suivants :

- homopolymères aliphatiques semicristallins (PA6, PA11, PA12, PA6/6, PA6/10, PA6/12...)
- copolymères statistiques amorphes (Selar)
- homopolymères et copolymères aromatiques (Polyacrylamide, Polyamide-imide, Polyaramide)
- copolymères blocs amide comportant des séquences élastomères polyether (Pebax)

Le polyamide 6 (PA6) qui fait l'objet de cette étude est un polymère semicristallin de motif :

**III.2.1 Structure cristalline : bibliographie**

La phase cristalline du PA6 a été le sujet de nombreuses études qui ont permis d'identifier jusqu'à présent trois structures différentes appelées α , β et γ .

Le but de cette partie est de décrire ces différentes structures sur le plan de la cristallographie, de la conformation et de l'arrangement des chaînes.

III.2.1.a) Structure α

La forme α est la structure la plus stable thermodynamiquement. Holmes, Bunn et Smith [17] l'ont décrite, en 1955, comme une structure monoclinique ($a=9.56\text{\AA}$, $b=17.24\text{\AA}$, $c=8.01\text{\AA}$, $\beta=112.5^\circ$) où les liaisons H se font entre chaînes antiparallèles dans un plan (002). On dit que deux chaînes voisines sont antiparallèles lorsque les groupes amides ne sont pas dirigés dans le même sens. Le schéma de la figure 10 montre la structure en feuillets de cette forme α .

Brill [18] fut cependant le premier à étudier la structure α du polyamide 6 en 1943. Il avait déjà conclu que la structure était de type monoclinique avec des paramètres cristallins peu différents de ceux de Holmes, Bunn et Smith ($a=9.60\text{\AA}$, $b=17.2\text{\AA}$, $c=8.32\text{\AA}$, $\beta=115^\circ$). Mais en 1979, Malta et ses collaborateurs [19] proposèrent des paramètres cristallins sensiblement différents ($a=9.71\text{\AA}$, $b=17.4\text{\AA}$, $c=8.19\text{\AA}$, $\beta=115^\circ$) déterminés à l'aide d'une instrumentation plus performante. Néanmoins, plusieurs études ultérieures ont confirmé la structure de Bunn [20-22].

La structure α s'obtient par différents traitements, notamment par un lent refroidissement à partir de l'état fondu, ou par un recuit dans l'eau surchauffée à 150°C , ou enfin par un traitement au phénol à 0.25 M dans du CCl_4 pendant 5h à 30°C suivi d'une régénération à l'eau courante pendant plusieurs jours [23-25].

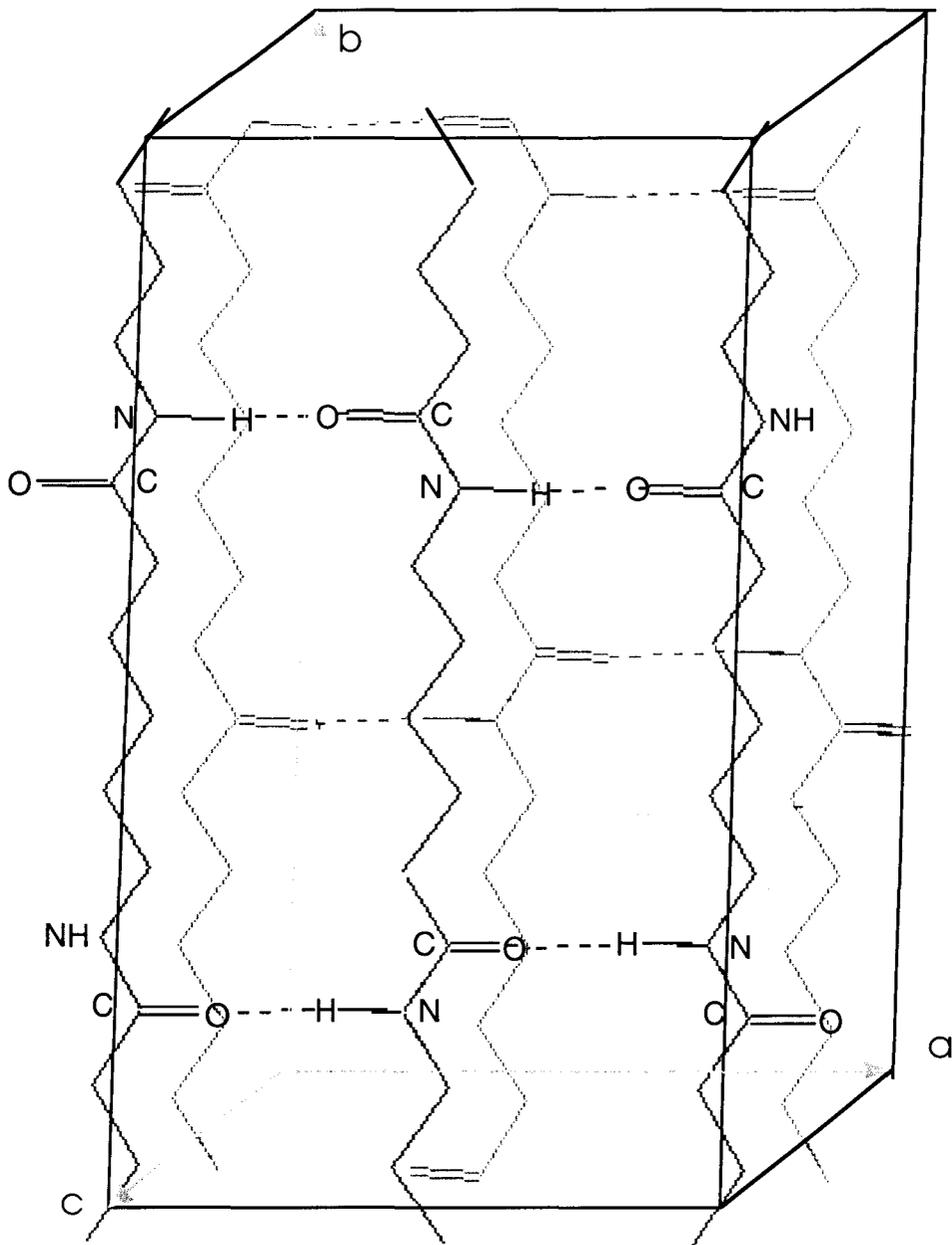


Figure 10 : Structure α selon Holmes, Bunn et Smith [17]

III.2.1.b) Structure γ

Il existe une seconde structure stable appelée γ . Arimoto, Ishibashi et Hirai [26] l'ont

III. Caractérisation des matériaux

décrite, en 1965, comme une structure monoclinique ($a=9.33\text{\AA}$, $b=16.88\text{\AA}$, $c=4.78\text{\AA}$, $\beta=121^\circ$) où les liaisons H se font entre chaînes parallèles (les groupes amides sont dirigés dans le même sens) dans un plan (200). La Figure 11 schématise cette structure γ .

La principale différence entre les structures α et γ réside dans la conformation des groupes amides qui sont coplanaires à la chaîne carbonée pour la forme α et tournés de 67° pour la forme γ (figure 12). Il en résulte un rétrécissement du paramètre de maille suivant l'axe de la chaîne (on passe de 17.24\AA pour α à 16.88\AA pour γ).

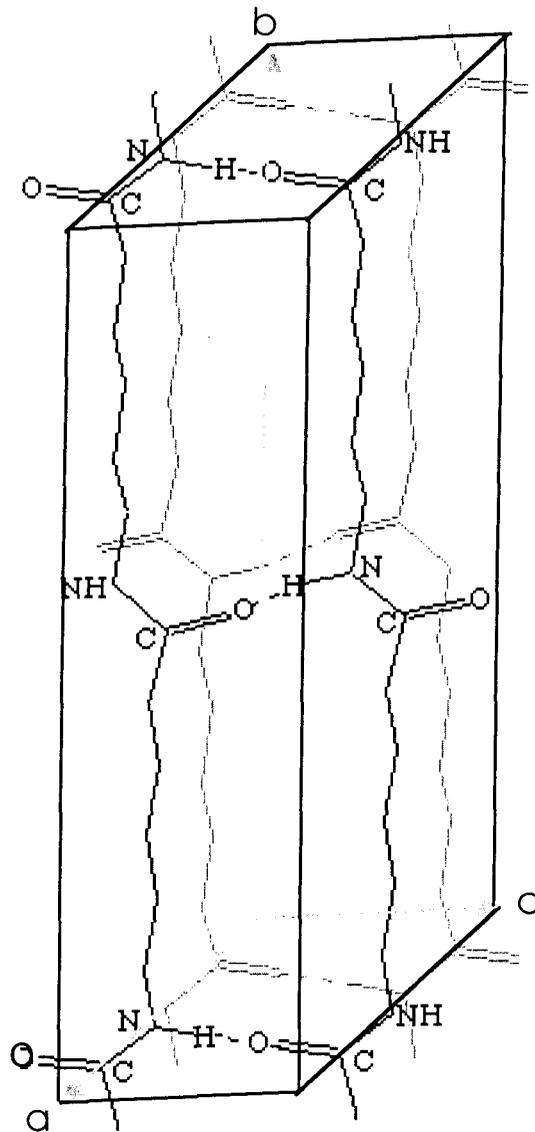


Figure 11 : Structure γ selon Arimoto, Ishibashi et Hirai [26]

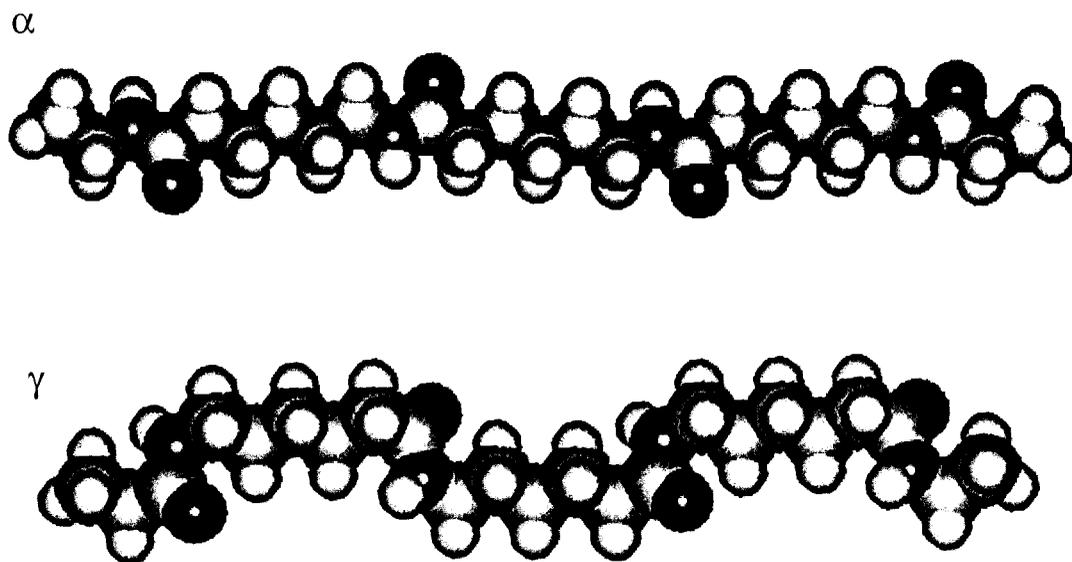


Figure 12 : Conformation des chaînes de polyamide 6 dans les formes α et γ

Kinoshita [27], en 1959, avait déjà proposé cette structure cristalline pour la forme γ où l'axe des chaînes était plus petit que celui de la forme α afin de pouvoir former 100% des liens H. Il avait alors suggéré une conformation en hélice.

La forme γ envisagée par Vogelsong [28], en 1963, suppose également que tous les liens H se forment dans les parties cristallines du PA6 ce qui implique une rotation des groupes amides, les liens H s'établissant toujours entre chaînes parallèles. La maille cristalline proposée est de type hexagonal ($a=b=4.79\text{\AA}$, $c=16.7\text{\AA}$, $\beta=120^\circ$).

Mais c'est la structure d'Arimoto et al [26] qui reste la structure la plus mentionnée et la plus utilisée de la littérature.

La manière la plus répandue de préparer la structure γ est de traiter par l'iode la structure d'origine. L'introduction de l'iode force les groupes amides hors du plan de la chaîne carbonée pour former un angle de 67° avec elle. Quand on enlève l'iode par traitement au thiosulfate de sodium puis par rinçage dans de l'eau, les liens H entre groupes amides voisins se reforment maintenant dans la direction C au lieu de la direction a pour la structure α [24-25].

La structure γ ne se transforme pas par simple recuit [29] mais elle peut être convertie en α par fusion suivie d'une recristallisation, par étirage ou par traitement au phénol qui rompt les liaisons H intermoléculaires [26,30-32].

III.2.1.c) Structure β

Bien que les structures cristallines des deux formes stables α et γ soient connues depuis longtemps, il existe, une troisième forme mal ordonnée appelée β dont la caractérisation a encore besoin d'éclaircissements. En effet, les nombreux auteurs qui ont essayé depuis 1955 de décrire la structure β ont abouti à différentes conclusions plus ou moins conflictuelles. On peut classer les données concernant cette structure β du point de vue de la direction des liens H. On distinguera donc les structures possédant des liaisons H s'effectuant dans une seule direction, dans deux directions, dans trois directions et enfin de manière aléatoire autour de l'axe des chaînes.

Plusieurs travaux ont proposé des structures β où les liaisons H se forment dans une seule direction. Parker et Lindenmeyer [33] ont ainsi montré que les différents résultats publiés entre 1943 et 1972 se classent en deux catégories : les structures cristallines où les liens H s'effectuent entre chaînes antiparallèles en conformation pratiquement étendue ($\beta \leq 120^\circ$, $b > 17\text{\AA}$) et les structures où les groupes amides sont tournés hors du plan des groupes méthylène. La distance de répétition de la chaîne est ainsi plus courte et les liaisons H peuvent se former entre chaînes parallèles ($\beta \geq 120^\circ$, $b < 16.8\text{\AA}$). Quand on approche la symétrie hexagonale ($\beta=120^\circ$), les liaisons H peuvent alors apparaître à la fois entre chaînes antiparallèles et entre chaînes parallèles ce qui entraîne une grande variation dans le volume de la maille cristalline. En prenant ce volume comme mesure de stabilité, il est alors clair que la symétrie hexagonale représente une structure instable qui par recuit se transforme en α ($\beta \leq 116^\circ$) ou en γ ($\beta \geq 120^\circ$). La figure 13 montre l'évolution du volume de la maille avec l'angle β .

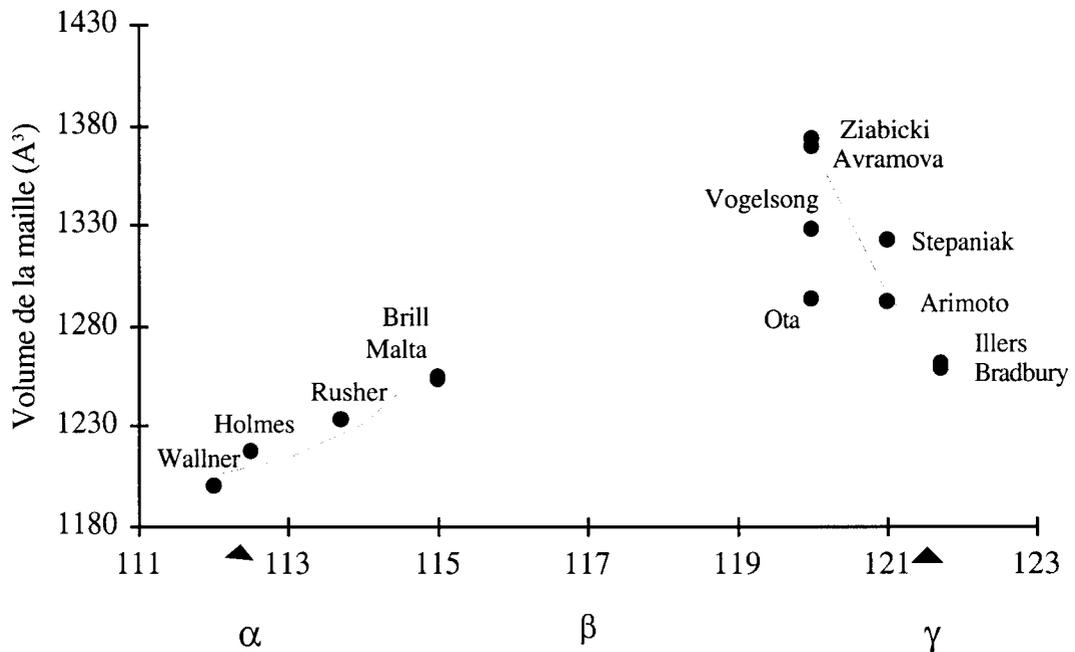


Figure 13 : Variation du volume de la maille avec β [33]

Salem, Weigmann et Moore [21-22] sont arrivés aux mêmes conclusions et ont montré l'existence d'une relation monotone entre les paramètres C/a et β : ainsi la maille cristalline évolue de la structure monoclinique α à la structure monoclinique γ .

Murthy et Minor [20] aboutissent aussi aux mêmes résultats :

- lorsque $C/a \approx 0.84$ ($112^\circ < \beta < 115^\circ$) la structure est de type monoclinique α
- lorsque $0.85 < C/a < 1$ ($115^\circ < \beta < 121^\circ$) la structure est de type hexagonale β métastable
- lorsque $C/a \approx 1.04$ ($121^\circ < \beta < 123^\circ$) la structure est de type monoclinique γ .

Mais c'est Holmes, Bunn et Smith [17] qui ont évoqué les premiers une structure instable, il y a déjà plus de 40 ans. Ils ont proposé une maille cristalline divisée par 2 par rapport à la structure α où les liaisons H s'effectuent entre chaînes antiparallèles. Cette structure est qualifiée d'instable car elle se transforme en α par immersion dans de l'eau bouillante pendant 6 heures.

Roldan et ses collaborateurs [34] ont également proposé, en 1963, différentes structures pour la forme β du polyamide 6 notamment une modification paracristalline de la structure α dans laquelle les liens H se forment entre chaînes antiparallèles et où les paramètres de maille sont variables ($\beta=113-118^\circ$). Cette structure s'apparente donc fortement à la structure β de Bunn et al [17].

Illers et al [36] parlent d'une structure instable qu'ils notent γ^* . Cette structure très voisine de la forme γ se transforme facilement par recuit en la forme α , d'où le symbole * utilisé afin de distinguer cette structure de la forme γ d'Arimoto et al [26] qui reste thermiquement stable jusqu'à son point de fusion.

Enfin, la structure " α plissée" proposée par Stepaniak, Garton, Carlsson et Wiles [35] en 1979 s'apparente beaucoup aux différentes structures β évoquées précédemment. Dans cette structure de type pseudo-hexagonal ($a=c=9.56\text{\AA}$, $b=16.88\text{\AA}$, $\beta=121^\circ$), les liaisons H s'effectuent entre chaînes antiparallèles dans un plan (002) et les groupes amides sont tournés de 67° par rapport au reste de la chaîne en zigzag planaire ce qui rétrécit l'axe de chaîne ($b=16.88\text{\AA}$). La figure 14 représente la structure " α plissée" de Stepaniak et al mais pourrait aussi schématiser les structures citées auparavant.

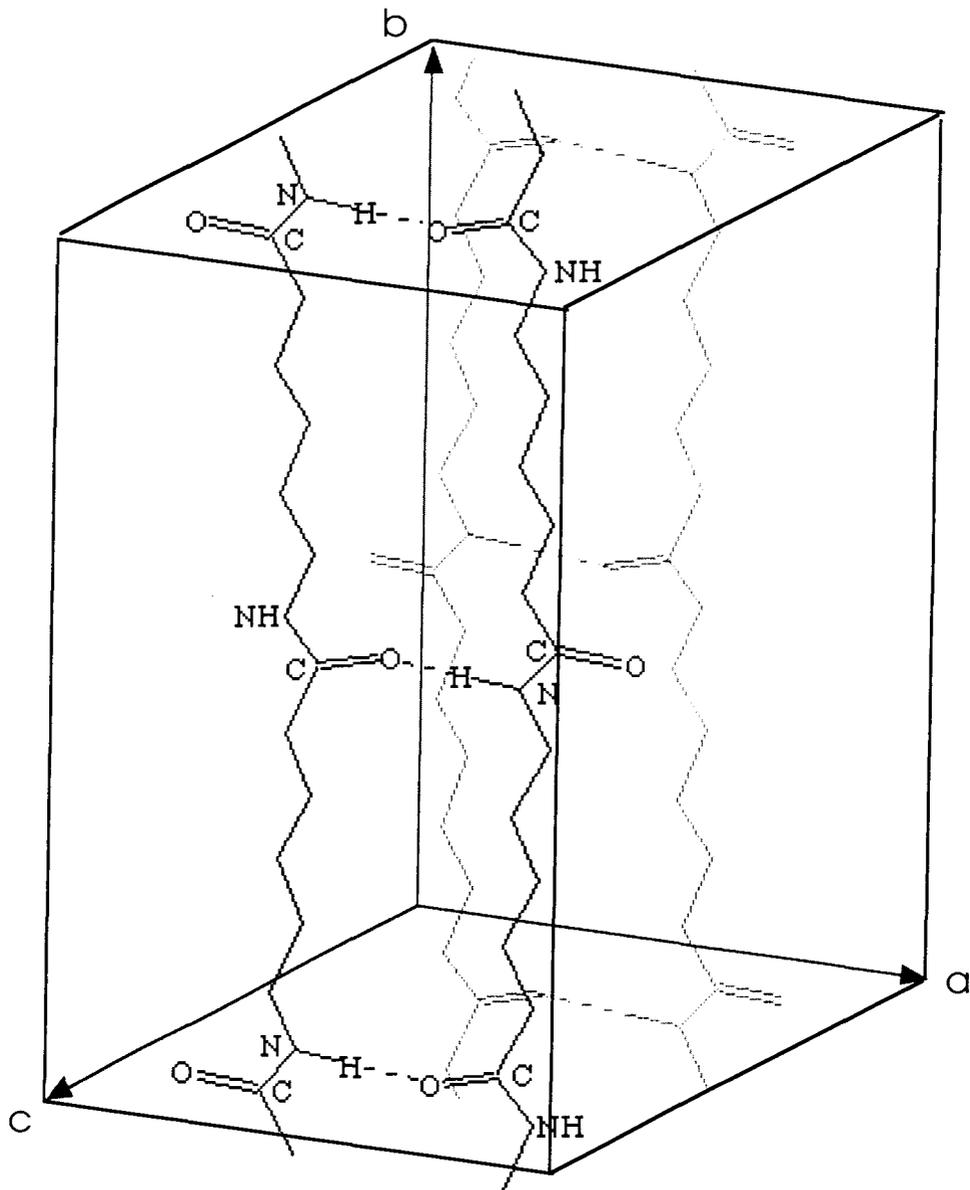


Figure 14 : Structure β selon Stepaniak et al [35] (" α plissée")

Une seconde approche de la structure β où les liaisons H peuvent s'effectuer dans deux directions en même temps est également possible.

Murthy et ses collaborateurs [37] ont proposé un modèle où les liaisons H se forment entre chaînes parallèles et antiparallèles. Ainsi, alors que les liens H dans les formes α et γ se font exclusivement dans une direction entraînant la formation de feuillets de chaînes liées, des liens interfeuillets peuvent exister dans la structure

métastable β de Murthy et al. Une telle structure peut alors se transformer soit en α , soit en γ , par des traitements thermomécaniques appropriés. On peut parler alors de feuillets aléatoires. La figure 15 présente ce modèle.

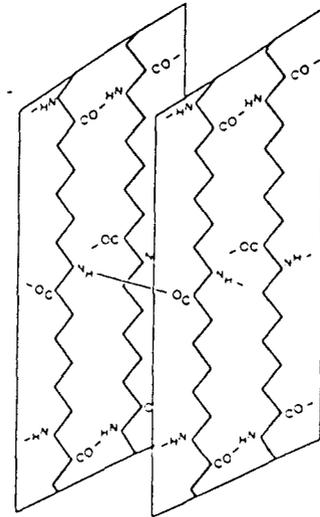
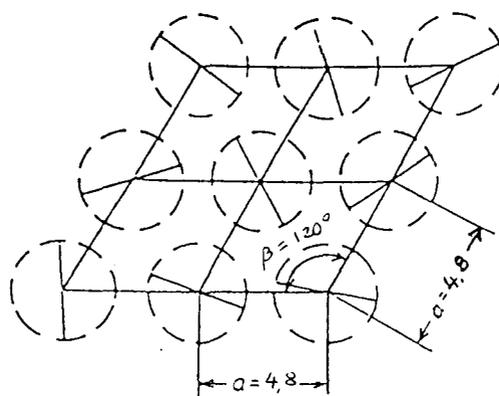


Figure 15 : Structure β selon Murthy et al [37]

Auriemma, Petraccone, Parravicini et Corradini [38] ont proposé une forme β composée de petits agrégats mésomorphes de chaînes en réseau hexagonal ($a=c=0.48\text{\AA}$, $\beta=120^\circ$) où les liaisons H sont pratiquement toutes formées. Ces liens s'effectuent dans les directions $[100]$, $[001]$ et $[10\bar{1}]$ et forcent donc les chaînes à ajuster leur conformation. Dans chaque agrégat, les liaisons H sont établies dans une direction privilégiée.

Du fait du caractère hexagonal ou pseudo-hexagonal de la forme β , on pourrait envisager l'existence d'une structure où les liens H se formeraient de manière aléatoire autour de l'axe des chaînes. Ziabicki avait imaginé une telle structure en 1955 [39]. Cette structure β représentée sur la figure 16 est instable et se transforme en la forme α par simple recuit ($a=c=4.8\text{\AA}$, $b=8.6\text{\AA}$, $\beta=120^\circ$). Les chaînes sont proposées en conformation étendue.

Figure 16 : Structure β selon Ziabicki [39]

(Les cercles pointillés symbolisent l'orientation aléatoire des chaînes)

Roldan et Kauffmann [34] ont également proposé une structure β hexagonale où les liaisons H sont multidirectionnelles. Mais contrairement à Ziabicki, les groupes amides sont tournés par rapport au reste de la chaîne ce qui entraîne un rétrécissement du paramètre de maille dans l'axe de chaîne ($a=c=4.75\text{\AA}$, $b=16.75\text{\AA}$, $\beta=120^\circ$).

La grande variété de structures exposées ci-dessus montrent que la structure β est très mal connue et caractérisée. Des nombreuses publications analysées, on peut cependant retenir le caractère mésomorphe de la forme β qui par recuit se transforme facilement en forme α [23-26,33-36,39,40-41]. La structure γ décrite par Arimoto [26], obtenue en iodant le polyamide 6, présente une beaucoup plus grande stabilité thermique [26,30]. Par comparaison, la transformation de β en α dans de l'eau à 141°C est complète en moins de 30 min alors qu'un recuit dans de l'eau à 152°C pendant 16h de la forme γ ne produit qu'une très faible conversion [36]. Stepaniak explique facilement cette différence de comportement au recuit entre les structures β et γ par la nature des liens H. La forme γ possède des liaisons H entre chaînes parallèles. Sa conversion en α nécessite donc de casser les liens H et de les reformer entre chaînes antiparallèles. Par contre, si l'on suppose les liens H entre chaînes parallèles pour la forme β , comme c'est le cas dans le modèle de Stepaniak, il suffit alors simplement

pour passer à la structure α d'enlever les torsions des chaînes au niveau des groupes amides. Les structures où les liaisons H s'établissent dans plusieurs directions ou de manière aléatoire peuvent également se convertir facilement en forme α pour les mêmes raisons.

La structure de Stepaniak qui se rapproche à beaucoup d'égards des structures β de Bunn et al [17], de γ^* d'Illers et al [36], de β ou α paracrystalline de Roldan et al [34], des formes cristallines décrites par Parker et al [33] et même de la forme β de Ziabicki [39] semble être le modèle le plus représentatif de la structure β .

III.2.2 Présentation des différents films de PA6

L'étude porte sur des PA6 extrudés à l'état fondu par une filière plate et refroidis sur un rouleau thermostaté à 25°C ou à 100°C. Ils sont réalisés avec ou sans agent nucléant. Ces différents traitements ont été utilisés afin d'obtenir des polymères plus ou moins bien organisés avec différents taux de cristallinité. Le matériau de base est un produit de la société DSM commercialisé sous le nom Akulon.

Le tableau suivant résume les caractéristiques des différents films de PA6 et présente les sigles utilisés.

N° échantillon	refroidissement		agent nucléant		Sigle utilisé	Mw (Mn)
	25°C	100°C	avec	sans		
I	+		+		PA6N-25	40000 (20000)
II	+			+	PA6-25	
III		+	+		PA6N-100	

Ces différents films vont permettre d'étudier l'influence de la cristallisation sur la structure et sur les propriétés du matériau.

III.2.3 Diffraction des rayons X

Dans un premier temps, une étude en diffraction des rayons X sur les trois structures α , β et γ a été réalisée.

Le refroidissement des films originaux sur rouleaux à 25°C ou 100°C constitue une trempe étant donné le grand écart de température avec la température de fusion ($T_f \approx 220^\circ\text{C}$). Ce traitement permet normalement au matériau de s'organiser en forme β [36].

Pour que le PA6 adopte la structure α , le matériau de départ a été recuit en présence d'eau surchauffée à 150°C pendant 1h dans un autoclave [23-24].

La structure γ s'obtient par traitement à l'iode. Il s'agit de réaliser une complexation du PA6 dans une solution aqueuse 0.2M I_2 / 0.4M KI pendant 48h à température ambiante. La régénération du PA6 s'effectue par immersion dans une solution 0.5M de thiosulfate de sodium à température ambiante pendant 48h suivie d'un rinçage des films deux jours dans de l'eau désionisée [25-26].

La figure 17 présente les clichés de diffraction des rayons X caractéristiques des échantillons ayant subi les traitements précédents.

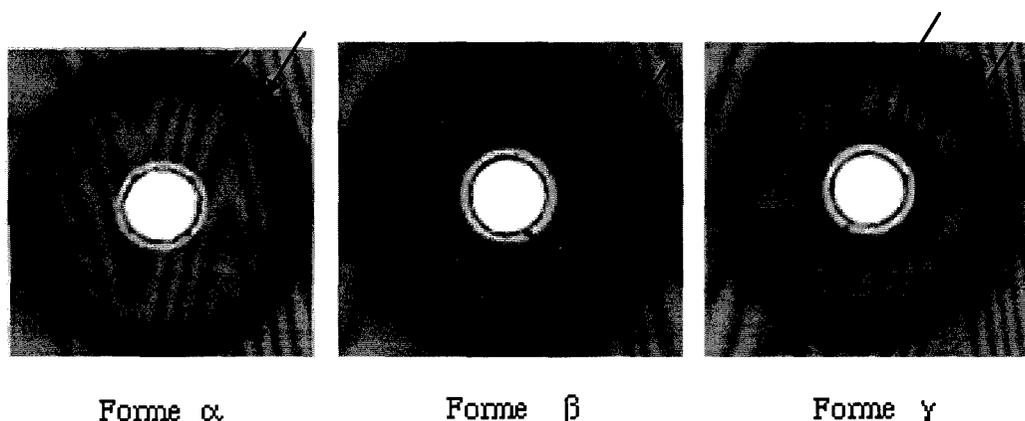


Figure 17 : Clichés de diffraction des rayons X des trois structures du PA6N-25

III. Caractérisation des matériaux

La forme α présente deux anneaux concentriques assez fins de même intensité. Les formes β et γ ont un anneau assez large et un anneau faible. La diffraction des rayons X ne semble donc pas être un outil approprié pour distinguer les structures β et γ [35,37]. En adoptant les paramètres cristallins de Bunn [17] pour la structure α ($a=9.56\text{\AA}$, $b=17.24\text{\AA}$, $c=8.01\text{\AA}$, $\beta=112.5^\circ$), de Stepaniak [35] pour la forme β ($a=c=9.56\text{\AA}$, $b=16.88\text{\AA}$, $\beta=121^\circ$) et ceux d'Arimoto [26] pour la forme γ ($a=9.33\text{\AA}$, $b=16.88\text{\AA}$, $c=4.78\text{\AA}$, $\beta=121^\circ$), les anneaux peuvent alors être indexés.

Le tableau suivant résume ces différentes indexations avec les angles de Bragg calculés.

α	β	γ
(120) $2\theta=14.35^\circ$		
(200) $2\theta=20.08^\circ$	(020) $2\theta=10.47^\circ$	(020) $2\theta=10.47^\circ$
$\left\{ \begin{array}{l} (002) \quad 2\theta = 24.02^\circ \\ (\bar{2}02) \quad 2\theta = 24.75^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (200) \quad 2\theta = 21.66^\circ \\ (002) \quad 2\theta = 21.66^\circ \\ (\bar{2}02) \quad 2\theta = 21.34^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (001) \quad 2\theta = 21.66^\circ \\ (20\bar{1}) \quad 2\theta = 21.66^\circ \\ (200) \quad 2\theta = 22.2^\circ \end{array} \right.$

Pour distinguer les structures β et γ par diffraction X, on peut mettre à profit leur comportement différent au recuit [23-26,30,33,35-36,39-41]. En effet, alors que la diffraction X montre une évolution de la forme β vers la forme α avec l'augmentation de température, la forme γ ne subit pas de changement notable par traitement thermique. Des recuits de 30 min à différentes températures ont été réalisés dans une étuve sur des échantillons de structures supposées β et γ afin de montrer ce comportement singulier et de vérifier l'efficacité du traitement à l'iode. La figure 18 présente les résultats obtenus sur le produit PA6N-25.

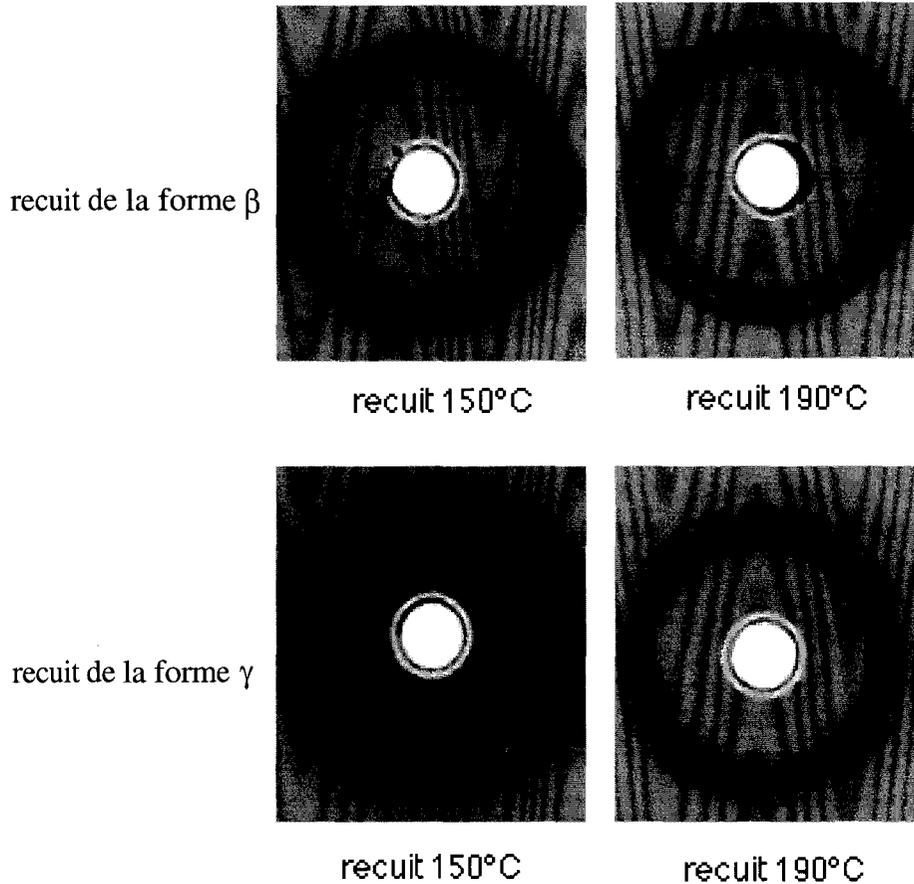


Figure 18 : Recuit réalisé à 150°C et 190°C sur les structures β et γ du PA6N-25

L'anneau principal de la forme β se transforme en deux anneaux distincts caractéristiques de la forme α tandis que la forme γ (I_2/KI traitée) n'évolue pas avec la température. Cette expérience valide aussi bien le traitement à l'iode que la trempé sur rouleau à 25°C.

La figure 19 présente les clichés de diffraction des trois matériaux étudiés (PA6N-25, PA6N-100, PA6-25).

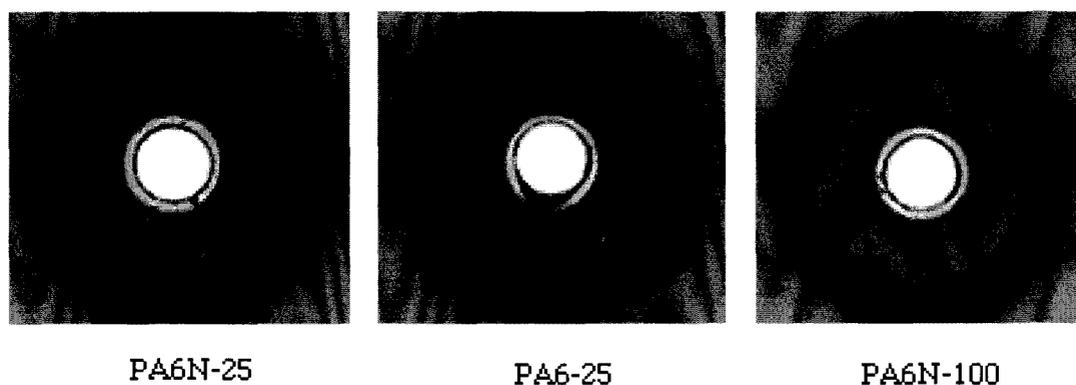


Figure 19 : Clichés de diffraction X du PA6N-25, PA6-25 et PA6N-100

Les différents films présentent deux anneaux caractéristiques de la forme β , la raie (020) étant peu visible.

Cependant le PA6N-100 a des anneaux mieux résolus et plus fins. La largeur de la raie peut être due au caractère mésomorphe de la structure β ou à la faible taille des cristaux dans les matériaux PA6N-25 et PA6-25. Le PA6N-100 est en effet le film le mieux cristallisé : il a subi la trempe la moins sévère et contenait un agent nucléant. Sa structure doit donc être la mieux ordonnée des trois avec notamment des cristaux de plus grandes tailles.

III.2.4 Spectrométrie Infrarouge

L'analyse des structures α , β et γ par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier permet de différencier plus facilement les trois formes cristallines.

La figure 20 présente les spectres infrarouges des trois structures obtenues pour les trois traitements visant à produire des formes "pures". Ils sont en accord avec les spectres de Rotter et Ishida réalisés en 1992 [43]. Le spectre de l'amorphe est obtenu par l'intermédiaire du PA6N-25 à l'état fondu.

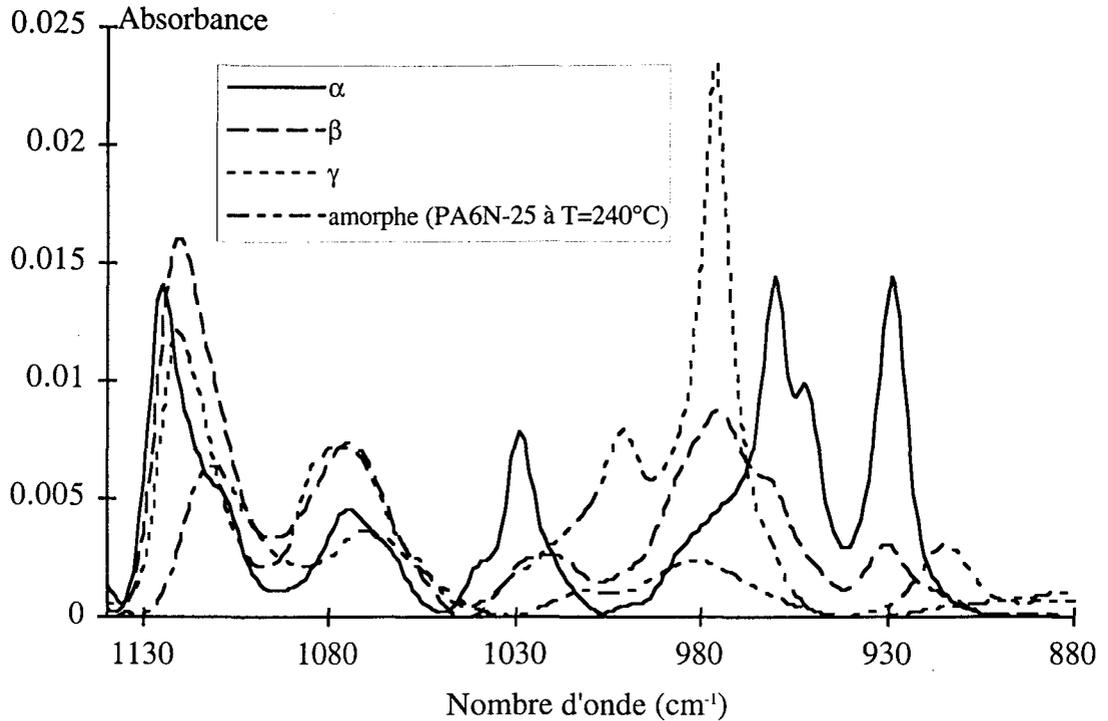


Figure 20 : Spectres infrarouge des formes α , β , γ et amorphe du PA6 (PA6N-25)

Les trois structures présentent des spectres assez différents. Le pic à 1000 cm^{-1} pour la forme γ , les pics à 927 , 950 et 959 cm^{-1} pour la structure α permettent une distinction aisée de ces deux formes. Les formes β et γ montrent cependant des spectres caractéristiques similaires à l'exception de l'absence de bande à 1000 cm^{-1} pour la phase β .

Le tableau suivant résume les attributions [30,36,42] des différentes bandes pour les trois formes cristallines α , β et γ :

α	β	γ	Attribution
901	911	914	CO-NH
	918		
927			CO-NH
950			CO-NH
959	961	962	CO-NH
	973	975	CO-NH
		1000	
1021	1019	1018	
1028	1031	1028	CO-NH
1039			CO-NH
	1054		CO-NH
1062			
	1068	1067	CO-NH
1074			CO-NH
	1079	1079	CO-NH
1106		1107	
1114	1113	1116	
1124	1120	1121	C-C et CO-NH

La connaissance des spectres infrarouges des composantes α , β et γ doit nous permettre de déterminer les proportions de chacune de ces phases dans un échantillon quelconque de polyamide 6 et de suivre ainsi, d'une part, l'évolution de la structure en cours de déformation et, d'autre part, l'influence des conditions de sollicitation.

Les trois films étudiés ont des spectres infrarouge assez semblables comme on peut le voir sur la figure 21. Une petite différence probablement due à la présence d'un agent nucléant dans les matériaux PA6N-25 et PA6N-100 apparaît cependant vers 1020 cm^{-1} .

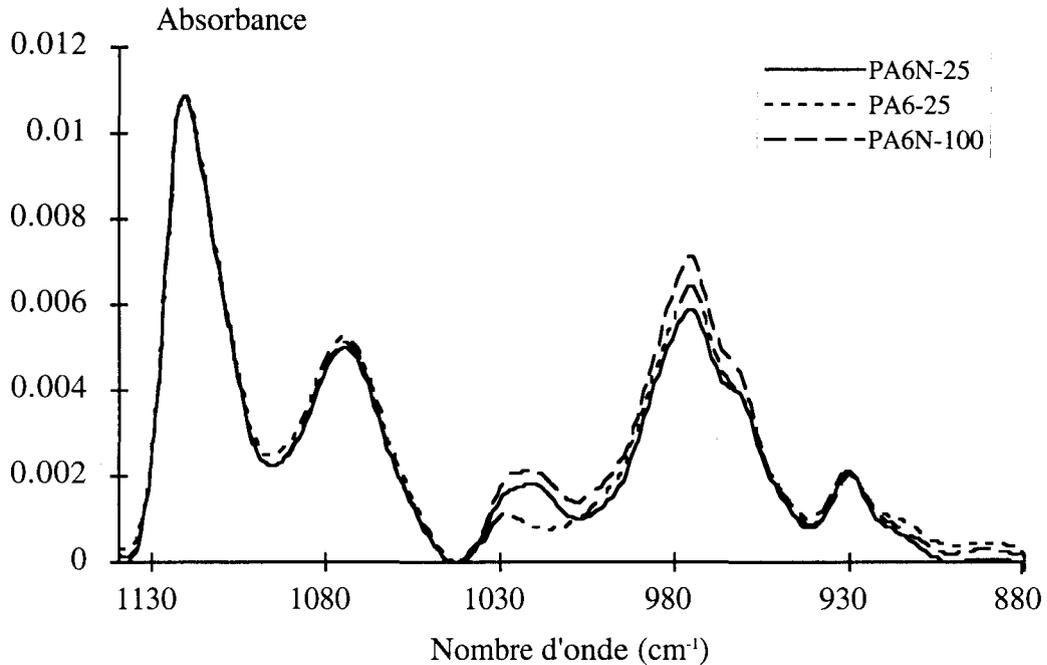


Figure 21 : Spectres infrarouge du PA6N-25, PA6N-100 et PA6-25

Les trois films de départ, qu'ils contiennent ou non un agent nucléant, qu'ils soient refroidis sur un rouleau à 25°C ou 100°C, se trouvent sous la forme β tout comme l'avait déjà suggéré l'analyse des clichés de diffraction des rayons X.

III.2.5 Comportement thermique

Les caractéristiques thermiques des deux structures stables du PA6, déterminées par analyse enthalpique différentielle sur des films bruts à l'état "sec", sont résumées dans le tableau suivant :

Structure	Tf(°C)	χ_c
α	218	0.49
γ	212	0.315

Les deux formes cristallines α et γ présentent des températures de fusion différentes, la plus élevée étant observée pour la forme la plus stable α .

Les valeurs obtenues pour la structure β ne sont pas indiquées car le matériau évolue en cours de chauffe : un large exotherme résultant de cette restructuration vers un état plus stable apparaît entre 140 et 190°C comme on peut le voir sur la figure 22. Le polymère, initialement sous la forme β métastable, se réorganise en forme α qui fond finalement vers 218°C.

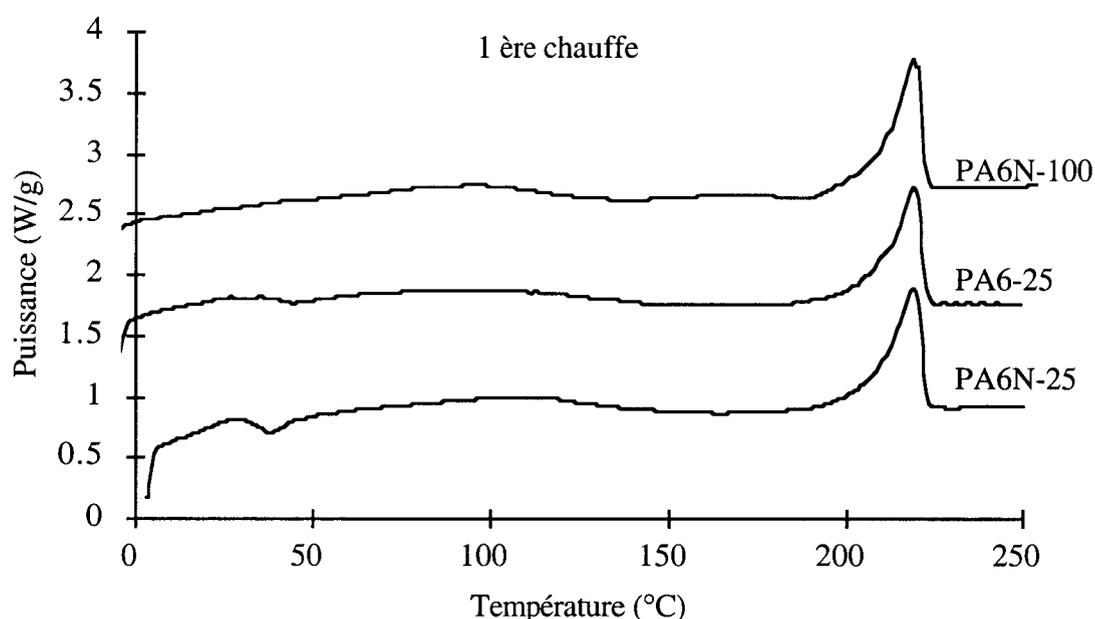


Figure 22 : Thermogrammes du PA6N-25, PA6-25 et PA6N-100 (1ère chauffe)

La figure 23 présente les thermogrammes des trois films lors de la seconde chauffe consécutive à un refroidissement à 10°C/min.

L'exotherme présent entre 140°C et 190°C lors de la première chauffe disparaît pendant la seconde chauffe. Le refroidissement dans le calorimètre entre les deux mesures ne produit pas d'effet de trempe semblable à celui obtenu sur le rouleau froid lors de l'extrusion. Par contre il conduit à la formation de deux populations cristallines

comme on peut en juger par les deux pics de fusion des thermogrammes à la seconde chauffe.

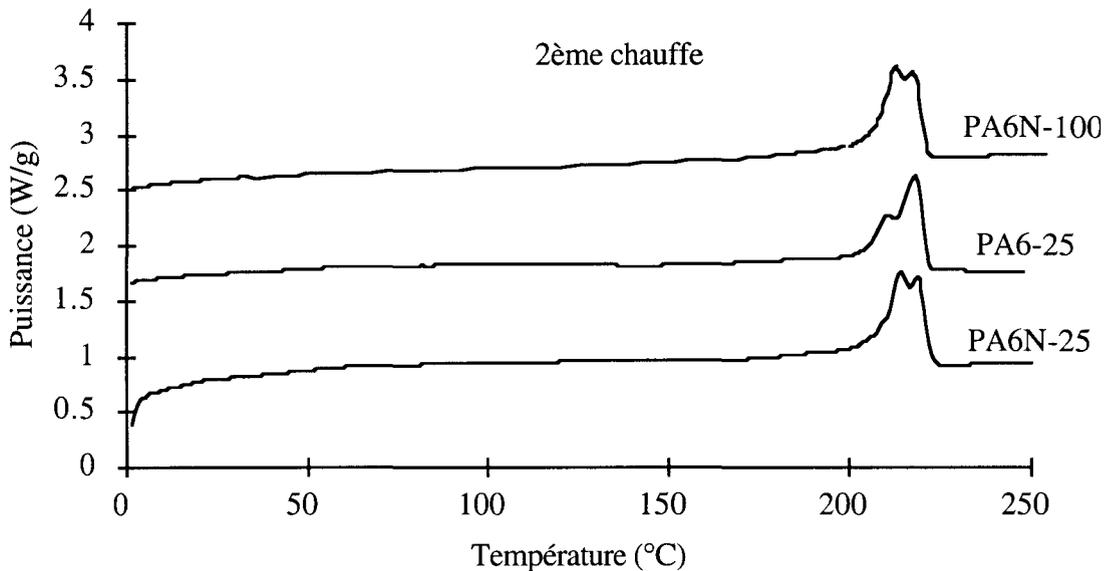


Figure 23 : Thermogrammes du PA6N-25, PA6-25 et PA6N-100 consécutifs à un refroidissement à 10°C/min (2ème chauffe)

Lors de la première chauffe, l'exotherme précédant la fusion peut être dû à différents processus. On peut, en premier lieu, supposer qu'il s'agit d'un phénomène de fusion-recristallisation avec une enthalpie de recristallisation plus importante que l'enthalpie de fusion (cas 1 de la figure 24). L'exotherme peut aussi résulter d'une transformation de phase solide-solide au cours de laquelle la forme β se transforme en α sans fondre (cas 2 de la figure 24). Dans les deux cas, on n'observe qu'un seul pic de fusion.

Lors de la seconde chauffe, le double pic de fusion n'est pas précédé d'un exotherme traduisant l'absence de forme β . Le matériau est toutefois composé des deux structures α et γ , chacun des pics de fusion correspondant à chacune des formes cristallines, c'est à dire $T_{f\gamma}=212^{\circ}\text{C}$ et $T_{f\alpha}=218^{\circ}\text{C}$ (cas 3 de la figure 24). Lorsqu'on

utilise un refroidissement très lent ($v=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), le matériau s'organise uniquement en forme stable α et un seul pic de fusion apparaît (figure 25).

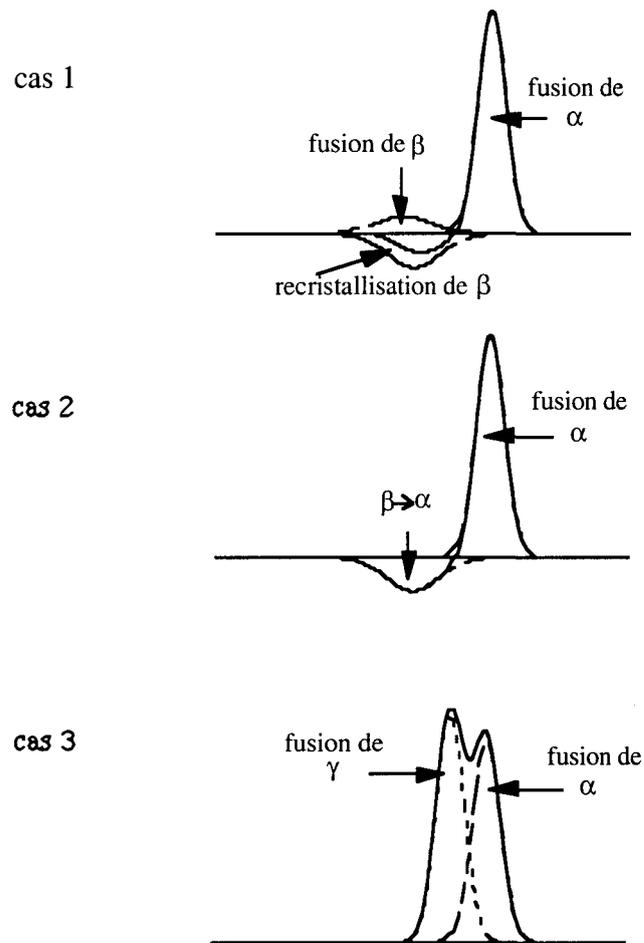


Figure 24 : Interprétation des thermogrammes

Le pic de fusion de la phase γ de la figure 23 est nettement moins important pour le matériau ne contenant pas d'agent nucléant ce qui suggère le caractère γ -gène de cet agent. Des analyses sur un polyamide de haut poids moléculaire confirment également ce résultat.

L'exotherme apparaissant juste après la transition vitreuse, pour les films refroidis sur rouleau à 25°C , reflète une mauvaise cristallisation (figure 22).

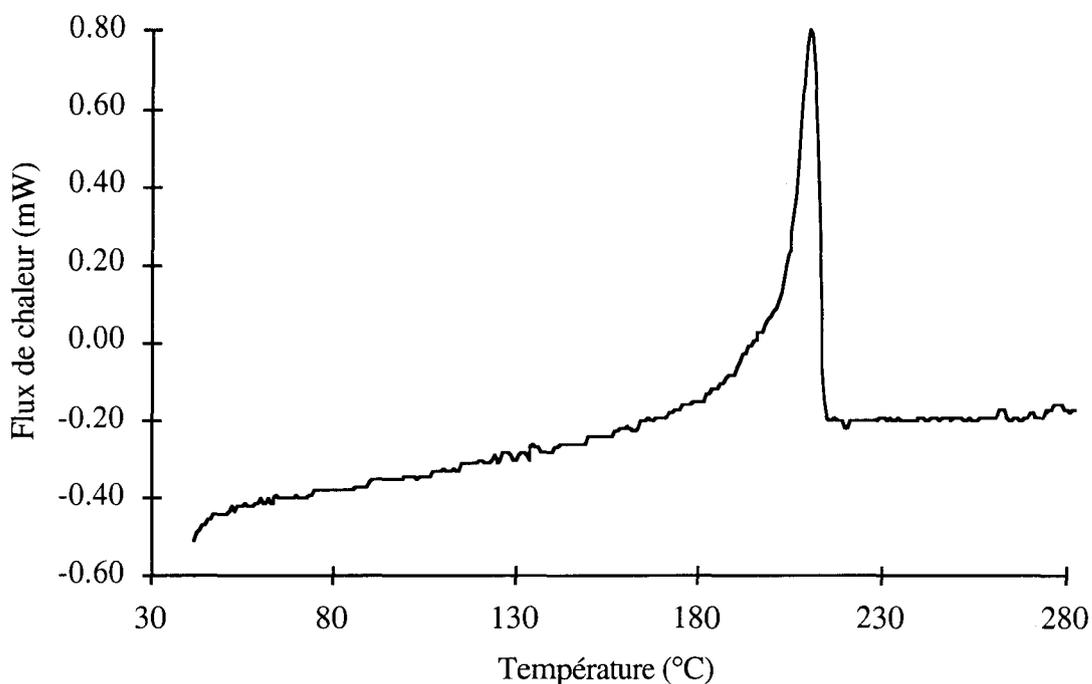


Figure 25 : 2ème chauffe d'un polyamide refroidit à 1°C/min

Comme pour les copolymères éthylène / alcool-vinyle, l'eau influence fortement la température de la transition vitreuse du PA6. Elle est d'environ 40°C pour des échantillons secs et peut diminuer de 15°C pour des échantillons à 50% d'humidité relative. La température de fusion n'est, quant à elle, pas affectée ce qui montre que l'eau est principalement absorbée par la phase amorphe.

III.2.6 Comportement viscoélastique dynamique

L'analyse des spectres de perte viscoélastique réalisés à 1 Hz révèle que les trois formes cristallines présentent trois relaxations principales (Figure 26a et 27).

La relaxation β ($T_{\beta} \approx 80^{\circ}\text{C}$) est due à des complexes formés entre l'eau et les groupes amides [23,43]. Cette relaxation est donc très sensible à l'eau, aux alcools. Sa position change avec la quantité d'eau absorbée (figure 27).

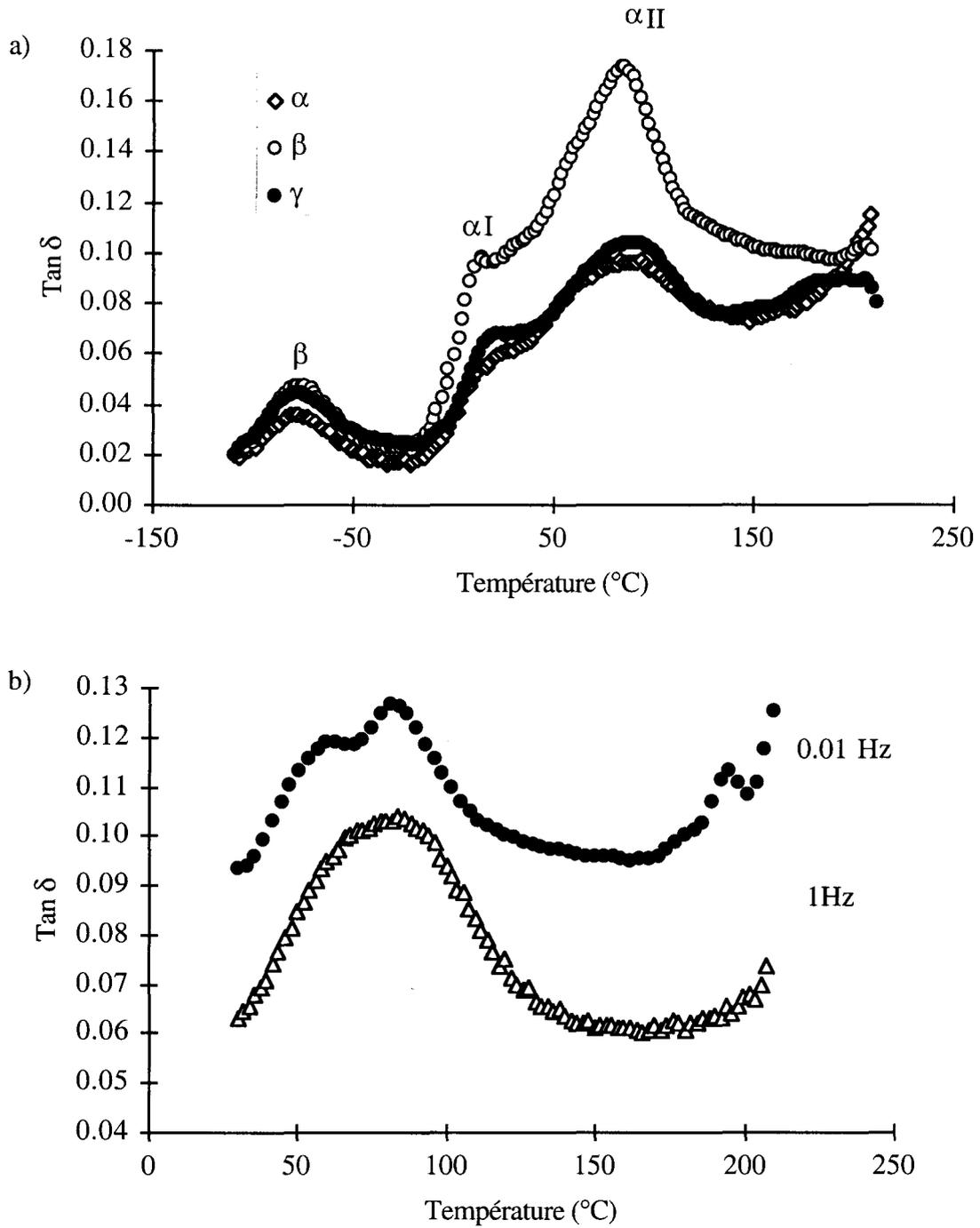


Figure 26 : Spectres viscoélastiques des trois formes cristallines (α , β et γ)

a) PA6N-25 à 1Hz; b) PA6N-100 sous forme α à 1Hz et 10^{-2} Hz

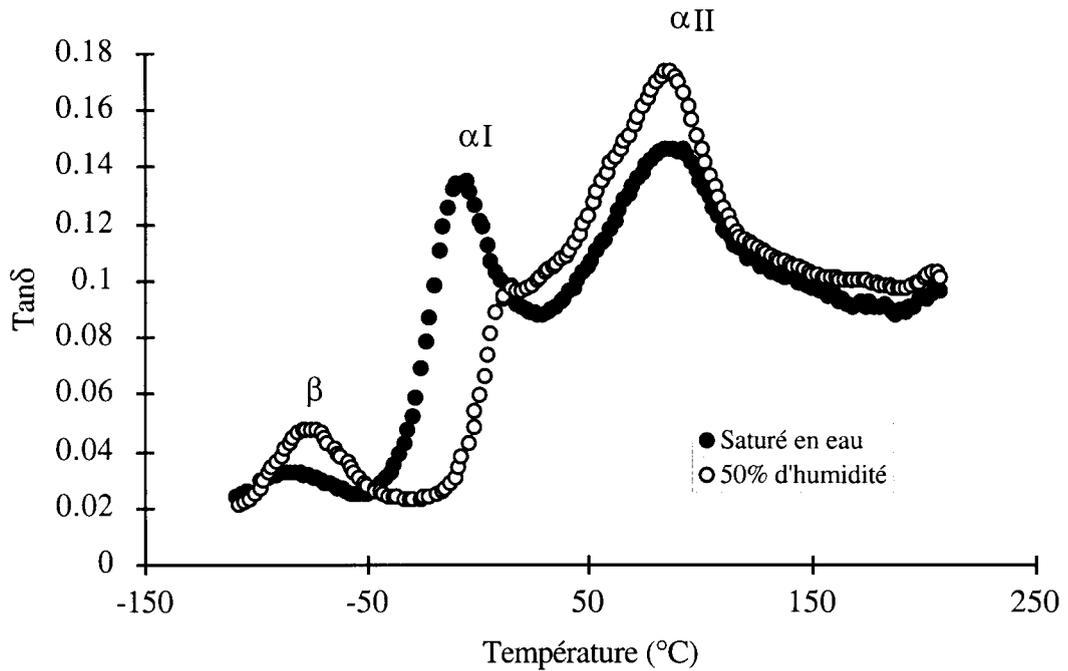


Figure 27 : Influence de l'eau sur les relaxations viscoélastiques de la forme β (PA6N-25)

La relaxation α est dans notre cas dédoublée. On notera respectivement αI et αII les relaxations basse et haute températures. On associe αI à des mouvements de chaînes dans les parties amorphes du polymère et αII à des mobilités moléculaires dans des phases plus ordonnées de type mésomorphe [23-44].

La température de la relaxation αI se situe vers $20^{\circ}C$. Elle est, tout comme la transition vitreuse, fortement influencée par la quantité d'eau. La figure 27 représente l'évolution des relaxations avec la quantité d'eau pour le PA6N-25. Une augmentation d'humidité, par exemple, diminue la température du pic αI et augmente son amplitude ce qui traduit une amélioration de la mobilité des chaînes dans la phase amorphe par suite de l'effet de plastification de l'eau qui rompt les liaisons H interchaînes.

La température de la relaxation αII est beaucoup plus élevée, environ $85^{\circ}C$. Cette relaxation est, par contre, peu sensible à l'humidité. Il semble donc que son origine soit bien liée à l'activation de mobilités moléculaires dans des parties du matériau peu accessibles aux molécules d'eau c'est à dire une phase compacte. Il est cependant douteux que cette relaxation puisse être activée dans la phase cristalline stable en raison

du grand écart de température avec le point de fusion. L'attribution faite précédemment de la relaxation α II à une phase mal ordonnée de type mésomorphe est parfaitement acceptable. D'ailleurs, cette relaxation n'apparaît pas pour le polyamide refroidi à 100°C (PA6N-100) qui, d'après l'étude en diffraction X, présente la structure la plus ordonnée (Figure 28).

De plus, l'intensité de la relaxation α II est maximum pour le matériau sous la forme mésomorphe (figure 26a).

Il existe également une relaxation cristalline souvent peu détectable car elle apparaît juste avant la fusion, c'est à dire à 200°C [44]. Des mesures réalisées à 10^{-2} Hz sur le PA6N-100 sous forme α ont montré la présence d'un pic étroit à 180°C, suggérant l'activation de mouvements moléculaires cristallins (figure 26b).

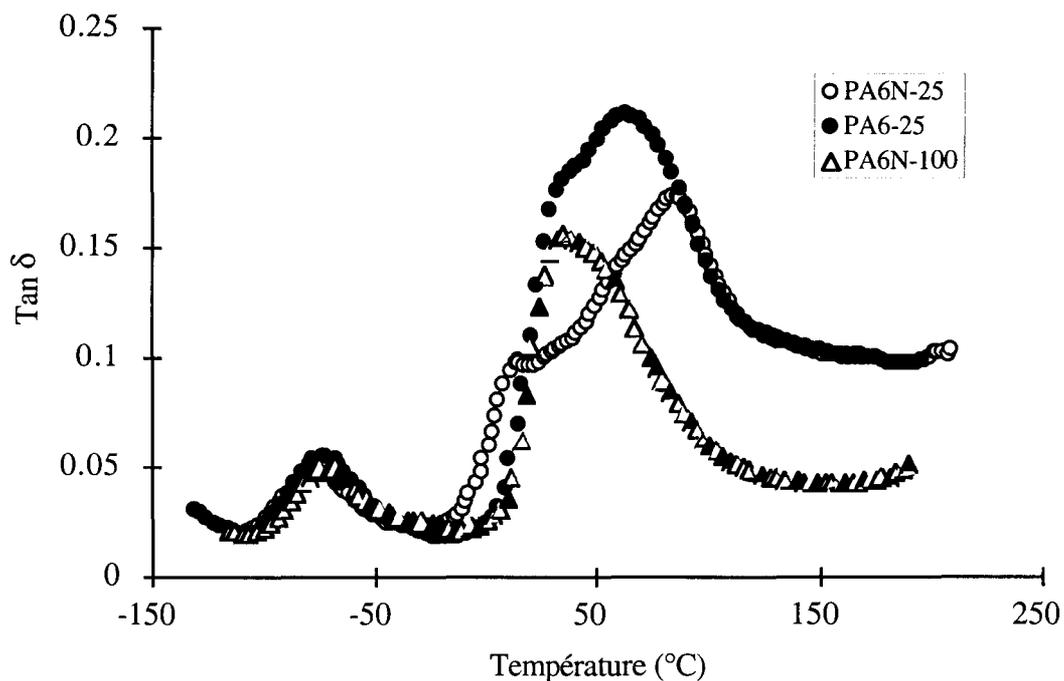


Figure 28 : Spectres viscoélastiques des trois polyamides

☞ A l'état isotrope, les deux copolymères éthylène / alcool vinylique se présentent sous une seule forme cristalline monoclinique. Les liaisons H s'établissent entre chaînes voisines en formant une structure en feuillets parallèles aux plans cristallographiques (100).

☞ Le polyamide 6 existe sous trois formes cristallines notées α , β et γ .

La forme α est une structure monoclinique à conformation étendue où les liaisons H se font entre chaînes antiparallèles selon les plans (002).

La forme γ est une structure monoclinique à conformation plissée où les liaisons H se font entre chaînes parallèles selon les plans (200).

La forme β est une structure hexagonale à conformation plissée où les liaisons H semblent s'établir préférentiellement entre chaînes antiparallèles. Cette structure de type mésomorphe est métastable et se transforme en α au-dessus de 110°C.

- [1] T.Okaya, K.Ikari
"Polyvinyl alcohol", Edited by C.A.Finch, John Wiley, New York, 1992, chap 8
Ethylene-vinyl alcohol copolymers
- [2] T.Iwanami, Y.Hirai
Tappi J, 1983, **66**, pp 85-90
Ethylene vinyl alcohol resins for gas barrier materials
- [3] T.Matsumoto, K.Nakamae, N.Ogoshi, M.Kawasoe, H.Oka
Kobunshi Kagaku, 1971, **28**, pp 610-617
Cristallinité des copolymères éthylène alcool-vinylque
- [4] T.Matsumoto, K.Nakamae, T.Ochiumi, S Kawarai, T Shioyama
Seni Gakkaishi, 1977, **33**, pp 49-55
Microstructures et propriétés viscoélastiques des copolymères éthylène-alcool
vinylque
- [5] C.W.Bunn
Nature, 1948, **161**, pp 929-930
Crystal structure of polyvinyl alcohol
- [6] T.Sakurada, K.Fuchino, N.Okada
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1950, **23**, pp 78-79
Crystal structure of polyvinyl alcohol
- [7] K.Nakamae, M.Kameyama, T.Matsumoto
Polym. Eng. Sci., 1979, **19**, pp 572-578
Elastic moduli of the crystalline regions in the direction perpendicular to the chain
axis of ethylene-vinyl alcohol copolymers
- [8] Y.Takahashi
J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1997, **35**, pp 193-198
Neutron structure analysis of poly(vinyl alcohol)

[9] M.Salame

J. Plastic. Film. Sheeting, 1986, **2**, pp 321-334

The use of barrier polymers in food and beverage packaging

[10] K.Djezzar, L.Penel, J.M.Lefebvre, R.Séguéla, Y.Germain

Polymer, 1998, **39**, pp 3945-3953

Tensile drawing of ethylene / vinyl-alcohol copolymers

1. Influence of draw temperature on the mechanical behaviour

[11] A.Apicella, H.B.Hopfenberg, S.Piccarolo

Polym. Eng. Sci., 1982, **22**, pp 382-387

Low temperature thermal aging of ethylene vinyl alcohol polymers

[12] K.Yonezu, M.Tokoh, T.Okaya

Chemistry Express, 1987, **2**, pp 571-574

Comportement de sorption de l'eau par les copolymères éthylène alcool vinylique

[13] P.D.Garret, D.T.Grubb

J. Polym. Sci., Polym. phys., 1988, **26**, pp 2509-2523

Effect of drawing on the α relaxation of poly(vinyl alcohol)

[14] P.D.Hong, K.Miyasaka

Polymer, 1991, **32**, pp 3140-3146

Drawing of poly(vinyl alcohol) gel films

[15] W.Macknight, R.J.Tetreault

J. Polym. Sci., Part C, 1971, **35**, pp 117-127

Dynamic mechanical behavior of partially hydrolysed ethylene-vinyl acetate copolymers

[16] H.W.Starkweather, P.Avakian, J.J.Fontanella, M.Wintersgill

Plastics, rubber and composites Process. Applications, 1991, **16**, pp 251-259

Internal motions in a copolymer of ethylene with 56 mole % vinyl alcohol

- [17] D.R.Holmes, C.W.Bunn, D.J.Smith
J. Polym. Sci., 1955, **17**, pp 159-177
The crystal structure of polycaproatamide : Nylon 6
- [18] R.Brill
Z. Phys. Chem., 1943, **B-53**, pp 61-74
Über beziehungen zwischen der struktur der polyamide und der des Seidenfibroids
- [19] V.Malta, G.Cojazzi, A.Fichera, D.Ajo, R.Zannetti
Eur. Polym. J., 1979, **15**, pp 765-770
A re-examination of the crystal structure and molecular packing of α -nylon 6
- [20] N.S.Murthy, H.Minor
Polym. Com., 1991, **32**, pp 297-300
A discussion of the structural changes in nylon 6 and comments on Salem and Weigmann's paper
- [21] D.R.Salem, H.D.Weigmann
Polym. Com., 1989, **30**, pp 336-338
Further discussion of the crystal structures of nylon 6
- [22] D.R.Salem, R.A.F.Moore, H.D.Weigmann
J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1987, **25**, pp 567-589
Macromolecular order in spin-oriented nylon 6 (polycaproatamide) fibers
- [23] K.Hoashi, R.Andrews
J. Polym. Sci., Part C, 1972, **38**, pp 387-404
Morphological changes in nylon6 and effect on mechanical properties
II. Dynamic mechanical properties
- [24] E.L.V.Lewis, I.M.Ward
J. Macromol. Sci., Phys., 1980, **B18**, pp 1-46
Anisotropic mechanical properties of drawn Nylon 6. I. The α phase

- [25] E.L.V.Lewis, I.M.Ward
J. Macromol. Sci., Phys., 1981, **B19**, pp 75-107
Anisotropic mechanical properties of drawn Nylon 6. II. The γ phase
- [26] H.Arimoto, M.Ishibashi, M.Hirai
J. Polym. Sci., Part A, 1965, **3**, pp 317-326
Crystal structure of the γ form of Nylon 6
- [27] Y.Kinoshita
Makromol. Chem., 1959, **33**, pp 1-20
An investigation of the structure of polyamide series
- [28] D.C.Vogelsong
J. Polym. Sci., Part A, 1963, **1**, pp 1055-1068
Crystal structure studies on the polymorphic forms of nylons 6 and 8 and other even nylons
- [29] R.F.Stepaniak, A.Garton, D.J.Carlsson, D.M.Wiles
J. Appl. Polym. Sci., 1979, **23**, pp 1747-1757
The characterization of nylon 6 filaments by X-ray diffraction
- [30] I.Abu-Isa
J. Polym. Sci., Part A1, 1971, **9**, pp 199-216
 α - γ transitions in Nylon 6
- [31] K.Miyasaka, K.Makishima
J. Polym. Sci., Part A1, 1967, **5**, pp 3017-3027
Transitions of nylon 6 γ phase crystals by stretching in the chain direction
- [32] P.D.Frayer, J.L.Koenig, J.B.Lando
J. Macromol. Sci., Phys, 1972, **B6**, pp 129-149
Infrared studies of chain folding in Polymers X polycaprolactam
- [33] J.P.Parker, P.H.Lindenmeyer
J. Appl. Polym. Sci., 1977, **21**, pp 821-837
On the crystal structure on nylon 6

- [34] L.G.Roldan, H.S.Kaufman
J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1963, **1**, pp 603-608
Crystallization of nylon 6
- [35] R.F.Stepaniak, A.Garton, D.J.Carlsson, D.M.Wiles
J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1979, **17**, pp 987-999
An examination of the crystal structures present in nylon 6 fibers
- [36] K.H.Illers, H.Haberkorn, P.Simak
Makromol. Chem., 1972, **158**, pp 285-311
Untersuchungen über die γ struktur in unverstrecktem und verstrecktem 6 polyamid
- [37] N.S.Murthy
Polym. Com., 1991, **32**, pp 301-305
Metastable crystalline phases in nylon 6
- [38] F.Auriemma, V.Petraccone, L.Parravicini, P.Corradini
Macromolecules, 1997, **30**, pp 7554-7559
Mesomorphic forme (β) of nylon 6
- [39] V.A.Ziabicki
Kolloid Z. 1959, **167**, pp 132-141
Über die mesomorphe β form von polycapronamid und ihre umwandlung in die kristalline form α
- [40] B.D'alo, G.Coppola, B.Pallesi
Polymer, 1974, **15**, pp 131-132
Studies of crystalline forms of nylon 6 by X-ray and IR spectrophotometry
- [41] N.S.Murthy, S.M.Aharoni, A.B.Szollosi
J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1985, **23**, pp 2549-2565
Stability of the gamma form and the development of the alpha form of nylon 6

[42] G.Rotter, H.Ishida

J. Polym. Sci., polym. phys., 1992, **30**, pp 489-495

FTIR separation of nylon 6 chain conformations : clarification of the mesomorphous and γ crystalline phases

[43] Y.P.Khanna

Macromolecules, 1992, **25**, pp 3298-3300

Overview of transition phenomenon in nylon 6

[44] M.Takayanagi

Pure and applied chemistry, 1967, **15**, pp 555-586

Crystallized state of polymer in its dispersion behaviour

*Comportement mécanique
de l'EVCH*

IV. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE L'EVOH

IV.1 Traction uniaxiale

IV.1.1 Évolution de la contrainte au seuil d'écoulement avec la température

Les films d'EVOH sont soumis à un étirage uniaxial dans la gamme de températures 60-140°C à une vitesse de traverse constante de 50 mm/min (vitesse initiale vraie $\dot{\epsilon} = 3.5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$). L'évolution des courbes nominales de traction avec la température pour le copolymère A-90 a déjà été décrite dans des travaux antérieurs [1-3]. Le copolymère DC-90 montre le même type de comportement (figure 29). Cependant, à température équivalente et même taux de déformation, la contrainte et le durcissement sont toujours plus élevés pour le DC que pour le A bien que les deux copolymères présentent des cristallinités similaires. Ce phénomène pourrait être relié à la T_f plus élevée du DC-90.

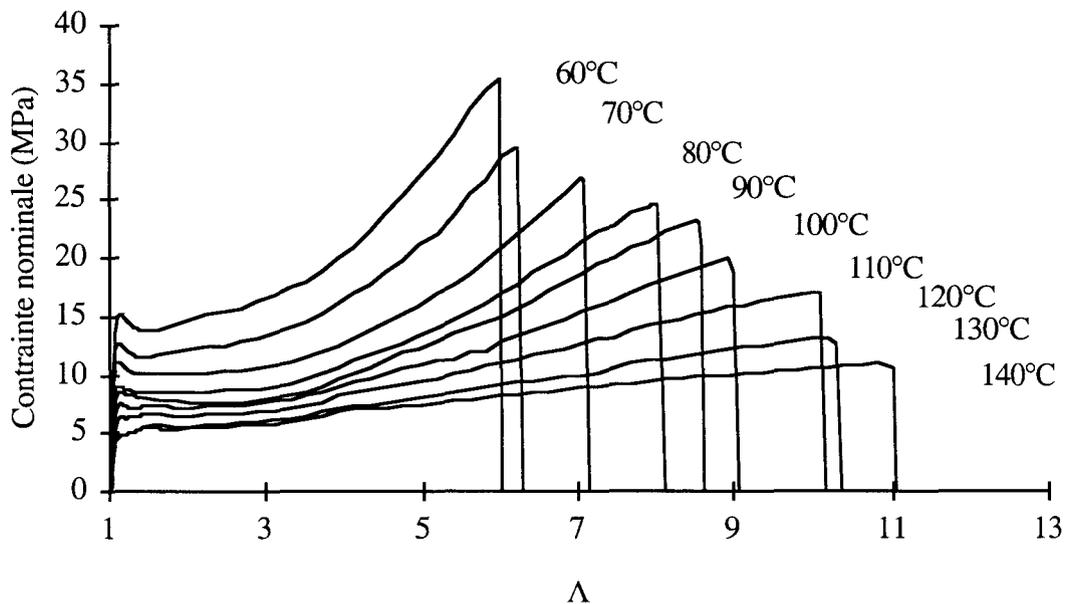


Figure 29 : Courbes de traction uniaxiale du DC-90

La contrainte au seuil d'écoulement est fortement influencée par la température d'étirage pour les deux copolymères. Cette dépendance en température est présentée figure 30.

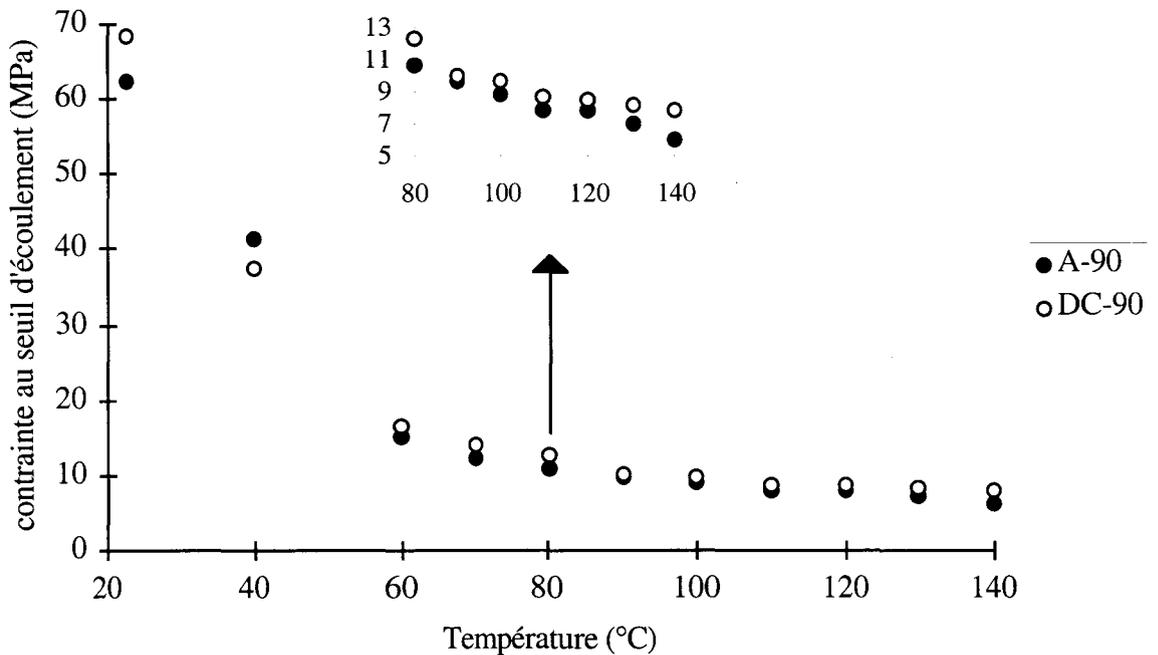


Figure 30 : Évolution de la contrainte au seuil d'écoulement avec la température (Chaque point est une moyenne de 5 mesures expérimentales, la barre d'erreur ne dépasse pas la taille du point)

La décroissance de la contrainte au seuil d'écoulement (σ_y) est rapide au voisinage de la température de la transition vitreuse ($T_g \approx 40^\circ\text{C}$) puis plus lente entre T_g et la fusion. Une singularité apparaît toutefois vers $110\text{-}120^\circ\text{C}$ sous la forme d'un plateau.

Cette invariance temporaire de σ_y vers $110\text{-}120^\circ\text{C}$ peut être attribuée à la relaxation viscoélastique α observée à 110°C . En effet, comme la plasticité résulte de l'activation thermique de glissements cristallographiques, la contrainte appliquée va diminuer avec l'augmentation de température grâce à l'affaiblissement des interactions moléculaires. Cependant les mobilités moléculaires dans la phase cristalline, notamment les

IV. Comportement mécanique de l'EVOH

mouvements rotationnels activés à 110°C vont pouvoir restaurer de façon continue les interactions H altérées par les défauts de plasticité de type dislocations et gêner le processus de glissement. Ces mobilités apportent ainsi une contribution additionnelle au potentiel de Peierls qui gouverne le glissement des dislocations. Lorsque la relaxation est franchie, pour des températures supérieures à 120°C, σ_y reprend sa décroissance normale avec la température.

IV.1.2 Température critique d'un changement structural

Un autre phénomène peu commun a été rapporté précédemment [1-3] dans le cas du copolymère A-90 : la pente de la zone de durcissement des courbes contrainte-déformation montre une très faible dépendance en température entre 90 et 120°C. Deux régimes de déformation différents semblent se produire, selon que la température d'étirage est supérieure ou inférieure à $T\alpha$.

Afin d'étudier ce comportement singulier, des échantillons de longueur 60 mm et de largeur 20 mm ont été déformés jusque $\lambda=4$ à différentes températures. Des éprouvettes haltères sont retaillées parallèlement à l'axe de traction pour être reprises à 70°C. La figure 31 représente la contrainte au seuil d'écoulement du second étirage en fonction de la température du premier étirage.

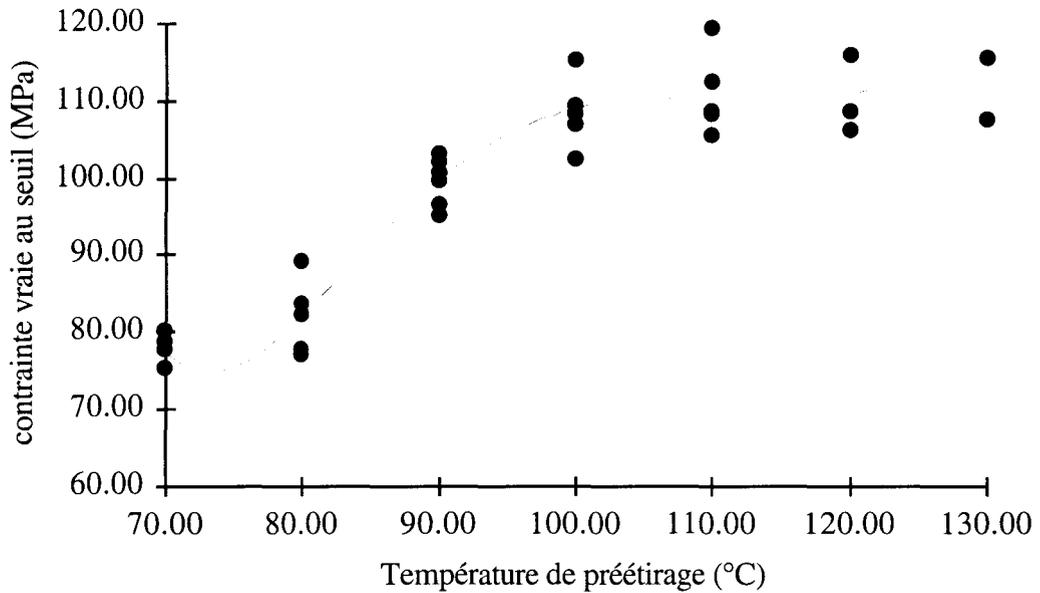


Figure 31 : Évolution de la contrainte au seuil d'écoulement du second étirage en fonction de la température du premier étirage pour le copolymère A-90

La contrainte au seuil d'écoulement augmente rapidement au-dessus de 80°C avant de plafonner au-delà de 110°C. Cette observation suggère que les échantillons ne présentent pas la même structure selon la température à laquelle a été réalisé le préétirage. Il existe une température critique voisine de 100°C, à partir de laquelle le matériau change de structure, la structure "hautes températures" étant plus dure que la structure "basses températures". Cette température critique très proche de la température de relaxation mécanique de la partie cristalline α suggère que l'activation des mobilités moléculaires dans la phase cristalline joue un rôle fondamental dans le changement structural.

IV.1.3 Présentation des courbes de contrainte-déformation vraie

La figure 32 présente les courbes contrainte vraie-déformation vraie ainsi que les coefficients de durcissement pour le copolymère A-90 étiré à 80°C et 130°C, c'est à dire deux températures situées de part et d'autre de la température critique.

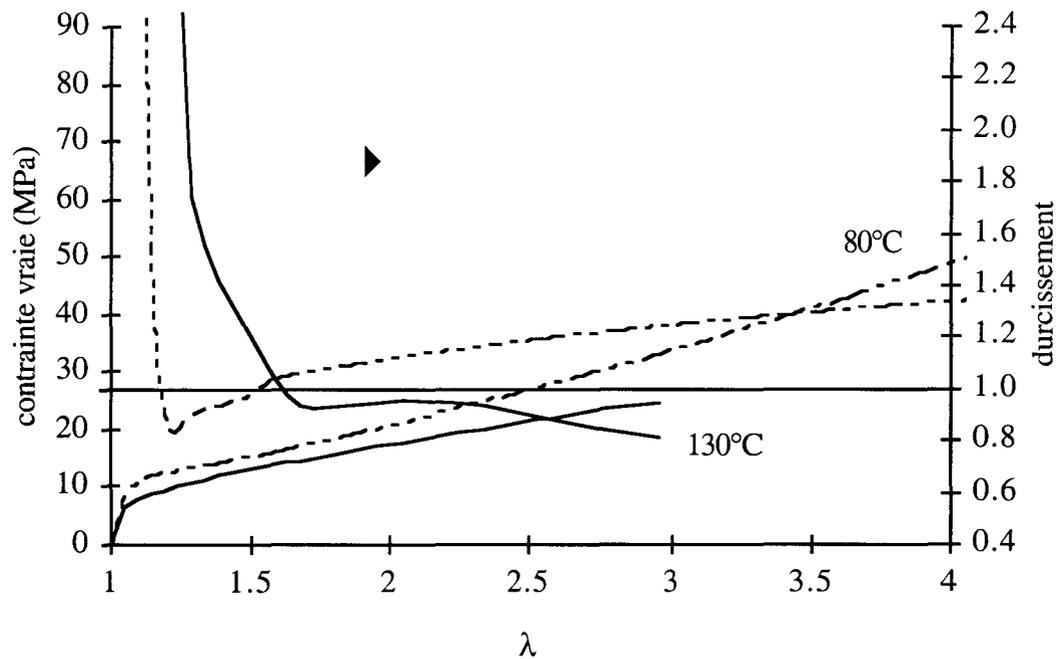


Figure 32 : courbe contrainte-déformation vraie
et coefficient de durcissement du copolymère A-90

Le coefficient de durcissement est défini par la relation suivante : $\gamma = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \lambda} \right)_{\lambda, T}$

La déformation est qualifiée d'instable lorsque γ est inférieur à 1 et s'accompagne de la formation d'une striction.

A 80°C, cette striction apparaît à un stade précoce de la déformation, soit $\lambda=1.2$, mais elle se stabilise dès $\lambda=1.6$.

A 130°C, le domaine de déformation correspondant à l'instabilité plastique est beaucoup plus large puisqu'il commence à $\lambda \approx 1.6$ et se prolonge au-delà de $\lambda = 3$. Des problèmes expérimentaux à cette température ne nous ont pas permis de pousser plus loin la déformation.

A 80°C, le matériau présente donc une striction très diffuse donnant rapidement lieu à une déformation homogène, alors qu'à 130°C la déformation est très hétérogène.

IV.2 Changement structural

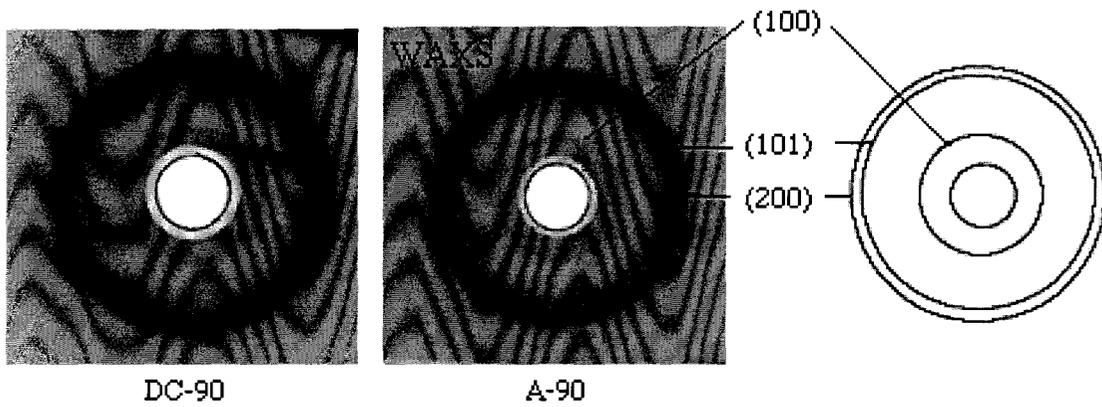
L'étude par diffraction des rayons X du changement structural des copolymères au cours de la déformation plastique a été menée afin de mieux comprendre leur comportement mécanique.

IV.2.1 Étude par diffraction des rayons X

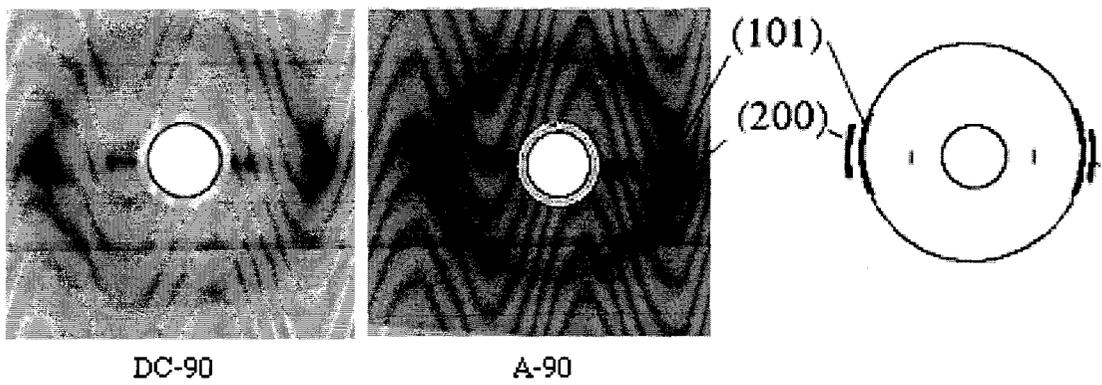
IV.2.1.a) Mise en évidence d'une structure mésomorphe induite par déformation

Une étude antérieure en diffraction des rayons X [1-4] a montré une désorganisation de la phase cristalline à basse température d'étirage. La figure 33 montre l'évolution des clichés WAXS avec l'étirage et la température pour les deux EVOHs A et DC.

EVOH non étiré (forme monoclinique)



EVOH étiré à $T=150^{\circ}\text{C}$ à $\lambda=6$



EVOH étiré à $T=80^{\circ}\text{C}$ à $\lambda=6$

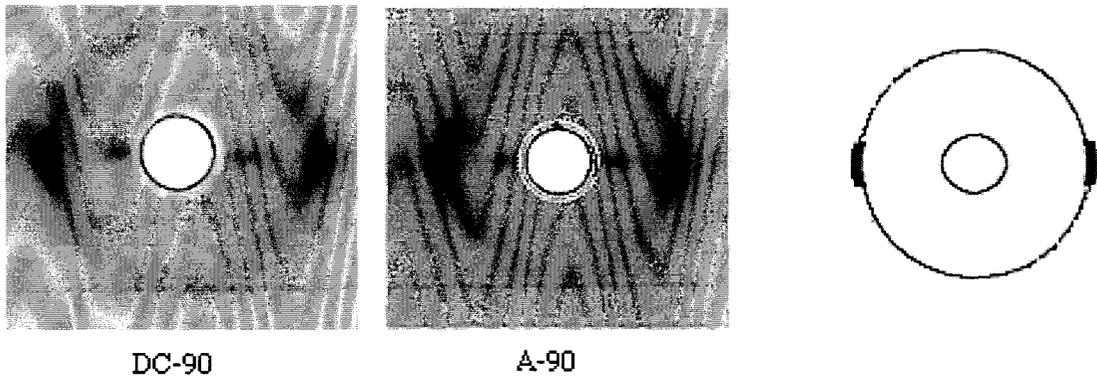


Figure 33: Clichés de diffraction d'un EVOH étiré à 150°C et 80°C à $\lambda=6$

Étirés à 150°C jusqu'à $\lambda=6$, les deux copolymères DC-90 et A-90 développent une très forte orientation des chaînes dans l'axe de traction comme l'indique la concentration sur l'équateur des trois réflexions principales de type (h0l). Il est rappelé que l'axe de chaîne est l'axe cristallographique b. Ce réarrangement conformationnel se fait en conservant la maille cristalline monoclinique des matériaux originaux. Il en est tout autrement pour l'étirage à 80°C qui donne lieu à une transformation radicale des deux réflexions (200) et (101) en une seule tache équatoriale. En outre, la réflexion (100) disparaît totalement. Dans ce cas, la déformation plastique et l'orientation moléculaire s'accompagnent d'une modification de la phase cristalline.

La figure 34 montre les profils d'intensité équatoriaux du A-90 étiré à 80°C à différents taux de déformation. Il apparaît que l'extinction de la raie (100) et la transformation des deux raies (200) et (101) se produit pour $\lambda \geq 3$. La largeur à mi hauteur de l'unique raie de diffraction équatoriale est de l'ordre de 2°, ce qui correspond à un ordre paracristallin voire mésomorphe. La création d'un désordre de type amorphe est d'autant moins plausible que la température de 80°C à laquelle est réalisée la déformation est bien supérieure à la transition vitreuse, ce qui permet amplement au matériau de se réorganiser en cours de déformation. Par ailleurs les travaux antérieurs [4] ont montré que l'ordre cristallin était conservé dans la direction de l'étirage à en juger par la préservation des différentes strates de diffraction dans la structure de fibre.

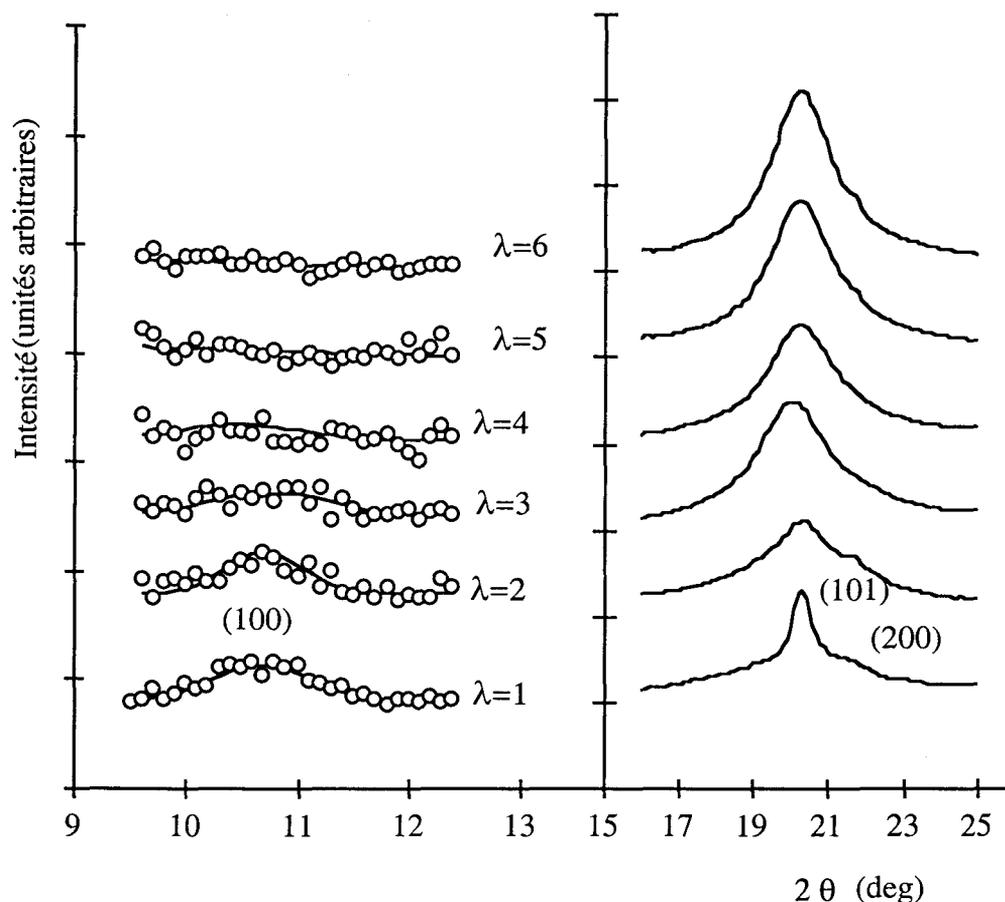


Figure 34: Évolution du profil d'intensité équatorial du A-90
avec le taux de déformation à 80°C

Une étude de diffraction aux petits angles a été menée en parallèle. Le changement des clichés SAXS à 80°C avec la déformation est présenté figure 35. L'anneau unique caractéristique de l'empilement régulier de lamelles cristallines et de couches amorphes se concentre d'abord sur l'équateur à $\lambda=1.4$, puis disparaît progressivement avec l'augmentation du taux de déformation. Aucune diffraction n'apparaît plus pour $\lambda=3$.

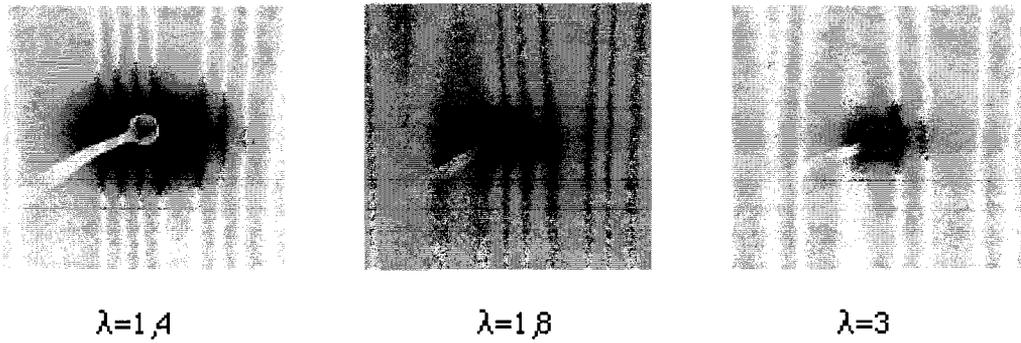


Figure 35 : Clichés SAXS du A-90 étiré à 80°C à différents taux de déformation

Par souci de comparaison, la figure 36 montre les clichés SAXS correspondant aux clichés WAXS de la figure 33. Tout comme le A-90, le DC-90 perd sa diffraction SAXS à 80°C pour $\lambda=6$, parallèlement au changement structural de la phase cristalline. Par contre, à 150°C, les deux matériaux montrent une très intense diffraction SAXS sur le méridien qui caractérise la structure fibrillaire.

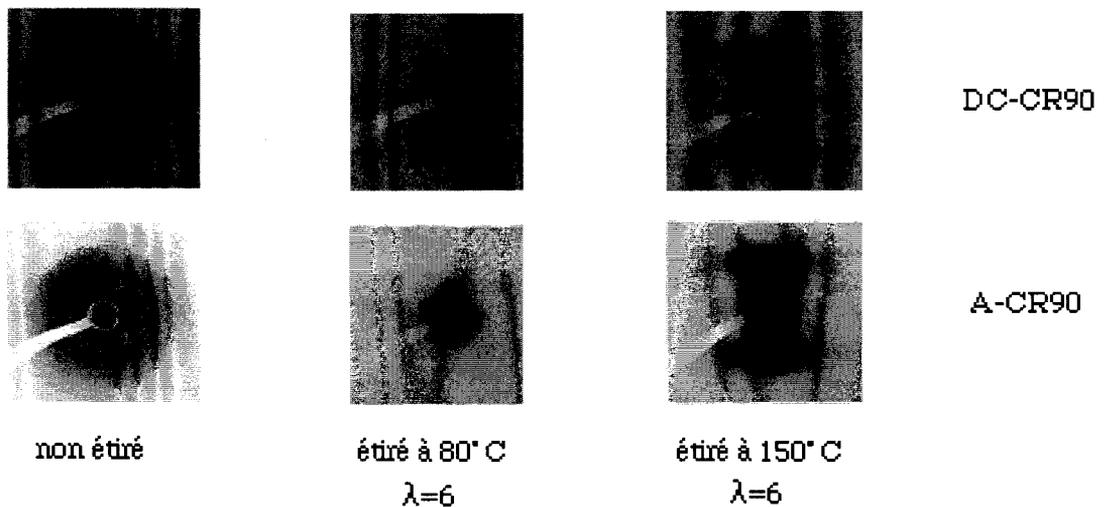


Figure 36 : Clichés SAXS des deux EVOH étiré à $\lambda=6$ à différentes températures

Compte tenu que c'est la différence de densité électronique entre la phase amorphe et la phase cristalline qui est à l'origine du phénomène de diffraction aux petits angles, la disparition de la diffraction SAXS à 80°C peut être due à une densité de la phase

mésomorphe plus faible que celle du cristal monoclinique et proche de celle de la phase amorphe. Ce point sera discuté quantitativement ultérieurement.

IV.2.1.b) Domaine d'existence de la structure mésomorphe

La structure mésomorphe apparaît donc lorsque le matériau est étiré à basse température (80°C) pour des taux de déformation supérieurs à 3. Afin de déterminer la gamme de températures qui permet la formation de cette nouvelle phase, un échantillon a été étiré à $\lambda=4$ à différentes températures. L'évolution des profils d'intensité est présentée figure 37.

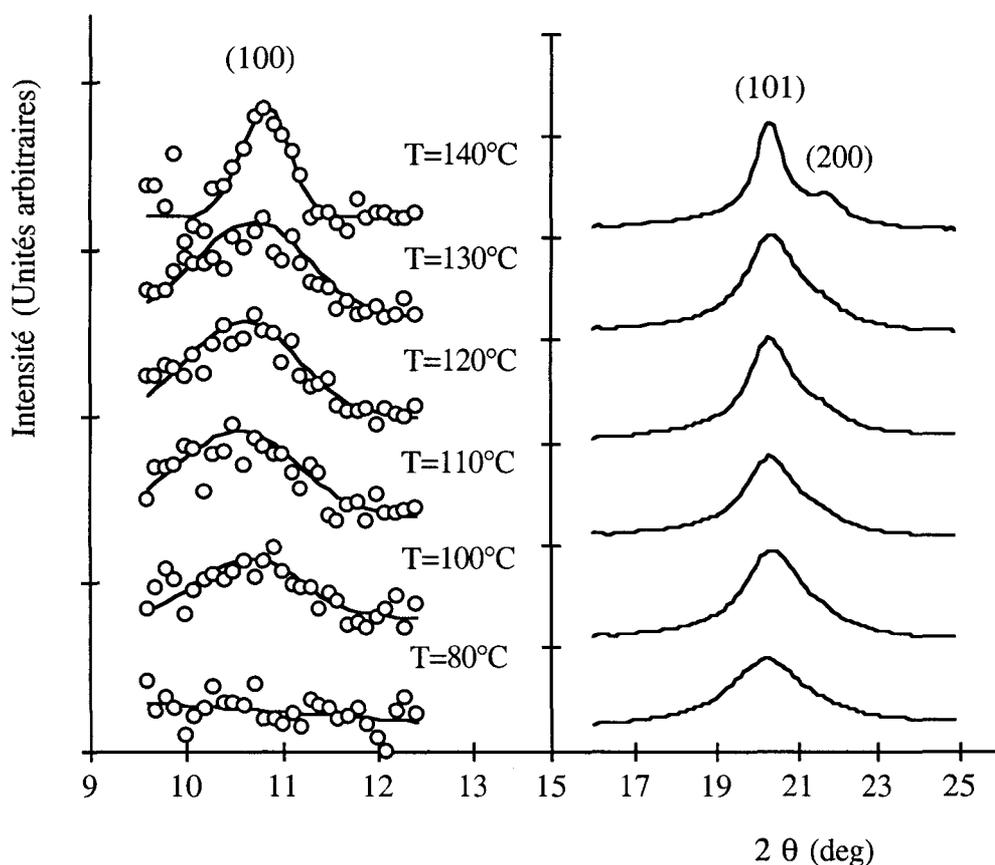


Figure 37 : Évolution des profils de diffraction équatoriaux du A-90 étiré à $\lambda=4$ à différentes températures

La réflexion (200) n'est plus discernable au-dessous de 110°C et la (101) s'élargit de manière continue avec la chute de température. Au-dessus de 110°C, la structure reste monoclinique pour $\lambda=4$. La réflexion (100) semble disparaître totalement pour $T < 110^\circ\text{C}$, ce qui suggère une transformation partielle dans le domaine 110-100°C.

IV.2.1.c) Caractère métastable de la transition : recuit de la structure mésomorphe

La structure mésomorphe se forme donc à des températures inférieures à 110°C pour des taux de déformation supérieurs à 3. Il semble qu'il existe une température critique à partir de laquelle la structure mésomorphe n'est plus stable. La figure 38 montre les diffractogrammes d'échantillons A-90 recuits non contraints à différentes températures après étirage à 80°C.

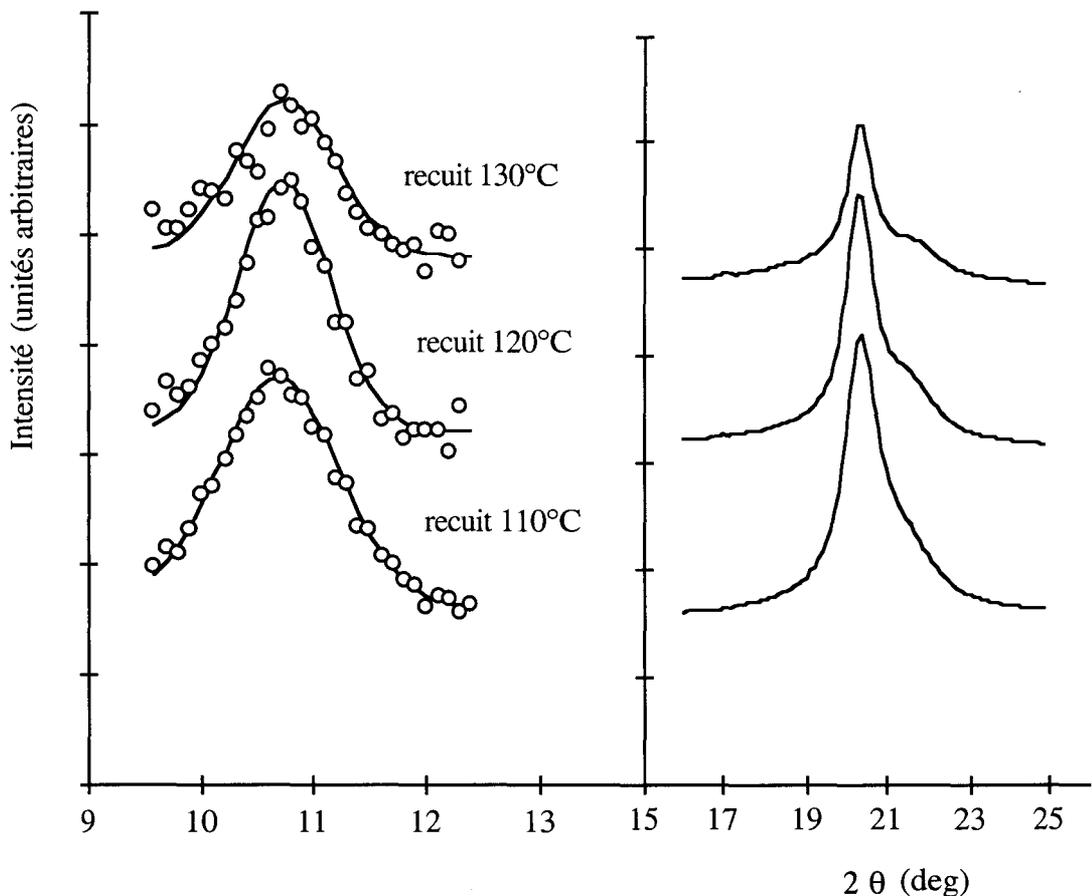


Figure 38 : Évolution des profils de diffraction équatoriaux du A-90 étiré à $\lambda=4$ en fonction de la température de recuit (1 min)

Les réflexions (200) et (100) absentes après étirage réapparaissent à partir de 110°C et sont parfaitement restituées à 120°C. Les recuits réalisés au-dessus de 110°C qui régénèrent ainsi la phase cristalline monoclinique permettent de caractériser la limite de stabilité de la phase mésomorphe.

IV.2.2 Étude par analyse enthalpique différentielle

La diffraction X a montré qu'une structure mésomorphe est induite par déformation à 80°C. L'analyse enthalpique différentielle apporte ici des éléments complémentaires de caractérisation.

IV.2.2.a) Mise en évidence d'une structure mésomorphe induite par déformation

Les thermogrammes du A-90 étirés à 80°C à différents taux de déformation présentés figure 39 montrent une modification significative de l'allure des courbes de fusion pour des taux de déformation supérieurs à 4.

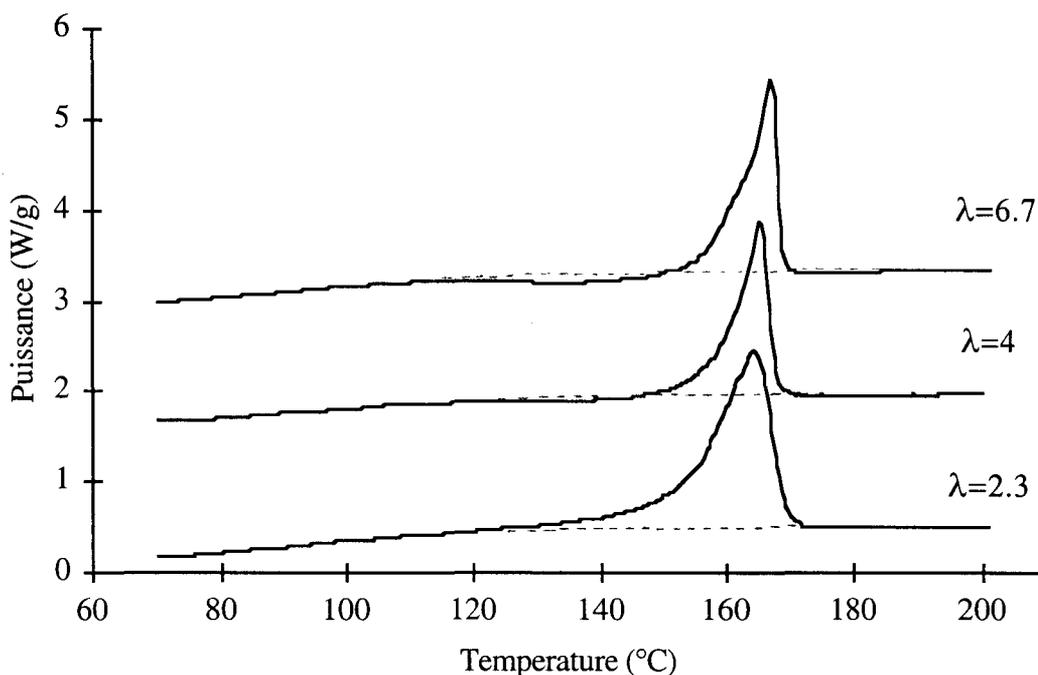


Figure 39 : Thermogrammes du A-90 étiré à 80°C à différents taux de déformation

Avant le pic de fusion situé à 165°C, un exotherme apparaît entre 110°C et 150°C, pour $\lambda \geq 4$. Le début de cet exotherme coïncide avec la température de relaxation mécanique de la phase cristalline du matériau ($T\alpha$), ce qui suggère une réorganisation de la partie cristalline grâce à l'activation de mobilités moléculaires dans cette phase. De plus, le caractère exothermique de la transition est en faveur d'un changement de phase vers un état thermodynamiquement plus stable ou plus ordonné.

La relaxation mécanique α à laquelle on attribue la réorganisation structurale n'est cependant pas une transition thermodynamique. Elle ne peut donc pas être directement responsable du phénomène exothermique mais elle est très certainement son précurseur.

IV.2.2.b) Domaine d'existence de la structure mésomorphe

Le phénomène de transition de phase n'est pas une caractéristique du copolymère A. Les thermogrammes du copolymère DC étiré à $\lambda=6$ présentés sur la figure 40 montrent aussi clairement la présence d'un exotherme à 80°C mais pas à 140°C.

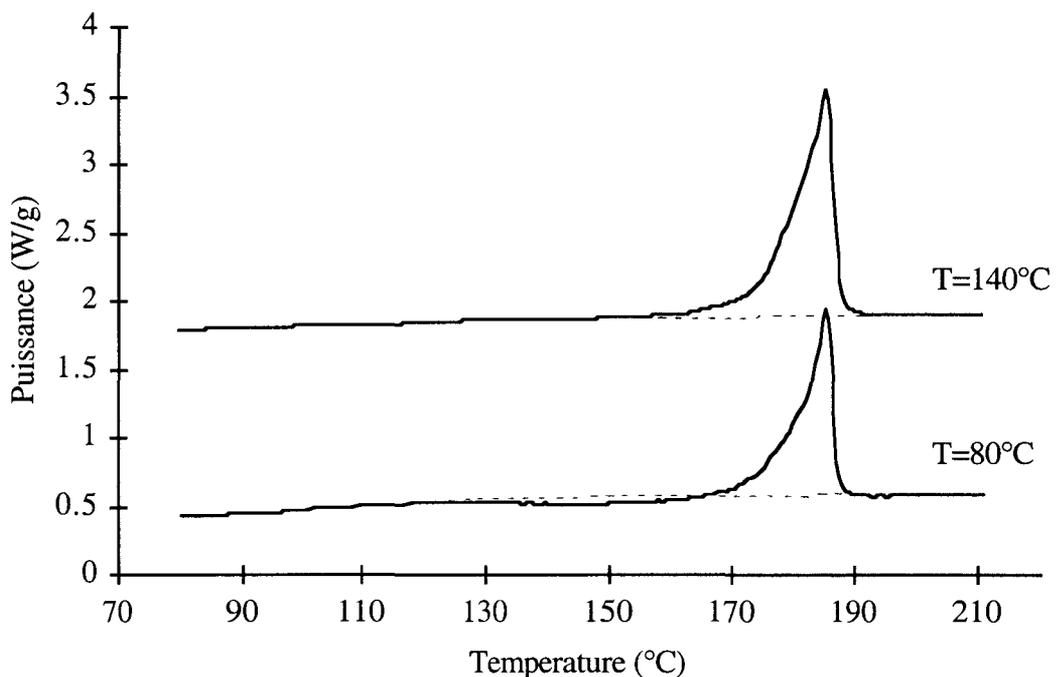


Figure 40 : Thermogrammes du DC-90 étiré à $\lambda=6$ à différentes températures

L'exotherme de l'échantillon étiré à 80°C à $\lambda=6$ qui révèle la réorganisation de la phase mésomorphe en une phase cristalline plus ordonnée, est cependant moins marqué que pour le copolymère A dans des conditions d'étirage équivalentes. Ce phénomène est en partie dû au large endotherme de vaporisation de l'eau situé entre 80°C et 110°C. Le copolymère DC est en effet beaucoup plus sensible à l'eau que le copolymère A à cause de sa concentration plus élevée en alcool vinylique. Le traitement de séchage s'avère ne pas être assez efficace pour éliminer toute l'eau absorbée et fortement complexée. Néanmoins, les données d'analyse enthalpique différentielle du copolymère DC confirment que le désordre induit par déformation est une caractéristique générale des EVOHs riches en alcool vinylique.

IV.2.3 Structure mésomorphe induite par trempe

Des expériences de trempe ont été réalisées pour tenter d'induire la phase mésomorphe à l'état isotrope. En considérant que la température de relaxation mécanique de la phase cristalline ($T\alpha$) doit constituer un paramètre clé dans le processus de réorganisation des copolymères, les trempes ont été réalisées sous cette température afin d'obtenir une structure métastable mais au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) pour ne pas "amorphiser" le matériau.

IV.2.3.a) Structure de l'EVOH trempé

Le caractère mésomorphe du copolymère A trempé peut se vérifier par diffraction des rayons X et par analyse enthalpique différentielle.

Le cliché aux grands angles de l'échantillon trempé à 60°C présente un unique anneau de diffraction qui correspond tout à fait à une structure mésomorphe (figure 41).

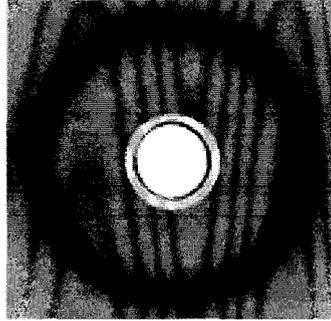


Figure 41 : Clichés WAXS du copolymère A trempé dans de l'eau à 60°C

L'analyse enthalpique différentielle du copolymère A trempé à 60°C révèle la présence d'un exotherme sur la plage 110-130°C indiquant la réorganisation de la phase mésomorphe (Figure 42). Le thermogramme du copolymère A trempé à 0°C, c'est à dire sous T_g , montre une amorphisation partielle du matériau, comme l'indique le pic de recristallisation juste au dessus de T_g ainsi que l'absence de l'exotherme entre 110 et 130°C. Le polymère trempé à 0°C est plutôt constitué de petits cristaux imparfaits qui peuvent se perfectionner en cours de chauffe.

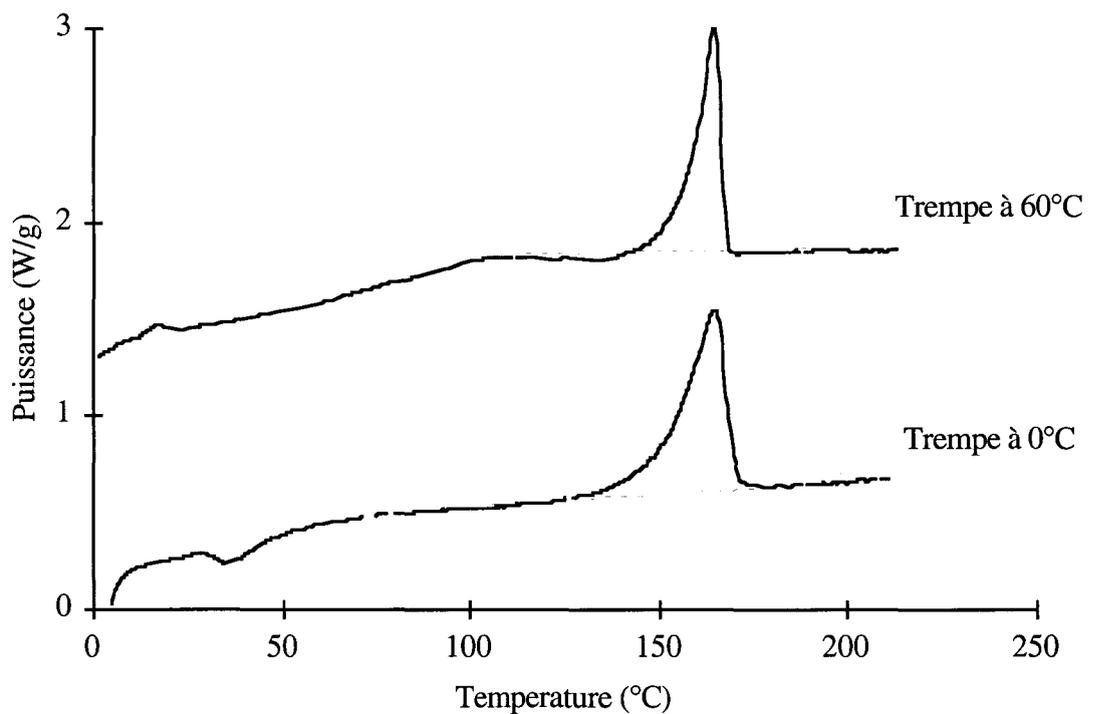


Figure 42 : Thermogrammes du copolymère A trempé dans de l'eau à 60°C et 0°C

IV.2.3.b) Traction du copolymère A trempé

La trempe a permis d'obtenir un matériau sous forme mésomorphe à l'état isotrope. La courbe contrainte-déformation nominale du copolymère A sous forme mésomorphe étiré à 80°C est comparée sur la figure 43 à celle du A-90 monoclinique.

La contrainte au seuil d'écoulement du matériau monoclinique est plus élevée que celle du matériau mésomorphe. La forme métastable moins ordonnée et moins compacte est plus ductile. Mais à partir de $\lambda=3$, les deux formes du copolymère A s'étirent de façon similaire : la structure monoclinique subit une transition de phase qui la change en forme mésomorphe par déformation à 80°C.

La fracture prématurée de l'échantillon mésomorphe est due à la difficulté de préparation d'échantillons d'épaisseur parfaitement uniforme par trempe; ceci nécessite de préparer des films beaucoup plus fins que les films d'origine (40 μm par rapport à 230 μm).

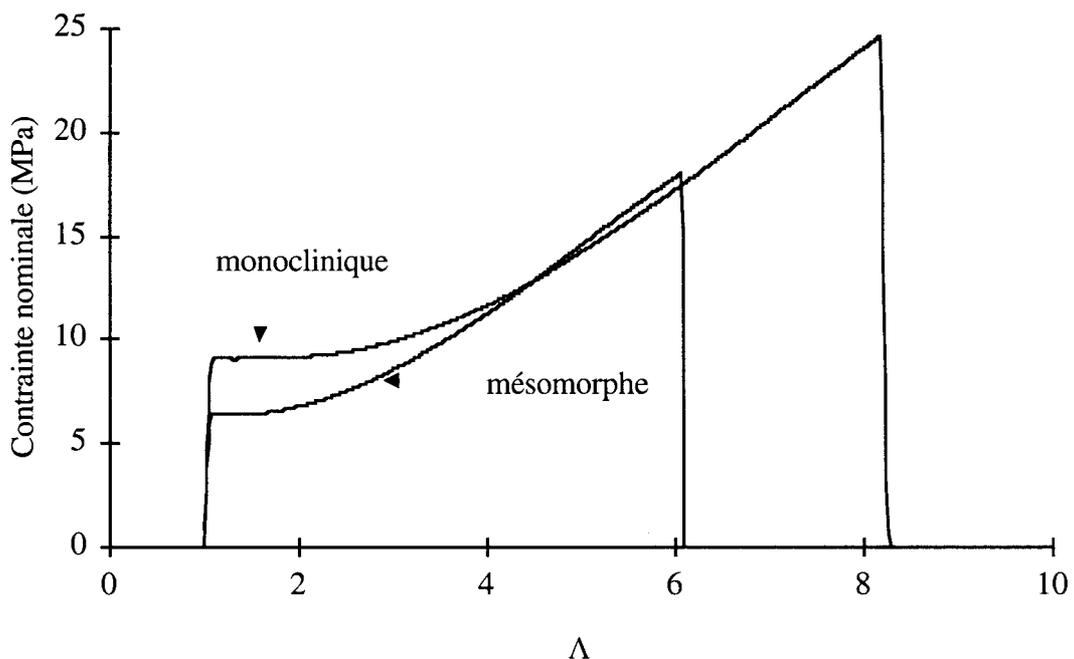


Figure 43 : Traction du copolymère A sous ses formes monoclinique et mésomorphe

IV.2.4 Modèle cristallographique de la phase mésomorphe

Une structure possible de la phase mésomorphe compatible avec la diffraction X est présentée figure 44 en comparaison avec la maille cristallographique mère monoclinique.

Le principal changement entre les structures monoclinique et mésomorphe réside dans l'orientation aléatoire des liaisons H autour de l'axe des chaînes, empêchant ainsi la construction d'une structure en feuillets comme c'est le cas dans la maille monoclinique. On peut envisager qu'une forte concentration de défauts conformationnels se trouve piégée lors de la solidification rapide. La distribution aléatoire des groupes hydroxyles favorise alors une organisation des chaînes dans un arrangement de type hexagonal où les proches voisins sont à égale distance. Les plans cristallographiques (101) et (200) de la maille mère deviennent équivalents, et engendrent une réflexion X unique.

La densité de la phase mésomorphe que l'on peut estimer à partir du modèle de la figure 44b est de $\rho_{\text{més}}=1.29$. Cette valeur est très proche de la densité de l'amorphe, $\rho_{\text{a}}=1.25$, alors que la densité de la phase monoclinique est beaucoup plus élevée, $\rho_{\text{mono}}=1.35$. Ce résultat permet d'expliquer parfaitement l'absence de diffraction en SAXS.

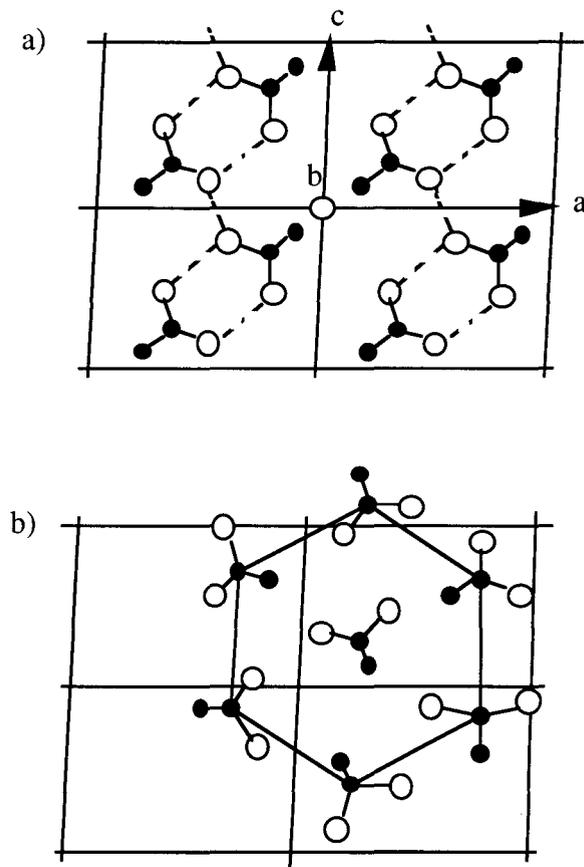


Figure 44 : Modèle structural pour la phase mésomorphe

a) structure monoclinique de Bunn [5]

b) structure mésomorphe

IV.2.5 Équivalence Température critique-Température de relaxation cristalline

La structure mésomorphe est induite par déformation pour une température inférieure à 110°C. Cette température critique se confond avec la température de relaxation cristalline ce qui suggère que la mobilité des chaînes cristallines joue un rôle dans le processus de transformation de phase. Il est d'ailleurs possible de comprendre la difficulté d'obtention de la phase mésomorphe par trempe. Entre les deux types de structures la position des chaînes est peu affectée, c'est la distribution des liaisons H

qui est essentiellement modifiée. Si la vitesse de refroidissement n'est pas assez rapide, les chaînes peuvent se réarranger dans leur conformation "tout-trans" la plus stable avant de s'immobiliser lorsque la température descend sous la température de relaxation cristalline, $T_{\alpha} \approx 110^{\circ}\text{C}$. En effet, pour des vitesses de refroidissement de 40 et $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la température au pic de recristallisation (T_c) est respectivement de 135 et 118°C . Mais il est par ailleurs indispensable de stopper le refroidissement rapide avant T_g pour éviter une immobilisation trop rapide des chaînes qui pourrait entraîner la solidification à l'état amorphe.

IV.2.6 Mécanismes régissant le changement de phase

Si la plasticité des polymères semi-cristallins peut s'interpréter en terme de glissement de chaîne [6-7], un changement de phase est souvent dû à un glissement transverse, c'est à dire un glissement normal à l'axe des chaînes. Un tel mécanisme peut en effet modifier l'arrangement moléculaire dans le plan de base du réseau cristallin sans changer de façon significative l'ordre longitudinal qui est gouverné par l'architecture et la conformation moléculaire. Néanmoins, le glissement transverse suivant C ou \bar{C} nécessite des contraintes de cisaillement critique plus élevées que le glissement de chaîne suivant \bar{D} car le vecteur de Burgers est plus grand. Or il se trouve que la transformation de phase se produit pour un taux de déformation de l'ordre de $\lambda=3$ pour lequel le niveau de contrainte est nettement supérieur à la contrainte au seuil d'écoulement pour laquelle se déclenche le glissement de chaîne. C'est le déplissement de chaînes qui provoque un durcissement permettant ainsi d'atteindre la contrainte de cisaillement résolue du glissement transverse. Mais nous avons pu constater que la structure mésomorphe peut être induite à 120°C pour $\lambda=6$ [4], c'est à dire pour une très forte orientation moléculaire. Le glissement transverse ne peut se réaliser dans ce cas, la direction de glissement étant perpendiculaire à la contrainte principale.

IV. Comportement mécanique de l'EVOH

Comme alternative, on peut alors imaginer que le changement de phase résulte d'une accumulation de défauts de plasticité lors du glissement de chaîne. Ces défauts de nature conformationnelle sont bloqués dans la structure cristalline à température inférieure à $T\alpha$, par suite du manque de mobilités mais aussi par l'existence de puits de potentiels de la phase mésomorphe. Un tel processus peut rendre compte de la distribution aléatoire des liens H autour de l'axe des chaînes et permet une réorganisation suivant un réseau hexagonal. La densité de défauts nécessaire à l'écoulement plastique n'est certainement pas suffisante pour provoquer un changement de phase. Et c'est seulement l'accumulation de défauts piégés au cours de l'écoulement qui peut l'engendrer. Les premiers stades de l'apparition de la structure mésomorphe sont toutefois difficilement observables car la raie (101) de la maille monoclinique est pratiquement confondue avec la raie unique de la maille hexagonale. Cette seconde hypothèse est en parfait accord avec l'existence d'une température critique de stabilité de la phase mésomorphe qui se confond avec la relaxation mécanique cristalline. En effet, au-dessus de $T\alpha$, la température est suffisante pour activer les mobilités dans le cristal et faire disparaître les défauts conformationnels. Le cristal peut alors adopter la structure monoclinique stable.

IV.3 Caractère général de la transition ordre-désordre

Des transitions de phase ont également été rapportées dans d'autres polymères semi-cristallins notamment le polypropylène isotactique (iPP).

Porter et ses collaborateurs [8-11] ont étudié de manière détaillée les changements de phase ordre-désordre induits par déformation en compression uniaxiale du iPP. Une forme cristalline qualifiée de smectique apparaît lorsque la déformation est réalisée en dessous de 70°C. Saraf et al [9-12] observent en diffraction des rayons X un élargissement, comme dans le cas de l'EVOH, et un déplacement, avec le taux de déformation, des raies cristallines caractéristiques de la phase monoclinique α du iPP

(figure 45). L'analyse enthalpique différentielle réalisée sur des échantillons déformés au-dessous de 70°C montre également la présence d'un exotherme commençant à 70°C et révélateur d'une réorganisation de la phase métastable désordonnée dans la phase stable originelle monoclinique (figure 46).

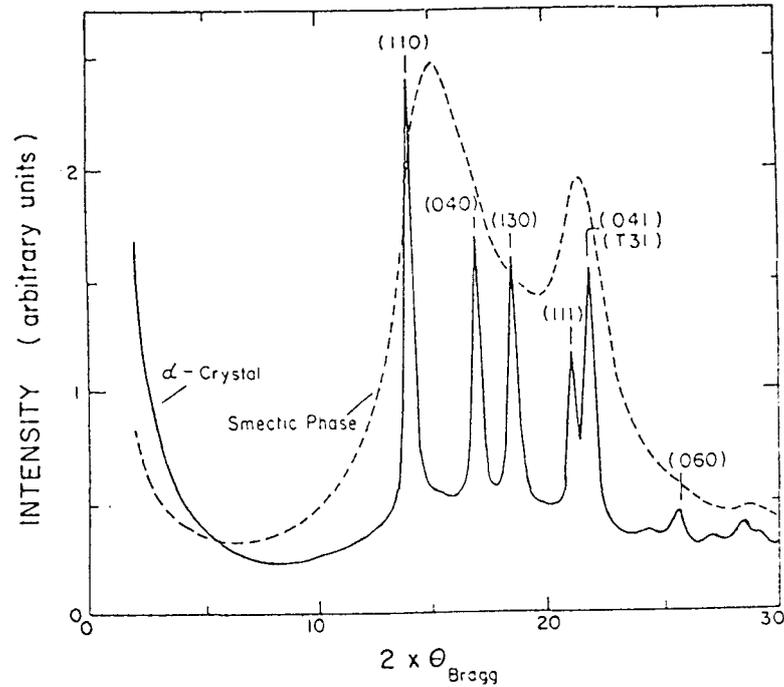


Figure 45 : diffractogramme du iPP sous forme monoclinique et smectique [11]

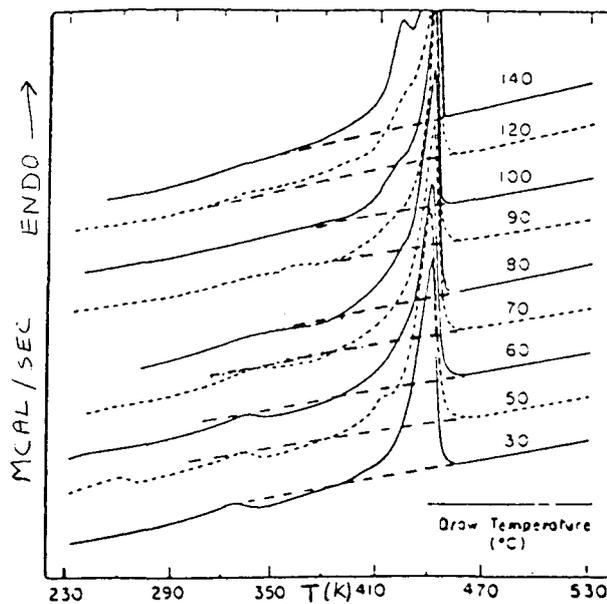


Figure 46 : Thermogrammes du iPP étiré au-dessous de 70°C [12]

La forme smectique du iPP peut également être obtenue par trempe comme pour l'EVOH. Caldas et ses collaborateurs [13] ont obtenu, par exemple, la phase smectique par trempe dans un bain 'CO₂+acétone' à -78°C. L'analyse enthalpique différentielle révèle en effet la présence d'un exotherme précédant la fusion, et la diffraction des rayons X montre un élargissement des raies de la forme α monoclinique. D'autres auteurs comme Fichera et Zannetti [14] ont également étudiés la forme smectique induite par trempe du iPP.

Des recuits réalisés sur du iPP smectique, notamment par Vittoria [15-17] révèlent une restauration de la forme originelle monoclinique pour des températures supérieures à 70°C. En effet, l'exotherme indicatif du changement de phase disparaît, ce qui confirme par ailleurs la température limite de stabilité de la phase mésomorphe.

Des études similaires ont été menées sur le poly (éthylène téréphthalate) (PET). Parravicini et al [18] observent par diffraction des rayons X et analyse enthalpique différentielle qu'un recuit réalisé au dessus de 80°C, sur un échantillon sous forme mésomorphe, restaure la phase triclinique stable du PET.

Il a également été rapporté l'existence d'une structure mésomorphe induite par trempe dans du polyamide 6 (PA6) [19]. Cette nouvelle forme présente une ductilité accrue par rapport à la forme stable du PA6 obtenue par recuit [20]. Selon Ziabicki [19], la structure est de type hexagonale avec une répartition aléatoire des liens H autour de l'axe des chaînes. Cependant cette forme cristalline notée β ne fait pas l'unanimité comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent.

Le chapitre suivant s'attache à décrire avec plus de précisions les changements structuraux apparaissant dans le PA6 avec les conditions de sollicitation.

☞ Le comportement mécanique des EVOHs dépend fortement de la température d'étirage. Un changement structural apparaît au cours de la déformation plastique au-dessous d'une température critique de 110°C.

☞ La diffraction X montre l'apparition d'une phase désordonnée pour les EVOHs étirés au-dessous de 110°C. Les deux réflexions principales (101) et (200) caractéristiques de la phase monoclinique des EVOHs se transforment en une tache équatoriale unique. La phase mésomorphe se caractérise aussi par une absence de diffraction SAXS.

☞ Cette phase induite par déformation à des températures inférieures à 110°C pour des $\lambda > 3$ se retransforme dans la structure stable monoclinique par recuit au-dessus de 110°C. L'analyse enthalpique différentielle des échantillons sous forme mésomorphe révèle par ailleurs la présence d'un exotherme de réorganisation précédant la fusion.

☞ La structure mésomorphe peut également être induite par trempe dans de l'eau à 60°C. Ceci met en relief le rôle des mobilités moléculaires dans le cristal.

☞ Une structure de type hexagonale a été proposée pour la phase mésomorphe. Cette structure est en accord avec la réflexion X unique et l'absence de diffraction SAXS.

☞ Une interprétation du changement de phase a été proposée en termes d'accumulation de défauts de plasticité lors de l'activation du glissement cristallin.

[1] R.Séguéla, K.Djezzar, J.M.Lefebvre, Y.Germain

Am. Soc. Mech. Eng., Appl. Div., 1995, **203**, pp 115-127

Mechanical and structural behavior of an ethylene-vinyl alcohol copolymer under tensile drawing

[2] Karina Djezzar, Thèse de l'université de Lille

N° d'ordre :1534, soutenue le 12 juillet 1995

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

[3] K.Djezzar, L.Penel, J.-M.Lefebvre, R.Séguéla, Y.Germain

Polymer, 1998, **39**, pp 3945-3953

Tensile drawing of ethylene/vinyl-alcohol copolymers :

1. Influence of the draw temperature on the mechanical behaviour.

[4] L.Penel, K.Djezzar, J.-M.Lefebvre, R.Séguéla, H.Fontaine

Polymer, 1998, **39**, pp 4279-4287

Tensile drawing of ethylene/vinyl-alcohol copolymers :

2 Investigation of the strain-induced mesomorphic structure

[5] C.W.Bunn

Nature, 1948, **161**, pp 929-930

Crystal structure of polyvinyl alcohol

[6] P.B.Bowden, R.J.Young

J. Mater. Sci., 1974, **9**, pp 2304-2051

Deformation mechanisms in crystalline polymers

[7] L.Lin, A.S.Argon

J. Mater. Sci., 1994, **29**, pp 294-323

Structure and plastic deformation of polyethylene

[8] S.Osawa, R.S.Porter

Polymer, 1994, **35**, pp 545-550

Uniplanar deformation of isotactic polypropylene :

2. Phase structure

- [9] R.F.Saraf, R.S.Porter
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 1985, **2(3-4)**, pp 85-93
Consideration on the structure of smectic polypropylene
- [10] R.F.Saraf, R.S.Porter
Polym. Eng. Sci., 1988, **28**, pp 842-851
A deformation induced order-disorder transition in isotactic polypropylene
- [11] R.F.Saraf, R.S.Porter
J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1988, **26**, pp 1049-1057
Deformation of semicrystalline polymers via crystal-crystal phase transition
- [12] R.F.Saraf
Polymer, 1995, **35**, pp 1359-1368
Planar and fibre textures induced in isotactic polypropylene on equibiaxial hydrostatic deformation
- [13] V.Caldas, G.R.Brown, R.S.Nohr, J.G.MacDonald, L.E.Raboin
Polymer, 1994, **35**, pp 899-907
The structure of the mesomorphic phase of quenched isotactic polypropylene
- [14] A.Fichera, R.Zannetti
Makromol. Chem., 1975, **176**, pp 1885-1892
Thermal properties of isotactic polypropylene quenched from the melt and annealed
- [15] F.D.Candia, R.Russo, V.Vittoria
J. Appl. Polym. Sci., 1987, **34**, pp 689-701
Mechanical behavior of quenched isotactic polypropylene crystallized by thermal and solvents treatments
- [16] V.Vittoria
J. Macromol. Sci., Phys., 1989, **B28**, pp 489-502
Effect of annealing on the structure of quenched isotactic polypropylene

[17] V.Vittoria

J. Mater. Sci., 1992, **27**, pp 4350-4354

Crystallinity of isotactic polypropylene films annealed from the quenched state

[18] L.Parravicini, B.Leone, F.Auriemma, G.Guerra, V.Petraccone, G.D.Dino,

R.Bianchi, R.Vosa

J. Appl. Polym. Sci., 1994, **52**, pp 875-885

Crystallization of poly(ethylene terephthalate) (PET) from the oriented mesomorphic form

[19] V.A.Ziabicki

Kolloid-Z Z. Polym., 1959, **167**, pp 132-141

Über die mesomorphe β form von polycapronamid und ihre umwandlung in die kristalline form α

[20] K.Hoashi, M.Kawasaki, R.Andrews

"Structure and properties of polymer films", R.Lenz and R.S.Stein. Eds, Plenum Press, New York, 1973

Morphological changes in nylon 6 and effect on mechanical properties

IV. Stress strain cycles

*Comportement mécanique
du PA6*

V. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DU PA6

V.1 Traction uniaxiale

V.1.1 Influence de la température

Les films de PA6 sont soumis à un étirage uniaxial dans la gamme de températures 80-200°C à une vitesse de traverse constante de 50 mm/min (vitesse initiale vraie $\dot{\epsilon} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). L'évolution des courbes nominales avec la température pour le PA6N-25 est présentée sur la figure 47.

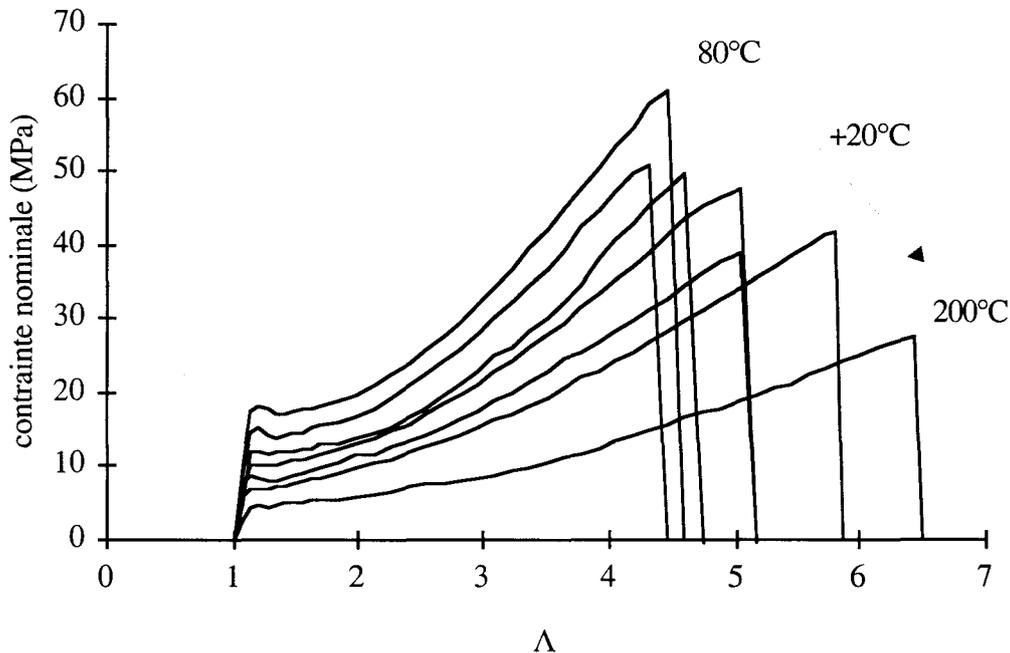


Figure 47 : Courbes de traction uniaxiale du PA6N-25

Aux faibles taux de déformation, $\Lambda < 1.2$, les courbes $\sigma = f(\Lambda)$ sont caractérisées par un seuil d'écoulement plastique fortement sensible à la température d'étirage. Cette dépendance en température est détaillée figure 48 qui montre la variation de la contrainte au seuil d'écoulement, σ_y , avec la température. La décroissance quasi monotone de σ_y témoigne d'une forte activation thermique de la plasticité. Un pseudo-

plateau de contrainte apparaît cependant vers 130-140°C. Ce plateau sera analysé de façon plus détaillée dans la suite de ce mémoire.

Les courbes $\sigma=f(\Lambda)$ (figure 47) sont aussi caractérisées par une zone d'écoulement et de consolidation difficilement dissociables. En effet, on assiste à une augmentation progressive du durcissement associé à une striction diffuse. Ainsi, on ne distingue pas sur ces courbes le domaine de propagation de striction, qui correspond à la transformation fibrillaire de la structure sphérolitique, du domaine de post-striction, associé à la déformation plastique homogène de la structure fibrillaire.

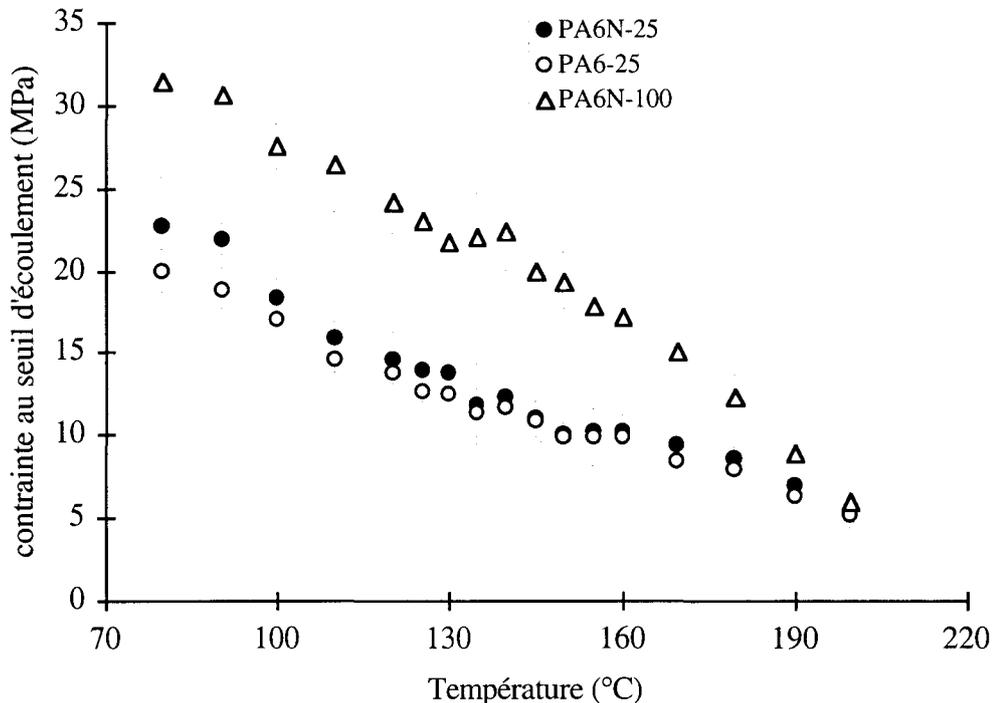


Figure 48 : Évolution de σ_y avec la température

Les films de PA6-25 montrent le même type de comportement en traction avec striction diffuse. Le PA6N-100 présente par contre au-delà de 120°C une striction très marquée constituée de larges bandes de cisaillement. Cette singularité sera décrite à la partie V-3. Cependant à taux de déformation équivalents, la contrainte est toujours plus

élevée pour le film PA6N-100 refroidi à 100°C que pour les deux films PA6-25 et PA6N-25 refroidis à 25°C comme le montre la figure 48. Ceci traduit une meilleure organisation du matériau refroidi plus lentement. A 200°C, c'est à dire en dessous de T_f , les 3 films présentent la même contrainte au seuil d'écoulement.

V.1.2 Comparaison des 3 phases cristallines

La structure d'origine est majoritairement β . Susceptible de se transformer par déformation plastique, il était nécessaire d'étudier le comportement des 2 autres formes cristallines du PA6, à savoir α et γ . Le protocole de préparation des différentes formes cristallines a été développé au chapitre III (III.1.2). A titre d'exemple, la figure 49 représente les courbes de traction à 120°C des films de formes cristallines majoritairement α et γ , en comparaison à celle du PA6N-25 de forme majoritairement β dont ils sont issus. Ces films seront désormais notés respectivement PA6 α et PA6 γ dans le reste du manuscrit.

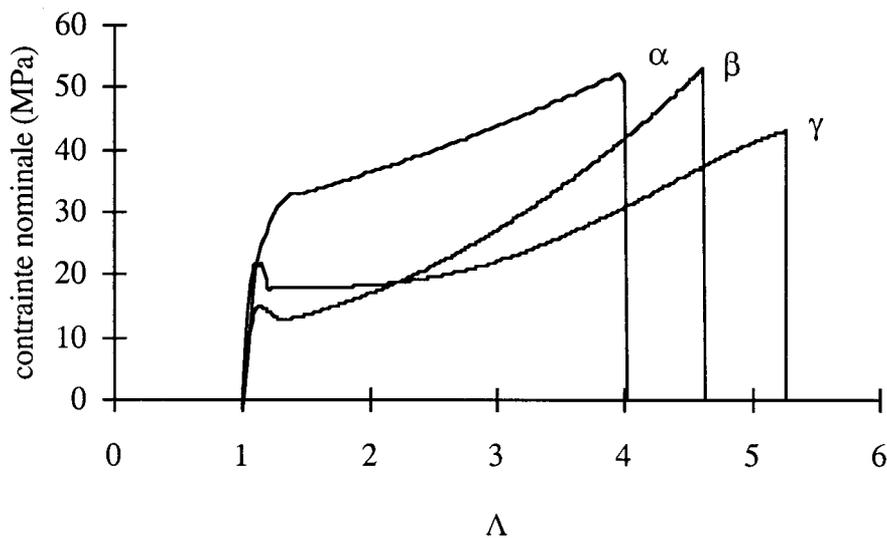


Figure 49 : Courbes de déformation des trois structures cristallines du PA6

Sur tout le domaine de déformation, la contrainte de traction de la forme α (PA6 α) la plus stable est toujours plus élevée que celle des formes β (PA6N-25) et γ (PA6 γ). Aucun crochet de traction n'apparaît au seuil d'écoulement de la forme α ce qui signifie que la déformation est homogène. La striction est effectivement extrêmement diffuse.

La structure β présente une déformation moins homogène. Elle est au départ la structure la plus ductile, mais on peut noter un durcissement beaucoup plus prononcé, de telle sorte qu'au-delà de $\Lambda=2.5$, c'est la structure stable γ qui présente le plus faible niveau de contrainte.

En résumé, l'allure des courbes de traction, l'évolution avec la température de σ_y et le comportement singulier de la forme β par rapport à α et γ suggèrent qu'un changement structural se produit dans la gamme de températures 120-160°C. Le chapitre suivant s'attache à examiner ce phénomène.

V.2 Changement structural

Une étude associant diffraction des rayons X (RX), analyse enthalpique différentielle (DSC) et spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée afin d'assurer un suivi des évolutions structurales induites mécaniquement et thermiquement.

V.2.1 Transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par voie thermique

V.2.1.a) Diffraction RX

La diffraction RX permet de déterminer les formes cristallines en présence, notamment la forme α qui possède une diffraction caractéristique. Les formes β et γ

ont certes une diffraction très voisine mais leur évolution au recuit permet de les distinguer. Rappelons qu'un recuit à 150°C modifie la forme β mais pas la forme γ (voir chapitre III). Le changement structural suggéré par l'étude des courbes de traction peut donc être suivi grâce à cette technique.

La diffraction par les RX de matériaux majoritairement β recuits à différentes températures révèle leur évolution structurale. La Figure 50 illustre le cas du PA6N-25.

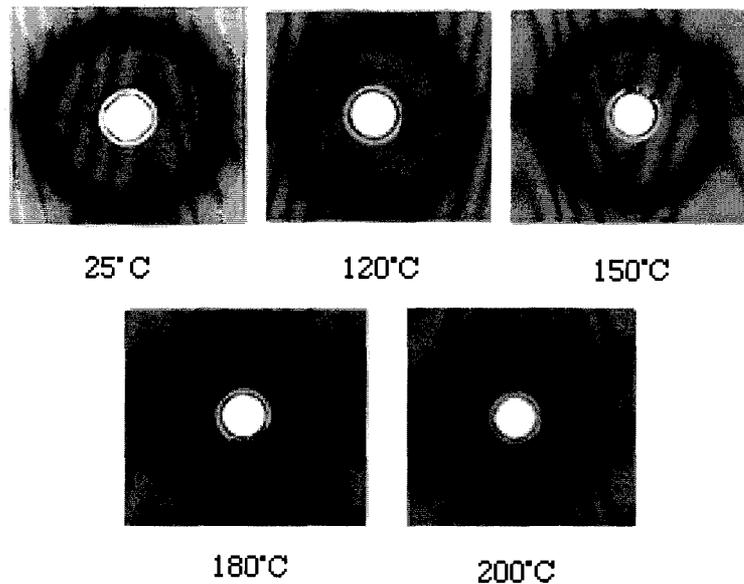


Figure 50 : Clichés de diffraction du PA6N-25 recuit 30 minutes
à différentes températures

La réflexion principale $(200) - (002) - (\bar{2}02)$ à $2\theta=21.5^\circ$ caractéristique de la phase pseudo-hexagonale β du PA6 se transforme au-delà de 120°C en deux réflexions à $2\theta=20.1^\circ$ et $2\theta=24.5^\circ$ caractéristiques de la forme α . A 180°C, les réflexions de la forme β sont désormais peu discernables. La forme β s'est totalement transformée en α à 200°C, mais la transition de phase commence dès 120°C.

V.2.1.b) Analyse enthalpique différentielle

La diffraction X a montré que la structure β métastable subit une transformation structurale par recuit. L'analyse enthalpique différentielle apporte quelques informations complémentaires.

Les thermogrammes des trois films de PA6 sous forme β , présentés précédemment à la figure 22 du chapitre III, montrent la présence d'un exotherme entre 140°C et 200°C révélateur du changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ déjà discuté. Afin d'analyser plus en détail cette transformation, la figure 51 présente simultanément le thermogramme du PA6N-100 et les clichés de diffraction de divers échantillons chauffés à 10°C/min jusqu'à une température T_n , puis refroidis à la même vitesse. Le changement de phase révélé par les deux anneaux de diffraction de la forme α situés de part et d'autre de l'anneau caractéristique de β n'apparaît qu'au-delà de 140°C donc juste après le début de l'exotherme. Le cliché de diffraction à 180°C indique que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est bien avancée. Cependant, le 2^{ème} anneau du triplet de diffraction observé sur ce cliché pourrait correspondre à des cristaux de forme γ . En effet, la diffraction de cristaux γ dans le film d'origine pourrait être noyée dans la raie intense β , et se révéler au fur et à mesure de la transformation de β en α . De plus, le thermogramme DSC de la figure 51 révèle un exotherme additionnel entre 180 et 200°C qui pourrait parfaitement refléter la transformation de γ en α . Ainsi, à 200°C, c'est l'anneau représentant la forme γ qui tend à disparaître au profit des anneaux de la forme α . Après fusion à 280°C, seule la phase α est observée, lors de la recristallisation au refroidissement à 10°C/min.

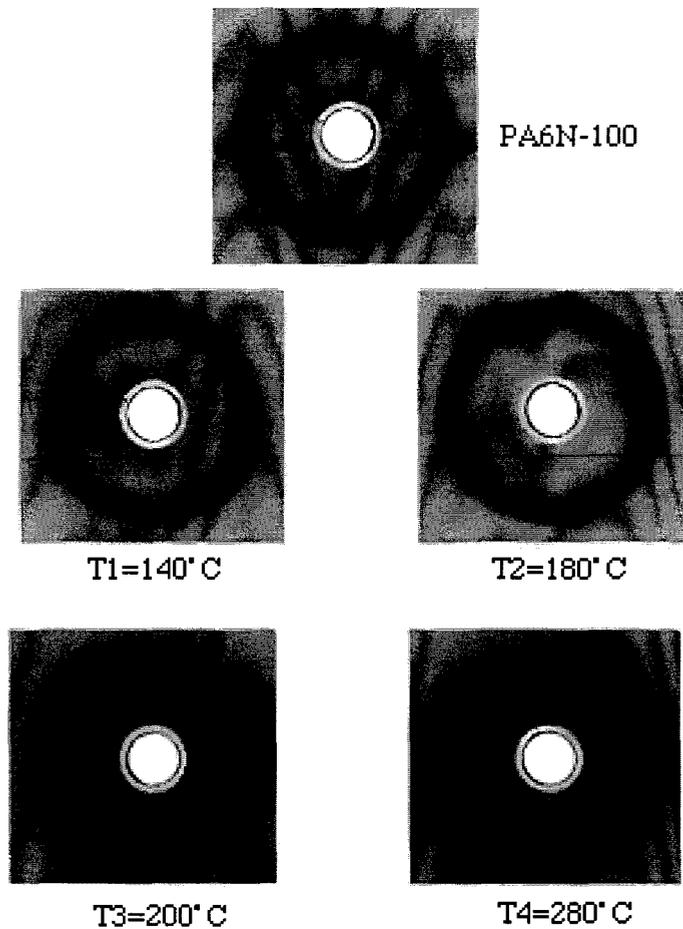
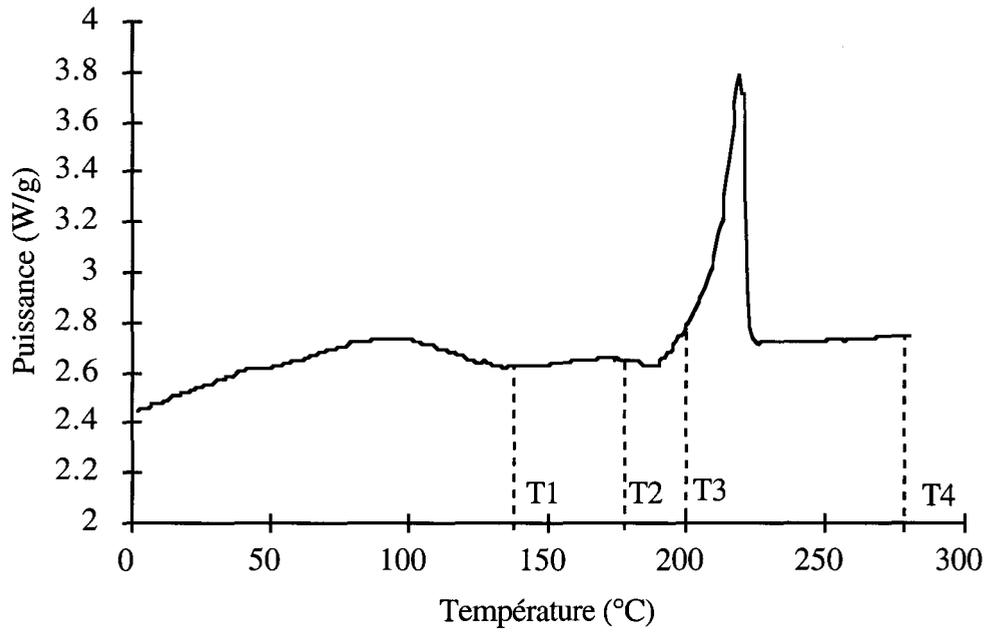


Figure 51 : thermogramme du PA6N-100 et clichés de diffraction correspondant à différentes températures

(les clichés sont enregistrés à T ambiante après refroidissement à 10°C/min)

V.2.1.c) Spectrométrie infrarouge

La diffraction RX et la DSC ont montré de manière plutôt qualitative le changement structural du PA6 avec les conditions de sollicitation. La spectrométrie infrarouge (IR) permet une analyse plus fine de ce phénomène.

La figure 52 présente les spectres IR du PA6N-25 recuit 30 minutes à différentes températures.

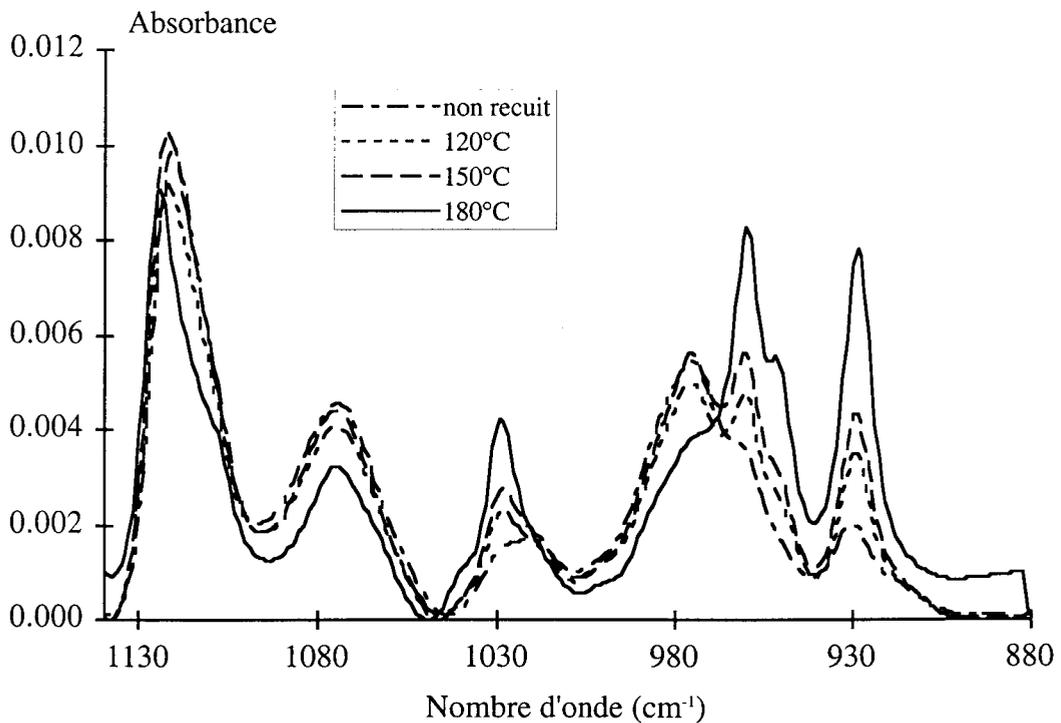


Figure 52 : Spectres IR du PA6N-25 recuit à différentes températures

Le matériau initialement sous forme β (cf chapitre III) montre un très net renforcement des bandes à 930, 950, 960 et 1030 cm^{-1} caractéristiques de α avec l'augmentation de température au-dessus de 120°C. Simultanément, la bande à 976

cm^{-1} correspondant à la forme β diminue peu à peu par suite de la transformation progressive de β en α .

L'infrarouge est particulièrement sensible à la transformation de phase induite thermiquement et mécaniquement. Les spectres infrarouge vont permettre de suivre l'évolution des quantités de forme α , β et γ avec les conditions de sollicitation. Il suffit en effet de considérer les données spectrales obtenues comme celles d'un mélange. Le logiciel Simplisma offre alors la possibilité de décomposer les spectres de mélanges sans connaître ni les spectres de référence, ni le nombre de références, ni la contribution de chaque référence dans chacun des mélanges. Cette démarche a été exposée au chapitre II.

Afin de disposer d'un maximum d'informations, la base de données est établie avec une collection d'une cinquantaine de spectres d'échantillons de PA6 majoritairement β ou majoritairement α recuits ou étirés à différentes températures. Le même traitement de données a été réalisé sur des échantillons de PA6 majoritairement γ . Il a été nécessaire de séparer les deux types de séries de données car le logiciel Simplisma ne parvenait en effet pas à extraire les spectres des 3 formes cristallines sur une base d'une seule série de données.

Le traitement des données spectrales permet d'aboutir à plusieurs résultats et conclusions. Les "spectres purs" associés à chacune des structures sont présentés sur la figure 53.

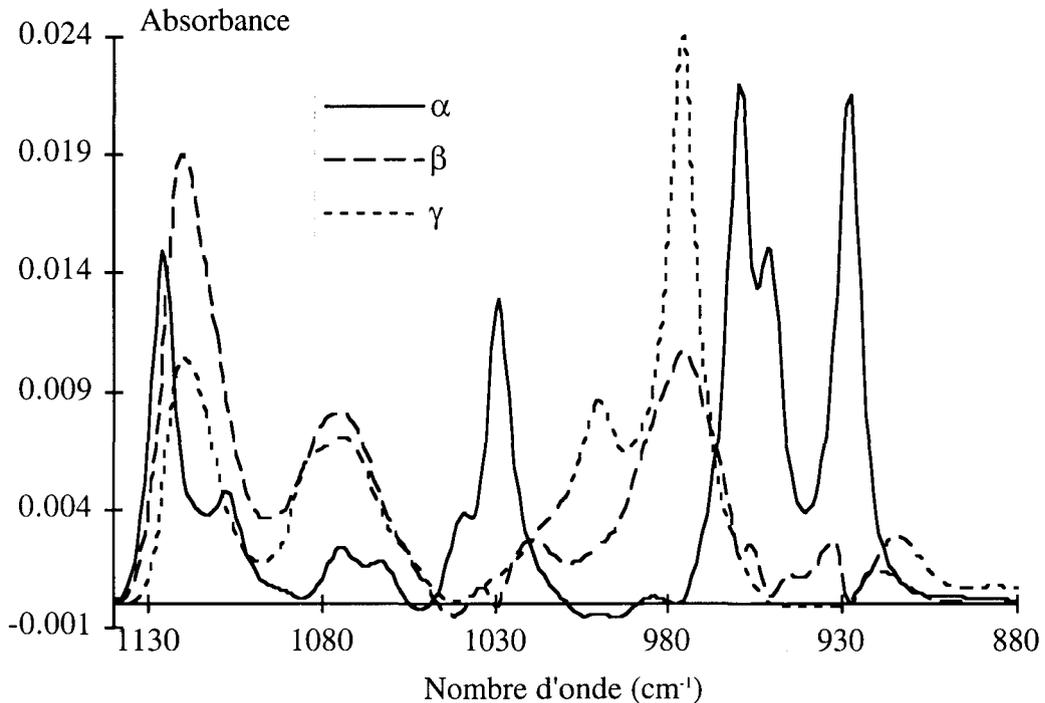


Figure 53 : Spectres IR des différentes structures calculés par Simplisma

Il ressort tout d'abord que les spectres des phases détectées par Simplisma sont tout à fait similaires à ceux des structures majoritairement β (matériau de départ), α (recuit dans de l'eau à 150°C) et γ (I_2/KI traité) présentés figure 20 du chapitre III. La comparaison avec les spectres de Rotter et Ishida [1] confirme également le bien fondé de l'application de cette méthode.

Ensuite, le logiciel Simplisma ne parvient pas à exprimer le spectre de l'amorphe. Il est possible que la faible différence existant entre le spectre de la forme β ou celui de la forme γ et celui de l'amorphe [2] empêche le logiciel de pouvoir les déconvoluer. Ainsi le pourcentage de phase amorphe sera contenu dans les pourcentages de phase β et γ déterminés par Simplisma. Le spectre de l'amorphe a été obtenu à partir du PA6N-25 à l'état fondu (cf chapitre III). Des calculs de densité réalisés au paragraphe V.2.6 donneront une idée de la quantité d'amorphe présente dans les échantillons initiaux.

Par ailleurs, en même temps qu'il extrait les spectres purs des différentes composantes, Simplisma est capable de donner les proportions de ces composantes dans un spectre de mélange donné. Ainsi il est possible de suivre de manière quantitative l'évolution des structures avec la température et le taux de déformation. La figure 54 présente les résultats obtenus dans le cas du changement structural observé lors d'un recuit de 30 minutes à différentes températures dans les trois films de PA6 étudiés.

Ces 3 films de polyamide, au départ majoritairement sous forme β (85% β), se transforment progressivement en α . Cependant, même un recuit à 200°C ne permet pas d'obtenir un matériau de structure cristalline entièrement α .

Il est à noter que la transformation de la forme β en α s'accroît au-delà de 150°C. On peut chercher dans ce phénomène une explication au plateau de la contrainte au seuil d'écoulement vers 130-150°C (figure 48). En effet, étant donné la différence de σ_y entre les deux phases β et α (figure 49), le changement structural entraîne un durcissement du matériau et ralenti de ce fait la chute de σ_y due à l'activation thermique de la plasticité.

Comme l'illustre la figure 54, la présence de la forme γ n'est indiquée pour aucun des films de PA6. En fait, il est possible que Simplisma ne parvienne pas à détecter la structure γ lorsque cette dernière est en quantité inférieure à 5% en raison de la faible intensité de la raie caractéristique de γ à 1000 cm^{-1} (figure 53). D'ailleurs, on peut rappeler que les tentatives de calcul à l'aide de Simplisma sur une base de 3 contributions spectrales ont toutes échoué, donnant systématiquement une 3^{ème} contribution négative.

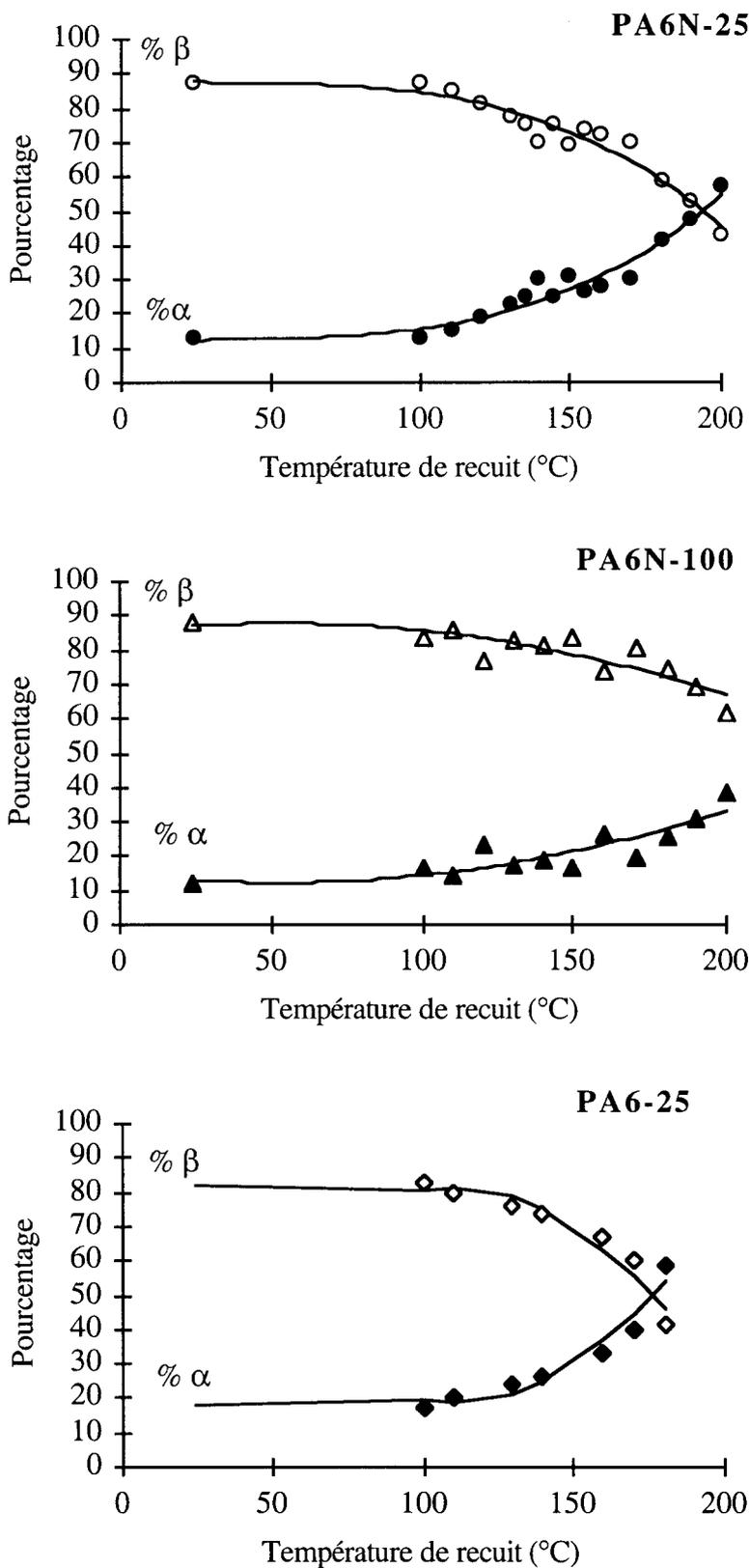


Figure 54 : Evolution de la structure cristalline avec la température pour les 3 films de PA6

V.2.2 Transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par déformation

V.2.2.a) Diffraction RX

La figure 55 montre, à différentes températures, l'évolution avec la déformation du PA6N-25 dont la structure initiale est essentiellement β . A toute température, la transformation des anneaux en arcs traduit l'orientation des chaînes dans la direction d'étirage. L'anneau principal (200)-(002)-(202) de la forme β disparaît au profit de deux taches équatoriales distinctes correspondant aux deux réflexions principales (200) et (002)-(202) de la phase α . Ce phénomène suggère que la contrainte facilite l'extension de la chaîne en hélice de la forme β en zigzag planaire caractéristique de la forme α . Les raies caractéristiques de la forme α sont d'autant plus fines que la température d'étirage est élevée, ce qui indique une plus grande efficacité de la transformation.

La tache située sur le méridien à $2\theta=10.5^\circ$, et associée à la réflexion (020) de la forme β (mais aussi γ) disparaît avec l'augmentation de température, ce qui confirme une transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Cette diffraction particulièrement intense dans les échantillons étirés, est due à l'alignement des groupes amides dans des plans perpendiculaires à l'axe des chaînes dans la phase β , ce qui n'est pas le cas pour la phase α (voir figures 10, 11 et 14). Cette diffraction persiste toutefois jusque $\lambda=3$ à 25°C , soulignant le caractère graduel de la transformation.

Avec l'augmentation de λ , quatre taches de diffraction situées à $2\theta=15^\circ$ à un azimut de 45° sont observées sur les clichés fortement exposés de la figure 55. Ce quadrant de diffraction qui est associé à la réflexion (120) de la forme α (voir chapitre III.2.3) constitue une nouvelle évidence du changement structural $\beta \rightarrow \alpha$.

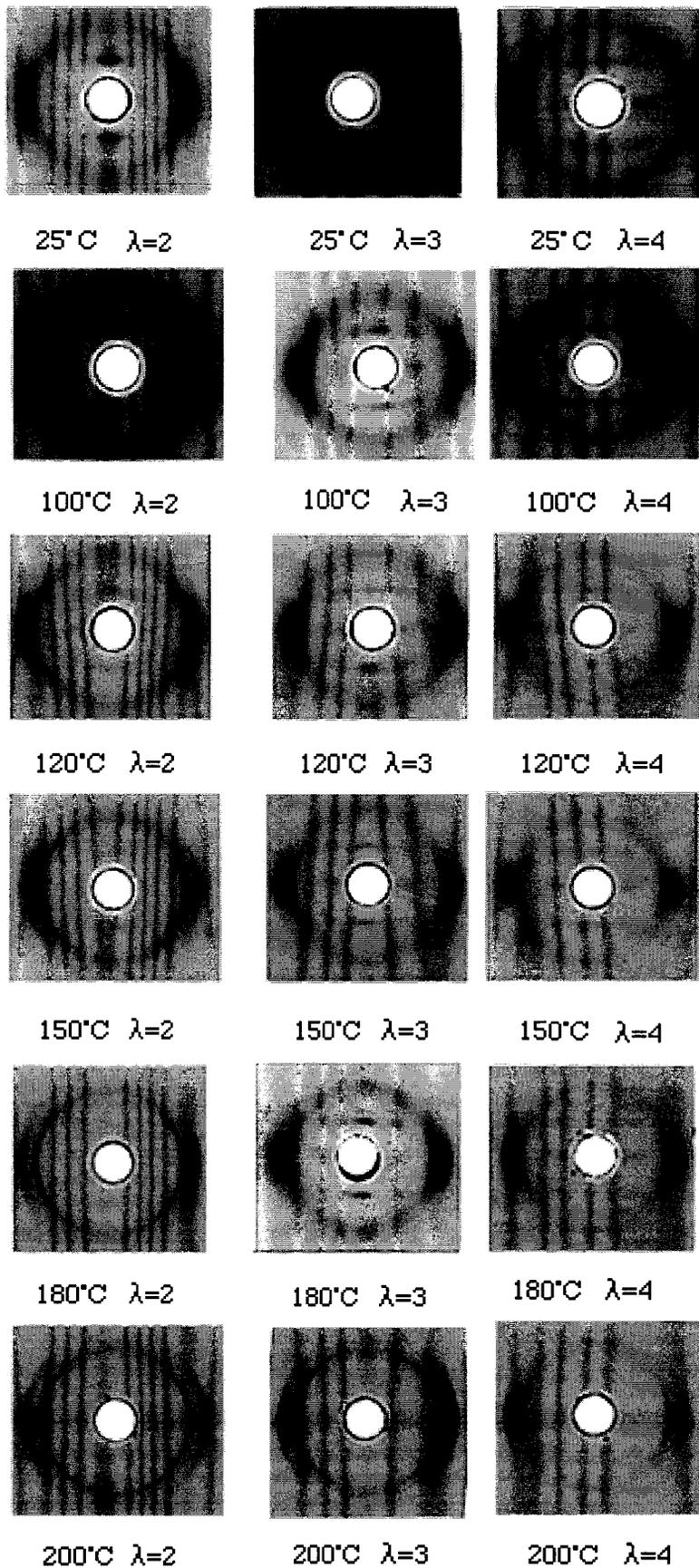
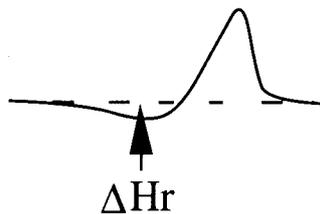


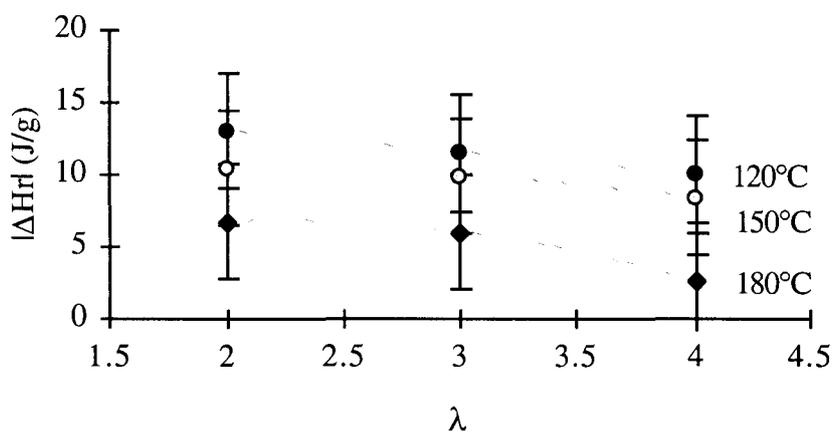
Figure 55 : Clichés de diffraction du PA6N-25 étiré à différents taux de déformation et différentes températures

V.2.2.b) Analyse enthalpique différentielle

La structure α peut être induite par recuit thermique ou déformation à partir de la forme β . L'analyse enthalpique différentielle ne révèle que l'évolution en cours de chauffe de la forme β qui ne s'est pas encore transformée. Ainsi, la mesure de l'aire de l'exotherme précédant la fusion va permettre de suivre l'évolution de la transformation de β en α . La figure 56 schématise la procédure de mesure de cette enthalpie de réorganisation (ΔH_r).

Figure 56 : Principe de mesure de ΔH_r

L'évolution de ΔH_r du PA6N-25 avec les conditions de sollicitation présentée sur la figure 57 montre que ΔH_r diminue lorsque la température ou le taux de déformation augmentent. Ce résultat indique que la transition de phase est d'autant plus avancée que la température de sollicitation est élevée ou la déformation grande.

Figure 57 : Évolution de ΔH_r du PA6N-25 avec les conditions de déformation

V.2.2.c) Spectrométrie infrarouge

L'évolution du PA6 avec la déformation produit des effets similaires à ceux du recuit sur les spectres IR. A titre indicatif, la figure 58 représente l'évolution, avec le taux de déformation, des spectres IR du PA6N-25 sous forme β .

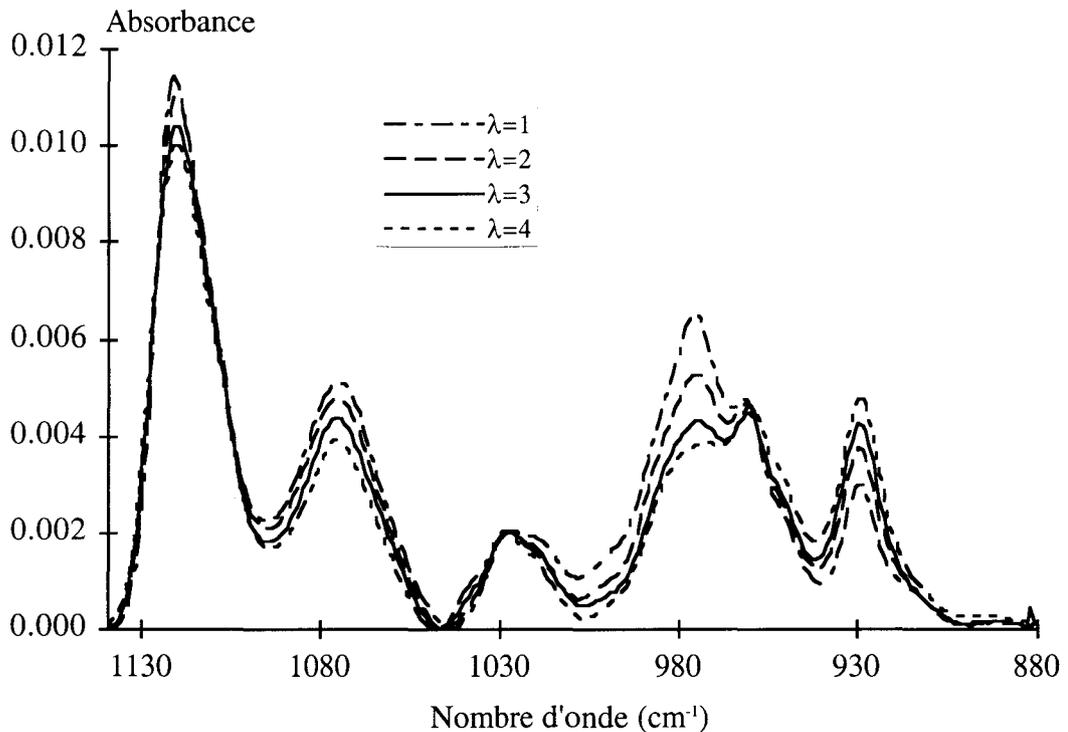


Figure 58 : Spectres IR du PA6N-25 étiré à différents taux de déformation à 120°C

Simultanément à l'intensification de la bande à 930 cm^{-1} avec l'augmentation du taux de déformation, la bande à 976 cm^{-1} s'amenuise. C'est le signe de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

La figure 59 montre le changement structural induit par déformation du PA6N-25 à différentes températures.

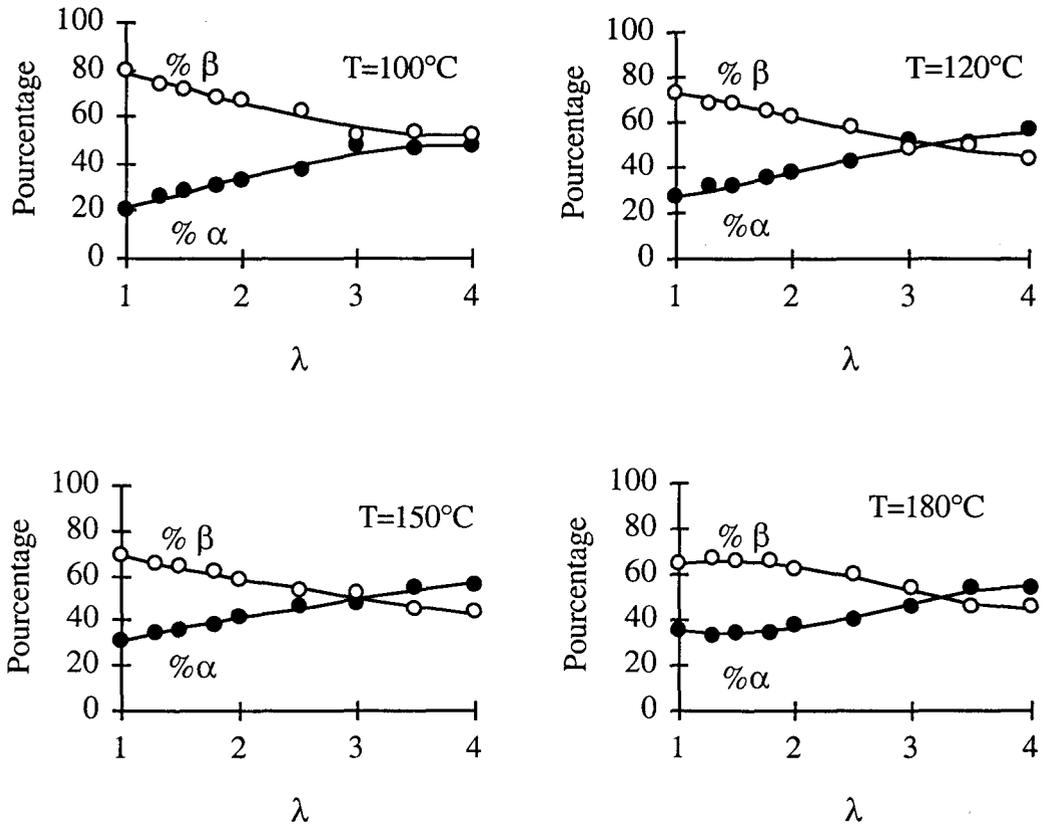


Figure 59 : Évolution de la structure cristalline avec le taux de déformation (PA6N-25)

Lorsqu'on étire le PA6 à de basses températures ($T < 120^\circ\text{C}$), la structure β reste majoritaire malgré sa transformation en α . Par contre, à de hautes températures ($T \geq 120^\circ\text{C}$), la prépondérance de la structure α apparaît dès $\lambda=3$.

L'infrarouge permet donc, tout comme la diffraction X et la DSC, de mettre en évidence le changement structural de la forme β vers la forme α .

Cette transformation peut être attribuée à l'extension des chaînes de la conformation hélicoïdale à la conformation zigzag planaire sous l'effet de la température ou de contraintes. Il suffit en effet simplement pour passer de la structure β à la structure α d'enlever les torsions des chaînes au niveau des groupes amides.

V.2.3 Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ par déformation

V.2.3.a) Diffraction RX

La forme β subit une transition de phase aussi bien par voie thermique que mécanique. Les deux autres structures cristallines du PA6 ne montrent pas un tel changement structural avec les conditions de traitement. Dans le chapitre III nous avons montré l'absence de transformation de la forme γ avec la température jusqu'à 190°C. La structure γ évolue cependant avec la déformation comme le montre la figure 60.

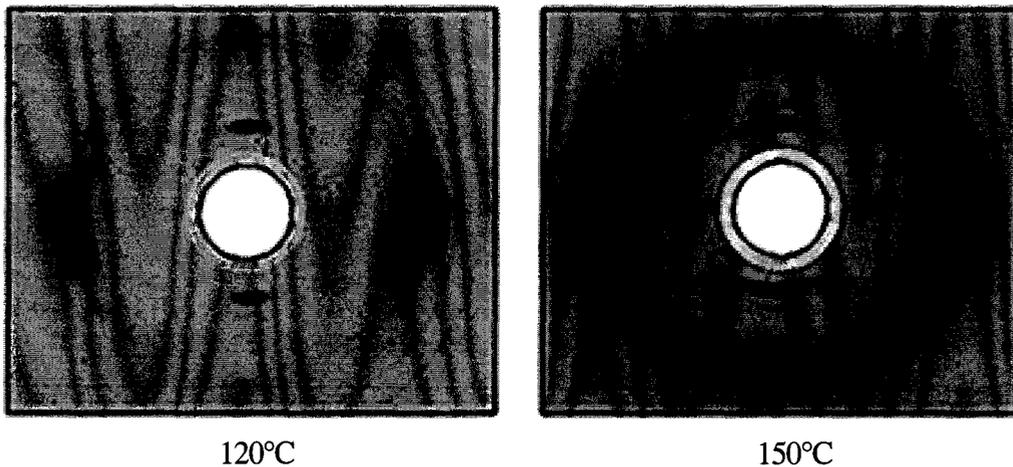


Figure 60 : clichés de diffraction du PA6 γ étirée à 120°C et 150°C à $\lambda=3$

Sur l'équateur du cliché à 120°C, de part et d'autre de la tache de diffraction principale (001) - (201) - (200) de la forme γ située à $2\theta=22^\circ$ apparaissent les taches de diffraction (200) et (002) - (202) caractéristiques de la structure α . Bien que ce phénomène s'amplifie à 150°C, la structure γ reste largement majoritaire. Par ailleurs, l'arc méridien (020) $_\gamma$ reste dans tous les cas très intense.

La structure γ est beaucoup plus stable thermiquement et mécaniquement que la forme β .

V.2.3.b) Spectrométrie infrarouge

La forme γ majoritaire dans le PA6 γ est très stable thermiquement comme l'indique la figure 61a. Par contre, elle se transforme sous l'effet de la déformation comme le montre la figure 61b.

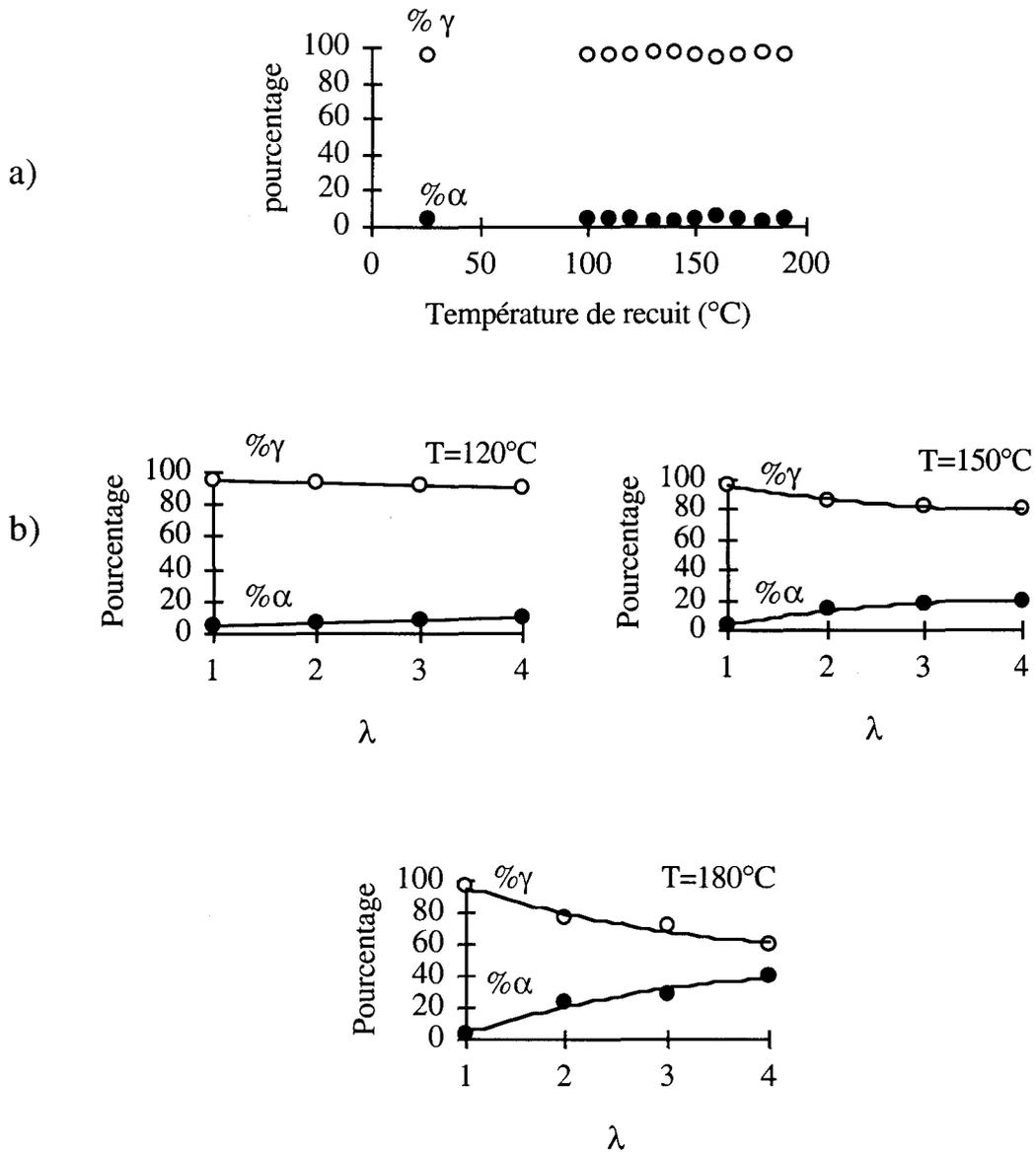


Figure 61 : Évolution de la forme γ du PA6 γ avec

a) le recuit thermique; b) la déformation

Dès 120°C, on assiste à une légère transformation de la forme γ en α avec l'augmentation de λ . Ce phénomène s'accroît très nettement au-dessus de 150°C.

Comme dans le cas du PA6N-25 majoritairement β , on peut attribuer cette transformation à l'extension des chaînes de la conformation hélicoïdale à la conformation zigzag planaire sous l'effet des contraintes.

Enfin, il est à noter la plus facile conversion de la forme β en α par rapport à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. Ce phénomène peut s'expliquer par l'analyse structurale des différentes formes cristallines. La forme β , qui a ses liaisons H, dans la même direction que la structure α (voir chapitre III) peut facilement se convertir en cette dernière forme. Il suffit en effet simplement de faire pivoter les groupes amides. Dans le cas de la forme γ , les liaisons H sont orientées différemment de la forme α . Il faut à la fois faire pivoter les groupes amide mais aussi rompre les liaisons H pour les reformer dans une autre direction. Ainsi, la forme β se convertit thermiquement ou mécaniquement en α , alors que la forme γ a absolument besoin de la déformation pour se transformer.

V.2.4 Stabilité thermique et mécanique de α

V.2.3.a) Diffraction RX

La structure α ne montre aucune transition structurale avec la déformation. A titre d'exemple, les clichés de la figure 62 révèlent l'absence de transformation de la forme originelle α à 120°C et 150°C, pour $\lambda=3$.

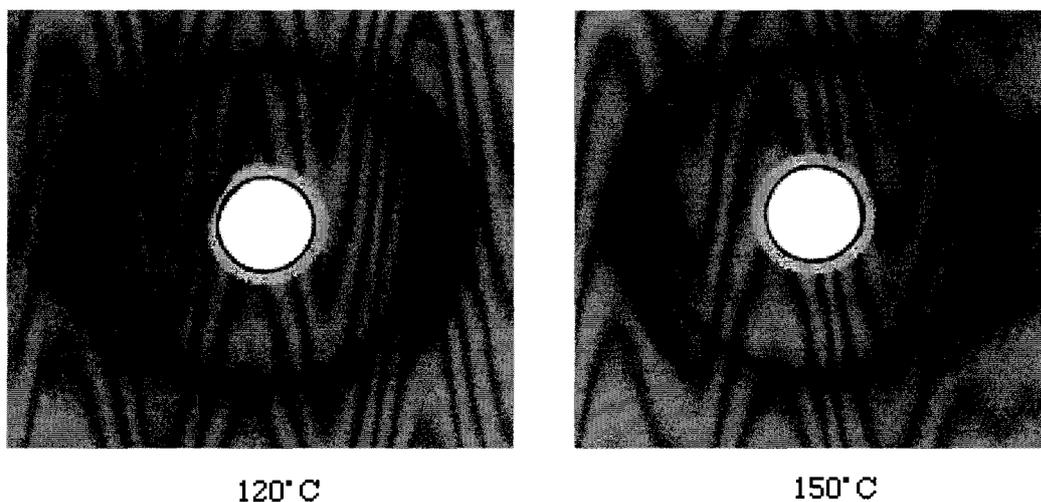


Figure 62 : cliché de diffraction du PA6 α étiré à 120°C et 150°C à $\lambda=3$

Les structures étirées montrent une nette concentration sur l'équateur de la réflexion $(200)_\alpha$ située à $2\theta=20^\circ$ et du couple $(202)_\alpha - (002)_\alpha$ située à $2\theta=24.5^\circ$. Un arc méridien $(040)_\alpha$ apparaît à $2\theta=20.6^\circ$. Ces observations soulignent l'alignement moléculaire dans la direction de traction. L'orientation moléculaire est toutefois nettement moins prononcée que pour le cas de la phase γ dans les mêmes conditions. On peut relier ce phénomène à la déformation plus homogène de la structure α par rapport à la structure γ qui présente une forte instabilité plastique (chapitre V.1.2).

V.2.4.b) Spectrométrie infrarouge

La forme α majoritaire dans le PA6 α n'évolue absolument pas avec le recuit thermique comme le montre la figure 63a. La déformation plastique ne modifie que très peu la structure cristalline, en l'occurrence une très mineure transformation de α en β (figure 63b). Cette transformation du PA6 α inverse aux deux cas précédents du PA6N-25 majoritairement sous forme β et du PA6 γ majoritairement sous forme γ peut être associée à la création de défauts de plasticité qui affectent plus particulièrement la phase cristalline la plus ordonnée comme cela a déjà été proposé dans le cas de l'EVOH.

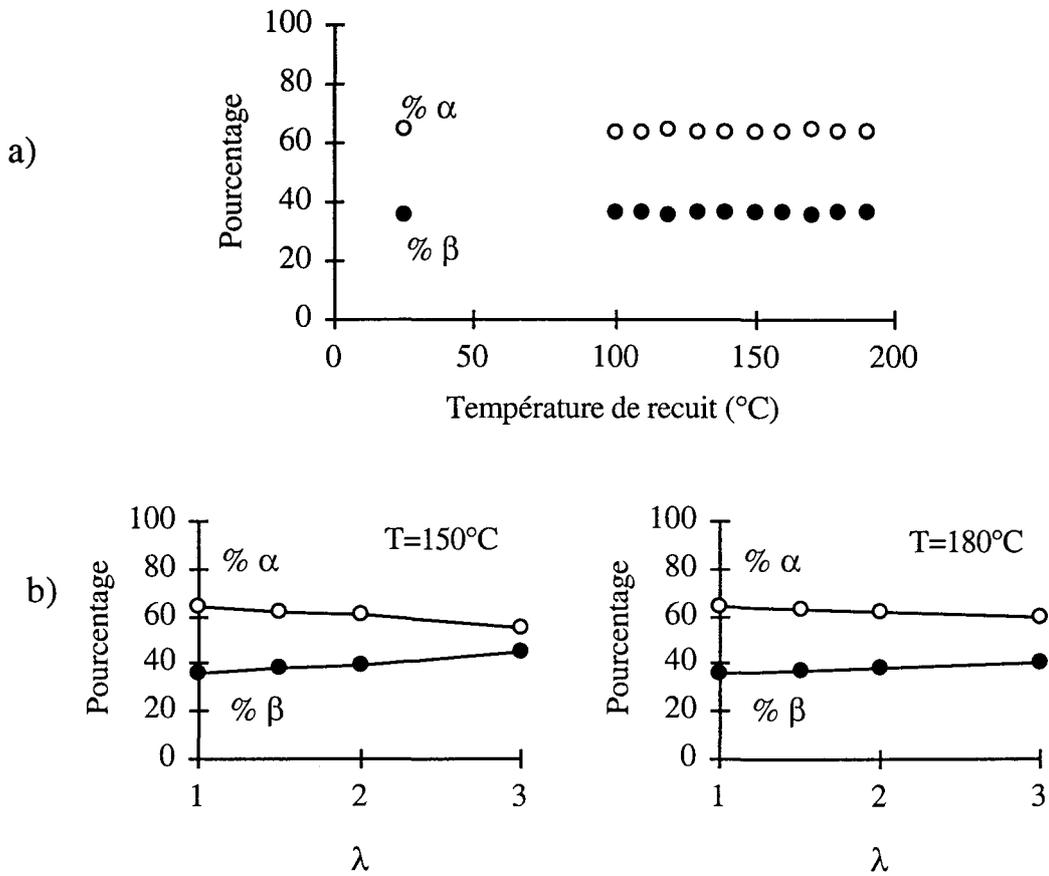


Figure 63 : Évolution de la forme α du PA6 α avec

a) le recuit thermique; b) la déformation

V.2.5 Influence du temps de recuit et de la quantité d'eau sur l'évolution structurale

La durée du recuit n'a pas d'influence notable sur l'évolution structurale des différents matériaux comme le présente la figure 64 dans le cas du PA6N-25 à 150°C.

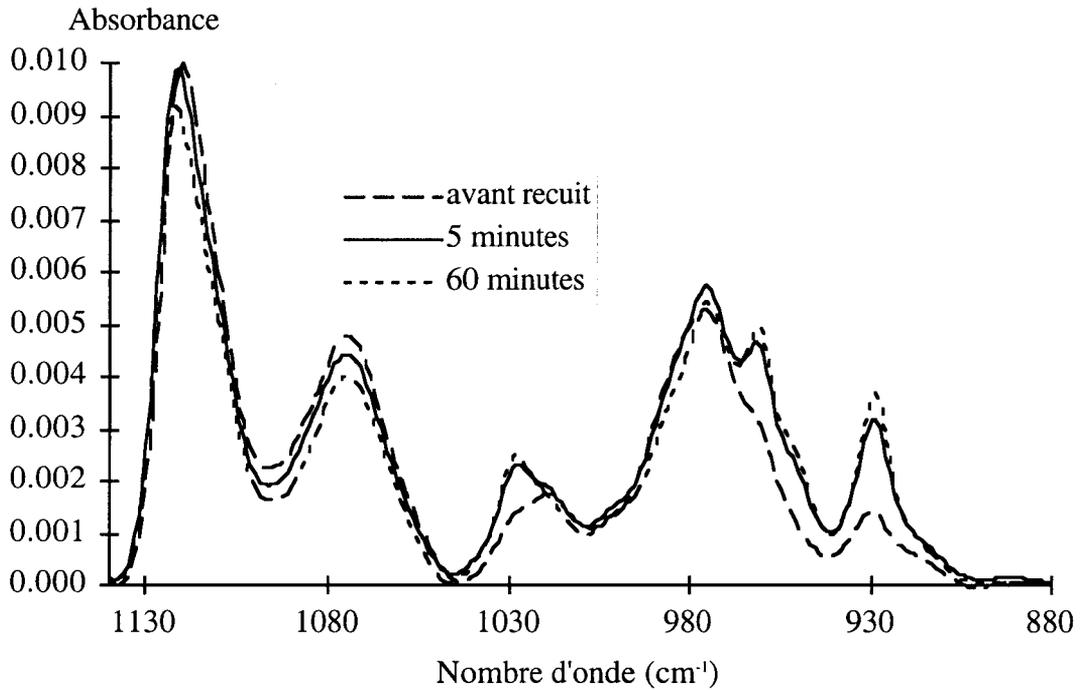


Figure 64 : Influence du temps de recuit à 150°C sur le spectre IR du PAN-25

Une durée de 30 minutes a été retenue afin de pouvoir comparer les expériences de traction et de recuit. En effet, un essai en déformation dure entre 15 et 30 minutes, si l'on compte le temps de régulation à la température choisie et le temps d'étirage.

Dans la zone de fréquence choisie, pour les températures auxquelles ont été effectuées les expériences de recuit et d'étirage, l'évolution structurale n'est pas sensible à la quantité d'eau présente dans l'échantillon pour aucun des systèmes étudiés. En conséquence, aucun traitement de séchage n'a été réalisé, les échantillons ont simplement été conditionnés à l'air ambiant à 50% d'humidité relative.

V.2.6 A propos de la phase amorphe

Il est bien connu que la phase amorphe d'un polymère semi-cristallin peut cristalliser sous l'effet d'un recuit ou d'un étirage. Toutefois, l'évolution de l'amorphe dans le PA6 n'a pas été prise en compte dans les calculs réalisés à l'aide de Simplisma. En effet, si selon Murthy [2] l'amorphe possède une bande d'absorption IR à 983 cm^{-1} , celle-ci interfère avec la bande à 976 cm^{-1} de la phase β . La figure 20 du chapitre III confirme d'ailleurs cette hypothèse. Simplisma ne peut alors extraire un spectre amorphe pur et on peut logiquement penser que la décomposition spectrale regroupe en fait l'amorphe et β en une même composante. Il en est de même pour la forme γ : le pourcentage de phase amorphe est contenu dans le pourcentage de phase γ . Ainsi, les quantités de α et β ou γ sont respectivement sous-estimées et sur-estimées notamment aux grandes déformations et hautes températures. En outre, la forme α induite ne doit pas provenir exclusivement de la transformation de β ou γ mais aussi de celle de la phase amorphe.

La partie amorphe qui cristallise par étirage peut donc modifier la détermination des proportions α , β et γ . Néanmoins, notre capacité à discerner des tendances dans l'évolution des phases cristallines avec les conditions de sollicitation n'est pas remise en cause.

Il est possible d'estimer la quantité d'amorphe présente dans les matériaux majoritairement α , β ou γ par des mesures de densité. Ces mesures ont été effectuées par flottation dans un mélange toluène-dichlorométhane à 20°C . Après ajustement de la composition du mélange pour un équilibre indifférent de l'échantillon, la densité est mesurée à l'aide d'un densimètre de précision 10^{-3} .

Les résultats obtenus ainsi que les densité théoriques des formes pures sont résumés dans le tableau suivant :

	Densité de la forme α ($d\alpha$)	Densité de la forme β ($d\beta$)	Densité de la forme γ ($d\gamma$)	Densité de l' amorphe ($d_{am.}$)
Expérimental	1.182	1.143	1.163	
"Théorique"	1.232±0.02 [3,6]	1.136±0.02 [4,6]	1.18±0.02 [5-6]	1.09 ±0.01 [6]

Cas du matériau majoritairement β :

Le logiciel Simplisma ne parvient pas à déconvoluer la contribution de l'amorphe. On peut supposer que la contribution de phase amorphe est incluse dans le spectre de la forme β . Dans ce cas, le taux calculé de phase β comprend le taux d'amorphe.

Ainsi,

$$\%am. + \% \beta = 85 \quad \text{et} \quad \% \alpha = 15$$

$$d\beta_{\text{expérimental}} = d_{am.} \% am. + d\alpha_{\text{théorique}} \% \alpha + d\beta_{\text{théorique}} \% \beta$$

On estime ainsi le taux de cristallinité à 84% dont 15% de forme α et 69% de forme β .

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour les matériaux constitués majoritairement de forme α , β ou γ (PA6 α , PA6N-25, PA6 γ).

	Majoritaire α	Majoritaire β	Majoritaire γ
% amorphe	34%	16%	20%
% de forme α	65%	15%	2%
% de forme β	1%	69%	—
% de forme γ	—	—	78%

L'estimation du taux de phase amorphe varie entre 16 et 34% suivant la structure. Ce résultat peut paraître surprenant d'autant plus que c'est le matériau le plus ordonné

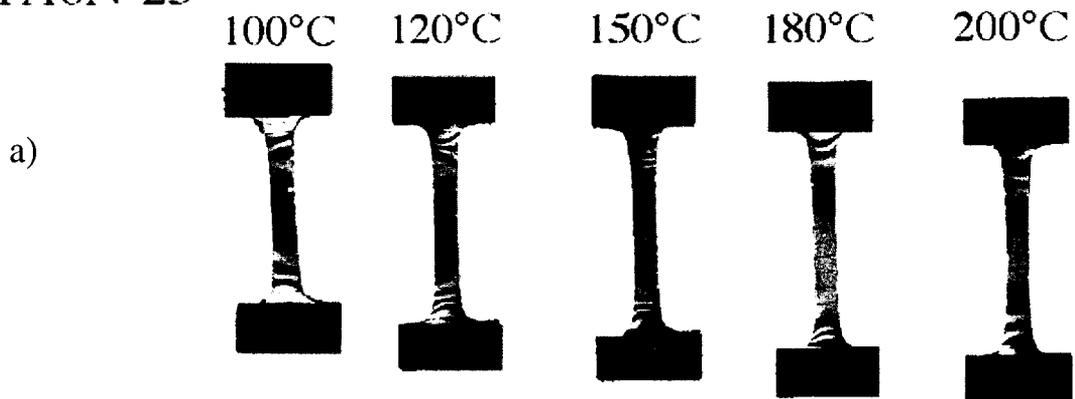
(PA6 α) qui contient la plus haute proportion d'amorphe. La précision des densités "théoriques" ainsi que l'hypothèse d'un amalgame phase β -phase amorphe dans le dépouillement des résultats infrarouge entraînent une grande incertitude sur les proportions des différentes phases. Par conséquent, ces valeurs ne peuvent être utilisées qu'à titre de comparaison.

Le pourcentage de phase amorphe obtenu à partir de l'infrarouge et de la densimétrie dans le cas du PA6- α majoritairement α est assez élevé par rapport à ce que l'on a coutume de voir dans la littérature, à savoir environ 30 à 35%. Cependant, l'analyse enthalpique différentielle (cf. Chapitre III, p 50) donne, elle aussi, un taux de cristallinité important de l'ordre de 50%, même en prenant pour le calcul la valeur la plus élevée de ΔH_f° , soit 230J/g. On peut relier ce phénomène au traitement particulier qu'a subi le PA6- α qui doit, de ce fait, présenter des cristaux plus parfaits. Le taux de cristallinité du PA6N-25 majoritairement β , préparé de façon conventionnelle, est d'ailleurs de 30% après la réorganisation issue de la chauffe au cours de la mesure DSC.

V.3 Analyse macroscopique

La figure 65 illustre l'influence de la température sur le PA6N-25 et le PA6N-100 étirés à différentes températures.

PA6N-25



PA6N-100

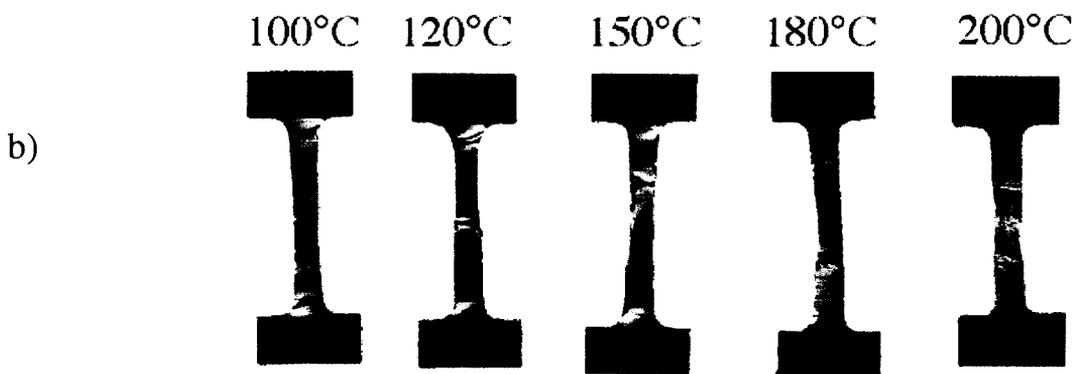


Figure 65 : Photographies prises en lumière polarisée

a) PA6N-25 étiré à différentes températures à $\Lambda \approx 2$ b) PA6N-100 étiré à différentes températures à $\Lambda \approx 2$

Dans le cas du PA6N-25, la striction observée sur l'éprouvette est diffuse, quelle que soit la température. Le PA6N-100 présente un comportement singulier au-delà de 120°C et plus particulièrement à partir de 150°C. En effet, aux températures d'étirage $T < 120^\circ\text{C}$, la striction est diffuse. Mais pour 120°C et au-dessus, la striction est beaucoup plus marquée. Au niveau des épaules de striction apparaissent des bandes de cisaillement d'autant plus marquées que la température est élevée. Compte tenu que les deux matériaux sont à peu de choses près équivalents du point de vue de la structure cristalline, on peut soupçonner une différence dans la taille et l'arrangement des

crystallites. Une étude en Microscopie à Force Atomique effectuée au laboratoire par V.Ferreiro [7] a montré que le PA6N-100 comporte des sphérolites très bien formés, de plusieurs microns de diamètres, alors que le PA6N-25 en est dépourvu. Cette singularité pourrait rendre compte de la différence de comportement morphologique alors que les niveaux de contraintes sont très proches pour les deux matériaux.

Il est possible d'estimer, grâce à Simplisma, la proportion des différentes phases de part et d'autre de la striction du PA6N-100. Dans les zones non strictionnées, ce matériau contient 22% de forme α et 78% de β . Dans la striction, il est composé de 38% de forme α et de 62% de β . Les bandes de cisaillement présentent une composition intermédiaire de 32% de forme α et 68% de β . La forme β a donc subi une transformation sous l'effet de la déformation.

La diffraction X dans la striction et hors de la striction montre également la transition de phase. Les clichés du PA6N-100 présentés sur la figure 66 révèlent la transformation des anneaux en arcs dans la striction traduisant l'orientation des chaînes cristallines dans la direction d'étirage. De plus, l'anneau caractéristique de la forme β situé à $2\theta = 21.5^\circ$ qui apparaît nettement entre les anneaux de la forme α dans les zones hors de la striction a presque disparu au profit des arcs de la forme α situés à $2\theta = 24.5^\circ$ et $2\theta = 20^\circ$ dans les parties déformées. Ceci confirme la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ sous l'effet de la déformation et plus particulièrement de l'orientation moléculaire qui favorise l'isomérisation conformationnelle hélice \rightarrow zigzag.

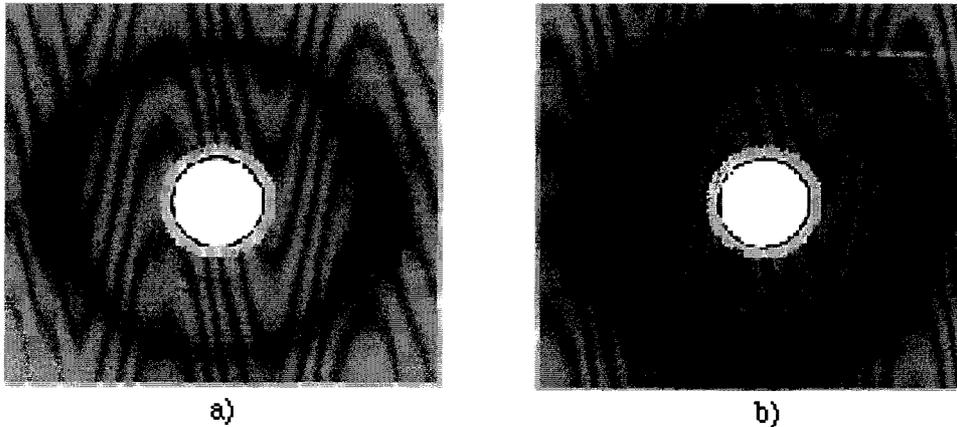


Figure 66 : Clichés de diffraction du PA6N-100 déformé à 180°C

a) dans la striction;

b) dans les zones non déformées

V.4 Au sujet de la mobilité des chaînes

La déformation plastique va être analysée en terme de nucléation et propagation de défauts d'arrangements des chaînes macromoléculaires dans les lamelles cristallines. Dans cette approche, la germination des défauts correspondant au stade pré-plastique de la déformation progresse avec l'augmentation de la contrainte. Simultanément, les premiers défauts créés se propagent dans le matériau. Lorsque la propagation des défauts prend le dessus sur la germination, l'écoulement plastique caractérisé par σ_y s'amorce.

La mesure de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation permet d'accéder au volume d'activation apparent, V_a . Il est défini par la relation suivante :

$$V_a = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_y} \right)_{\epsilon, T}$$

où ϵ est la déformation ($\lambda=1+\epsilon$) et $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation.

Les expériences réalisées ici ne permettent pas d'accéder au volume d'activation vrai, sensiblement constant à basse température et qui reflète l'extension spatiale du phénomène élémentaire d'activation thermique. Cependant, la croissance plus ou moins rapide de la valeur de V_a avec la température renseigne sur l'évolution de la microstructure selon le degré de mobilités des chaînes.

La figure 67 montre l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement avec la vitesse de déformation ainsi que les volumes d'activation pour les trois matériaux de structure cristalline majoritaire α , β et γ .

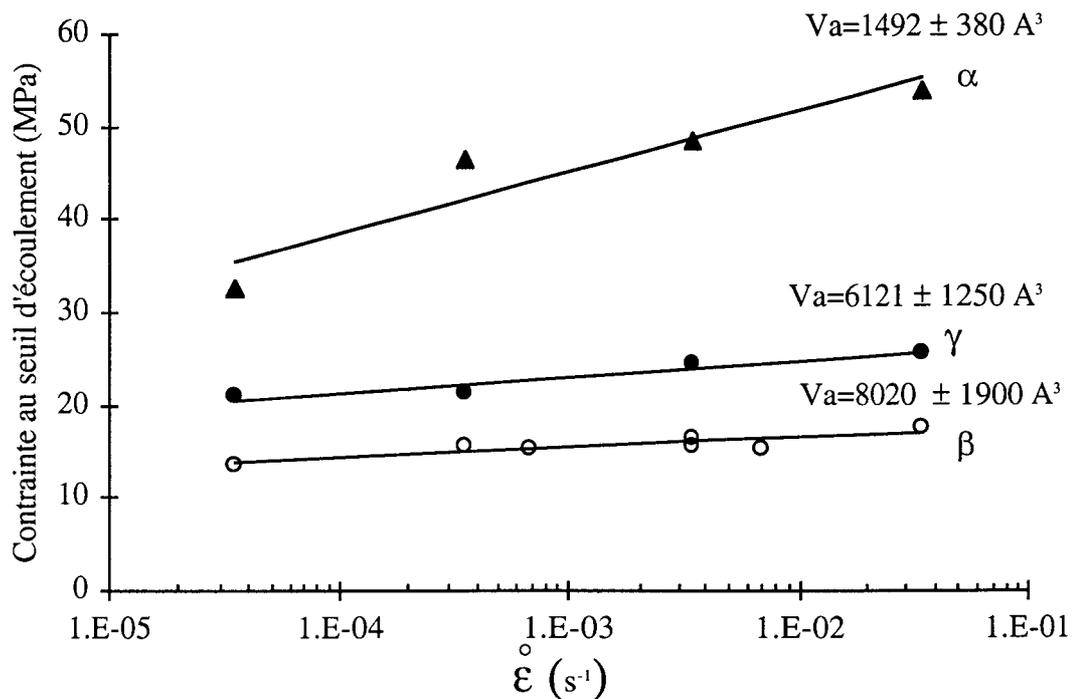


Figure 67 : σ_y en fonction de la vitesse de déformation à 80°C

La structure α présente le plus petit volume d'activation de l'ordre de 1500 \AA^3 , les formes β et γ montrent des volumes respectivement 4 fois et 5 fois plus grands.

Pour comprendre les importantes différences dans les volumes d'activation des trois structures, il faut rappeler que les trois structures cristallines évoluent différemment avec le recuit et la déformation. Il a ainsi été montré que la forme α est très stable, que la phase γ se transforme en α uniquement par étirage, et que la structure β subit une transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ à la fois par recuit et par déformation. Les structures se

distinguent en fait très nettement en terme de conformation de chaînes. Cette conformation des chaînes est "étendue" dans la structure α , alors que dans les formes β et γ les chaînes sont en conformation "hélicoïdale" provoquant un plissement des feuillets. Lorsqu'on étire des films sous forme β et γ , les groupes amide peuvent tourner permettant aux chaînes d'adopter la conformation étendue caractéristique de la structure α . Les valeurs élevées du volume d'activation apparent à 80°C dans le cas des phases β et γ soulignent cet effet de mobilité accrue des chaînes associée à la capacité d'évolution conformationnelle sous contrainte.

☞ Le comportement structural du PA6 dépend fortement des conditions de sollicitation.

☞ La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ peut être induite par voie thermique ou par déformation plastique. Elle s'accroît pour des températures supérieures à 120°C.

☞ La transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ peut être induite uniquement par déformation pour des températures supérieures à 120°C.

☞ On peut attribuer les transitions $\beta \rightarrow \alpha$ et $\gamma \rightarrow \alpha$ à l'extension des chaînes de la conformation hélicoïdale à la conformation zigzag planaire. Cette capacité d'évolution conformationnelle est certainement à l'origine de la plus grande mobilité des chaînes dans les phases β et γ .

☞ La transformation plus aisée de la phase β est due à la direction commune des liaisons H entre les formes β et α et au caractère mésomorphe de β .

☞ La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ qui a lieu pour les déformations à haute température peut être associée à l'accumulation de défauts de plasticité qui affectent la phase cristalline la plus ordonnée.

[1] G.Rotter, H.Ishida

J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1992, **30**, pp 489-495

FTIR separation of nylon-6 chain conformations : clarification of the mesomorphous and γ -crystalline phases

[2] N.S.Murthy, R.G.Bay, S.T.Correale, R.A.F.Moore

Polymer, 1995, **36**, pp 3863-3873

Drawing and annealing of nylon-6 fibres : studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties

[3] D.R.Holmes, C.W.Bunn, D.J.Smith

J. Polym. Sci., 1955, **17**, pp 159-177

The crystal structure of polycaproatamide : Nylon 6

[4] R.F.Stepaniak, A.Garton, D.J.Carlsson, D.M.Wiles

J. Appl. Polym. Sci., 1979, **23**, pp 1747-1757

The characterization of nylon 6 filaments by X-ray diffraction

[5] H.Arimoto, M.Ishibashi, M.Hirai

J. Polym. Sci., Part A, 1965, **3**, pp 317-326

Crystal structure of the γ form of Nylon 6

[6] J.Bradrup, E.H.Immergut

Polymer Handbook, Third Edition

[7] V.Ferreiro

Thèse prévue 1999, UST Lille

Comportement biaxial

VI. COMPORTEMENT BIAXIAL

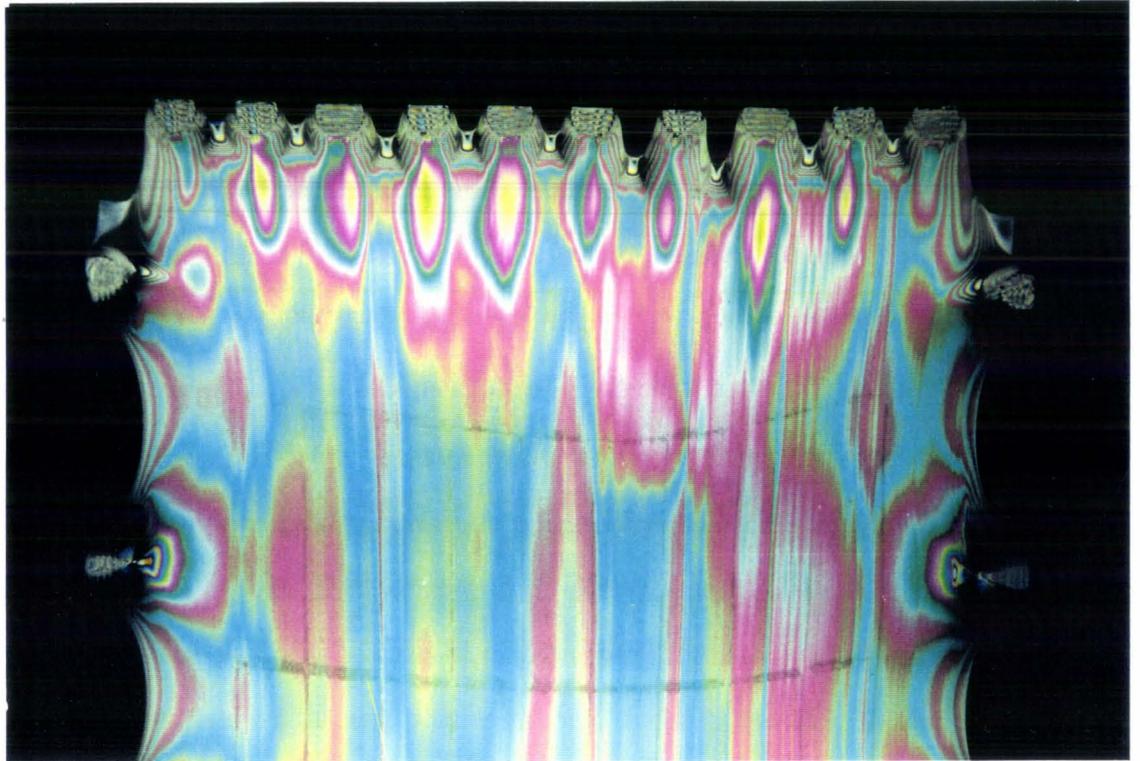
La déformation uniaxiale des polymères semi-cristallins améliore les propriétés mécaniques dans la direction d'étirage mais les affaiblit dans la direction transverse. Au contraire, la déformation biaxiale renforce la résistance des matériaux dans le plan du film. L'étude préliminaire de la déformation uniaxiale de l'EVOH présentée au chapitre IV a révélé l'existence d'une transition de phase de la structure monoclinique vers une forme mésomorphe hexagonale pour des températures inférieures à 110°C. Cette transformation est complète pour des taux de déformation supérieurs à 4. L'étude de la déformation uniaxiale du PA6 réalisée au chapitre V a montré l'existence d'une transformation structurale de la forme β mésomorphe hexagonale vers la forme α monoclinique. Le taux de conversion $\beta \rightarrow \alpha$ est d'autant plus important que la température et le taux de déformation sont élevés. Ce chapitre s'attache à montrer que de tels changements structuraux apparaissent également lors du biétirage pour les deux types de polymères étudiés. Tous les essais d'orientation biaxiale ont été réalisés à l'aide de la biétireuse "Cellier" décrite au chapitre II. Un maillage marqué à l'encre permet de suivre la déformation des films.

VI.1. Copolymères éthylène / alcool-vinyle

VI.1.1 Fissuration à hautes températures d'étirage

Les copolymères éthylène / alcool-vinyle, étirés à largeur constante à température supérieure à 110°C, présentent une morphologie particulière qui mérite quelques commentaires. Dans le cas du copolymère A-CR90, les photographies de la figure 68 prises en lumière polarisée montrent l'apparition d'une striction et de fissures pour des températures supérieures à 110°C. Au contraire, une déformation homogène apparaît pour des températures inférieures à 110°C.

a)



b)

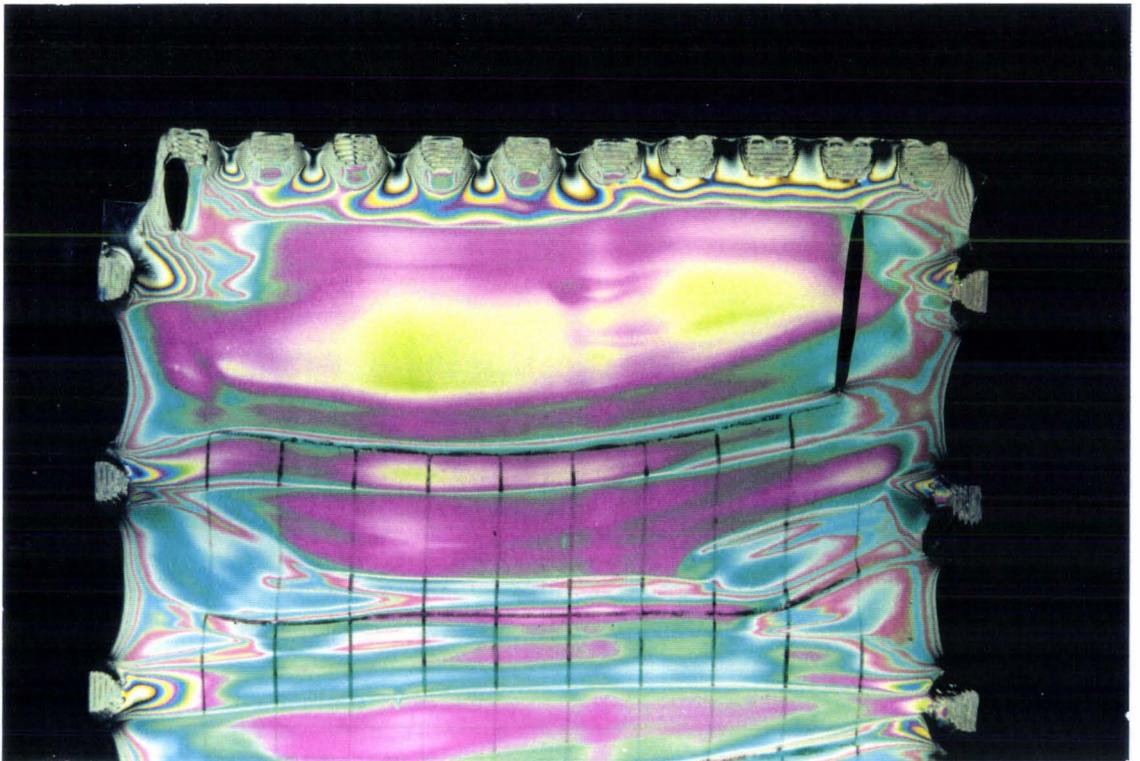


Figure 68 : Photographies d'échantillons de copolymère A étiré à $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1 \times 3$

a) A-CR25 à 80°C;

b) A-CR90 à 120°C.

A 80°C, les larges franges d'interférence révèlent à la fois l'amincissement graduel du film et les concentrations de contrainte au niveau des pinces.

A 120°C, les couleurs plus marquées et les franges plus étroites indiquent une déformation hétérogène. Les zones violettes témoignent d'un fort amincissement du matériau et de l'orientation importante des chaînes dans les zones "strictionnées". Des fissures longitudinales se développent à l'intérieur de ces strictionnements.

Le copolymère DC présente le même type de comportement que le copolymère A. Cependant, la température à laquelle apparaissent les fissures est plus élevée de 20°C. Cette différence est à relier à la température de fusion plus élevée du copolymère DC par rapport au copolymère A [1].

Les fissures observées sont amorcées au niveau de l'épaule de striction à partir de petits défauts rectangulaires comme le montre la photographie de la figure 69 dans le cas du copolymère A-CR90 étiré $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1 \times 4$ à 130°C. La déformation du matériau semble être accommodée par l'ouverture verticale de ces défauts, l'axe de traction étant vertical.

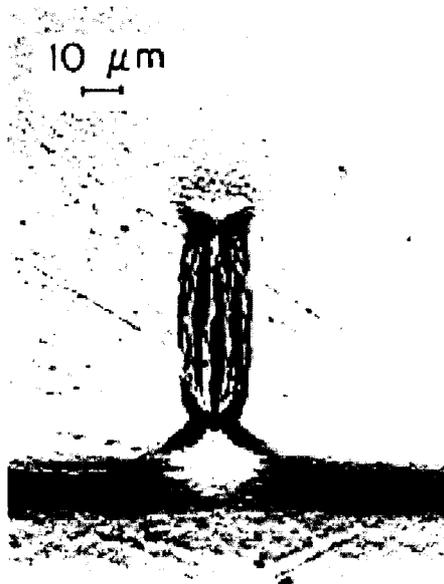


Figure 69 : Photographie d'un défaut observé sur l'épaule de striction dans un film EVOH (A-CR90) étiré à 130°C à $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1 \times 4$.

Ces défauts s'apparentent aux craquelures des polymères vitreux, plus connues sous le nom de "crazes". L'analogie reste toutefois limitée à l'aspect morphologique. En effet, les "crazes" caractéristiques d'un comportement fragile des polymères vitreux déformés sous T_g conduisent à la fissuration transverse du matériau par propagation des craquelures. Mais en augmentant la température d'étirage, ces "crazes" sont remplacés par des bandes de cisaillement qui entraîne une déformation de type ductile. Dans le cas de l'EVOH, ces craquelures, apparaissant préférentiellement à hautes températures, se transforment en fissures longitudinales et non transverses. De plus, la taille des défauts présents dans l'EVOH est beaucoup plus grande que celle des "crazes". L'origine de ces deux types de défauts doit donc être différente.

La tendance à la fissuration de l'EVOH pourrait être due à une diminution de l'énergie de cohésion. En effet, il est certain que la structure en feuillets de la forme stable des EVOHs présente une très forte anisotropie mécanique à cause des faibles interactions van der Waals (vdw) entre les feuillets comparées aux fortes liaisons H à l'intérieur des feuillets. Cette anisotropie est très marquée au-dessus de 110°C par suite de l'effondrement, bien avant les liaisons H, des liens vdw de nature paraffinique.

Dans un matériau isotrope soumis à un biétirage, des microfissures peuvent apparaître entre les feuillets comme le montre la figure 70. On peut ainsi envisager que la séparation des feuillets soit due aux contraintes normales de tension pour les cristaux dont les feuillets sont perpendiculaires à la direction d'étirage. Pour les cristaux orientés différemment, les contraintes normales dues à la triaxiabilité des contraintes locales permettent également de créer des microfissures. L'orientation aléatoire des cristaux environnants empêche cependant la propagation de ces microfissures (figure 70 a). Par la suite, au fur et à mesure que la déformation progresse, les chaînes s'orientent de telle sorte que les feuillets de la structure monoclinique s'orientent

parallèlement à la direction d'étirage provoquant ainsi la propagation longitudinale des fissures sur des distances macroscopiques (figure 70 b).

A température d'étirage, $T < 110^{\circ}\text{C}$, lorsque le changement de phase se produit, la structure en feuillets est désorganisée au profit d'une structure plus isotrope où les liaisons H sont orientées de manière aléatoire autour de l'axe des chaînes ce qui empêche à la fois la nucléation et la propagation des microfissures. De plus, aux températures inférieures à 110°C , les liens vdw sont moins fragiles.

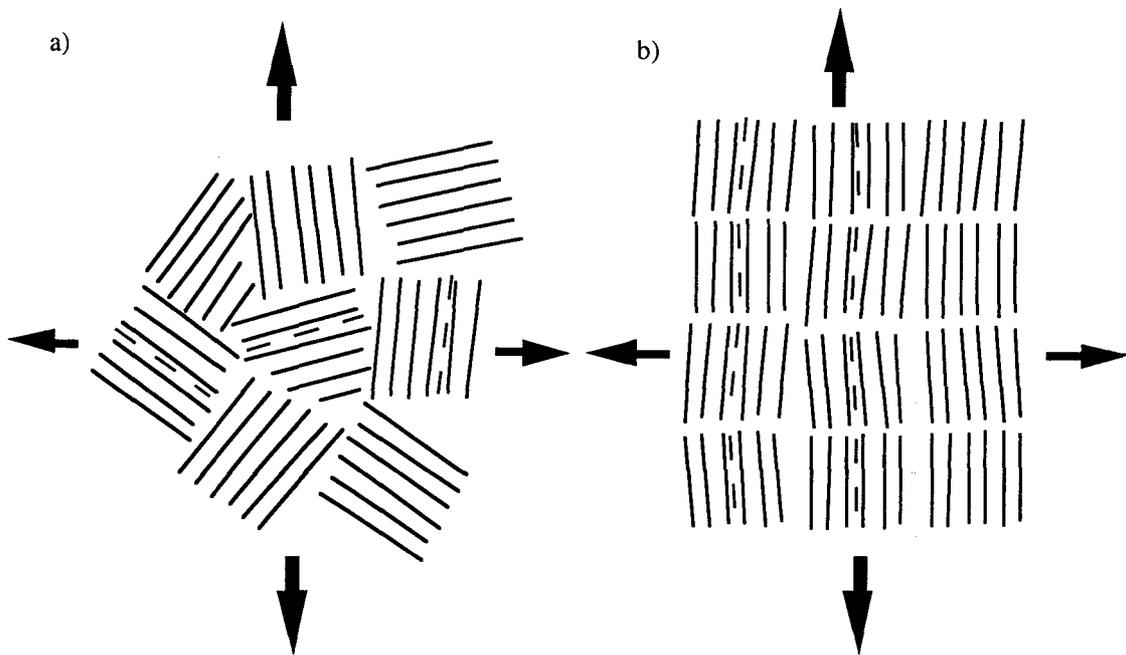


Figure 70 : Représentation schématique de l'origine de la fissuration dans l'EVOH

a) matériau isotrope; b) matériau orienté

VI.1.2 Transformation structurale

Afin de caractériser l'état structural des films d'EVOH biétirés à basses et hautes températures, des études en diffraction des rayons X et en DSC ont été menées.

VI.1.2.a) Étirage à largeur constante

Des films de copolymères A-CR90 ont ainsi été biétirés à 75°C et 115°C. D'un point de vue morphologique, des fissures apparaissent uniquement dans le cas de la température d'étirage 115°C.

La figure 71 qui présente les clichés WAXS et SAXS vue de face d'un EVOH étiré à $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1 \times 3.5$ à 115°C et 75°C montre une orientation des chaînes parallèle à la direction principale d'étirage.

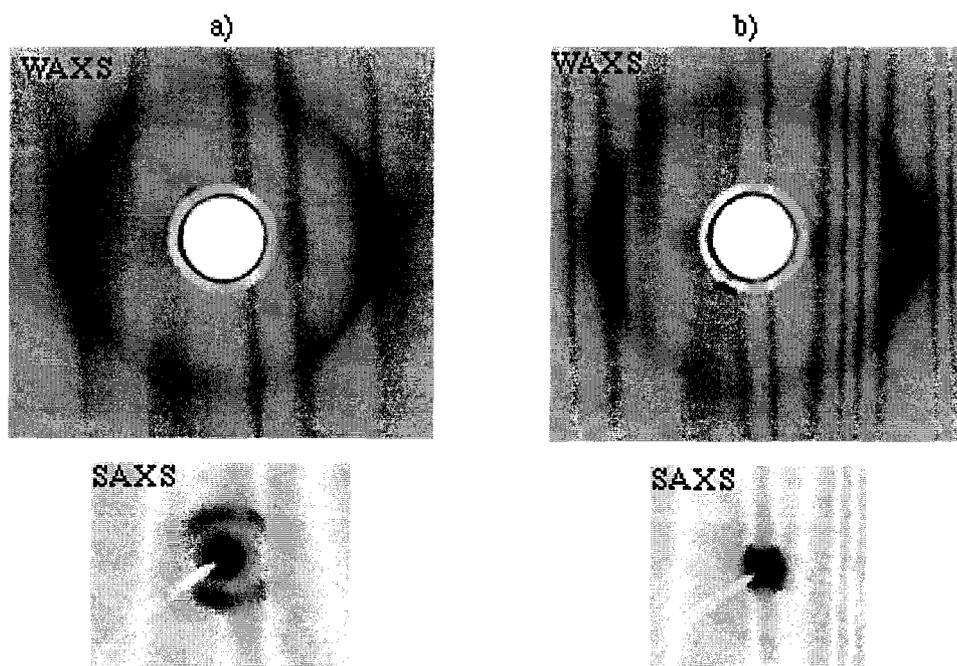


Figure 71 : Clichés WAXS et SAXS d'un EVOH étiré à $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1 \times 3.5$

a) 115°C; b) 75°C (faisceau R X perpendiculaire à la surface du film)

Alors que la structure monoclinique révélée par la présence de deux larges arcs de diffraction est préservée à 115°C, la structure mésomorphe se développe à 75°C. En effet, un seul arc large est alors présent à cette basse température de déformation.

Les clichés SAXS montrent également l'absence de diffraction pour l'EVOH étiré à 75°C ce qui est un trait caractéristique de la phase mésomorphe.

VI.1.2.b) Étirage biaxial

L'étirage biaxial simultané révèle également l'absence de fissuration pour les films déformés au-dessous de 110°C. La structure est alors de type hexagonale comme le montre la figure 72 qui présente les clichés WAXS vue de côté d'un EVOH étiré à 75°C à différents taux de déformation équi-biaxiale.

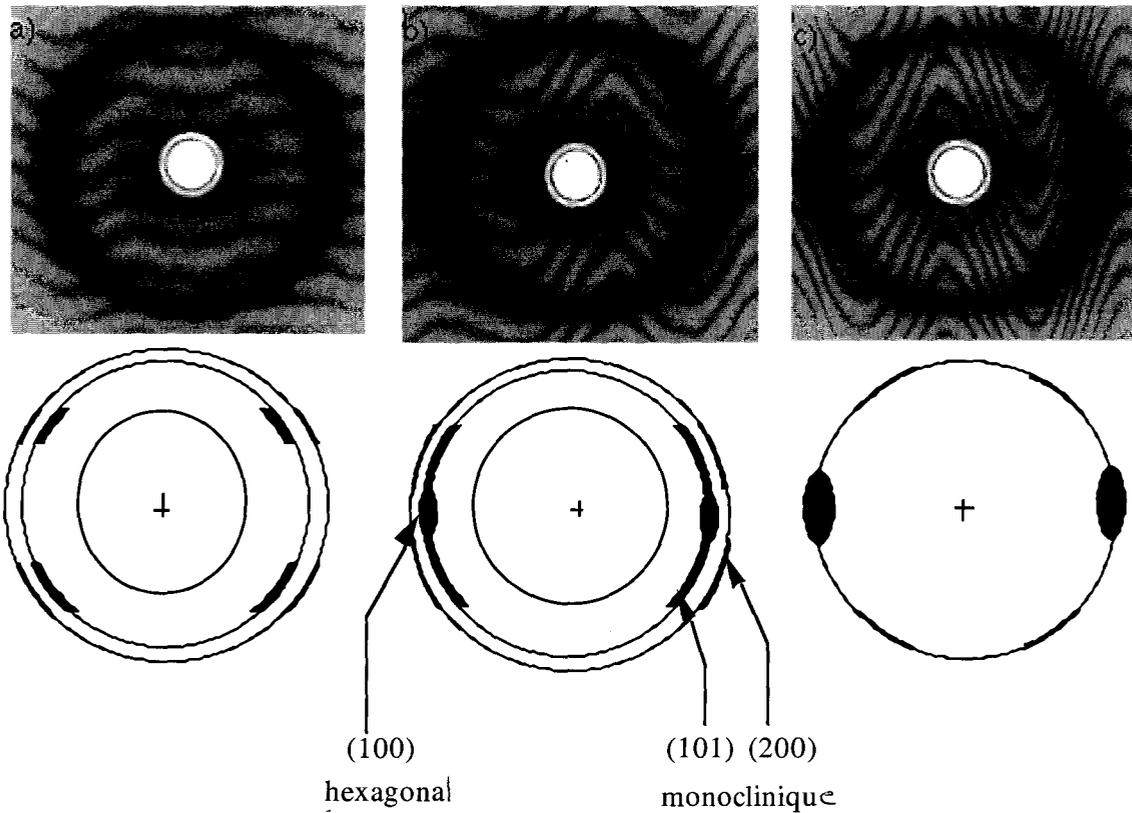


Figure 72 : clichés WAXS d'un EVOH biétiré à 75°C à

a) $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1.5 \times 1.5$ b) $\lambda_1 \times \lambda_2 = 2.2 \times 2.2$ c) $\lambda_1 \times \lambda_2 = 3.5 \times 3.5$

(faisceau RX parallèle à la surface du film)

Les clichés présentent pour les taux $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1.5 \times 1.5$ et $\lambda_1 \times \lambda_2 = 2.2 \times 2.2$ les réflexions principales (200) et (101) sous forme de quatre taches diagonales positionnées à un azimutal d'environ 45° pour $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1.5 \times 1.5$ et d'environ 60° pour $\lambda_1 \times \lambda_2 = 2.2 \times 2.2$. Ces arcs sont révélateurs à la fois de la présence de la forme

monoclinique mais aussi de l'orientation oblique des chaînes par rapport au plan du film. L'angle azimutal augmente avec la déformation indiquant ainsi que l'axe des chaînes b pivote vers le plan du film. Une texture plane semble se développer pour la forme mésomorphe qui apparaît progressivement (Figure 72b). Contrairement à l'étirage uniaxial, l'orientation différente de la structure hexagonale par rapport à la structure monoclinique permet de rendre plus visible les premiers signes de la transition de phase.

Pour $\lambda_1 \times \lambda_2 = 3.5 \times 3.5$, les clichés montrent la présence de six taches, deux taches équatoriales de forte intensité et quatre taches diagonales de plus faible intensité à environ 30° . Les six réflexions sont révélatrices d'une texture plane et correspondent aux trois plans équivalents $\{100\}$ de la structure hexagonale proposée pour la forme mésomorphe. Toutefois, une texture plane parfaite avec une orientation préférentielle des plans cristallographiques (100) de la structure hexagonale parallèle à la surface du film ne devraient montrer aucune diffraction en incidence rasante. C'est la fluctuation importante d'environ 15° de l'axe des chaînes par rapport au plan moyen du film révélée par l'étalement azimutal de la réflexion équatoriale qui rend possible la diffraction équatoriale. L'intensité beaucoup plus faible des quatre taches diagonales est due à la très faible probabilité de plans en position de Bragg. C'est en effet la symétrie axiale autour de la normale au film qui permet à un petit nombre de cristaux de diffracter et de contribuer aux quadrants.

A $\lambda_1 \times \lambda_2 = 3.5 \times 3.5$, toute la structure cristalline s'est transformée en forme mésomorphe. La disparition de la structure en feuillets rend ainsi possible le biétirage des EVOHs.

L'étude thermique permet également de montrer que la structure mésomorphe peut être induite par déformation biaxiale. A titre indicatif, le thermogramme d'un EVOH (A-CR90) biétiré $\lambda_1 \times \lambda_2 = 3.5 \times 3.5$ à 75°C (figure 73) présente un exotherme

révéléateur d'un changement de phase inverse de la forme hexagonale métastable vers la forme monoclinique stable.

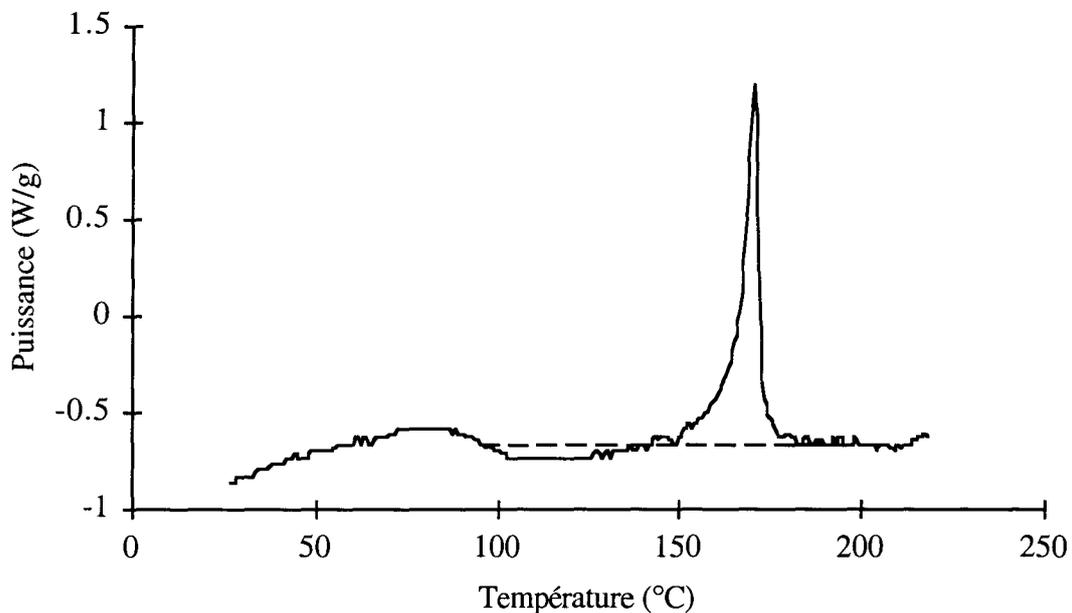


Figure 73 : Thermogramme d'un EVOH (A-CR90) biétiré $\lambda_1 \times \lambda_2 = 3.5 \times 3.5$ à 75°C

Au niveau structural, on peut constater que le bénéfice majeur de la transformation de phase sur le comportement mécanique est la réduction de l'anisotropie de la nouvelle phase.

La structure monoclinique en feuillets des EVOHs est un obstacle à l'orientation biaxiale à des températures proches du point de fusion, elle entraîne en effet une forte propension à l'amorçage et à la propagation de fissures. La modification de la structure en feuillets par suite de la redistribution des liaisons hydrogènes de façon aléatoire autour de l'axe des chaînes dans la phase mésomorphe favorise l'activation de glissements multiples et inhibe le phénomène de fissurations.

Cette transition ordre-désordre permet d'améliorer la ductilité du matériau et rend possible le biétirage. Les conditions d'orientation biaxiale dépendent donc des conditions de stabilité. Il a ainsi été montré que la phase hexagonale peut être induite par étirage biaxial à des taux de déformation $\lambda_1 \times \lambda_2 \geq 2 \times 2$ à des températures inférieures à 110°C.

En résumé, les copolymères éthylène / alcool-vinyle étirés en dessous de 110°C se déforment uniformément et se présentent sous forme mésomorphe. Par contre, au-dessus de 110°C, les EVOHs ont une structure monoclinique : le matériau se fissure^[2].

VI.2. Polyamide 6

Le matériau est au départ sous la forme β . Cette structure est moins ordonnée et présente une mobilité moléculaire plus importante que la forme α . Elle pourra accommoder plus facilement la déformation. Néanmoins, lorsque la déformation augmente, la forme β se transforme progressivement en forme α . Nous avons montré dans le chapitre V que ce phénomène de transition structurale s'accélérait au-delà de 120°C. L'intérêt est donc de choisir une température de déformation biaxiale ni trop élevée pour limiter la transformation structurale en forme α , ni trop basse pour garder une bonne ductilité au matériau.

VI.2.1 Fissuration à haute température d'étirage

Les films de PA6 ont été biétirés dans un premier temps à 120°C, c'est à dire 100°C en dessous de leur point de fusion. A cette température, le biétirage est réalisé sans fissuration du matériau, avec une déformation quasi homogène comme le montre la photographie de la figure 74.

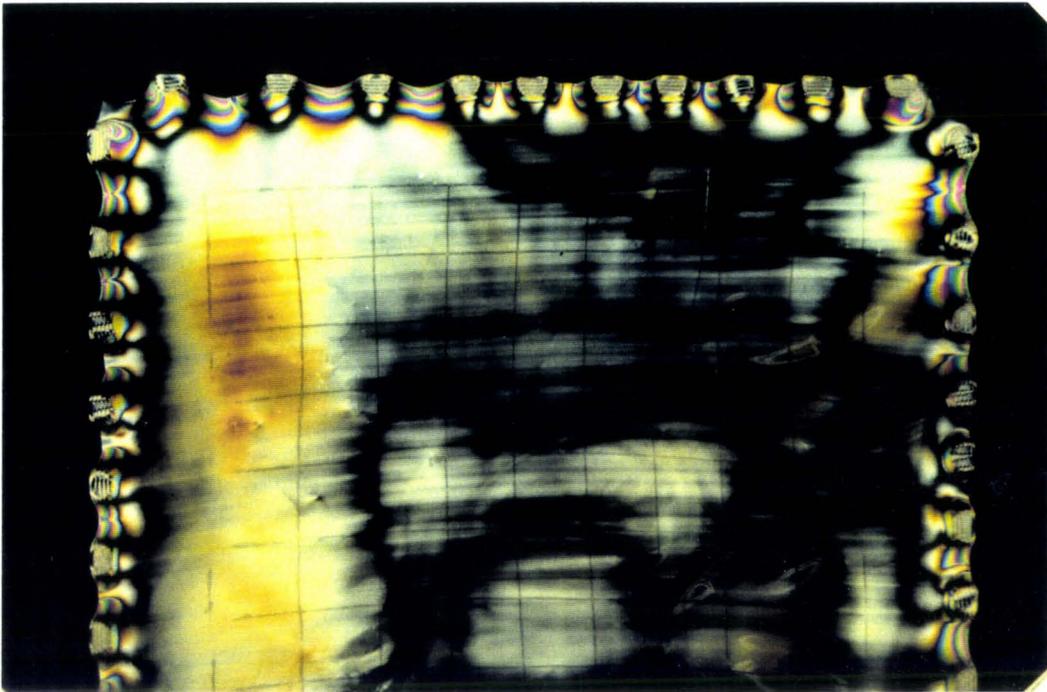


Figure 74 : Photographie du PA6N-25 biétiré $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1.5 \times 1.5$
(photographie prise en lumière polarisée)

Par contre, au-delà de 150°C, les films de PA6 se fissurent. A ces hautes températures d'étirage, le PA6 est majoritairement sous forme α , avec une conformation des chaînes étendue et des feuillets de liaisons H très bien établis dans les plans (002). La structure est donc fortement anisotrope, comme dans le cas de l'EVOH dans sa forme monoclinique, et la fissuration est donc favorisée (cf paragraphe V.1.1).

VI.2.2 Transformation structurale du PA6

Afin de connaître l'état structural des films de PA6 biétirés à 120°C, des études en diffraction RX, spectrométrie IR et DSC ont été menées.

VI.2.2.a) Diffraction RX

La figure 75 qui présente les clichés WAXS vue de face du PA6 étiré à 120°C à différents taux de déformation montre une orientation des chaînes parallèles à la direction principale d'étirage.

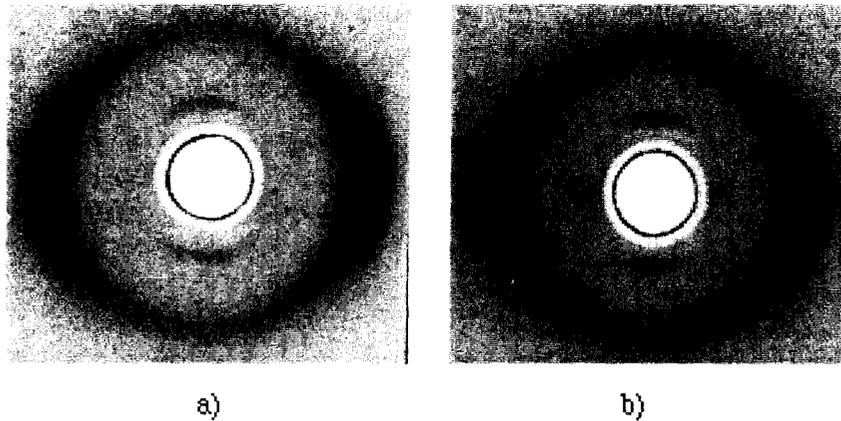


Figure 75 : Clichés de diffraction du PA6N-25 étiré à 120°C

a) $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1 \times 2$ b) $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1 \times 3$

(faisceau RX perpendiculaire à la surface du film)

De part et d'autre de la réflexion équatoriale unique de la forme β située à $2\theta=21.5^\circ$ apparaissent deux arcs situés à $2\theta=20^\circ$ et $2\theta=24.5^\circ$. Ces deux réflexions correspondent aux plans (200) et (002) - (202) de la forme α .

L'étirage biaxial simultané révèle l'apparition de la forme α avec la déformation. La figure 76 présente les clichés WAXS vue de face et de côté du PA6N-25 étiré à 120°C sans fissuration à $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1.8 \times 1.8$.

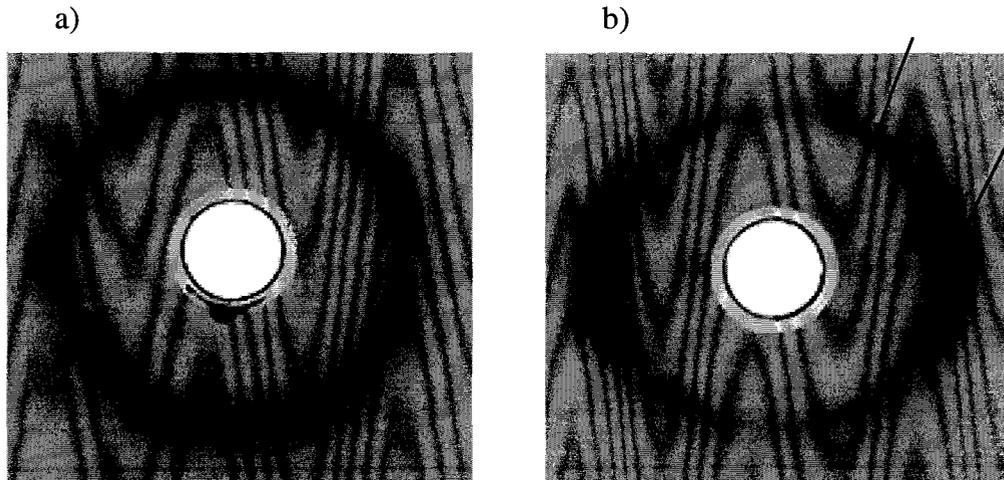


Figure 76 : Clichés de diffraction du PA6N-25 biétiré à 120°C à $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1.8 \times 1.8$

a) vue de face; b) vue de côté

Sur le cliché de la figure 76a n'apparaissent que les réflexions (020) et {200} de la forme β . Par contre, sur le cliché de la figure 76b, les 4 arcs situés à un angle azimutal de 45° à $2\theta=20^\circ$ sont issus de la diffraction des plans (200) de la forme α . Les 2 larges arcs équatoriaux situés à $2\theta=24.5^\circ$ représentent les plans caractéristiques (002) – (202) de la forme α . L'intensité très importante de ces réflexions sur le cliché vue de côté et leur absence sur le cliché vue de face (figure 76a) suggère une forte texturation plane de la forme α . De façon générale, les plans de glissement principaux qui s'orientent dans le plan du film lors de l'étirage biaxial de polymères semi-cristallins [3-6] sont ici les plans (002) des feuillets.

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ qu'on pourrait penser désastreuse ne l'est sans doute pas étant donné qu'elle se produit à un stade d'orientation des chaînes où les feuillets sont parallèles aux contraintes principales. Il ne peut donc se produire de fissuration catastrophique. Par contre, l'orientation des feuillets parallèlement à la surface du film

est un avantage considérable pour les propriétés d'usage, sur le plan mécanique mais surtout en terme de propriétés barrières au gaz.

VI.2.2.b) Analyse enthalpique différentielle

Comme la diffraction X, l'étude thermique permet de montrer que la structure mésomorphe β se transforme par biétirage en forme α . En effet, l'exotherme caractéristique de la transformation structurale de β sous l'effet de la température diminue lorsque le matériau est préalablement biétiré, comme le montre la figure 77.

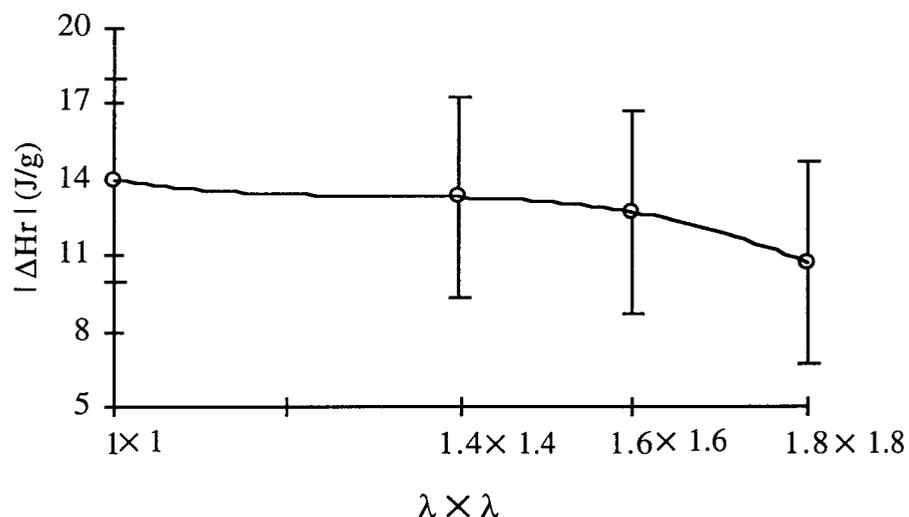


Figure 77 : Évolution de l'enthalpie de l'exotherme de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ avec le taux d'étirage en déformation équibiaxiale du PA6N-25 à 120°C

L'enthalpie de réorganisation passe ainsi de 14J/g à 11J/g entre le PA6N-25 déformé à 1×1 et 1.8×1.8 ce qui correspond à environ 20% de transformation. C'est une évidence de la transition structurale induite par déformation de la forme β vers la forme α .

VI.2.2.c) Spectrométrie infrarouge

L'étude infrarouge révèle aussi le changement de phase de la forme β vers la forme α avec la déformation. Le tableau suivant montre l'évolution des pourcentages des différentes formes en présence suite à un étirage biaxial du PA6N-25 à 120°C.

Taux d'étirage $\lambda_1 \times \lambda_2$	Pourcentage de forme α	Pourcentage de forme β
1 \times 2	25.8	70.5
1 \times 3	31.9	68.1
1.4 \times 1.4	25.8	74.2
1.6 \times 1.6	29.5	70.5
1.8 \times 1.8	31.2	68.8

Le pourcentage de forme α non orientée passe ainsi de 15% à 32% environ lorsque le matériau est étiré à $\lambda_1 \times \lambda_2 = 1 \times 3$ ou 1.8×1.8 à 120°C ce qui correspond aux résultats estimés par analyse en thalpique différentielle. Ce résultat est à comparer avec l'évolution du PA6N-25 lors d'un étirage uniaxial à 120°C, pour lequel le polymère est composé de 50% de forme α à un taux de déformation $\lambda=3$ (cf Chapitre IV figure 61). Il semble donc que l'étirage biaxial limite la formation de la structure α par rapport à l'étirage uniaxial. Ainsi le biétirage planaire simultané peut constituer une technique appropriée pour biorienter le PA6.

De plus, comme nous l'avons déjà souligné, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ n'est pas préjudiciable puisqu'elle se produit lorsque les feuillets de liaisons H sont parallèles aux contraintes principales.

☞ Les EVOHs étirés au-dessus de 110°C ont une structure monoclinique qui provoque la fissuration du matériau. Par contre au-dessous de 110°C, la transformation monoclinique → mésomorphe leur permet de se déformer sans se fissurer.

La redistribution des liaisons H de façon aléatoire autour de l'axe des chaînes dans la phase mésomorphe favorise l'activation de glissements multiples.

La ductilité du polymère est améliorée par la transition "ordre-désordre".

☞ Dans le cas du PA6, on assiste au contraire à une transition "désordre-ordre" induite par voie thermique et par déformation.

A 120°C, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ s'accompagne d'une texture plane où les feuillets de liaisons H s'orientent parallèlement à la surface du film.

Ainsi, la transition "désordre-ordre" à 120°C n'est pas préjudiciable au procédé de biétirage, cette texturation pouvant même être favorable aux propriétés mécaniques et barrières aux gaz.

- [1] K.Djezzar , L.Penel, J.M.Lefebvre, R.Séguéla, Y.Germain
Polymer, 1998, **39**, pp 3945-3953
Tensile drawing of ethylene/vinyl-alcohol copolymers
1. Influence of draw temperature on the mechanical behaviour
- [2] R.Séguéla, K.Djezzar, L.Penel, J.M.Lefebvre
Polymer, 1998, **40**, pp 47-52
Tensile drawing of ethylene/vinyl-alcohol copolymers
3. Biaxial orientation
- [3] H.Tanaka, S.Okajima
J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1977, **15**, pp 349-362
Studies on the biaxial stretching of polypropylene film
XII. Effect of crystallinity on the deformation mechanism of the biaxial stretching in
one step
- [4] H.Chang, J.M. Schultz, R.M.Gohil
J. Macromol. Sci., Phys., 1993, **B32**, pp 99-123
Morphology of biaxially stretched poly(ethylene terephthalate) films
- [5] Y.Sakai, K.Miyasaka
Polymer, 1998, **29**, pp 1608-1614
Biaxial drawing of dried gels of ultra-high molecular weight polyethylene
- [6] N.S.J.A.Gerrits, R.J.Young
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1991, **29**, pp 825-835
Deformation mechanisms in biaxially drawn polyethylene

Conclusion

L'EVOH et le PA6 ont la particularité de posséder des interactions de type liaisons H nettement plus fortes que les interactions van der Waals qui leur confèrent d'excellentes propriétés barrières aux gaz en comparaison des polyoléfines. Mais ceci constitue un grand handicap pour l'étirage biaxial, technique couramment utilisée pour améliorer les propriétés d'usage des films. La compréhension de ce phénomène par l'étude des mécanismes qui gouvernent la déformation de ces polymères nous a ainsi conduit à porter une attention toute particulière à leur évolution structurale.

Dans les copolymères éthylène / alcool-vinyle, une transition "ordre-désordre" peut être induite par déformation plastique. En traction uniaxiale, à $\lambda > 3$, ou biaxiale, à $\lambda_1 \times \lambda_2 > 2 \times 2$, au-dessous de 110°C, le polymère passe d'une structure originelle monoclinique à une structure mésomorphe hexagonale. Cette transition "ordre-désordre" permet d'améliorer la ductilité du matériau et de rendre possible l'étirage biaxial. A des températures au-dessus de 110°C, le polymère conserve sa structure monoclinique et se fissure dans la direction principale d'orientation moléculaire empêchant la déformation plastique.

On peut constater que le bénéfice majeur de la transformation de phase sur le comportement mécanique est la réduction de l'anisotropie de la nouvelle phase. La redistribution des liaisons H de façon aléatoire autour des chaînes dans la phase hexagonale par suite de la modification de la structure en feuillets inhibe le phénomène de fissuration. Nous avons suggéré que le processus de changement structural résultait d'une accumulation de défauts de plasticité, de nature conformationnelle bloqués dans la structure cristalline à température inférieure à la température de relaxation cristalline par suite du manque de mobilités, lors du glissement de chaînes.

Il est à noter que la phase mésomorphe peut être obtenue par trempe dans l'eau à 60°C. Ceci confirme le rôle des mobilités moléculaires dans la formation de cette phase métastable.

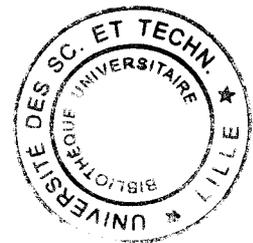
Dans le PA6, il a été observé, au contraire, une transition "désordre-ordre". En effet, le PA6 est connu pour exister sous trois formes cristallines. La forme α est constituée de chaînes en conformation étendue alors que les formes β et γ sont en conformation hélicoïdale. Par ailleurs, les liaisons H s'établissent entre chaînes antiparallèles dans les plans (002) dans le cas des phases α et β , et entre chaînes parallèles dans les plans (200) dans le cas de la phase γ . Nous avons montré qu'une transformation structurale de β en α est induite thermiquement et/ou mécaniquement, au-delà de 120°C. Une transformation de γ en α peut aussi être induite mécaniquement. Les modifications de la forme α sont très mineures. Le changement structural en α de la forme originelle β des films obtenus par refroidissement rapide après extrusion par une filière plate semble préjudiciable au processus de déformation, la forme α étant la structure la moins ductile. Outre l'intérêt d'optimiser la proportion de phase β ductile, la température d'étirage doit être suffisamment élevée pour accroître la ductilité, mais assez basse pour limiter la transformation structurale.

Ce travail montre de façon quantitative l'évolution structurale des différentes formes cristallines en présence, par le biais de la spectrométrie Infrarouge. Cependant, il faut mentionner que la faible différence entre les spectres des formes γ et β ne permet pas de connaître la teneur de phase γ lorsque cette dernière est faible par rapport à la forme β . Il serait intéressant de valider les données quantitatives par le biais d'autres techniques telles que la spectrométrie Raman qui présente l'avantage de différencier la forme γ des deux autres formes cristallines. Par contre, les phases α et β ont des spectres Raman assez similaires. Le couplage des spectrométries Infrarouge et Raman pourrait alors permettre de quantifier avec précision les différentes formes en présence.

Le biétirage a été réalisé avec succès, sans fissuration, sur des films de PA6 sous forme majoritairement β , la forme la plus ductile, à une température de 120°C qui permet de limiter la transformation structurale $\beta \rightarrow \alpha$. A cette température, la phase α est engendrée sous forme de texture plane où les feuilletts sont orientés parallèlement à la

surface du film, ce qui permet un renforcement des propriétés mécaniques et des propriétés barrières. Bien que conduisant à une transformation partielle "désordre-ordre", le biétirage à 120°C n'est donc pas désastreux, comme on aurait pu le croire, mais améliore au contraire certaines propriétés du polymère. L'étirage biaxial du PA6 sous forme γ n'a pas été réalisé mais pourrait également constituer un moyen d'améliorer le procédé de biétirage du matériau. En effet, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ ne se produit qu'avec la déformation et pour des températures supérieures à 120°C. De plus, le taux de conversion en forme α est beaucoup plus faible que dans le cas de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Utiliser un agent nucléant γ -gène pourrait donc être d'un intérêt non négligeable notamment pour le biétirage.

Ce travail souligne, de façon générale, l'intérêt de connaître et de comprendre l'évolution structurale des matériaux afin de mieux maîtriser leur déformation et d'améliorer les procédés de mise en forme à l'état solide.



Résumé

Ce travail souligne l'intérêt de connaître et comprendre l'évolution structurale de polymères semi-cristallin afin de mieux maîtriser leur déformation et d'améliorer les procédés de mise en forme à l'état solide. L'étirabilité et la biétirabilité des copolymères éthylène / alcool vinylique (EVOH) et du polyamide 6 (PA6), qui ont la particularité de posséder des interactions de type hydrogène, ont ainsi été étudiées en relation avec les transitions de phase induites thermiquement et mécaniquement.

Un changement structural de type "ordre-désordre" apparaît dans les EVOHs au cours de la déformation plastique au-dessous d'une température critique de 110°C. La structure mésomorphe hexagonale résultante semble provenir d'une accumulation de défauts de plasticité bloqués dans la phase cristalline aux températures inférieures à la relaxation cristalline lors du glissement de chaînes. Au-dessus de 110°C, le polymère conserve sa structure monoclinique et se fissure dans la direction principale d'orientation moléculaire empêchant la déformation plastique. La modification de la structure en feuillets par suite de la redistribution des liaisons hydrogène de façon aléatoire autour des chaînes de la phase mésomorphe inhibe le phénomène de fissuration à basse température.

Dans le PA6, qui présente 3 structures cristallines différentes, il a été observé au contraire une transition "désordre-ordre". Une modification structurale graduelle de la forme mésomorphe β en forme α est induite thermiquement et mécaniquement au-delà de 120°C. Une transition de phase de γ en α peut aussi se produire avec la déformation. Ces transformations ont été attribuées à l'extension des chaînes de la conformation hélicoïdale des formes β et γ à la conformation zigzag planaire de la forme α . Pour améliorer l'étirage, il est donc préférable de limiter la transformation structurale dans la forme α la moins ductile. Le biétirage a ainsi été réalisé avec succès à 120°C.

Mots clés : Copolymère éthylène / alcool vinylique; Polyamide 6; Liaisons hydrogène; Transition de phase; Modification structurale; Biétirage

Abstract

This work stresses the benefit to know and understand the structural evolution of semicrystalline polymers in order to better control their deformation and improve state solid processes. Uniaxial and biaxial drawing of ethylene-vinyl alcohol copolymers (EVOH) and polyamide 6 (PA6), which display intermolecular hydrogen bonding, have been studied in relation with the structural changes.

An "order-disorder" transition occurs during the plastic deformation of EVOHs below a critical temperature of 110°C. The new mesomorphic hexagonal structure seems to be issued from an accumulation of plasticity defects which are locked within the crystalline phase below the crystalline relaxation temperature during chain slip. Above 110°C, the original monoclinic structure is preserved, involving cracks in the main direction of molecular orientation. The sheet-like structure modification, consecutive to the randomization of hydrogen bonds about chain axis in the hexagonal phase, prevents fissuring.

In contrast, a "disorder-order" transition has been observed in PA6, which display three crystalline structures. A gradual structural change of the mesomorphic β form into the α stable form is thermally and mechanically induced above 120°C. A $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transition may also occur with deformation. These modifications have been attributed to the chain extension of the γ and β helical conformation into the α planar zigzag conformation. It is thus beneficial to limit the structural transformation into the less ductile α form, to improve deformation. In this manner, biaxial drawing has been successfully achieved at 120°C.

Keywords : Ethylene-vinyl alcohol copolymers; Polyamide 6; Hydrogen bonding; Phase transition; Structural change; Biaxial drawing